



**HAL**  
open science

# Evolution des microstructures au cours d'un recuit dans un acier inoxydable superduplex : caractérisation et modélisation

Damien Tresallet

## ► To cite this version:

Damien Tresallet. Evolution des microstructures au cours d'un recuit dans un acier inoxydable superduplex : caractérisation et modélisation. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI088 . tel-02510845

**HAL Id: tel-02510845**

**<https://theses.hal.science/tel-02510845v1>**

Submitted on 18 Mar 2020

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Damien TRESALLET**

Thèse dirigée par **Muriel VERON**, Professeur, Grenoble INP, Phelma,  
et codirigée par **Hugo Paul VAN LANDEGHEM**, Chargé de  
Recherche, CNRS

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP - Science et Ingénierie des  
Matériaux et Procédés**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,  
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

## **Évolution des microstructures au cours d'un recuit dans un acier inoxydable superduplex : caractérisation et modélisation**

Thèse soutenue publiquement le **16 décembre 2019**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Benoît APPOLAIRE**

Professeur, Université de Lorraine, IJL, Président

**Monsieur Alain HAZOTTE**

Professeur, Université de Lorraine, LEM3, Rapporteur

**Monsieur Mohamed GOUNE**

Professeur, Université de Bordeaux, ICMCB, Rapporteur

**Monsieur Emmanuel RIGAL**

Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble LITEN, Examineur

**Madame Muriel VERON**

Professeur, Grenoble INP, Phelma, Directrice de thèse

**Monsieur Jean-Denis MITHIEUX**

Ingénieur de Recherche, APERAM Isbergues, Invité

**Monsieur Florent KRAJCARZ**

Ingénieur de Recherche, APERAM Isbergues, Invité

**Monsieur Hugo Paul VAN LANDEGHEM**

Chargé de Recherche, CNRS, Invité





# Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier le Centre d'Excellence des Matériaux Architecturés Multifonctionnels (CEMAM) ainsi que l'entreprise APERAM pour avoir financé cette thèse.

Je remercie également le laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP), de m'avoir accueilli et donné les moyens de mener mes travaux de recherche, d'avoir financé mes déplacements et ma participation aux conférences, ainsi que d'avoir rendu possible ma visite de trois mois au Canada à l'Université de McMaster. Je souhaite remercier en particulier les chercheurs du groupe Physique du Métal (PM) avec qui les débats scientifiques et séances de dégustation de gâteaux resteront inoubliables.

Je remercie ensuite les rapporteurs pour leurs remarques lors de la lecture du manuscrit de thèse, ainsi que l'ensemble des membres du jury pour leurs questions pertinentes. Votre présence à tous le jour de la soutenance, bravant ainsi vents, marées, et grève des transports, a permis d'atteindre l'aboutissement de ce travail de thèse de la meilleure façon possible.

Je souhaiterais sincèrement remercier ma directrice de thèse, Muriel Véron, pour tous les moments passés ensemble. Dans les moments difficiles, merci Muriel pour ton aplomb et ton sens des priorités, et pour ton soutien indéfectible. Le travail mis à part, merci pour ta bonne humeur, pour les anecdotes, pour les belles journées partagées en marge d'un voyage ou encore tous réunis autour d'un barbecue. Merci également de m'avoir présenté à nombre de tes collègues et amis, me faisant ainsi intégrer la grande famille de la métallurgie, et encouragé à prendre confiance en moi et à aller vers les autres, toujours selon ton adage, « réussir une conférence, c'est revenir en s'étant fait au moins un nouveau copain ».

Je voudrais également remercier Hugo Van Landeghem, mon co-encadrant de thèse Hugo, j'ai apprécié ta passion pour la science, ton écoute et ta disponibilité, qualités dont émergeaient ces longues discussions improvisées dès lors que je faisais irruption dans ton bureau en te disant « est-ce que tu aurais juste une petite minute pour parler d'un truc ? ». J'ai beaucoup appris au cours de ces trois années passées ensemble en t'en remercie.

Un petit mot pour Catherine, dont j'étais le dernier thésard avant le départ à la retraite. Merci Catherine pour ta gentillesse et ta bonne humeur, pour tes conseils et pour ces belles journées passées en montagne ou encore en terrasse à l'ombre d'un cerisier. C'était un vrai plaisir de partager ces moments ensemble. Merci également d'avoir encadré avec moi le stage de Sébastien.

Je souhaite ainsi remercier Sébastien Ledrappier pour l'investissement dont il a fait preuve au cours de son stage de L2 à mes côtés. Merci pour ta persévérance et ton soin, en particulier pour mettre en œuvre cette fameuse attaque chimique *Beraha* que tu as finalement réussi à maîtriser formidablement. Merci également à Florian Mercier pour nous avoir accueilli, Sébastien et moi, au sein du laboratoire Mateis pour réaliser des essais Gleeble.

Je remercie également Yves du Terrail pour avoir contribué à l'avancement de ce projet et pris part aux discussions lors de nos points d'avancement réguliers.



Je remercie vivement mes encadrants côté entreprise, Florent Krajcarz et Jean-Denis Mithieux, pour leur investissement dans ce projet, pour leurs remarques toujours pertinentes et pour leur bienveillance. Merci à vous pour votre accueil et votre bonne humeur qui ont rythmé chacune de mes venues dans le Nord. En particulier, merci à Florent et à Pauline pour vos invitations pour le dîner que j'ai beaucoup appréciées. Je remercie également l'ensemble du centre de recherche d'Isbergues, et notamment à Sébastien Casier et à Fabrice Lejeune, pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont apportés. Bien entendu, un grand merci à Nadège Streich pour m'avoir appris à souder des thermocouples à la vitesse éclair tout en actualisant la carte des impacts de foudre, afin de s'assurer que le système électronique de la Gleeble ne soit pas grillé subitement par *un coup de foudre*. Merci également à Charles pour avoir partagé les protocoles de polissage des aciers duplex, quiconque ayant déjà eu affaire à du polissage en connaît la valeur. Merci aussi à Nicolas pour m'avoir accueilli à bras grands ouverts lors de mes multiples séjours à Béthune.

Cette thèse n'aurait jamais été la même sans le concours d'Yves Bréchet qui, après avoir assisté à une courte présentation de mon sujet d'étude, a sorti de ses cartons une publication datant des années 1950 expliquant exactement ce que j'observais depuis déjà plusieurs mois dans le matériau. Un grand merci également pour m'avoir prêté les clés de ton bureau pour la rédaction.

Je souhaite aussi remercier David Embury, qui malgré les nombreuses autres sollicitations à l'occasion de son 80<sup>ème</sup> anniversaire, m'a accordé du temps et a su m'aiguiller dans mes recherches.

Je remercie également Jean-Michel Missiaen pour son aide dans la mise en œuvre des techniques d'analyse quantitative d'images sur les aciers duplex.

Un grand merci à Hatem Zurob, Chair Professor à l'Université de McMaster, pour m'avoir accueilli pendant ces trois mois et permis d'utiliser des microscopes et des techniques d'analyse *de pointe*. J'ai très apprécié cette collaboration et espère que nous aurons l'occasion de travailler à nouveau ensemble à l'avenir. Je remercie toute l'équipe du Centre Canadien de Microscopie Electronique (CCEM), et en particulier Brian Langelier, Natalie Hamada et Travis Casagrande. Je remercie également le Professeur Gianluigi Botton pour son aide dans l'analyse des données EELS. Merci aux master students, PhD students et post-docs de l'université de m'avoir fait découvrir leur culture, et en particulier à Pardis et Niloufar pour m'avoir appris à parler le Perse. Un grand merci à Kaelan pour la visite de Toronto et pour les bonnes adresses, ainsi qu'à Hocine et à Arthur pour leur accueil lors de ma visite à Vancouver.

Je remercie chaleureusement Emmanuel Rigal du Laboratoire de Conception et Assemblages du CEA-LITEN, qui a su me transmettre le goût de la recherche et a eu l'excellente idée de m'orienter vers cette thèse.

Je voudrais aussi remercier Benoit Appolaire pour avoir su cerner mon niveau en mathématiques avant d'entreprendre l'explication des bases de son *Davinci code* de calcul et de me le confier. Dans ce cadre, je remercie les chercheurs et doctorants du Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM, ONERA) pour leur accueil ainsi que pour leur soutien moral face aux équations de champs de phases dont l'analyse peut parfois se révéler quelque peu épuisante.

Merci également à Natalie Gey et à Julien Guyon du Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3) pour les manips FIB-imagerie et FIB-EBSD.

Je souhaiterais également remercier les chercheurs de l'ICMCB pour leur accueil et leur intérêt pour ma problématique de recherche lors de ma visite au début de ma thèse.

Merci à Julie Villanova, Julio Cesar Da Silva, Pierre Lhuissier, Luc Salvo, et à Guillaume Beutier pour les manip à l'ESRF, et pour leurs conseils précieux dans la rédaction de proposals. Merci également à Sylvia Cipiccia, Darren Batey et à Christoph Rau pour leur soutien scientifique dans la mise en œuvre des manip à Diamond, ainsi que pour leur réconfort lorsque le faisceau venait à nouveau de tomber.

Un grand merci aux personnes du Consortium des Moyens Technologiques Communs de Grenoble INP (CMTC) qui m'ont formé et accompagné pour une grande partie des caractérisations réalisées dans cette thèse : Laurent Maniguet, Rachel Martin, Francine Roussel, Frédéric Charlot, Joëlle Masson, Stéphane Coindeau... merci aussi à Florence Robaut pour l'EBSD, la microsonde et pour les chocolats !

Je voudrais aussi chaleureusement remercier l'équipe technique du SIMaP sans qui une grande partie de ce travail n'aurait pas pu être accompli. Pour cela, merci à Nadine Vidal (et aussi pour le miel !), Stéphane Massucci, Roman Reboud, Laurent Artaud, Christèle Poggi, et bien sûr un grand merci à Magali Morais, merci pour ton excellent travail, ta disponibilité et ta bonne humeur en toutes circonstances. Merci aussi de m'avoir parlé au bon moment et de m'avoir convaincu de postuler dans l'entreprise qui m'a ensuite proposé du travail.

Je remercie également l'équipe administrative du SIMaP, Virginie Chapays, Fabienne Fonseca, et également Sylvie Champavier qui a pris soin de ma santé lorsque j'ai atterri dans son bureau après mon virage à vélo raté. Merci également à Laurence de l'agence de voyages Ribeiro pour m'avoir aidé de nombreuses fois à organiser mes déplacements.

Merci aussi à Guillaume pour les super séances d'escalade qui m'ont permis de garder la forme.

Une très grande pensée à tous mes collègues et amis, stagiaires, doctorants et post-doctorants, pour m'avoir soutenu (et supporté !) au cours de ces trois années. L'entraide qu'il règne dans l'équipe est la clé de la réussite, et je tiens à vous remercier pour tout le temps et l'énergie que vous avez pu m'accorder, aussi bien pour mes manip qu'au cours des discussions scientifiques autour d'un café, d'un thé, etc... Par ordre chronologique, d'abord Solène, Zélie, Michael, Rosen, Olivier, Nadia qui m'ont accueilli à mon arrivée, puis Pauline, Zoé, Kaoutar, Maeva, Amandine et Manoël, qui ont soutenu à la même période que moi, et dont j'allais épier la posture et écouter les séances de questions pour me préparer, félicitations à vous aussi. Mano, avec qui j'ai eu l'occasion d'organiser le weekend de ski en compagnie de Daria et d'Aurore, et dont je garderai d'excellents souvenirs. Également Thibaut – avec qui j'ai partagé les conseils de labo et l'organisation des barbecues. Et bien évidemment Charline, Lorenzo, Aseem, Solène, Imad, Aurélien, Gabriel, Kaelan, Alfiia, avec qui j'ai passé des moments d'exception. Je n'oublie pas Valentin, Yohann, Tanbir, Cayo, Alvaro, Guillaume, Madeline, Ombeline, Amar, qui ont fait un court passage en stage, et plus dernièrement arrivés Chaymaa et Mohammed – qui ont magistralement orchestré l'animation et la logistique de ma soutenance, un immense merci à eux deux, ainsi que Morgan, Carolina, Lucie, Thibaut, Melek, Angel, Maxence, Florian et Tiam, qui assurent la relève. Merci à Alex pour avoir bien voulu partager son bureau pour quelques longues semaines de rédaction en août.

Enfin, une pensée spéciale pour Ali, mon co-bureau depuis la fin de ma première année, qui a su rester fort pour supporter mon remue-ménage et mes sautes d'humeur, mais qu'il est possible de corrompre pour un coup de main au laminage en l'échange d'une promesse de cheesecake. Mon cher Ali, merci pour tous ces bons moments, porte-toi bien, tu peux compter sur moi pour passer m'assurer que tu ne déperis pas de faim.

Je voudrais remercier mes amis, ceux qui ont eu le courage de venir à la soutenance pour m'écouter parler de métallurgie pendant de longues heures, ainsi que ceux qui m'ont soutenu au cours de ces trois années et ont ainsi contribué à l'aboutissement de cette thèse. Je voudrais enfin remercier l'ensemble de ma famille pour leur soutien constant et leurs encouragements, en particulier mes parents Sylvie et Nicolas ainsi que mon frère Robin, qu'il sachent qu'ils comptent énormément pour moi.

# Sommaire

Introduction .....	11
Chapitre I Revue bibliographique .....	15
1. Aciers inoxydables superduplex .....	15
1.1. Composition, propriétés d'usage et classification .....	15
1.2. Etapes de fabrication et microstructure .....	18
1.3. Evolutions microstructurales survenant lors du traitement thermique de recuit final .....	21
2. Evolution microstructurale des structures cristallines lamellaires.....	30
2.1. Forces motrices de l'évolution microstructurale .....	30
2.2. Revue des mécanismes de capillarité au sein des structures lamellaires .....	33
2.3. Méthodes de caractérisation des microstructures en bandes par analyse d'images.....	56
3. Modélisation d'un système polycristallin par méthode de champs de phases.....	59
3.1. Intérêt d'un modèle de champs de phases .....	59
3.2. Théories et propriétés des interfaces nécessaires à la modélisation .....	60
3.3. Modèle multi-champs de croissance de grains d'un système monophasé.....	61
Chapitre II Matériaux, techniques expérimentales et outil de simulation numérique .....	69
1. Fabrication d'aciers inoxydables industriels et modèles superduplex 2507.....	69
1.1. Acier inoxydable superduplex 2507 (UNS S32750) produit industriellement.....	69
1.2. Alliage superduplex 2507 de composition modèle produit par un procédé conventionnel (DXM) .....	70
1.3. Alliage superduplex de composition et de microstructure modèles assemblé par compression isostatique à chaud (PDX) .....	73
2. Méthodes et techniques expérimentales de caractérisation .....	75
2.1. Recuits isothermes de sphéroïdisation.....	75
2.2. Protocoles de préparation métallographique.....	78
2.3. Mesure quantitative de l'évolution de la fraction de phases.....	80
2.4. Mesure quantitative de l'évolution de la morphologie des phases en coupe.....	84
2.5. Mesure quantitative de l'orientation cristalline des grains et des interfaces par analyse EBSD .....	88
2.6. Analyses de composition chimique .....	90

3. Outil de simulation par la méthode des champs de phases.....	93
3.1. Formulation et calibration du modèle polycristallin.....	93
3.2. Validation analytique du modèle polycristallin.....	95
Chapitre III Caractérisation de l'évolution de la microstructure d'un acier inoxydable superduplex modèle .....	103
1. Effet de l'énergie chimique .....	103
1.1. Fractions de phases austénite/ferrite .....	103
1.2. Composition chimique locale aux interfaces austénite/ferrite .....	105
1.3. Inclusions et précipités.....	113
2. Effet de l'énergie de déformation stockée .....	114
2.1. Caractérisation de l'état laminé à froid.....	114
2.2. Evolutions survenant lors d'un recuit .....	116
3. Effets de l'énergie interfaciale.....	118
3.1. Evolution des densités de joints de grains et de joints de phases .....	118
3.2. Caractérisation des évolutions microstructurales induites par capillarité.....	119
4. Discussion au regard des modèles de capillarité .....	132
4.1. Identification de modèles d'évolution microstructurale .....	132
4.2. Joints de grains affectés par la gravure thermique de sillons.....	139
4.3. Evolution de l'épaisseur de bandes et théorie de la coalescence .....	145
5. Conclusion du chapitre .....	151
Chapitre IV Etude du couplage des mécanismes de capillarité : mouillage des joints de grains et coalescence.....	155
1. Effets d'un joint de grains sur la morphologie d'une particule isolée.....	155
1.1. Solubilité en phase particulaire à proximité d'une interface courbe.....	156
1.2. Evolution de la morphologie d'une particule monocristalline isolée lors d'un recuit... ..	157
1.3. Influence d'un joint de grains émergeant à la surface d'une particule .....	160
2. Effet de la morphologie initiale des particules sur le mouillage des joints de grains.....	165
2.1. Mouillage des joints de grains aux extrémités latérales des particules.....	165
2.2. Intersection de joints de grains présents dans une bande.....	171
3. Effets du mouillage des joints de grains sur les évolutions par coalescence.....	174
3.1. Evolution de la morphologie d'une interface initialement plane.....	174
3.2. Transferts de matière entre particules et bandes d'austénite voisines .....	184
4. Conclusion du chapitre .....	187

Conclusions et Perspectives .....	191
Références bibliographiques .....	197
Annexes .....	205
Annexe A Etapes de fabrication de l'acier inoxydable superduplex modèle (PDX).....	207
Annexe B Protocoles de préparation métallographique pour microscopie optique .....	217
Annexe C Caractérisations microstructurales de l'alliage DXM à 1180 °C .....	219
Annexe D Micrographies optiques de l'alliage DXM pour différents états recuits .....	223
Annexe E Imagerie 3D de la microstructure (FIB-imagerie/FIB-EBSD).....	227
Annexe F Protocole de préparation de pointes pour tomographie .....	229



# Introduction

Les aciers inoxydables superduplex sont des alliages dans lesquels coexistent deux phases, l'austénite ( $\gamma$ ) dispersée au sein d'une matrice de ferrite ( $\delta$ ). Grâce à leur teneur en éléments chrome, nickel, molybdène et azote, ils possèdent une haute résistance à la corrosion par piqûres et sous contraintes, ainsi qu'une répartition des proportions des phases à environ 50 %( $\gamma$ ) / 50 %( $\delta$ ). La coexistence de ces deux phases dans l'alliage rend possible l'obtention d'une faible taille de grains qui lui confère des propriétés mécaniques élevées. Ces alliages sont préconisés pour des applications dans des milieux agressifs, par exemple chlorurés, pour lesquelles une résistance à la corrosion aqueuse doit être garantie. Ils sont notamment utilisés pour fabriquer des tubes et plaques pour l'industrie pétrolière off-shore et la construction navale [1].

Ces alliages sont produits, entre autres, sous forme de tôles par un procédé thermomécanique mettant en jeu des étapes de déformation par laminage et de recuit. Le laminage à chaud confère à l'alliage une structure typique des aciers inoxydables duplex laminés, une alternance de bandes d'austénite et de ferrite allongées selon la direction de laminage [2]. Après un premier recuit de recristallisation et un décapage, un laminage à froid permet d'atteindre une épaisseur de tôle plus faible et une microstructure plus fine, synonyme d'une résistance mécanique plus importante.

Pour permettre leur mise en forme, le procédé de fabrication doit garantir des propriétés d'allongement suffisantes tout en conservant une tenue mécanique importante. Un recuit de recristallisation est effectué à l'issue du laminage à froid afin de redonner une plus grande ductilité à l'alliage. Le maintien de la morphologie allongée des phases, de leur finesse et de leur répartition dans des proportions équivalentes est nécessaire pour garantir des propriétés mécaniques élevées.

Cependant, une étude préliminaire à ces travaux de thèse a révélé que l'augmentation de l'allongement uniforme à rupture s'accompagne d'une chute significative de la limite élastique et de la contrainte à rupture d'un alliage superduplex 2507 commercial lors de cette étape de recuit [3]. L'examen des microstructures après recuit a révélé une évolution importante et rapide de la dimension caractéristique de la structure en bandes et de la morphologie des phases.

Ces travaux de thèse ont pour objectif de comprendre et de modéliser l'évolution de la microstructure survenant au cours d'un recuit de recristallisation d'un acier inoxydable superduplex laminé à froid. Pour cela, différents outils de caractérisation de la microstructure seront mis en œuvre. La compréhension des évolutions microstructurales permettra de les modéliser et d'en tirer les leçons pour générer de nouvelles microstructures plus stables au recuit.

L'étude expérimentale présentée dans ce manuscrit de thèse est originale. En effet, l'évolution morphologique des phases des aciers inoxydables duplex au cours d'un recuit à haute température est peu documentée, les travaux correspondants seront discutés et mis en relation dans le Chapitre I.



Comme l'étude le montrera, le rôle des forces de capillarité dans l'évolution de la microstructure en bandes se révèle prépondérant, et une revue des mécanismes de capillarité responsables de l'évolution des structures lamellaires sera proposée. Les mesures permettant de caractériser les structures en bandes seront revues, et le modèle de champs de phases utilisé pour simuler l'évolution de la microstructure sera présenté.

Deux alliages superduplex modèles Fe-Cr-Ni-Mo-N ont spécialement été conçus pour ces travaux de thèse. Leur taux d'alliage en ces quatre éléments est comparable à celui de l'alliage superduplex 2507 commercial (UNS S32750) dont la microstructure sera brièvement présentée dans le Chapitre II. Un premier alliage modèle a été produit selon un procédé de fabrication semi-industriel similaire à celui employé pour fabriquer la nuance commerciale. Un second alliage a été conçu et produit selon un procédé original mettant en jeu une étape d'assemblage par soudage-diffusion et une réduction d'épaisseur par laminage. Un procédé similaire été utilisé dans une étude antérieure pour obtenir une structure en bandes étendues dans les deux directions du plan de laminage et d'épaisseur contrôlée [4]. Les étapes de fabrication de ces deux alliages seront détaillées dans ce chapitre. Les techniques et moyens de caractérisation microstructurale utilisés, ainsi que la procédure d'utilisation et de validation de l'outil de simulation numérique seront également présentés.

Les Chapitres III et IV présenteront l'étude de l'évolution de la microstructure de l'alliage superduplex modèle produit par le procédé semi-industriel au cours de recuits isothermes réalisés à une température supérieure à 1060 °C.

Le Chapitre III se concentrera sur la caractérisation expérimentale des évolutions microstructurales grâce à des observations qualitatives et une analyse quantitative de la microstructure. Les forces motrices responsables des évolutions microstructurales seront étudiées. Les modèles de capillarité issus de la littérature qui décrivent le plus justement l'évolution de la morphologie des phases et de l'épaisseur de la microstructure seront identifiés.

Le Chapitre IV s'attachera à étudier plus fondamentalement l'interaction des différentes forces motrices de capillarité sur l'évolution de la morphologie des interfaces. Les modèles identifiés dans le Chapitre III seront discutés au regard de la complexité de la microstructure des aciers inoxydables superduplex. L'évolution de la microstructure sera modélisée par simulation numérique, dont l'aptitude à décrire justement l'évolution de la microstructure sera discutée.

Les perspectives de ces travaux seront ensuite développées.

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés dans le cadre du Labex CEMAM (Centre of Excellence of Multifunctional Architected Materials) [5] et d'un partenariat entre le laboratoire de recherche SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés) basé à Grenoble, et l'entreprise APERAM, producteur d'acier inoxydable.

Les caractérisations microstructurales sur lesquelles s'appuient ces travaux ont été réalisées grâce aux moyens du CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs), plateforme de caractérisation de Grenoble INP, et dans le cadre de collaborations avec le Centre Canadien de Microscopie Electronique (Université de McMaster, Canada), et le laboratoire LEM3 (Laboratoire d'étude des Microstructures et de mécanique des matériaux, Université de Lorraine, Metz).

L'assemblage par compression isostatique à chaud du second matériau modèle de l'étude a été réalisé en collaboration avec le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA/LITEN/DTBH, Grenoble).

L'actualisation du code de calcul utilisé pour réaliser les simulations numériques est le fruit d'une collaboration avec l'Institut Jean Lamour (Université de Lorraine, France).



# Chapitre I

## Revue bibliographique

### 1. Aciers inoxydables superduplex

#### 1.1. Composition, propriétés d'usage et classification

Les aciers sont des alliages à base de fer auquel est ajouté une faible quantité de carbone, entre 0,02 et 2 %mas. Le fer comporte trois variétés allotropiques :

- une structure cubique centrée, la ferrite  $\alpha$ , au-dessous de 912 °C,
- une structure cubique à faces centrées, l'austénite  $\gamma$ , de 912 à 1394 °C,
- une structure cubique centrée, la ferrite  $\delta$ , au-dessus de 1394 °C.

La famille des aciers inoxydables est constituée d'alliages de fer qui contiennent au minimum 10,5 %mas de chrome et au maximum 1,2 %mas de carbone, d'après la norme européenne EN 10088-1. Le chrome présent dans l'alliage forme un film passif imperméable et adhérent à la surface de l'alliage. Ce film empêche la réaction de dissolution anodique qui survient sur les métaux dépourvus d'un tel film lorsqu'ils sont immergés dans une solution liquide agressive. Le chrome permet également d'augmenter la résistance d'un acier à l'oxydation à chaud. Il favorise la formation de la structure cubique centrée, ainsi les alliages Fe-Cr-C peuvent avoir une structure ferritique, semi-ferritique ou martensitique. Le nickel est couramment ajouté car il favorise la formation de la structure cubique à faces centrées et étend le domaine de stabilité de l'austénite par rapport au système Fe-Cr. Il favorise également la mise en œuvre par déformation plastique. Les aciers austénitiques possèdent une ténacité et une ductilité excellentes [6].

Les aciers inoxydables contiennent souvent d'autres éléments d'addition pour améliorer leurs propriétés ou pour réduire le coût en matières premières. Ces éléments favorisent soit la formation de la ferrite, soit de l'austénite et sont ainsi classés en deux catégories :

- celle des éléments dits *alphagènes*, stabilisant la ferrite, tels que le chrome, molybdène, silicium, ou encore le vanadium,
- celle des éléments dits *gammagènes*, stabilisant l'austénite, tels que le nickel, le carbone, l'azote, ou encore le manganèse.

Il est possible d'obtenir un acier inoxydable composé de ferrite et d'austénite à température ambiante en alliant des éléments gammagènes et alphagènes. Les aciers inoxydables comportant ces deux phases dans des proportions équivalentes sont appelés nuances *austéno-ferritiques*, ou nuances *duplex*. Ce sont en effet généralement pour des proportions de ferrite et d'austénite équivalentes que ces alliages possèdent un bon compromis entre résistance à la corrosion intergranulaire, par piqûres et sous contraintes élevées, et limite d'élasticité élevée.

Les nuances duplex sont particulièrement adaptées à des applications qui nécessitent une résistance à la corrosion élevée et d'excellentes propriétés mécaniques. Le développement de nuances duplex à faible taux d'alliage vise à remplacer des alliages plus fortement alliés plus coûteux, par exemple les nuances austénitiques du type 304/316. Certaines nuances plus alliées se placent sur des marchés de niche. Leurs propriétés mécaniques élevées permettent également de substituer des alliages moins résistants en réduisant les épaisseurs de matière [2,7].

Un indicateur appelé *nombre équivalent de résistance aux piqûres*, ou nombre PREN, permet de classer les aciers inoxydables selon leur résistance à la corrosion par piqûres en milieu chloruré. Il est calculé à partir des pourcentages massiques en éléments présents dans l'alliage, sa définition est donnée par l'équation (I.1) :

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo) + 16 \times (\%N) \quad (\text{I.1})$$

Pour une exposition à l'eau de mer, un PREN supérieur à 32 permet de résister aux piqûres de corrosion, mais un alliage ayant un PREN supérieur à 40 est préconisé pour assurer une résistance aux crevasses. Cet indicateur permet de classer les aciers inoxydables duplex en plusieurs familles :

- les *lean duplex*, ou duplex faiblement alliés, ont une faible teneur en nickel et ne contiennent pas de molybdène. La nuance UNS S32304/ EN 1.4362 fait partie de cette famille et possède un PREN de 25, et peut substituer pour un grand nombre d'applications la nuance austénitique 316L dont le nombre PREN vaut 24.
- les *duplex standard*, dont la nuance la plus répandue est la nuance UNS S32205/ EN 1.4462, qui composée de 22 %Cr et 2,5 %Mo (%mas). Ils possèdent un PREN compris entre 33 et 36.
- les *superduplex*, famille qui comporte notamment la nuance UNS S32750/ EN 1.4410. Les alliages de cette famille contiennent au moins 24 %Cr, 3,0 %Mo, et 0,2 %N (%mas) et possèdent un PREN supérieur à 40.
- les *hyperduplex* dans lesquels est ajouté du tungstène en faible quantité. Ils possèdent un PREN<sub>W</sub> supérieur à 45, indicateur prenant en compte l'élément tungstène en plus des autres éléments présents dans la définition du PREN.

Les nuances auxquelles il est fait référence dans cette classification sont désignées par un numéro unique défini par la norme européenne EN 10027-2. Ce standard désigne la composition chimique de ces alliages, avec la tolérance pour chaque élément, mais ne spécifie pas les propriétés du matériau ni les traitements thermomécaniques de fabrication. Une classification nord-américaine (UNS) est également utilisée pour désigner la composition de ces alliages. Le Tableau I.1 présente la composition chimique des nuances couramment produites en industrie. Pour se référer à des alliages qui ne vérifient pas ces standards, une désignation symbolique sera également utilisée dans cette étude. Cette désignation est constituée de la liste des éléments d'alliages présents dans des quantités supérieures à 2 %mas classés par teneur décroissante, plus l'azote lorsqu'il est présent dans des teneurs supérieures à 0,1 %mas. Chaque élément est précédé de sa teneur respective dans l'alliage.

Tableau I.1 – Composition chimique typique d'aciers inoxydables duplex couramment utilisés (%mas), d'après Charles [7].

N° EN	N° UNS	Désignation symbolique	Nom courant	%Cr	%Mo	%Ni	%Mn	%N	PREN
1.4362	S32304	23Cr-4Ni-0,1N	Lean duplex 2304	23	0,3	4	1	0,13	25
1.4462	S32205	22Cr-6Ni-3Mo-0,2N	Duplex 2205	22	3,0	6	1	0,17	35
1.4410	S32750	25Cr-7Ni-4Mo-0,3N	Superduplex 2507	25	3,5	7	1	0,27	41

Le PREN est défini à partir de la teneur en chrome, qui augmente la résistance à la corrosion des aciers inoxydables, mais également à partir de celles en azote et molybdène.

Le carbone est un puissant élément gammagène, mais peut provoquer la formation de carbures de chrome  $Cr_{23}C_6$  au niveau des joints de grains et ainsi sensibiliser les aciers inoxydables à la corrosion intergranulaire. L'azote, tout comme le carbone, est un puissant élément gammagène et est utilisé en remplacement du carbone pour stabiliser l'austénite. C'est un élément interstitiel qui permet d'augmenter la limite d'élasticité d'un acier inoxydable sans le sensibiliser à la corrosion intergranulaire. Il permet d'autre part d'améliorer la résistance à la corrosion par piqûres et cavernueuse, et dans le cas des nuances austéno-ferritiques, d'augmenter la stabilité de la structure duplex à haute température [2].

Le molybdène est un élément alphagène qui permet d'améliorer la résistance à la corrosion par piqûres et en milieu confiné. Il est typiquement ajouté dans des teneurs comprises en 2,5 et 4 %mas dans les aciers inoxydables duplex standard, en substitution du chrome pour conserver l'équilibre des phases [6]. Il favorise cependant la précipitation de composés intermétalliques fragilisant lorsque l'alliage est placé dans des températures comprises entre 500 et 1000 °C [8].

## 1.2. Etapes de fabrication et microstructure

Les principales étapes de fabrication d'un acier duplex sous forme de produit plat en bobine sont présentées dans cette partie afin de comprendre l'établissement de la microstructure en bandes typique des aciers inoxydables duplex laminés.

### 1.2.1. Elaboration

L'élaboration industrielle des aciers inoxydables se fait généralement par fusion dans un four à arc de ferrailles, de chutes d'acier inoxydable, de ferroalliages et de métaux purs. Elle est suivie d'étapes d'affinage en A.O.D (*Argon Oxygen Decarburization*) et dont le but principal est de réduire les teneurs en carbone, en oxygène et en soufre de l'acier. La composition chimique est ajustée en métallurgie en poche par ajout plus précis d'éléments d'alliages [9].

### 1.2.2. Coulée continue

Les brames d'aciers inoxydables duplex sont produites par coulée continue en industrie. La Figure I.1 représente une section isoplèthe Fe-Cr du diagramme de phases Fe-Cr-Ni-Mo-N à 7 %Ni, 4 %Mo, et 0,3 %N (%mas). Ce diagramme est approximatif, en effet les aciers inoxydables duplex les plus courants ont une composition en chrome supérieure à 18,5 %mas et se solidifient entièrement en ferrite  $\delta$  [10,11]. La ligne en pointillés représentée sur la Figure I.1 correspond à la composition d'un acier inoxydable superduplex 2507 typique. Pour cette nuance, seules la ferrite et l'austénite sont thermodynamiquement stables entre 1350 et 1000 °C. Lors du refroidissement suivant la solidification, l'austénite  $\gamma$  précipite au niveau des joints de grains de la ferrite et croît avec une morphologie en aiguilles de Widmanstätten au sein des grains de ferrite. A plus basse température, l'austénite précipite également sous la forme d'îlots intragranulaires [12]. La Figure I.2.(a) représente une reconstruction 3D d'une microstructure brute de coulée et illustre la morphologie de l'austénite ayant précipité.

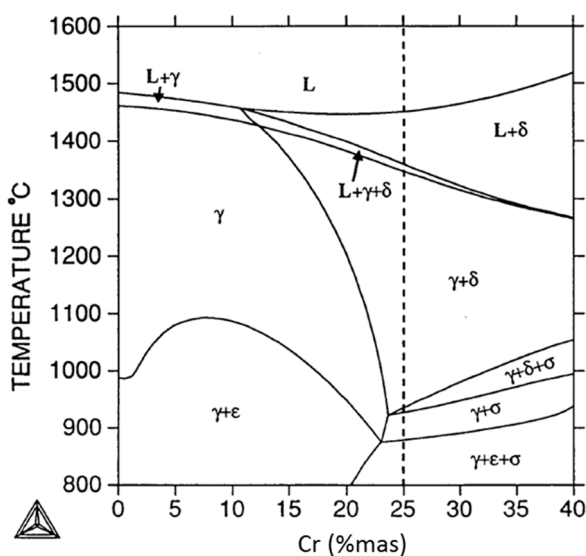


Figure I.1 – Section isoplèthe Fe-Cr du diagramme de phases du système Fe-Cr-7Ni-4Mo-0,3N calculée avec le logiciel Thermo-Calc. La ligne pointillée indique la composition d'un acier superduplex 2507 dont la solidification débute par la ferrite. Extrait des travaux de Nilsson [10].

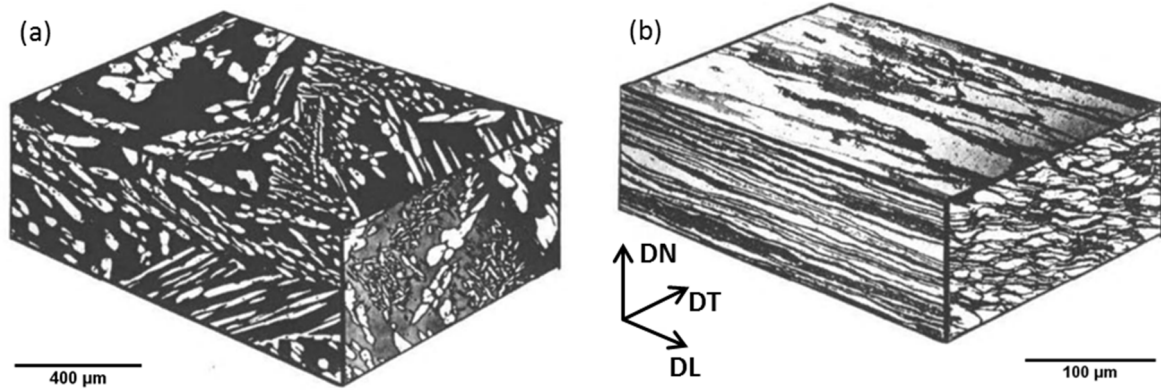


Figure I.2 – Microstructures typiques d'un acier inoxydable duplex (a) brut de coulée et (b) après laminage à chaud. Le repère macroscopique d'une tôle laminée est indiqué sur la figure (b). Extrait de la référence [11].

### 1.2.3. Laminage à chaud

La production de tôles d'acier inoxydable duplex requiert une étape de laminage à chaud. Les brames sont tout d'abord réchauffées à une température à laquelle le métal est plus déformable. Le laminage à chaud des nuances superduplex 2507 est effectué dans une gamme de température comprise entre 1300 et 1000 °C dans laquelle l'alliage est biphasé (voir Figure I.1). Au-delà de 1300 °C, des problèmes d'oxydation peuvent survenir. Après la dernière passe du laminage à chaud, une hypertrempe est effectuée pour éviter la précipitation de phases intermétalliques à plus basse température [10,13].

Au cours du laminage à chaud, les brames peuvent subir un taux de réduction allant jusqu'à 98 %. La microstructure typique des aciers inoxydables duplex laminés se développe pendant cette étape du procédé. A l'issue du laminage à chaud, la microstructure est composée d'une alternance de bandes de ferrite et d'austénite orientées selon la direction de laminage comme l'illustre la Figure I.2.(b). Selon la section transverse à la direction de laminage, les bandes d'austénite sont moins allongées et la structure plus équiaxe.

La fragmentation des bandes d'austénite peut survenir au cours de la déformation par cisaillement, ou par réarrangement de la microstructure au niveau des points triples à l'intersection d'un joint de grains avec un joint de phases. Ce dernier mécanisme est similaire à celui rencontré lors des recuits de recristallisation effectués après déformation à chaud et à froid.

### 1.2.4. Traitement thermique de 1<sup>er</sup> recuit

A la suite du laminage à chaud, les tôles subissent un recuit de recristallisation. Son objectif est d'adoucir le métal en vue de sa commercialisation ou d'un laminage à froid consécutif permettant d'obtenir des épaisseurs plus faibles. Cette étape a également pour rôle de rendre l'alliage biphasé en remettant en solution les phases intermétalliques éventuellement précipitées, et d'ajuster les proportions relatives d'austénite et de ferrite. Une proportion de ferrite comprise entre 40 et 55 %vol est généralement recherchée pour des alliages duplex commerciaux. Les proportions relatives des phases des alliages duplex dépendent de la température de recuit et de la composition de l'alliage.



L'effet de la température sur la stabilité des phases d'un acier inoxydable superduplex 2507 laminé à chaud lors d'un traitement de remise en solution de 1 h a été étudié [14]. La précipitation de la phase intermétallique  $\sigma$  a été observée entre 600 et 1000 °C et son pic de précipitation a été estimé à 900 °C. Les fractions volumiques de ferrite et d'austénite ont été mesurées par diffraction des rayons X dans l'intervalle de température où l'alliage est biphasé après recuit isotherme de 40 min [15]. L'évolution de ces fractions dans l'intervalle 1050-1150 °C est représentée en Figure I.3 et montre que la fraction de ferrite augmente avec la température de recuit, à l'inverse de la fraction d'austénite qui diminue. L'égalité des fractions d'austénite et de ferrite est atteinte pour une température d'environ 1130 °C (voir Figure I.3). Ces évolutions sont communes aux aciers inoxydables duplex, dans lesquels la ferrite est plus stable que l'austénite à haute température.

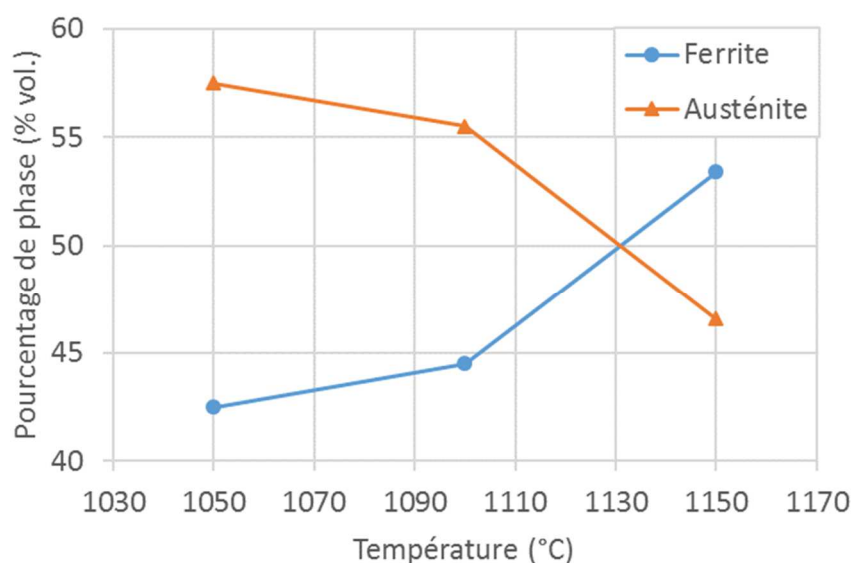


Figure I.3 – Evolution des fractions d'austénite et de ferrite avec la température de recuit d'un acier inoxydable superduplex 2507 commercial. La fraction de ferrite augmente avec la température et l'égalité des fractions est atteinte pour une température d'environ 1130 °C. D'après les travaux de Guo et al. [15].

A l'issue du traitement thermique de recristallisation, l'acier inoxydable duplex est refroidi par hypertrempe. Des étapes de grenailage et de décapage sont ensuite effectuées afin de retirer les oxydes formés en surface lors du laminage à chaud. Le décapage est essentiel afin de conférer à la tôle une bonne qualité de surface et requiert des bains d'acides forts pour traiter ces nuances fortement alliées.

#### 1.2.5. Laminage à froid

Le laminage à froid de la tôle permet d'atteindre des épaisseurs plus fines que ne le permet le laminage à chaud. Il permet également d'affiner l'épaisseur des bandes d'austénite et de ferrite mais conserve la structure en bandes formée lors du laminage à chaud. Il est généralement effectué en une dizaine de passes et totalise un taux de déformation pouvant aller jusqu'à 80 %. A l'issue de la déformation à froid, la tôle est durcie par écrouissage. La déformation plastique se répartit entre les deux phases, mais le taux d'écrouissage est plus élevé dans l'austénite qui possède une plus faible énergie de faute d'empilement que la ferrite [16].

### 1.2.6. Traitement thermique de recuit final

A l'issue du laminage à froid, un second recuit de recristallisation est généralement effectué afin d'adoucir l'alliage et de faciliter sa déformation lors des étapes de mise en œuvre qui succèdent. Les proportions de phases peuvent également être ajustées au cours de cette étape. C'est sur ce recuit final que se concentre la présente étude, et les mécanismes d'évolution microstructurale survenant lors de cette étape seront revus en détail dans la partie I.1.3.

Un schéma récapitulatif du procédé de fabrication industriel allant de la coulée continue au recuit final de tôles d'acier inoxydable duplex est proposé en Figure I.4.

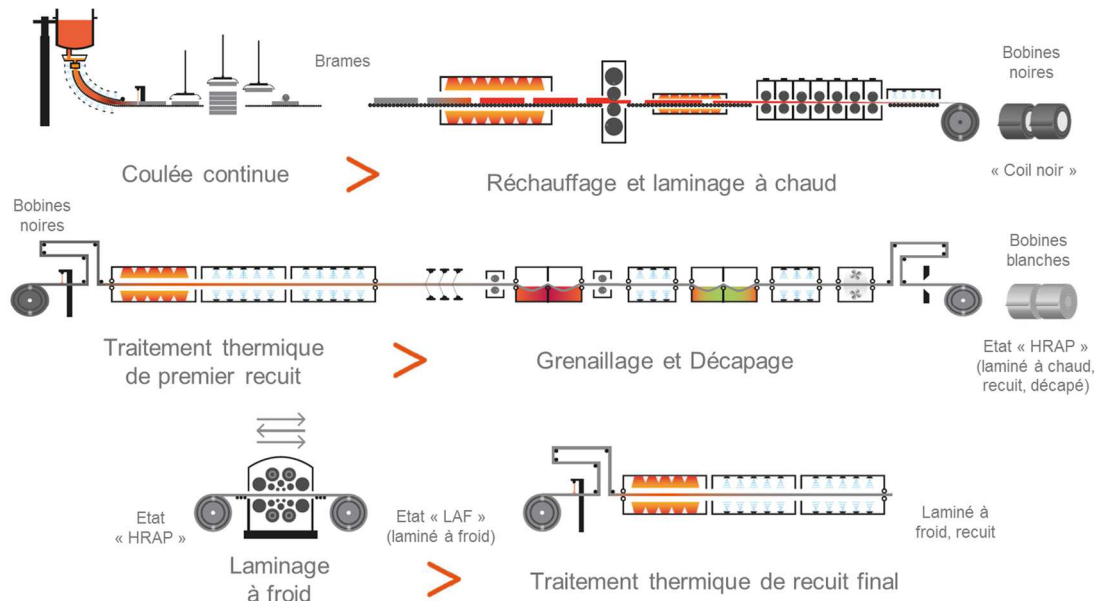


Figure I.4 – Procédé de fabrication de tôles fines d'acier inoxydable duplex laminé à froid [17]. L'élaboration (non schématisée) est suivie de la coulée continue de l'alliage sous forme de brames. La réduction d'épaisseur est principalement effectuée lors du laminage à chaud qui confère à l'alliage sa structure en bandes. Un traitement thermique de premier recuit et un décapage sont effectués avant commercialisation, ou avant réduction supplémentaire de l'épaisseur par laminage à froid. Un traitement thermique de recuit final permet l'adoucissement du métal, étape étudiée dans ces travaux.

### 1.3. Evolutions microstructurales survenant lors du traitement thermique de recuit final

A l'issue d'un laminage à froid, une importante quantité d'énergie est stockée au sein des phases sous la forme de dislocations. Un traitement thermique permet d'adoucir l'alliage afin de lui conférer une formabilité suffisante pour sa mise en œuvre. Ce recuit est effectué à haute température à laquelle seule l'austénite et la ferrite sont stables et dans des proportions équivalentes. Cependant, la morphologie en bandes et la taille de la microstructure évoluent rapidement aux températures élevées et les propriétés mécaniques de l'alliage peuvent être altérées [3].

Les évolutions microstructurales survenant dans chacune des phases au cours d'un traitement thermique à haute température ont souvent été constatées dans la littérature, mais seulement certaines études proposent une explication à leur origine [18–24]. Une revue de ces travaux sera présentée dans cette partie.

### 1.3.1. Observations microstructurales pour différentes durées de recuit

Les travaux de Keichel *et al.* [18,19] portent sur les évolutions de la microstructure d'un acier inoxydable superduplex 25Cr-7Ni-4Mo-3Mn-0,4N au cours d'un traitement de recuit à haute température. La composition de l'alliage est plus riche en molybdène, manganèse et azote que celle de la nuance superduplex 2507 UNS S32750 / EN 1.4410 (voir Tableau I.1, p.17). Le métal a subi une première déformation par laminage unidirectionnel à chaud jusqu'à une épaisseur de 6 mm suivie d'un laminage à froid orienté selon la même direction, variant de 60 à 90 % de déformation pour l'étude. Ce procédé est très semblable à celui utilisé pour produire les nuances superduplex laminées commerciales. Les images de la microstructure présentées en Figure I.5 ont été acquises en section longitudinale après une déformation à froid de 60 % puis un recuit isotherme réalisé à 1100 °C au four à bain de sels. La durée de recuit varie de quelques secondes à plus de 2000 s. A cette température, les fractions d'austénite et de ferrite sont proches de 50 % et varient peu.

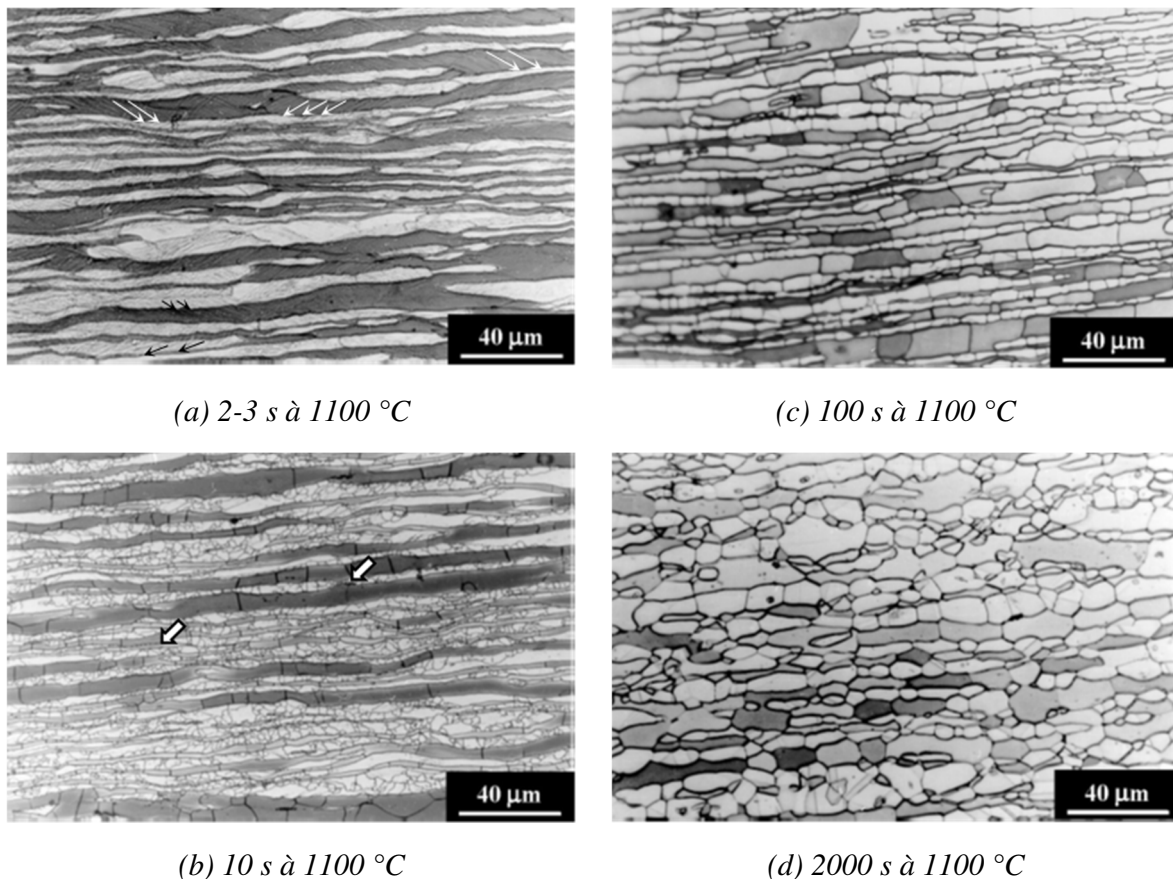


Figure I.5 – Micrographies optiques observées en section DL-DN de l'acier inoxydable superduplex laminé à froid ( $\epsilon = 60\%$ ) après recuit à 1100 °C au four à bain de sels pendant une durée allant de 2 à 2000 s. (a) Une structure en bandes caractéristique compose l'alliage, et des bandes de cisaillement sont toujours présentes à l'intérieur des bandes (flèches). (b) L'adoucissement de l'alliage conduit à la formation de larges grains de ferrite étendus sur toute l'épaisseur d'une bande et de multiples petits grains d'austénite. (c) L'alliage atteint une microstructure « bambou » et l'équilibre aux joints triples modifie la morphologie des interfaces entre les bandes. (d) La forme des bandes est modifiée par l'interpénétration des phases. Extrait des travaux de Keichel *et al.* [19].

La nuance à l'état déformé présente une microstructure en alternance de bandes de ferrite et d'austénite comme le montre la Figure I.5.(a). Les deux phases comportent des bandes de cisaillement orientées à  $45^\circ$  par rapport à la direction de laminage, parallèle aux flèches représentées sur la micrographie (a). Après un recuit d'une dizaine de secondes, de nouveaux grains apparaissent à la place de la structure déformée dans les deux phases, Figure I.5.(b). L'austénite est alors composée d'une structure de grains fins et de quelques zones déformées qui subsistent (identifiées par des flèches). La ferrite est déjà composée de gros grains s'étendant sur toute l'épaisseur des bandes, délimités par des joints de grains perpendiculaires aux bandes. Après 100 s de recuit, Figure I.5.(c), il n'y a plus de zone déformée dans l'austénite et les nouveaux grains d'austénite ont crû sur toute l'épaisseur des bandes. Cette microstructure comportant un seul grain dans l'épaisseur des bandes de chaque phase est appelée « structure bambou ». Après 2000 s de recuit, la structure en bandes évolue et devient alors plus globulaire, telle une « structure en collier de perles », Figure I.5.(d).

### 1.3.2. Adoucissement et transformation en une structure bambou

#### 1.3.2.a. Mécanismes d'adoucissement

La microstructure évolue en une structure bambou lors de l'adoucissement, Figure I.5.(a) à (c). Pour l'austénite, un mécanisme de recristallisation statique est proposé par Keichel *et al.* [19], qui comporte d'abord une phase de germination de nouveaux grains dans la structure déformée. Puis, une phase de croissance se poursuit jusqu'à ce que l'ensemble de l'énergie de la déformation stockée soit consommée et que les nouveaux grains s'épinglent. La croissance de grains se poursuit et les grains les plus petits disparaissent au profit des plus gros. Pour la ferrite, les mécanismes mis en jeu sont plus difficilement identifiables puisque l'adoucissement de cette phase dans cet acier duplex est très rapide et difficilement observable. Les phénomènes de recristallisation et de restauration statiques sont tous les deux en compétition.

#### 1.3.2.b. Taille des grains au sein des bandes

Abe *et al.* ont étudié la croissance de grains au sein de nuances duplex Fe-Cr-Ni lors de traitements thermiques de plusieurs heures à  $1100^\circ\text{C}$  à l'issue d'une réduction de 33 % par laminage à froid [6]. Pour la nuance duplex 23Cr-8,5Ni dont la fraction volumique de phases est proche de 50 %vol à  $1100^\circ\text{C}$ , le rayon moyen des grains de chaque phase est comparé à celui mesuré au sein de nuances monophasées austénitique (Fe-24Cr-20Ni) et ferritique (Fe-24,5Ni) recuites dans les mêmes conditions. Après 100 h de recuit, le rayon moyen des grains austénitiques et ferritiques de la nuance duplex est de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$ , soit une valeur moyenne 10 fois plus faible pour l'austénite et environ 60 fois plus faible pour la ferrite que les nuances monophasées. Dans les nuances duplex, les grains d'une phase restreignent la croissance de grains de la phase complémentaire par un effet d'épinglage. L'augmentation du rayon moyen des grains de chaque phase est alors décrite par un mécanisme de coalescence (voir §I.2.2.3).

L'épaisseur des grains qui constituent les nuances duplex laminées à l'issue d'un recuit est ainsi liée à l'épaisseur des bandes, conditionnées par le taux de déformation du métal lors du laminage. En effet, lors du traitement de recuit final, les joints de phases longitudinaux qui délimitent les bandes sont des sites d'épinglage des grains en croissance. Plus l'amincissement de la tôle lors du laminage est important, plus faible sera l'épaisseur des bandes, et plus petite sera l'épaisseur des grains qui composent la structure bambou. Pour la nuance duplex étudiée par Keichel *et al.* [19] déformée de 60 % par laminage à froid, les grains s'étendent sur toute l'épaisseur des bandes après 10 s de recuit à 1100 °C pour la ferrite, Figure I.5.(b), et après 100 s pour l'austénite, Figure I.5.(c).

A la connaissance de l'auteur, aucune étude portant sur la relation entre l'épaisseur des grains obtenue par déformation à froid et l'étendue de ces grains selon les directions longitudinale et transversale lors d'un recuit d'adoucissement n'est disponible dans littérature.

### 1.3.2.c. Nature des interfaces

La nature des joints de grains obtenus après déformation par laminage a été étudiée. D'une part, à l'issue d'un laminage à température modérée (625 °C), Ahmed *et al.* [21] rapportent que les bandes sont composées d'un réseau de sous-joints de grains de faible désorientation, austénite et ferrite confondues, et que ces bandes sont sous-divisées par plusieurs joints de grains longitudinaux de forte désorientation. A cet état, ces grains mesurent moins d'un micromètre d'épaisseur contre plusieurs centaines de micromètres dans la direction longitudinale.

Après recuit, une fois la structure bambou formée, les joints de grains qui subsistent au sein des bandes sont pour la majorité orientés selon une direction perpendiculaire au plan de laminage comme le montre la Figure I.5.(c).

Une étude a été effectuée sur la désorientation des joints de grains et joints de phases d'un acier inoxydable duplex 23Cr-6Ni-3Mo-N (UNS S32205 / EN 1.4462) par Haghdadi *et al.* [22]. L'étude porte sur deux morphologies duplex différentes, l'une comportant de l'austénite sous la forme d'aiguilles de Widmanstätten, et la seconde de particules équiaxes réparties uniformément dans la ferrite. Ces microstructures ont été obtenues en faisant varier la vitesse de refroidissement d'une tôle laminée à chaud lors d'un traitement de remise en solution dans le domaine ferritique à 1370 °C. La fréquence d'apparition de trois types d'interfaces, austénite/ferrite (joints de phases), austénite/austénite et ferrite/ferrite (joints de grains) ont été étudiées indépendamment. Les distributions en nombre de ces populations ont été représentées selon des plages de désorientation de 2 °, un exemple est donné pour la structure avec précipitation d'austénite équiaxe en Figure I.6. Des différences existent entre les deux structures étudiées, mais elles concernent principalement des variations d'intensité de pics et ne seront pas rapportées. Les observations effectuées dans le cadre de cette étude seront effectuées sur la structure équiaxe et sont valables pour les deux structures.

Pour les joints de grains ferrite/ferrite, Figure I.6.(a) une distribution bruitée a été observée car leur nombre est faible, les joints de grains ayant été consommés par la précipitation préférentielle des particules d'austénite au niveau de ces interfaces.

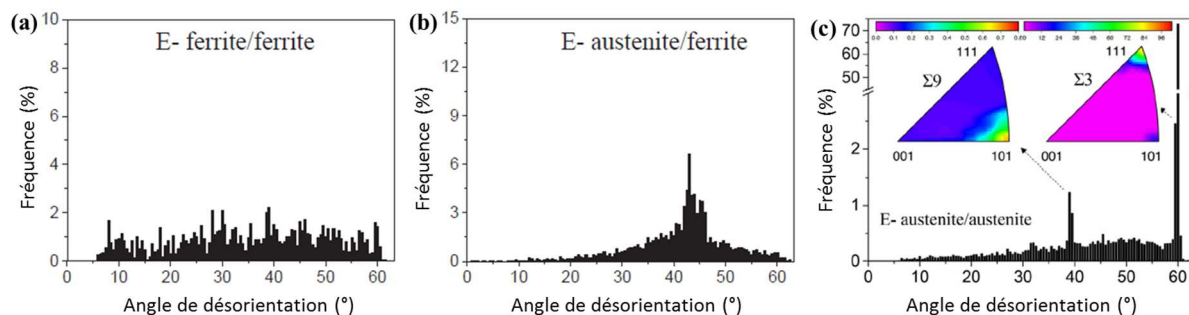


Figure I.6 – Distributions d'angles de désorientation de la microstructure avec précipitation d'austénite équiaxe pour (a) les joints de grains ferrite/ferrite, (b) les joints de phases austénite/ferrite et, (c) les joints de grains austénite/austénite. La distribution de joints de grains de ferrite est bruitée à cause de leur nombre réduit. La distribution d'interfaces austénite/ferrite comporte un pic à 42-46 ° correspondant à une relation d'orientation particulière. La distribution de joints de grains d'austénite comporte deux pics à 39 ° et 60 ° correspondant à des joints de macles. Extrait des travaux de Haghdadi et al. [22].

Pour les joints de phases austénite/ferrite, Figure I.6.(b), la distribution est large et un pic d'intensité élevée est présent pour une désorientation de 42-46 °. Les interfaces qui constituent ce pic possèdent une relation d'orientation particulière<sup>1</sup> et résultent de la précipitation d'austénite dans la ferrite. Pour les joints de grains austénite/austénite, Figure I.6.(c), la distribution comporte un pic de forte intensité centré à 60 ° et un second pic à 39 ° d'intensité plus élevée que le reste des orientations. L'axe de désorientation de ces joints de grains a permis d'assimiler ces deux pics à des joints de macles. La paire angle/axe à 60 °/<111> correspond à des joints de macles  $\Sigma 3$ . La paire à 39 °/<110> correspond quant à elle à des joints de macles  $\Sigma 9$  et a été observée à l'intersection de deux joints de macles  $\Sigma 3$ . Le reste des orientations de la distribution correspondrait à l'épinglage deux à deux de grains d'austénite d'orientation cristalline distincte lors de leur croissance.

A la connaissance de l'auteur, l'évolution de la désorientation des joints de grains au cours d'un recuit après déformation à froid n'a pas été rapportée pour des aciers inoxydables duplex à ce jour.

### 1.3.3. Evolution des bandes en une structure plus globulaire

#### 1.3.3.a. Fragmentation des bandes aux joints de grains

##### *i. Mécanismes*

La formation d'une structure plus globulaire a été observée après l'apparition de la structure bambou au sein de l'alliage duplex étudié par Keichel *et al.* [19]. Après un recuit de 2000 s, Figure I.5.(d), ces auteurs observent la fragmentation des bandes en particules plus petites, qu'ils décrivent comme la conséquence de la pénétration d'une phase dans la phase complémentaire au niveau des joints triples formés à l'intersection d'un joint de grains traversant une bande de part en part avec un joint

<sup>1</sup> Les interfaces qui constituent ce pic sont compatibles avec les conditions de parallélisme et les paires axe/angle de désorientation des modèles d'orientation particulière existant pour une interface entre un cristal cubique centré et cubique faces centrées : K-S, G-T, B, P ou N-W.

de phases. Le schéma représenté en Figure I.7 illustre cette transformation. Les trois flèches représentées aux points triples représentent les tensions de surface qui s'appliquent en ces points. L'équilibrage de ces forces est à l'origine de la migration d'un joint triple dans la bande, que nous interprétons comme l'effet du *mouillage des joints de grains*. Le développement d'une structure plus globulaire serait une conséquence de la réduction de l'énergie interfaciale totale par un mécanisme de coalescence, c'est-à-dire la réduction des différences de rayon de courbure. Ce dernier peut conduire au fractionnement des bandes les plus fines lorsque le recuit d'un alliage fortement déformé est prolongé (90 % de déformation à froid). Keichel *et al.* expliquent que les deux joints triples situés à l'extrémité d'un même joint de grains migrent l'un en direction de l'autre, se rejoignent et induisent le fractionnement de la bande.

La Figure I.5.(d) semble indiquer que les deux phases sont concernées par le mouillage des joints de grains, mais cette microstructure ne permet pas de conclure si une seule ou les deux phases sont concernées par le fractionnement, ce que les auteurs de ces travaux ne précisent pas.

### *ii. Influence du taux de déformation*

L'évolution microstructurale observée par Keichel *et al.* est contrôlée par la diffusion [19]. D'après ces auteurs, la déformation a une double influence sur la cinétique de cette évolution. Avec l'augmentation de la déformation, d'une part les bandes sont plus fines et les distances de diffusion sont réduites, et d'autre part la densité de joints de grains et de joints de phases qui constituent des chemins de diffusion rapide est augmentée. Après fragmentation d'une bande, ces auteurs suggèrent que l'évolution de la microstructure est beaucoup plus lente car la diffusion ne s'effectue plus aux interfaces mais en volume.

Ahmed *et al.* dressent des conclusions similaires à partir de la mesure du facteur de forme moyen des deux phases après 2 min de recuit d'un acier duplex laminé à 625 °C [21]. Ces auteurs mesurent un facteur de forme épaisseur/largeur moyen plus élevé dans le cas de déformations de 98 % et 95 % par rapport à une déformation de 90 %. La procédure de mesure de ce facteur n'est cependant pas précisée, et son sens pose question pour la ferrite qui constitue la phase matricielle. Néanmoins, cette mesure est corrélée par ces auteurs à l'avancée du processus de mouillage des joints de grains. A un taux de déformation plus élevé correspond une microstructure plus équiaxe, pour laquelle le processus est plus avancé. Similairement à l'explication apportée par Keichel *et al.* [19] pour un alliage duplex recuit à l'issue d'un laminage à froid, Ahmed *et al.* attribuent cette évolution à l'effet d'une microstructure plus fine, comportant plus de chemins de diffusion rapides (joints de grains et joints de phases) ainsi que des distances de diffusion réduites.

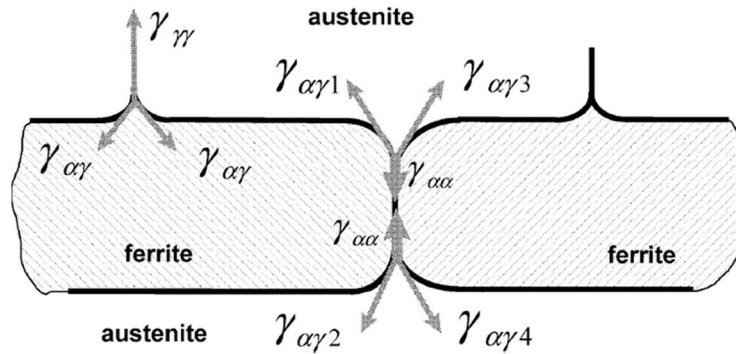


Figure I.7 - Schéma représentant la morphologie d'interfaces austénite/ferrite soumise à l'effet des tensions de surface aux joints triples formés à l'émergence de joints de grains. Les tensions de surface représentées par des flèches aux joints triples entraînent le mouillage du joint de grains. Extrait des travaux de Keichel et al. [19].

### 1.3.3.b. Diminution de l'anisotropie de la structure en bandes

L'évolution de l'anisotropie morphologique de la structure en bandes a fait l'objet d'études diverses. Tout d'abord, Ryś *et al.* ont étudié l'évolution de l'élongation des bandes lors du recuit d'une nuance d'acier inoxydable superduplex 25Cr-6Ni-4Mo-N à l'issue d'un laminage à chaud [20]. L'alliage a été recuit pendant 3 h entre 1050 °C et 1200 °C et refroidi par trempe. Ces auteurs observent sur des micrographies une diminution de la continuité des bandes avec la durée de recuit selon la direction de laminage. Cette diminution a été mesurée à partir de l'évolution du facteur d'élongation  $L_E$  et du rapport des diamètres de Féret  $R_F$  des particules d'austénite, mesures définies pour une particule convexe en Figure I.8. L'évolution quantitative de ces paramètres a montré que cette diminution était d'autant plus marquée que la température de recuit augmentait.

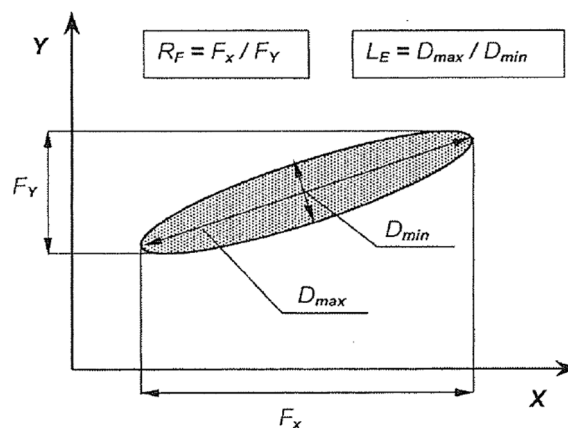


Figure I.8 – Représentation schématique d'une particule allongée observée en section longitudinale. Les diamètres de Féret selon les directions  $x$  et  $y$  ( $F_x$  et  $F_y$ ) ainsi que les diamètres maximal  $D_{max}$  et minimal  $D_{min}$  de la particule sont représentés. Le rapport des diamètres de Féret  $R_F$  et le facteur d'élongation  $L_E$  des particules sont définis à partir de ces dimensions caractéristiques. Extrait des travaux de Ryś *et al.* [20].



## 1.3.4. Evolution de la dimension caractéristique de la structure en bandes

Les travaux de Wessman *et al.* [23] traitent de la coalescence de la microstructure en bandes de deux alliages, duplex 2205 et superduplex 2507 (compositions détaillées en Tableau I.1 p.17). Les alliages ont été laminés à chaud puis l'évolution de l'épaisseur des bandes formant les phases a été étudiée lors de recuits à 1100 °C pendant des durées allant de 1 à 700 h. A cette température, les fractions de phases sont proches de 50 % et ne varient pas avec la durée de recuit. La mesure de la taille des grains est souvent utilisée pour caractériser les microstructures. Elle permet notamment d'estimer les propriétés mécaniques par des lois de type Hall-Petch. Cependant, comme le soulignent Wessman *et al.*, pour des structures biphasées et anisotropes telles que les aciers inoxydables duplex, cette mesure ne permet pas de décrire l'ensemble des propriétés d'usage. La mesure de l'espacement moyen entre bandes d'austénite est proposée comme alternative pour estimer la finesse de la microstructure. Ce paramètre est corrélé à l'amorçage et à la propagation de fissures induites par fragilisation par l'hydrogène [25].

L'espacement moyen entre bandes d'austénite a ainsi été mesuré à l'état laminé à chaud et après différentes durées de recuit, en mettant en œuvre une méthode des intercepts (voir §I.2.3.1) perpendiculairement aux bandes sur des sections longitudinales de la microstructure. On peut noter que cette mesure correspond à l'épaisseur moyenne des bandes de ferrite  $\lambda_\delta$ . La cinétique d'évolution de ce paramètre a été évaluée par régression non-linéaire des valeurs de l'exposant  $n$  et de la constante cinétique  $k_n$  définie dans l'équation (I.2) :

$$\lambda_{\delta,t}^n - \lambda_{\delta,0}^n = k_n t \quad (\text{I.2})$$

avec  $\lambda_{\delta,0}$  l'espacement moyen entre les bandes d'austénite à l'état initial, et  $\lambda_{\delta,t}^n$  celui au temps  $t$  de recuit à un isotherme donné. Cette équation correspond à une forme générale de la théorie de la maturation d'Ostwald établie pour décrire l'évolution du rayon moyen d'une population de particules sphériques, théorie également appelée coalescence qui sera décrite en détail dans la partie I.2.2.3. Les résultats des régressions sont rapportés dans le Tableau I.2 dans lequel deux couples de valeurs ( $n, k_n$ ) sont donnés. Pour le premier d'entre eux, la valeur  $n = 3$  a été fixée et la valeur de  $k_{n=3}$  déterminée pour que la régression corresponde au mieux aux valeurs expérimentales. Une meilleure régression est obtenue en faisant varier les deux paramètres, donnant la valeur  $n = 3,78$  et une valeur de  $k_n$  différente.

Cette cinétique a été comparée à celle prédite par la théorie de Lifshitz et Slyozov [26], et Wagner [27] qui donne une description mathématique de la cinétique de maturation d'Ostwald. Les détails de la théorie LSW et des théories dérivées seront donnés dans la partie I.2.2.3. A partir de données de la littérature, la valeur de  $k_3$  pour l'alliage duplex 2205 a été calculée. Pour cela, il a été supposé que la cinétique de coalescence était contrôlée par la diffusion du molybdène en volume, espèce diffusant le plus lentement dans cet alliage. A cette température, la théorie donne  $k_3^{th} = 1,4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , valeur à comparer avec  $k_3 = 3,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  obtenue par régression avec  $n = 3$  pour l'alliage duplex 2205. La constante cinétique expérimentale est de deux ordres de grandeur supérieure à celle déterminée à partir de la théorie de la coalescence contrôlée par la diffusion en volume. Les auteurs attribuent cet écart à l'une des hypothèses de la théorie LSW, selon laquelle est prise en compte la diffusion d'un seul élément ce qui ne permettrait pas d'apprécier la complexité de ce problème multiéléments.

Malgré une évolution plus rapide que celle prédite par la théorie, Wessman *et al.* assimilent l'évolution de l'épaisseur de la structure en bandes à de la coalescence, mécanisme dirigé par la différence de rayon de courbure. Les bandes qui composent les aciers inoxydables duplex sont majoritairement planes au début du recuit et ne possèdent que peu de zones courbées, celles-ci étant principalement présentes à leurs extrémités. La distance entre l'extrémité et le milieu d'une bande selon la direction longitudinale est trop importante pour que la coalescence pilotée par la diffusion en volume ne provoque son épaissement. La part d'interface que représentent ces extrémités courbées est insuffisante pour expliquer à elle seule l'épaississement des bandes sur toute leur longueur et à une vitesse plus rapide que celle prédite par la théorie de coalescence pour les sphères. Wessman *et al.* soulignent que la coalescence doit également survenir dans les autres directions d'observation.

Tableau I.2 - Résultats des régressions et calculs effectués à 1100 °C par Wessman *et al.* [23].

Nuance	$n$	$k_n$
Duplex 2205	3,25	$2,9 \cdot 10^{-21} \text{ m}^n \text{ s}^{-1}$
	3	$3,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Superduplex 2507	3,78	$9,1 \cdot 10^{-24} \text{ m}^n \text{ s}^{-1}$
	3	$2,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Les études présentées dans cette partie se concentrent principalement sur une évolution morphologique spécifique survenant au sein des aciers duplex. Les travaux qui se concentrent sur les mécanismes d'adoucissement donnent des pistes pour expliquer le fractionnement des bandes et la globularisation de la structure [19,21]. Cependant, ils ne raisonnent qu'en deux dimensions alors que les changements microstructuraux concernent les trois dimensions de la structure lamellaire. De plus, ils ne considèrent pas le couplage de mécanismes d'évolution microstructurale, en particulier la coalescence de la structure n'est que très peu abordée. Keichel *et al.* concluent que la microstructure ne coalesce que très peu malgré l'application de hautes températures de recuit. Ahmed *et al.* relèvent que l'épaisseur des bandes des deux phases augmente pour atteindre 5 à 6  $\mu\text{m}$  en moyenne après 120 min de recuit après déformation à température modérée, mais n'effectuent pas de mesures quantitatives avant recuit. Pourtant, des travaux se concentrent sur la coalescence et indiquent que la taille de la microstructure évolue rapidement [23,24]. Ils ne permettent cependant pas d'expliquer la cinétique de coalescence et ne prennent pas en compte l'influence des changements morphologiques sur cette cinétique.

Afin de comprendre les évolutions de la morphologie et de la finesse de la microstructure, une revue des mécanismes d'évolution microstructurale des structures lamellaires est proposée dans la suite de cette étude.

## 2. Evolution microstructurale des structures cristallines lamellaires

### 2.1. Forces motrices de l'évolution microstructurale

L'évolution microstructurale suit le principe thermodynamique de la réduction d'énergie libre du système. Les origines des changements d'énergie libre sont appelées forces motrices et les intensités de ces forces sont comparées entre elles pour connaître quelle est la force motrice principale qui pilotera les principaux changements microstructuraux. Parmi les différentes forces motrices des évolutions microstructurales, il existe les changements d'énergie d'origine chimique, d'énergie de déformation et d'énergie d'interface. L'énergie libre chimique correspond à l'énergie libre d'une phase sans déformation. L'énergie de déformation désigne l'excès d'énergie élastique due aux déformations du réseau cristallin et à la présence de défauts, dont les dislocations font partie, apparus après une déformation. L'énergie libre interfaciale est l'excès d'énergie libre apporté par les atomes au niveau de l'interface entre deux grains ou entre deux phases [28].

A pression constante, la variation d'énergie libre par mole d'une espèce présente dans un système est appelée *potentiel chimique* de cette espèce. Cette notion est couramment utilisée pour comparer les différences d'énergie liées à la composition chimique. Mis en température, le déplacement des atomes d'un système est facilité, et les forces motrices existantes réduisent les différences de potentiel chimique vers un potentiel d'équilibre.

L'objectif de cette partie est de passer en revue les différentes forces motrices existantes dans un système composé de deux phases. Les forces motrices d'origine chimique et d'origine interfaciale seront considérées. Comme le montrera une analyse des phénomènes de recristallisation et de restauration effectuée dans le Chapitre III, l'énergie de la déformation à froid contribue à l'évolution de la microstructure au cours des toutes premières secondes de recuit uniquement. Ces travaux se concentrent sur les évolutions survenant aux durées de recuit plus longues, et les forces motrices liées à l'énergie de déformation ne seront pas traitées.

#### 2.1.1. Energie libre d'origine chimique des phases

Les lois de thermodynamique définissent la nature et la composition d'équilibre des phases d'un système dans des conditions de pression et de température données. Pour un système hors équilibre, si la cinétique le permet, une transformation de phases peut survenir permettant au système de réduire son énergie libre chimique en tendant vers l'équilibre des potentiels chimiques de chaque élément du système. Une transformation de phases du premier ordre conduit généralement à la précipitation d'une phase dispersée au sein d'une matrice [29].

Pour un système composé de deux phases à l'équilibre thermodynamique, une variation de la température dans le domaine biphasé entraîne une transformation d'une phase en la seconde et correspond à une modification des proportions volumiques de ces deux phases. Une variation de la température de recuit d'un acier inoxydable duplex dans l'intervalle 1050-1150 °C en est un exemple. En effet, lorsque la température augmente de 1050 à 1150 °C, le pourcentage d'équilibre de ferrite augmente de 42,5 à 53,4 %vol au détriment de celui d'austénite, voir Figure I.3 (partie I.1.2.4).

### 2.1.2. Tensions de surface au niveau d'un point triple

Dans une structure polycristalline, l'arrangement des atomes au sein d'un grain selon un réseau cristallin correspond à un minimum d'énergie. Les interfaces qui délimitent ces grains sont moins ordonnées et constituent un excès d'énergie appelée énergie interfaciale. L'intersection de trois interfaces au sein d'un polycristal observé en coupe forme un point d'intersection appelé point triple, ou joint triple. L'énergie d'interface par unité de surface est équivalente à la tension de surface, qui correspond à la force qu'il faut appliquer à une surface pour l'étendre d'une unité d'aire. Un bilan de ces tensions de surface au niveau d'un joint triple impose une configuration d'équilibre entre les trois joints de grains. La Figure I.9 représente trois grains, deux d'une même phase  $\gamma$  séparés par un joint de grains d'énergie  $\sigma_{GB}$  (représenté par la flèche la plus grande), et un troisième grain appartenant à une seconde phase  $\delta$  séparé de chacun des deux autres grains par un joint de phases d'énergie  $\sigma$  (flèches plus petites).

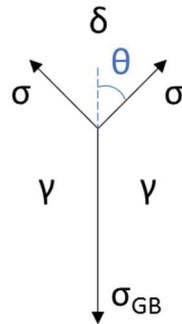


Figure I.9 – Illustration des tensions de surfaces appliquées au niveau d'un point triple entre deux grains de phase  $\gamma$  et un grain de phase  $\delta$ . Le bilan des tensions de surface définit une configuration d'équilibre symétrique. Les interfaces  $\gamma/\delta$  sont équivalentes et un seul angle  $\theta$  est nécessaire pour décrire la configuration du système.

Pour des interfaces ayant des propriétés isotropes, le système se trouve dans une configuration d'équilibre lorsque l'angle  $\theta$  respecte la condition (I.3) [30] :

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{GB}}{2\sigma} \quad (I.3)$$

L'équilibrage des tensions de surface se traduit par une migration atomique dans la région d'intersection infinitésimale des trois interfaces pour atteindre les angles d'équilibre [31]. La position d'équilibre correspond à un minimum d'énergie interfaciale du système composé des trois interfaces.

### 2.1.3. Différences de rayon de courbure des interfaces

A proximité d'une interface courbe, le potentiel chimique est plus élevé qu'à proximité d'une interface plane de même nature. Dans un système binaire A-B biphasé  $\delta$ - $\gamma$ , cette différence se démontre en considérant le transfert d'un nombre de moles  $dn$  d'atomes de fraction molaire  $N_\gamma$  en élément B d'un précipité de phase  $\gamma$  possédant une interface plane ( $r = \infty$ ) vers un précipité de rayon de courbure  $r$  fini [28].

L'augmentation de potentiel chimique  $\Delta\mu$  est la conséquence de l'augmentation  $dA$  de la surface de précipité d'énergie interfaciale isotrope  $\sigma$  :

$$\Delta\mu = \frac{\sigma dA}{dn} \quad (\text{I.4})$$

Le diagramme de phases isotherme du système est représenté en Figure I.10. Les solubilités d'équilibre en élément B dans les phases  $\delta$  et  $\gamma$  au voisinage d'une interface plane,  $N_\delta(\infty)$  et  $N_\gamma(\infty)$ , sont représentées sur ce diagramme. L'augmentation de potentiel chimique  $\Delta\mu$  liée à la courbure  $r$  de l'interface entraîne une augmentation des solubilités d'équilibre des deux phases vers les valeurs  $N_\delta(r)$  et  $N_\gamma(r)$  comme le montre la Figure I.10. Cette augmentation de solubilité induite par la courbure est appelée *effet Gibbs-Thomson*.

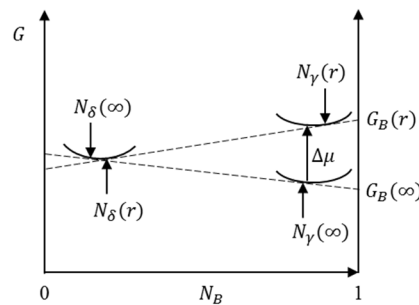


Figure I.10 – Représentation schématique de l'énergie libre molaire  $G$  en fonction de la fraction de l'élément B dans un système binaire A-B biphasé  $\delta$ - $\gamma$  à une température  $T$  donnée. L'augmentation de potentiel chimique entre l'interface plane ( $r = \infty$ ) et l'interface de rayon de courbure  $r$  d'un précipité de phase  $\gamma$  entraîne l'augmentation des solubilités d'équilibre  $N_\delta$  et  $N_\gamma$ . D'après Martin et al. [28].

Pour une particule sphérique de phase  $\gamma$  de rayon  $r$  et de volume molaire  $V_m$ , l'équation (I.4) s'écrit :

$$\Delta\mu = \sigma V_m \frac{2}{r} \quad (\text{I.5})$$

*i. Généralisation pour une particule de forme quelconque*

La courbure d'un point de la surface d'une particule de forme quelconque est décrite par deux rayons de courbure  $r_1, r_2$  dont les tangentes sont perpendiculaires entre elles. L'équation (I.5) peut être généralisée pour la surface d'une particule de forme quelconque [28] :

$$\Delta\mu = \sigma \cdot V_m \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I.6})$$

Une augmentation indépendante de l'un des deux rayons de courbure entraîne une augmentation du potentiel chimique, et donc une augmentation de la solubilité en élément B au sein des deux phases à proximité de l'interface courbe.

Chaque rayon de courbure possède un signe, positif si la courbure est convexe dans le plan contenant le rayon, négatif si elle est concave. Le signe d'un rayon est défini par rapport à l'une des phases se trouvant d'un côté de l'interface et s'inverse pour la seconde phase.

*ii. Expression de la solubilité pour les solutions solides non-idéales*

L'expression de la solubilité d'équilibre d'une solution solide non-idéale à proximité d'une interface courbe a été exprimée par Purdy [32]. Cette expression est valable dans le cas où le rayon de courbure de la particule est supérieur à quelques nanomètres, ce qui permet de faire l'approximation que l'évolution de la solubilité d'équilibre n'est pas d'origine chimique mais seulement interfaciale. Dans le système binaire A-B biphasé  $\delta$ - $\gamma$ , la solubilité d'équilibre  $N_\delta$  en élément B dans la solution solide  $\delta$  à proximité d'une interface de rayon de courbure  $r$  s'exprime par :

$$N_\delta(r) = N_\delta(\infty) \cdot \left[ 1 + \left( \frac{1 - N_\delta(\infty)}{N_\gamma(\infty) - N_\delta(\infty)} \right) \cdot \left( \frac{2\sigma V_m}{RT} \right) \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon_\delta \cdot r} \right) \right] \quad (I.7)$$

avec 
$$\varepsilon_\delta = 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_\delta}{\partial \ln N_\delta(\infty)} \right)$$

$\varepsilon_\delta$  est un facteur thermodynamique appelé facteur de Darken. L'équation (I.7) montre l'augmentation de la solubilité lorsque le rayon de courbure diminue. La solubilité d'équilibre pour la solution solide  $\gamma$  peut être dérivée de cette équation.

Un système composé de particules de rayon de courbure différent contient des interfaces à proximité desquelles la solubilité d'équilibre en soluté est différente. Les gradients de solubilité présents entre deux points de rayon de courbure différente peuvent induire des flux nets de matière si la température est suffisamment élevée, et conduire à des évolutions de la microstructure. Ces flux de diffusion tendent à abaisser l'énergie du système en augmentant la moyenne des rayons de courbure locaux des interfaces, et constituent les mécanismes de *coalescence*.

## 2.2. Revue des mécanismes de capillarité au sein des structures lamellaires

L'excès d'énergie associé aux interfaces est en général faible par rapport à l'excès d'énergie libre chimique présent au sein d'un système placé hors équilibre thermodynamique. Les changements morphologiques dirigés par la réduction d'énergie d'interface surviennent souvent après ceux entraînés par les transformations de phases de premier ordre [29]. Cependant, pour un système où les phases sont à l'équilibre thermodynamique, les mécanismes de réduction d'énergie interfaciale, appelés mécanismes de *capillarité*, peuvent entraîner des évolutions microstructurales non négligeables. L'équilibrage des tensions de surface aux joints triples et la réduction des différences de rayon de courbure sont les forces motrices des mécanismes de capillarité qui peuvent conduire à diverses évolutions microstructurales.

Les alliages à structure lamellaire ont la particularité d'avoir une répartition volumique des phases anisotrope qui leur garantit des propriétés mécaniques spécifiques selon la direction de la sollicitation en utilisation. Leur mise en œuvre est effectuée dans des intervalles de température pour lesquels les deux phases qui les constituent sont thermodynamiquement stables, mais les traitements thermomécaniques peuvent faire évoluer une structure anisotrope en une structure plus

équiaxe ou plus grossière, moins coûteuse en énergie. La compréhension des mécanismes pilotés par ces forces de capillarité et de leur cinétique est donc essentielle pour maîtriser l'élaboration et la mise en forme d'alliages à structure lamellaire. Cette partie a pour objectif de passer en revue les principales évolutions microstructurales pouvant survenir au sein des structures lamellaires par des mécanismes de capillarité.

On définit une structure lamellaire comme un ensemble de lamelles d'une première phase dispersée dans une matrice de seconde phase. Une *lamelle* est considérée comme étant une forme géométrique planaire possédant au moins une dimension très grande devant les autres. On désignera par lamelle *infinie* une lamelle possédant deux dimensions très grandes, et par lamelle *semi-infinie* une lamelle n'en possédant qu'une seule. Le cas particulier pour lequel les deux plus petites dimensions sont égales sera appelé *fibres*, par exemple une particule ayant la forme d'un cylindre.

Les mécanismes de capillarité ont été étudiés expérimentalement pour plusieurs alliages à structure lamellaires et ont conduit à l'élaboration de plusieurs théories. Un grand nombre d'études se sont portées sur les alliages Fe-C à structure perlitique [33–39]. Les alliages Al-CuAl<sub>2</sub> [40,41], Ni-W et Cu-Fe [42,43] et Al<sub>3</sub>Ni-Al [44] ont également été étudiés. Plus récemment, les alliages de titane ont fait l'objet de nombreuses études mais ne seront pas revus dans cette partie. Pour l'ensemble de ces mécanismes, l'énergie d'interface particule/matrice est supposée isotrope.

Des revues de ces mécanismes ont été proposées par divers auteurs [28,38,45] qui ont coutume de classer ces mécanismes par théorie. Deux premiers modèles décrivent des transformations morphologiques induites par la présence d'une perturbation ou d'un joint de grains présent au sein d'une particule isolée et sont classés à part. Un ensemble de modèles pour lesquels les transformations mettent en jeu des défauts de nature diverse ont été proposés et sont classés dans une troisième catégorie.

Les trois familles de modèles sont les suivantes :

- La théorie de la perturbation de Rayleigh
- La théorie de la gravure thermique de sillons aux joints de grains, proposée par Mullins
- Les théories de la migration des défauts, à laquelle est associée la théorie de maturation d'Ostwald.

Ces modèles seront présentés selon cette classification dans la suite de cette partie. Ensuite, l'interaction de ces mécanismes entre eux sera revue. Enfin, un classement basé sur les familles de transformations microstructurales sera proposé.

### 2.2.1. Théorie de la perturbation

La théorie de la perturbation a été proposée par Rayleigh en 1878 pour expliquer le développement d'instabilités longitudinales au sein de jets fluides. Elle illustre par exemple l'action des forces capillaires sur fractionnement d'un jet d'eau cylindrique projeté dans l'air en une série de masses détachées [46].

2.2.1.a. Principe appliqué à des cas idéaux

*i. Instabilités longitudinales pour une fibre infinie*

Kampe *et al.* proposent une étude qualitative de l'origine du développement d'une perturbation longitudinale pour une fibre isolée [42]. Par le terme « isolée », les auteurs signifient que les fibres sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'il n'y ait pas d'échanges diffusifs entre elles. Une fibre de phase  $\gamma$  placée au sein d'une matrice de phase  $\delta$  est communément assimilée à un cylindre de longueur infinie. Il est supposé que ce cylindre possède une perturbation longitudinale de forme sinusoïdale de période  $\lambda$  qui se traduit par une variation continue du rayon principal du cylindre et par l'apparition d'une courbure secondaire selon la direction longitudinale. On définit les points A et B en surface du cylindre au niveau des rayons minimal et maximal, respectivement, voir Figure I.11.(a). La courbure moyenne de chaque point de la surface du cylindre est définie par le rayon de courbure principal du cylindre,  $r_1$ , et le rayon secondaire  $r_2$  orienté selon la direction de la perturbation et dont la tangente est perpendiculaire à celle de  $r_1$ .

Une analyse comparative des rayons de courbure des points A et B permet de distinguer le cas pour lequel l'amplitude de la perturbation s'accroît et conduit au fractionnement du cylindre de celui où la perturbation ne croît pas. D'après la Figure I.11(a), du point de vue de la particule :

- Au point A,  $r_1^A$  est petit et  $r_2^A$  est négatif
- Au point B,  $r_1^B$  est grand et  $r_2^B$  est positif



Figure I.11 - Représentation schématique d'une fibre infinie possédant une perturbation longitudinale de période  $\lambda$ . (a) représentation 3D, extraite de [42], et (b) évolution vue en coupe avec la durée de recuit dans le cas où  $\lambda = \lambda_{max}$ , d'après Tian et Kraft [38]. La valeur de  $\lambda$  définit si les instabilités se résorbent ou se développent et entraîne le fractionnement de la fibre.

En faisant une analyse selon chaque rayon de courbure pris indépendamment, la direction des flux de diffusion induits par les différences de solubilité peut être déterminée. En divisant chaque côté de l'égalité de l'équation par le volume molaire de la particule, et en substituant la courbure moyenne par l'expression des rayons, l'équation de Gibbs-Thomson se réécrit en fonction de  $C_\delta$  et de  $C_\delta(r_1, r_2)$ , la concentration molaire de matrice  $\delta$  en phase  $\gamma$  pour une interface plane et pour une interface courbe, respectivement. On obtient l'expression (I.8).



$$C_{\delta}(r_1, r_2) = C_{\delta} \left[ 1 + \left( \frac{\sigma V_m}{RT} \right) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \quad (I.8)$$

Selon  $r_1$ , pour un  $r_2$  fixé,  $r_1^A < r_1^B$  donc  $C_{\delta}^A > C_{\delta}^B$ . Comme le système tend à réduire les différences de concentration, un flux de matière allant de A vers B apparaît à cause de la différence de  $r_1$  et fait croître l'amplitude de l'instabilité. Selon  $r_2$ ,  $r_2^A < 0$  tandis que  $r_2^B > 0$  d'où pour un  $r_1$  fixé,  $C_{\delta}^A < C_{\delta}^B$ . Un flux de matière allant de B vers A est engendré par la différence de  $r_2$  et s'oppose à la croissance de la perturbation. Les rayons de courbure principal et secondaire pris ensemble imposent des contributions opposées à la différence de potentiel chimique entre A et B, qui peuvent se compenser. Rayleigh [46] montra qu'il existait une période critique  $\lambda_{crit}$  au-delà de laquelle l'amplitude de la perturbation s'accroît. Pour  $\lambda < \lambda_{crit}$ , l'amplitude de  $r_2$  est élevée et la différence de courbure entre les points A et B est suffisante pour s'opposer à l'établissement d'un flux de matière de A vers B. Pour  $\lambda \geq \lambda_{crit}$ , l'amplitude de  $r_2$  est faible et sa contribution devient trop faible devant celle de  $r_1$ . Un flux de matière s'établit alors entre A et B faisant croître la perturbation. Dans ce cas la différence de courbure due à  $r_1$  s'accroît et renforce le flux de matière, ce qui conduit au fractionnement du cylindre lorsque  $r_1^A$  tend vers 0. Cette théorie explique ainsi l'instabilité des structures fibreuses face aux perturbations longitudinales, à condition que la période de l'ondulation soit suffisamment élevée.

Nichols et Mullins [47] ont montré par ailleurs qu'il existait une valeur maximale  $\lambda_{max}$  pour l'espacement entre les sphères dépendant du rayon du cylindre fractionné, voir Figure I.11.(b). Ces auteurs ont également étendu la théorie de la perturbation pour d'autres types de perturbations. Ils ont notamment montré qu'une fibre est stable au regard de perturbations circonférentielles. Ainsi, une fibre de forme ovale ne se fractionne pas en présence d'un écart à la forme cylindrique.

### ii. Perturbation d'une lamelle infinie

Une analyse identique à celle effectuée pour une fibre peut être conduite dans le cas d'une lamelle infinie présentant une perturbation unidirectionnelle. Une telle perturbation correspond par exemple à une variation d'épaisseur. Le rayon de courbure principal  $r_1$  défini pour un cylindre devient infiniment grand dans le cas d'une lamelle. L'équation (I.8) se réécrit selon l'expression (I.9) :

$$C_{\delta}(r_2) = C_{\delta} \left[ 1 + \left( \frac{\sigma V_m}{RT} \right) \left( \frac{1}{r_2} \right) \right] \quad (I.9)$$

Une lamelle comportant une instabilité périodique d'amplitude  $r_2$  est représentée en Figure I.12. Par analogie à l'analyse faite pour une fibre, une instabilité du rayon secondaire prise individuellement provoque un flux de matière qui s'oppose à la croissance de l'instabilité. Comme il n'existe aucune différence de rayon principal, une instabilité unidirectionnelle n'est jamais stable pour une lamelle et tend à s'estomper [42]. De manière plus générale, Mullins proposa un modèle mathématique décrivant qu'une surface possédant une perturbation arbitraire tend à se relaxer et s'aplanir [48]. Une lamelle est donc stable au regard de fluctuations d'épaisseur.

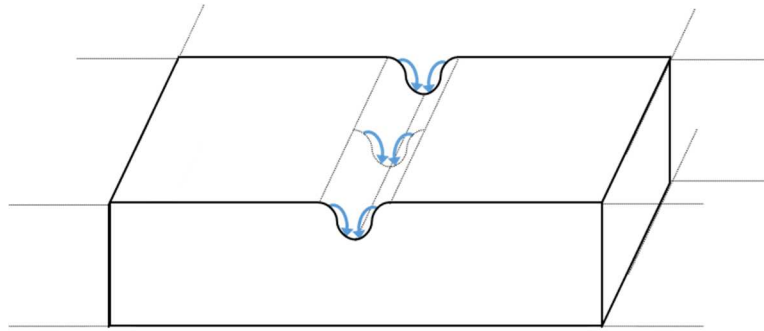


Figure I.12 - Représentation schématique d'une lamelle infinie possédant une perturbation unidirectionnelle. Un flux de phase lamellaire allant des parties convexes vers les parties concaves de l'interface résorbe l'instabilité.

### 2.2.1.b. Instabilités observées dans des structures réelles

Kampe *et al.* [42] ont étudié les instabilités pouvant survenir à une lamelle semi-infinie isolée d'autres lamelles dans des alliages composites Cu-Fe et Ni-W co-déformés à froid. Une lamelle semi-infinie est modélisée par la géométrie représentée en Figure I.13.(a). Elle comporte une largeur finie  $l$ , plus grande que son épaisseur  $e$ . On définit son facteur de forme par le rapport  $l/e$  qui caractérise son allongement transversal. Ses extrémités sont modélisées par des demi-cylindres d'axes colinéaires à la troisième direction de longueur  $L$  grande devant les deux autres dimensions.

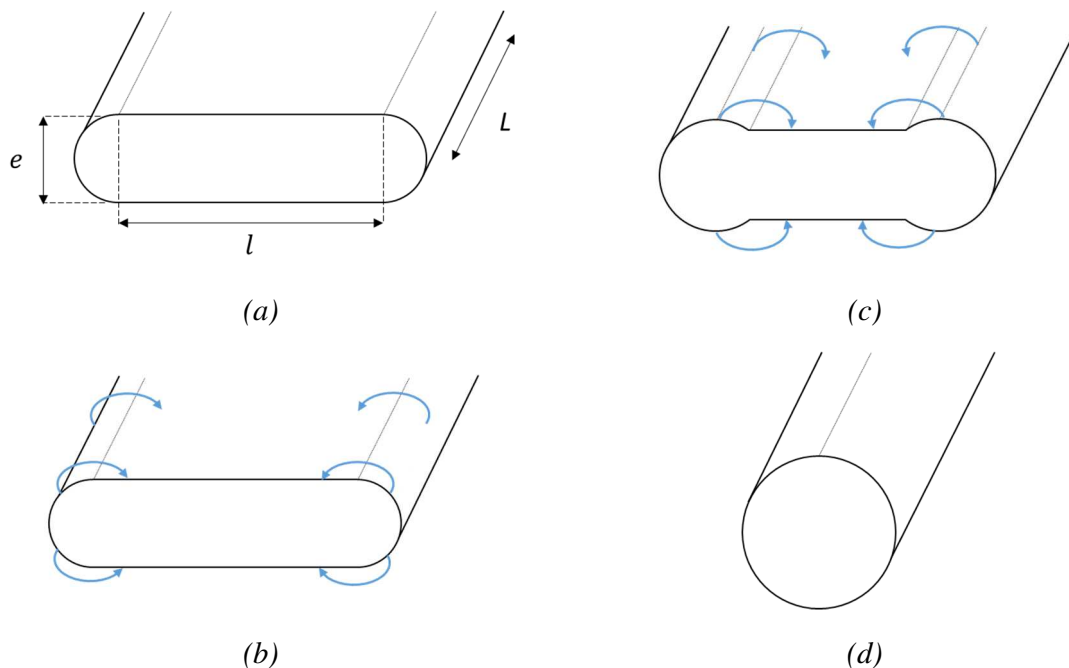


Figure I.13 – Représentation schématique de l'évolution de la morphologie d'une lamelle semi-infinie de facteur de forme faible illustrant le mécanisme de cylindrisation. (a) géométrie d'une lamelle semi-infinie, (b) mise en place de flux de diffusion sous l'effet des différences de courbure, (c) diminution de la largeur et formation de bosses aux extrémités, et (d) regroupement des extrémités et cylindrisation. D'après Kampe *et al.* [42].

Une différence de potentiel chimique existe entre les extrémités courbées d'une lamelle semi-infinie et ses faces planes. En effet, le rayon de courbure fini du demi-cylindre qui constitue l'extrémité d'une lamelle entraîne une augmentation de la solubilité de la matrice par rapport à une interface plane. Un flux de matière apparaît dans la matrice allant des extrémités aux faces inférieure et supérieure de la lamelle, flux représentés par des flèches sur la Figure I.13.(b). Sous l'influence de ces flux de diffusion, la largeur de la lamelle diminue, et Kampe *et al.* ont observé un épaississement de ses extrémités. Ces évolutions morphologiques traduisent une augmentation du rayon de courbure moyen de l'extrémité de la lamelle et une diminution de la différence de potentiel chimique, voir Figure I.13.(c). La migration atomique se poursuit jusqu'à ce que les deux extrémités se rejoignent et que le rayon de courbure soit le même pour toute l'interface, instant où la lamelle devient une fibre, Figure I.13.(d).

Lors de ce processus, la matière diffuse d'un point à un autre de la particule lamellaire et la fraction volumique de particule est donc conservée. Les flux de matière peuvent survenir en volume au sein de la matrice comme en surface.

Une seconde issue à l'instabilité présentée en Figure I.13 a été observée par Kampe *et al.* dans le cas où le facteur de forme de la lamelle est suffisamment grand. Dans ce cas, des instabilités de Rayleigh se développent selon la troisième direction avant que les deux extrémités de la lamelle n'aient le temps de se regrouper, Figure I.14.(a). Si leur amplitude est suffisamment grande pour qu'elles se développent, Figure I.14.(b), ces instabilités conduisent au fractionnement des extrémités de la lamelle en une série de sphères alignées selon la direction longue, Figure I.14 (c). Ce mécanisme, nommé *sphéroïdisation des bords*, donne une lamelle de facteur de forme plus faible pour laquelle, soit ce mécanisme peut survenir à nouveau, soit la cylindrisation peut survenir si la valeur du nouveau facteur de forme est suffisamment faible (Figure I.13). A terme, il conduit donc également à une fibre.

A l'issue de ces deux mécanismes, la fibre obtenue peut être sujette à des instabilités de Rayleigh longitudinales qui peut conduire à son fractionnement et à l'obtention d'une série de sphères, comme discuté précédemment, voir Figure I.11.

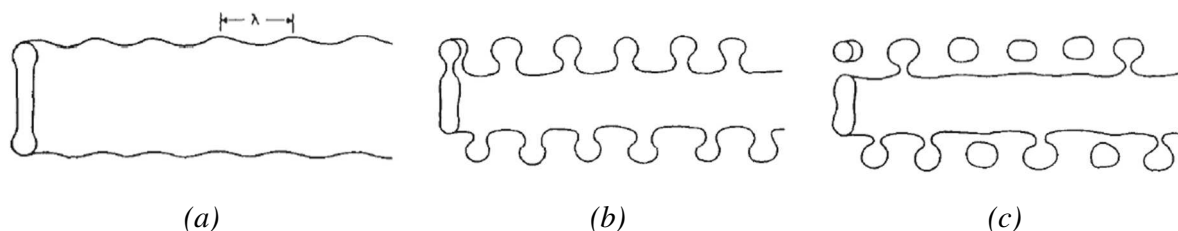


Figure I.14 - Représentation schématique d'une lamelle semi-infinie de facteur de forme élevé illustrant le mécanisme de sphéroïdisation des bords (a) cylindrisation des extrémités et initiation d'instabilités longitudinales, (b) développement des instabilités et, (c) fractionnement des extrémités. Extrait des travaux de Kampe *et al.* [42].

### 2.2.2. Gravure thermique de sillons aux joints de grains

La théorie de la gravure thermique de sillons, ou *thermal grooving*, a été proposée dès 1957 par W. W. Mullins et décrit le mécanisme de formation de sillons à la surface et aux interfaces de polycristaux [31,49].

#### 2.2.2.a. Théorie de la gravure thermique d'une interface plane

Au sein d'un polycristal, l'intersection d'un joint de grains avec une surface libre ou avec un joint de phases est sujette à l'équilibre des tensions de surface (voir §I.2.1.2). On considère un joint de grain plan séparant des grains de phase  $\gamma$  et dont l'intersection à l'interface avec un grain de phase  $\delta$  forme une droite, Figure I.15.(a). La symétrie du système permet d'étudier l'évolution de la microstructure en coupe perpendiculaire au plan du joint de grains lors d'un recuit. Pour respecter l'équilibre donné par l'équation (I.3), le point d'intersection des trois interfaces se déplace par migration atomique et s'enfonce en direction du joint de grains. Ce déplacement est également appelé *mouillage* du joint de grains et constitue l'étape d'initiation d'un mécanisme intitulé *gravure thermique de sillons*.

Le mouillage du joint de grains constitue une diminution de l'angle  $\theta$  opposé au joint de grains. Ce mécanisme se poursuit jusqu'à ce que l'angle d'équilibre soit localement atteint au niveau du point triple. Cependant, le déplacement du point triple a également pour effet de diminuer localement le rayon de courbure du joint de phases de part et d'autre du joint de grains. D'après l'effet Gibbs-Thomson (voir §2.1.3), la solubilité en phase  $\gamma$  est augmentée à proximité des interfaces courbées dans le grain de phase  $\delta$ . Un flux de diffusion emporte la matière vers les interfaces  $\gamma/\delta$  planes voisines au voisinage desquelles la solubilité est moindre. Ces flux de matière sont représentés par des flèches sur la Figure I.15.(b) dans le cas de la diffusion en volume vers les régions plus planes de la même interface. L'apport de matière au niveau de ces régions plus planes (extrémités des flèches) entraîne la formation de bosses de faible amplitude de part et d'autre du joint triple.

La diminution des différences de courbure entre les interfaces courbes et les interfaces plus planes est un mécanisme de coalescence. La coalescence sera traitée plus en détails dans la partie I.2.2.3. Le transport de matière à distance du joint de grains a pour effet d'augmenter la valeur de l'angle  $\theta$  au point triple. Placé hors équilibre, ce dernier migre à nouveau en direction du joint de grains.

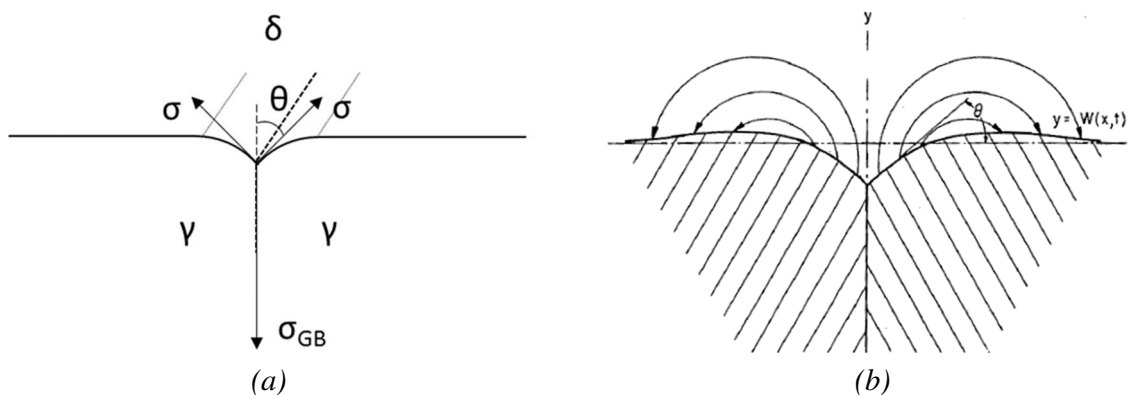


Figure I.15 – Représentation schématique de l'intersection d'un joint de grains avec un joint de phase illustrant le mécanisme de gravure thermique de sillons [31]. (a) identification des phases, énergies d'interface et angle impliqués dans la condition d'équilibre (I.3), et (b) représentation des changements morphologiques de l'interface et flux de diffusion en volume, d'après Mullins [49].

La coalescence s'oppose à l'établissement de l'angle d'équilibre au point triple et entretient la gravure du joint de grains. Pour un joint de grains isolé, une géométrie stable ne peut pas être atteinte. En effet, il existe toujours une région où l'interface est plus plane qu'au voisinage du joint triple, et les différences de rayon de courbure ne peuvent pas être supprimées. Des situations mettant en jeu plusieurs joints de grains peuvent stabiliser une interface face à la gravure thermique de sillons et seront étudiées dans le paragraphe I.2.2.2.d.

Le mouillage d'un joint de grains constitue une diminution de la surface de joints de grains, et une augmentation simultanée de la surface de joint de phases. Cette augmentation n'est cependant que transitoire car la surface de joints de phases est réduite par la diminution des différences de courbure par coalescence.

Ce mécanisme est contrôlé par la diffusion des atomes qui peut survenir en volume ou à l'interface au sein d'un polycristal, ainsi que par un mécanisme d'évaporation-condensation survenant à la surface d'un polycristal en équilibre avec sa vapeur (non traité dans cette étude). L'évolution de la morphologie de l'interface a été décrite mathématiquement par Mullins en fonction de la durée de recuit pour ces mécanismes de transport de matière [31,49]. Le profil de l'interface est décrit en section perpendiculaire au plan du joint de grains par les axes  $x$  et  $y$ , comme représenté en Figure I.15.(b). Ce profil prend une forme différente selon le mécanisme de transport, et croît avec la durée de recuit. Cependant, la forme du profil est invariable dans le temps pour chaque mécanisme. Le point triple se déplace purement selon l'axe  $y$  et la distance parcourue selon cette direction évolue en  $t^{1/3}$  pour un mécanisme de transport à l'interface, en  $t^{1/4}$  pour un mécanisme de transport en volume. Ces lois cinétiques permettent de discriminer le mécanisme de transport prépondérant lors de l'évolution de la microstructure par gravure thermique de sillons.

Ce traitement mathématique est valable pour une interface aux propriétés isotropes placée dans un système fermé. La solubilité à l'interface est déterminée par l'équation de Gibbs-Thomson qui relie la courbure au potentiel chimique, les considérations atomistiques et l'effet des défauts cristallins sont négligés. Pour le cas de la diffusion en volume, le transport de matière est considéré comme étant quasi-statique. Les profils obtenus sont valables pour un angle faible entre la tangente à l'interface et la position initiale de l'interface.

#### 2.2.2.b. Influence du ratio des énergies des interfaces et de l'angle de désorientation des joints de grains

L'aptitude d'un joint de grains à induire la gravure thermique de sillons d'une interface est déterminée par le rapport de l'énergie du joint de grains et de celle de l'interface,  $\frac{\sigma_{GB}}{\sigma}$ . En effet, ce rapport définit l'angle d'équilibre au joint triple, voir équation (I.3). Un rapport des énergies élevé résulte en un angle d'équilibre faible, et nécessite le mouillage plus important du joint de grain pour atteindre localement l'angle d'équilibre au point triple [42].

L'existence de joints de grains d'énergie différente au sein d'une microstructure résulte en des différences de cinétique de gravure des interfaces. Ce phénomène est illustré par les travaux de Ho et Weatherly [41] portant sur la stabilité de la structure lamellaire d'un alliage eutectique Al-CuAl<sub>2</sub> lors d'un recuit.

Les échantillons sur lesquels se porte l'étude ont été laminés à chaud après solidification puis recuits à 500 °C pendant différentes durées allant jusqu'à 120 h. A l'issue du laminage à chaud, la présence des sous joints de grains orientés selon les plans de {101} de la phase CuAl<sub>2</sub> est caractéristique d'une structure partiellement restaurée. Les joints de grains qui émergent au niveau des interfaces Al-CuAl<sub>2</sub> sont mouillés, mais la gravure ne progresse pas lors du recuit car la sous-structure n'est pas stable et se réorganise à 500 °C. A la place, une structure formée de joints et sous-joints de grains normaux aux interfaces Al-CuAl<sub>2</sub> apparaît dans les deux phases.

Avec le recuit à 500 °C, la gravure thermique de sillons survient pour les deux phases comme l'illustre la Figure I.16.(a), mais la migration des points triples est plus rapide dans la phase CuAl<sub>2</sub> que dans la phase Al. Les différences de vitesses de migration sont reliées aux énergies de joints et sous-joints de grains. Le rapport de l'énergie de joint de grains sur celle de l'interface Al-CuAl<sub>2</sub> est représenté en fonction de l'angle de désorientation du joint de grains pour les deux phases (Al et CuAl<sub>2</sub>) sur la Figure I.16.(b). Les rapports d'énergie ont été obtenus à partir de mesures expérimentales des angles aux joints triples réalisées par transmission sur des films fins. Pour ces mêmes joints triples, l'angle de désorientation du joint de grains en cours de gravure a été mesuré par diffraction des électrons. Les détails expérimentaux sont donnés par les auteurs de ces travaux [41]. Pour une phase donnée (Al ou CuAl<sub>2</sub>), la Figure I.16.(b) montre que le rapport des énergies est faible aux petits angles de désorientation (sous-joints de grains) et croît avec la valeur de l'angle jusqu'à atteindre un plateau aux environs de 15 °. De plus, la comparaison des courbes des deux phases montre que le rapport des énergies est plus élevé au sein de la phase CuAl<sub>2</sub> que dans la phase Al pour une désorientation donnée.

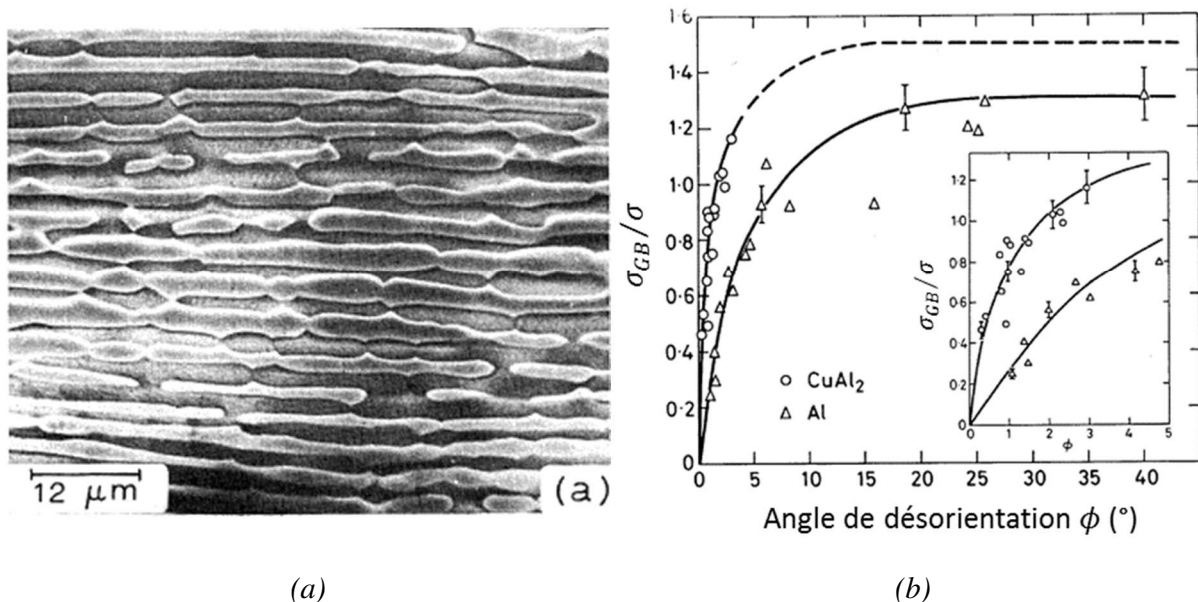


Figure I.16 – (a) Microstructure d'un alliage Al-CuAl<sub>2</sub> après laminage à chaud et recuit de 15 h à 500 °C. La gravure thermique de sillons est observée pour les deux phases. (b) Evolution du rapport des énergies de joints de grains sur celle des joints de phases dans l'eutectique lamellaire Al-CuAl<sub>2</sub> en fonction de l'angle de désorientation d'un joint de grains sujet à la gravure thermique de sillons. Les différences de rapports d'énergies entre les deux phases expliquent la gravure plus rapide de la phase CuAl<sub>2</sub>. Extraits des travaux de Ho et Weatherly [41].

Les mesures présentées en Figure I.16.(b) sont en accord avec les différences de vitesse de migration entre les joints de grains observées expérimentalement. Pour une même désorientation, les joints de grains  $\text{CuAl}_2$  migrent plus rapidement que les joints de grains de la phase Al. De plus, la vitesse de migration des joints de grains est plus élevée que celle des sous-joints de grains pour les deux phases. Des travaux de Ho et Weatherly [41] peut être conclu que les différences d'énergies présentes entre les joints de grains du système Al- $\text{CuAl}_2$  sont suffisamment élevées pour expliquer les différences de vitesses de migration des joints triples.

### 2.2.2.c. Gravure et fractionnement de structures lamellaires et fibreuses

En addition des mécanismes de cylindrisation et de sphéroïdisation des bords (voir §I.2.2.1.b), la gravure thermique de sillons représente un troisième type d'instabilité des structures lamellaires polycristallines lors d'un recuit. Ce mécanisme contribue notamment à la sphéroïdisation des lamelles de l'eutectique Al- $\text{CuAl}_2$  étudié par Ho et Weatherly [41] (voir §I.2.2.2.b) et de la cémentite présente dans des alliages perlitiques [35,37]. La déformation appliquée à ces alliages avant recuit est en effet à l'origine de la formation de joints de grains normaux aux joints de phases, sites où la gravure thermique de sillons peut s'initier. L'influence de la déformation sur la sphéroïdisation des structures lamellaires sera discutée plus en détails dans la partie I.2.2.4.a.

L'effet de la gravure thermique de sillons sur la morphologie de lamelles lors de recuits prolongés a été étudié par Kampe *et al.* [42]. Lorsqu'une lamelle est traversée par un joint de grains longitudinal traversant toute son épaisseur, comme schématisé en Figure I.17.(a), la gravure thermique de sillons se produit de part et d'autre de la lamelle, aux joints triples où émerge le joint de grain. Les joints triples migrent l'un en direction de l'autre selon une direction perpendiculaire au plan de la lamelle, Figure I.17.(b). Si le processus dure suffisamment longtemps, les deux lignes d'intersection triples se rencontrent ce qui conduit au fractionnement de la lamelle, Figure I.17.(c). Ce mécanisme est nommé *fractionnement induit par un joint de grains*. Il mène à l'obtention de lamelles de facteur de forme plus faible qui peuvent à leur tour évoluer selon les mécanismes de cylindrisation ou de sphéroïdisation des bords (voir §I.2.2.1.b), qui poursuivent la transformation de la structure lamellaire en une structure plus fibreuse.

Ce mécanisme peut également survenir pour des fibres comportant des joints de grains transversaux, Figure I.17.(d). Ces joints de grains ont la forme d'un disque et se gravent le long d'une ligne fermée sur tout le périmètre d'une section de la fibre, Figure I.17.(e). Le processus peut également conduire à la séparation des grains, Figure I.17.(f).

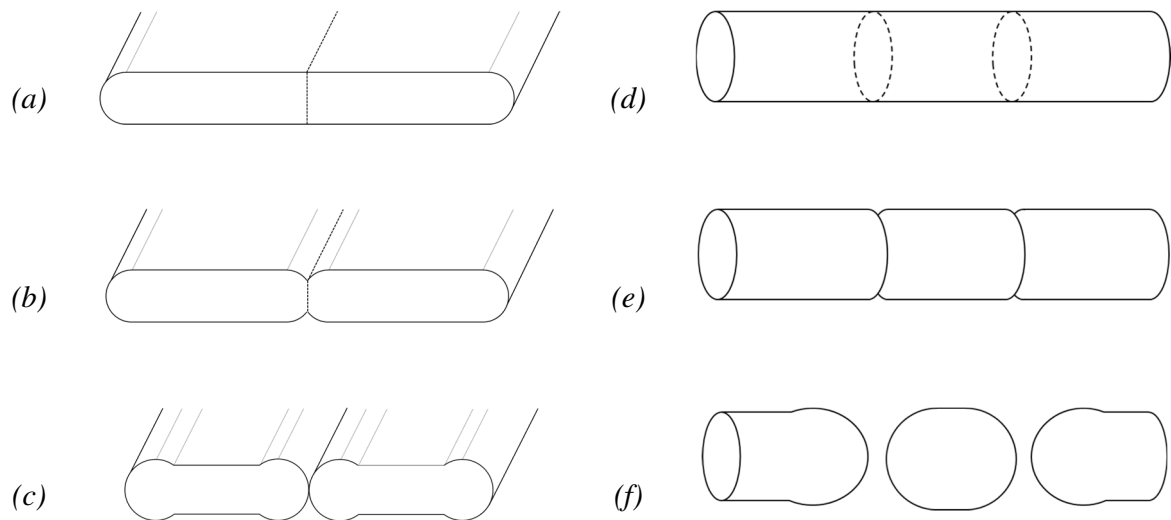


Figure I.17 – Représentation schématique du mécanisme du fractionnement induit par un joint de grains (a-c) d'une lamelle semi-infinie, et (e-g) d'une fibre. D'après Kampe et al. [42]. (a, d) Structure initiale traversée d'un ou plusieurs joints de grains, (b, e) gravure des joints de grains et, (c, f) fractionnement.

#### 2.2.2.d. Stabilisation d'une structure lamellaire par suppression des différences de rayon de courbure

La gravure thermique de sillons est un mécanisme affectant la morphologie d'une interface aux points d'émergence de joints de grains. Ce mécanisme est entretenu par la coalescence qui survient en présence de différences de rayons de courbure le long de l'interface. Il conduit au fractionnement d'une lamelle traversée de part et part par un joint de grains normal aux interfaces et contribue à la sphéroïdisation d'une structure lamellaire. Des configurations d'équilibre ont cependant été observées localement au sein de microstructures lamellaires. La Figure I.18 représente les phases de l'eutectique Al-CuAl<sub>2</sub> après laminage à chaud et recuit à 500 °C pendant 15 h étudié par Ho et Weatherly [41] et présenté dans le paragraphe I.2.2.2.b. Sur cette micrographie, des lamelles sont affectées par la gravure thermique de sous-joints de grains sur une partie de leur épaisseur. Les portions *a* et *c* de l'interface sont délimitées par des sous-joints de grains pour lesquels l'angle d'équilibre a été atteint et entre lesquels le rayon de courbure de l'interface est constant. Comme il n'existe plus de différence de rayon de courbure le long de l'interface, la gravure du joint de grains s'est interrompue et ces portions ont atteint une morphologie stable.

La portion *a* est délimitée par des sous-joints de grains appartenant à la même phase et adopte la forme d'une parabole. Le segment *c* est délimité par des sous-joints de grains appartenant à deux phases différentes et adopte la forme d'une droite. Dans les deux cas, la forme de la portion d'interface stable est une fonction de la distance séparant les sous-joints de grains qui les délimitent, et du rapport de l'énergie de joint de grains sur celle du joint de phases dont dépend l'angle d'équilibre au joint triple. Ces fonctions sont données dans les travaux de Ho et Weatherly [41].



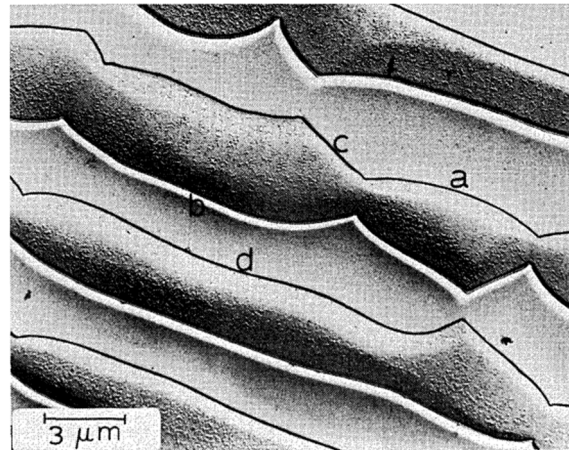


Figure I.18 - Microstructure d'un alliage Al-CuAl<sub>2</sub> après laminage à chaud et recuit de 15 h à 500 °C. Une morphologie d'équilibre est atteinte pour les portions a et c de l'interface séparant les deux phases malgré la présence de joints de grains sujets à la gravure thermique de sillons. Extraits des travaux de Ho et Weatherly [41].

Le développement d'une morphologie stable pour une particule isolée sous l'effet de plusieurs joints de grains appartenant à la même phase a également été discuté par Kampe *et al.* [42]. La Figure I.19.(a) schématise une lamelle traversée de part en part par des joints de grains plans et équidistants. Au début du recuit, chacun des joints triples migrent selon le mécanisme de gravure thermique de sillons (Figure I.19.(b)), et les différences de rayons de courbure sont réduites par coalescence, la matière migrant des bords courbés situés à proximité des points triples vers les interfaces moins courbées. Le joint de phases délimité par deux points triples se courbe jusqu'à adopter un rayon de courbure constant sur toute sa longueur. La lamelle adopte alors une configuration statique et stable ayant la forme d'un collier de perles comme représentée en Figure I.19(c).

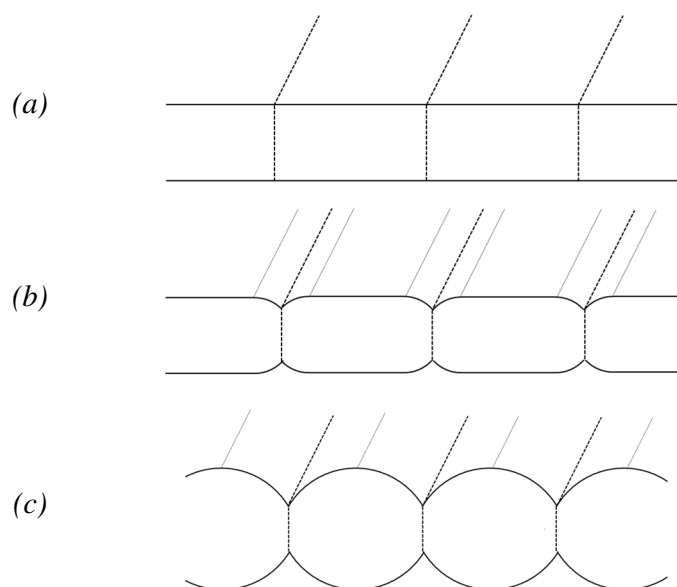


Figure I.19 – Représentation schématique d'une lamelle traversée de plusieurs joints de grains parallèles et rapprochés. (a) structure initiale observée en coupe transverse, (b) structure gravée le long des joints de grains et, (c) structure stabilisée par égalisation des rayons de courbure. Représenté d'après les observations de Kampe *et al.* [42].

Dans le cas d'une fibre traversée par des joints de grains transversaux, la stabilisation d'une morphologie similaire n'est pas possible. En effet, même dans le cas où les rayons de courbure orientés selon la direction longitudinale s'égalisent, une différence de courbure subsiste selon le rayon principal de la fibre qui emmène la matière du joint de grains, où la section de la fibre est la plus faible, vers le cœur des grains de section plus importante. La fibre s'amincit au niveau du joint de grains et la différence de rayon de courbure est amplifiée, ce qui conduit au fractionnement inévitable de la fibre.

### 2.2.3. Théories de la maturation d'Ostwald et de migration des défauts

Dans les théories présentées précédemment, seules des particules isolées les unes des autres ont été considérées. Il existe cependant des mécanismes faisant interagir des particules adjacentes au regard des distances de diffusion. Une population de particules sphériques de rayon différent et réparties aléatoirement évolue selon un mécanisme de coalescence qui entraîne la croissance des particules les plus grosses au détriment des plus petites. Ce mécanisme, aussi appelé maturation d'Ostwald, conduit à la réduction de la moyenne des rayons de courbure locaux des interfaces, et sera décrit plus en détails dans le paragraphe I.2.2.3.a.

Les théories de migration des défauts proposent des mécanismes d'évolution d'un ensemble de particules adjacentes allongées, telles que le sont les structures lamellaires et fibreuses issues d'une solidification eutectique. Cette définition s'étend à une particule ramifiée, qui lorsqu'elle est observée en coupe, apparaît comme étant deux particules séparées. Ces structures, bien que souvent très ordonnées, comportent néanmoins des défauts tels que des ramifications, des extrémités, des trous ou fissures. Ces défauts constituent des particules de taille et/ou de forme différente qui possèdent des rayons de courbure finis, et sont à l'origine d'évolutions microstructurales pilotées par la différence de rayons de courbure. Les théories de migration des défauts seront exposées dans les paragraphes I.2.2.3.b et I.2.2.3.c.

#### 2.2.3.a. Théorie de la maturation d'Ostwald pour des sphères

##### *i. Force motrice*

La théorie de la coalescence de précipités a été pour la première fois identifiée par Ostwald en 1901 [50,51]. Ce mécanisme aussi appelé maturation d'Ostwald est une conséquence de l'effet Gibbs-Thomson (voir §I.2.1) à l'interface entre un ensemble de particules sphériques et la matrice qui les entoure. Il conduit à la croissance des particules les plus grosses et à la disparition des plus petites par diffusion activée thermiquement. Il requiert la diffusion des éléments d'une particule à une autre au sein de la matrice.

L'effet Gibbs-Thomson appliqué à deux particules sphériques de rayons de taille différente,  $r_1$  et  $r_2 > r_1$  permet d'expliquer la coalescence, voir §2.1.3. Le changement de solubilité induit par la courbure finie sera tel que  $N_\delta(r_1) > N_\delta(r_2)$ . Sous l'hypothèse que le mécanisme qui contrôle le processus est la diffusion en volume dans la matrice  $\delta$  à la température considérée, un flux d'atomes est créé de la particule la plus petite vers la plus grande, voir Figure I.20. Ceci explique la dissolution de la plus petite particule et la croissance de la plus grande.

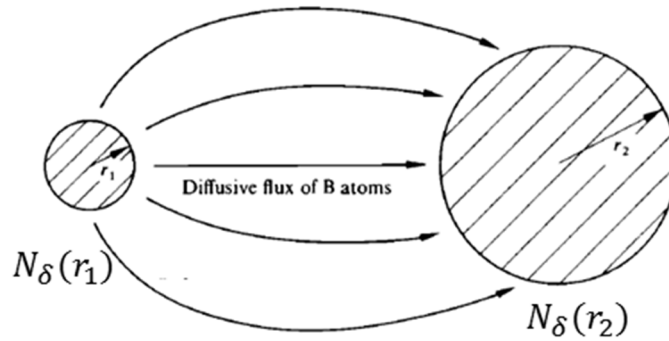


Figure I.20 – Particules de phase  $\gamma$  de taille différente dans une matrice  $\delta$  dans un système binaire A-B. Les flux de diffusion en volume dus à la différence de solubilité de l'élément B dans la matrice sont représentés de la plus petite vers la plus grande particule. Extrait de réf. [28].

ii. Cinétique de coalescence pour un mécanisme de diffusion en volume

La coalescence d'un ensemble de particules sphériques a été décrite mathématiquement par Lifshitz et Slyozov [26], et Wagner [27] pour un mécanisme de diffusion en volume et est appelée théorie LSW. La théorie LSW a été développée pour une fraction négligeable de particules devant celle de la matrice, et sans interactions élastiques entre particules. Le rayon moyen des particules de la distribution  $\bar{r}_t$  après une durée  $t$  de recuit à une température  $T$  est donné par la relation (I.10) :

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{D\sigma N_\delta V_m t}{RT} K(f_V) = k_3 t \quad (\text{I.10})$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion en volume du soluté B,  $\sigma$  l'énergie de l'interface particule/matrice,  $N_\delta$  la solubilité (ou fraction molaire) en soluté B dans la matrice  $\delta$ ,  $V_m$  le volume molaire de la particule,  $R$  constante des gaz parfaits, et  $K(f_V \rightarrow 0) = 8/9$  une constante cinétique qui dépend de la fraction de particules  $f_V$ .

Le coefficient de diffusion en volume  $D$  est calculé à partir de l'équation  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$  avec  $D_0$  et  $Q$  issus de la littérature. Pour prendre en compte les cas où la fraction de particules n'est pas négligeable, Ardell proposa une théorie LSW modifiée (MLSW) [52] dans laquelle le paramètre  $K(f_V)$  augmente avec la fraction de particules pour prendre en compte l'effet de leur interaction sur la cinétique. L'évolution du rapport  $K(f_V)/K(f_V \rightarrow 0)$  est donnée en Figure I.21.

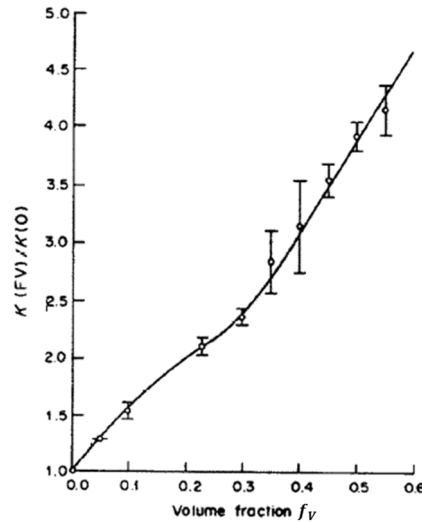


Figure I.21 – Evolution du rapport  $K(f_V)/K(f_V \rightarrow 0)$  calculé numériquement, extrait de [53].

iii. Forme de la distribution de rayons

L'analyse LSW décrit la forme de la distribution de tailles de particules après un temps prolongé dans des conditions de coalescence contrôlée par la diffusion en volume. La théorie prévoit que la distribution de rayons de particules possède une forme quasi-stationnaire avec la durée de recuit lorsqu'elle est normalisée par le rayon moyen  $\bar{r}$ , voir Figure I.22.(a). Ardell [52] puis Voorhees et Glicksman [53] ont montré que l'interdiffusion entre les particules modifiait la forme de la distribution quasi-stationnaire lorsque la fraction de particules ne devient plus négligeable. Avec l'augmentation de la fraction de particules, la distribution s'élargit et devient plus symétrique, comme l'illustre la Figure I.22.(b).

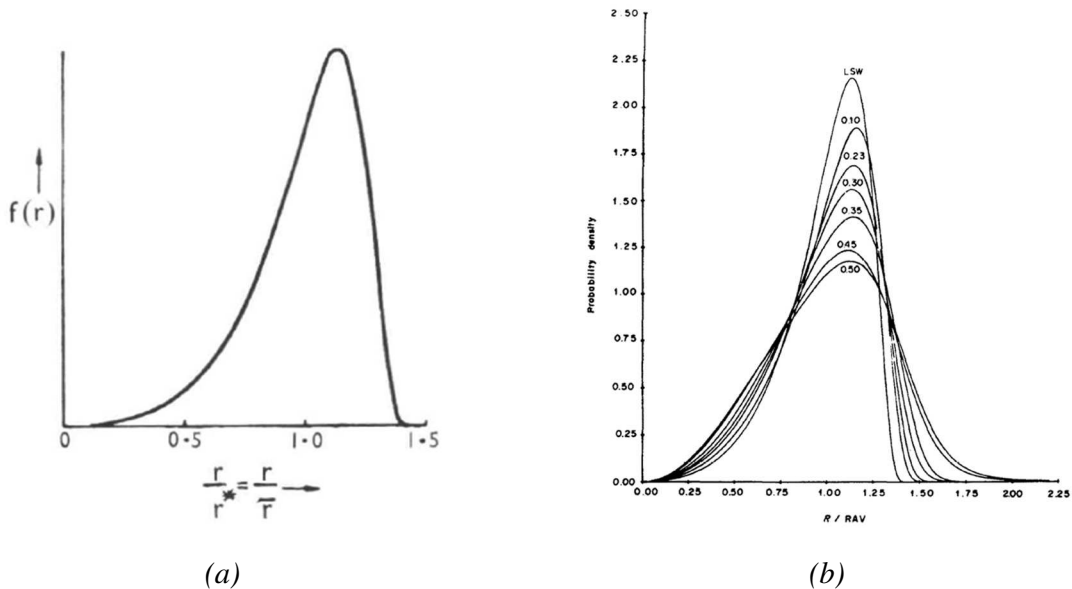


Figure I.22 - Distribution quasi stationnaire de tailles de particules en fonction de  $r/\bar{r}$  pour un processus de coalescence contrôlé par diffusion en volume (a) théorie LSW, d'après Greenwood [54], et (b) évolution en fonction de la fraction de particules (théorie MLSW), d'après Voorhees et Glicksman [53].

*iv. Cinétique de coalescence pour la diffusion aux joints de grains*

Dans le cas où les particules sont situées sur un réseau de joints de grains, la diffusion aux joints de grains peut être le mécanisme prédominant du processus de coalescence. La cinétique est différente de celle contrôlée en volume et l'évolution du rayon moyen des particules de la distribution a été exprimée par Kirchner [55] selon l'équation (I.11) :

$$\bar{r}_t^4 - \bar{r}_0^4 = \frac{9}{32} \frac{w D_{GB} \sigma N_{\delta,GB} V_m t}{A B R T} = k_4 t \quad (\text{I.11})$$

avec 
$$A = \frac{2}{3} - \left(\frac{\sigma_{GB}}{2\sigma}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{GB}}{2\sigma}\right)^3, \quad B = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{f_b}\right)$$

et,  $w$  l'épaisseur du joint de grains,  $D_{GB}$  le coefficient de diffusion au joint de grains du soluté B,  $N_{\delta,GB}$  la solubilité (ou fraction molaire) en soluté B à un joint de grains de la matrice  $\delta$  en équilibre avec une particule infiniment grande, *i.e.* plane,  $\sigma_{GB}$  l'énergie du joint de grains et  $f_b$  la fraction surfacique de joints de grains occupés par les particules.

La valeur de l'épaisseur du joint de grains  $w$  est habituellement prise comme étant égale à une à deux distances atomiques. Le coefficient de diffusion au joint de grains  $D_{GB}$  est déterminé à partir de l'équation  $D_{GB} = D_0 \exp(-\lambda_{GB} Q/RT)$  avec les valeurs de  $D_0$  et  $Q$  issues de la littérature pour la diffusion en volume (équation (I.10)), et où  $\lambda_{GB}$  reflète la contribution accrue de la diffusivité au joint de grains en pénalisant le terme d'énergie d'activation [56]. En pratique,  $\lambda_{GB}$  est utilisé comme paramètre de régression et vaut  $0,4 < \lambda_{GB} < 0,8$  pour la diffusion aux joints de grains.

De la même manière que pour un mécanisme contrôlé par la diffusion en volume, Ardell proposa une théorie modifiée de la coalescence pilotée par la diffusion aux joints de grains qui prend en compte l'effet de la fraction de phases [57] :

$$\bar{r}_t^4 - \bar{r}_0^4 = \frac{8}{3} \frac{w D_{GB} \sigma N_{\delta,GB} V_m t}{\nu(f_V) G R T} = k_4 t \quad (\text{I.12})$$

Avec 
$$G = A / \left(1 - \left(\frac{\sigma_{GB}}{2\sigma}\right)^2\right)^2, \quad A = \frac{2}{3} - \left(\frac{\sigma_{GB}}{2\sigma}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{GB}}{2\sigma}\right)^3$$

Et  $\nu$  fonction de la fraction volumique de précipité, tabulée par Ardell pour différentes valeurs de  $f_V$ . Pour  $f_V = 0,5$ ,  $\nu(f_V) \approx 1,3$ .

### 2.2.3.b. Modèles de coalescence d'une microstructure anisotrope

#### *i. Lamelles voisines*

Wessman *et al.* ont appliqué la théorie de la maturation pour tenter de décrire la cinétique de coalescence de la structure en bandes d'un acier inoxydable superduplex [23]. Les détails de cette étude ont été donnés en partie I.1.3.4 et seuls les points importants seront rappelés dans ce paragraphe. La cinétique théorique a été calculée à partir de données de la littérature en supposant que le processus était contrôlé par la diffusion en volume du molybdène, soit l'équation (I.10). La comparaison a été réalisée avec une mesure expérimentale de l'évolution de l'espacement moyen entre bandes d'austénite selon la durée de recuit, mesure équivalente à l'épaisseur moyenne des bandes de matrice ferritique. Les résultats de la régression ont donné une valeur de constante cinétique expérimentale plus élevée de plusieurs ordres de grandeur que la valeur théorique.

La morphologie en bandes très anisotrope de l'acier inoxydable superduplex étudié par Wessman *et al.* le place en dehors des hypothèses des théories LSW qui ont été établies pour un ensemble de sphères. En employant une analyse similaire pour la structure lamellaire d'un alliage Al-CuAl<sub>2</sub>, un modèle différent de coalescence des lamelles a été proposé par Graham et Kraft, le modèle de *migration des défauts* [40]. Dans ce modèle, la force motrice de coalescence est la différence de courbure qu'il existe entre l'extrémité courbée d'une lamelle et une lamelle voisine plane, configuration schématisée par la Figure I.23.(a). Pour cette configuration, un flux de diffusion est mis en jeu dans la matrice entre l'extrémité de la lamelle B et la lamelle A, ayant pour effet le raccourcissement de la première et l'épaississement de la seconde.

La cinétique de coalescence que propose ce modèle est contrôlée par la diffusion en volume dans la matrice entre particules (I.13) :

$$\frac{1}{S_{V,t}} - \frac{1}{S_{V,0}} = \frac{K_1 Dt}{T} \quad (\text{I.13})$$

avec  $S_{V,t}$  et  $S_{V,0}$  la quantité d'aire d'interface par unité de volume après un recuit de durée  $t$ , et à l'instant initial, respectivement ( $\text{m}^{-1}$ ), et  $K_1$  une constante.

D'après Graham et Kraft, l'évolution de la quantité d'aire d'interface par unité de volume,  $S_V$ , au cours d'un recuit permet de rendre compte de l'avancement de la coalescence. Dans le cas d'une structure isotrope,  $S_V = 2\bar{N}_L$ , avec  $\bar{N}_L$  le nombre d'intercepts moyens par unité de longueur dans une direction donnée [58]. Dans le cas d'une structure lamellaire, une estimation de  $S_V$  peut être obtenue à partir de la longueur totale d'interface par unité de surface  $l_A$ , multiplié par l'unité de profondeur avec l'hypothèse que les lamelles sont longues dans la troisième direction.

Nakagawa *et al.* proposèrent également un modèle pour décrire la coalescence d'une structure lamellaire [59]. Il décrit une évolution linéaire avec la durée de recuit de l'épaisseur moyenne d'une colonie de lamelles continues dans laquelle un nombre défini de lamelles comportant une terminaison est présent. Elle a permis de décrire avec succès la cinétique de coalescence du même alliage Al-CuAl<sub>2</sub> que celui étudié par Graham et Kraft.

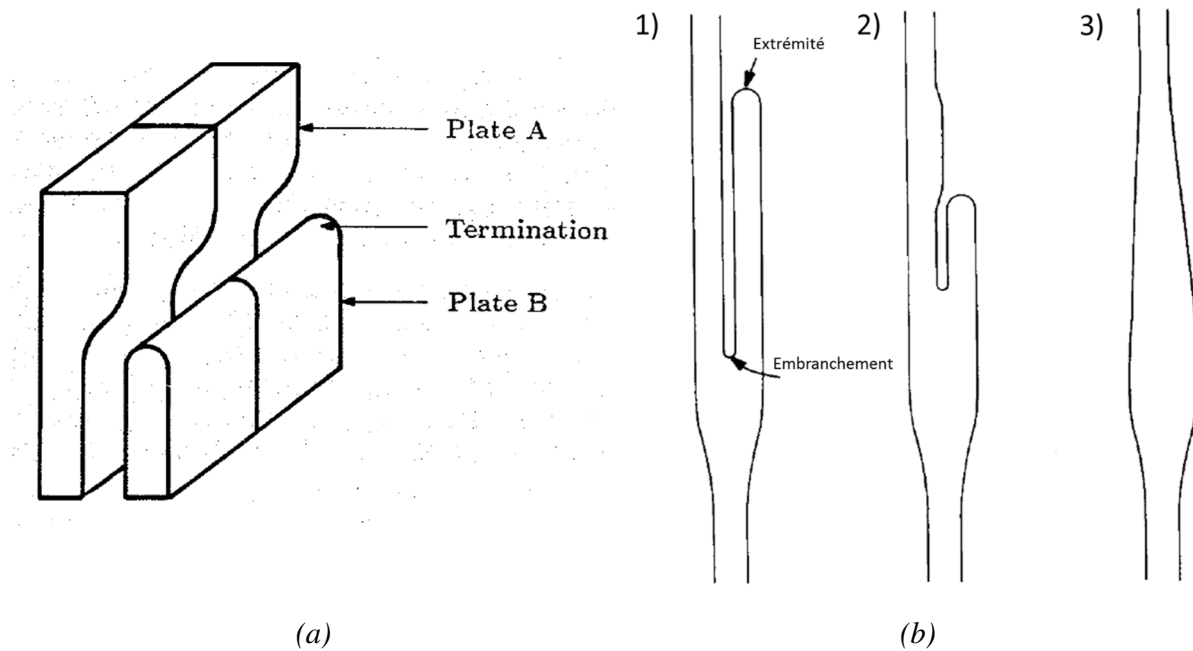


Figure I.23 - Illustration de la théorie de migration des défauts [40]. (a) Raccourcissement de l'extrémité de la lamelle B et épaisseur de la lamelle A voisine par diffusion au travers de la matrice [45]. (b) Annihilation d'une ramification par regroupement de son extrémité avec son embranchement. D'après Cline [60].

## ii. Fibres ramifiées

La théorie de la migration des défauts a été étendue par les travaux de Cline pour expliquer l'épaississement de structures fibreuses ramifiées, Figure I.23.(b) [60]. Une fibre ramifiée comme celle représentée en 1) comporte une extrémité de rayon de courbure de signe positif et un embranchement de rayon de courbure de signe négatif. La solubilité de la matrice à proximité de l'extrémité de la ramification est augmentée par rapport à une fibre non courbée. Un flux de matière diffuse alors de l'extrémité, qui se raccourcit, vers les fibres voisines qui s'épaississent, comme schématisé en 2). De plus, la solubilité au voisinage de l'embranchement est diminuée par rapport à celle des fibres non courbées qui l'entourent. Un flux de matière provenant de ces fibres dépose de la matière au niveau de l'embranchement, qui se déplace dans un sens opposé à l'extrémité de la ramification. L'extrémité et l'embranchement évoluent jusqu'à s'annihiler pour ne former plus qu'une seule bande plus épaisse, voir schéma 3).

Nakagawa et Weatherly [44] ont proposé une explication différente à l'évolution des structures fibreuses ramifiées. A partir d'observations réalisées sur un eutectique  $\text{Al}_3\text{Ni-Al}$ , ils identifièrent que les embranchements des ramifications des fibres de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  disparaissent rapidement au cours du recuit. En effet, la fibre possède un rayon plus élevé au niveau d'une ramification, et la différence de rayon avec celui des ramifications entraîne le fractionnement de ces dernières. Contrairement au modèle de Cline, l'annihilation des terminaisons avec les embranchements n'est pas observée. Les fibres découpées alors plus petites que les longues fibres se dissolvent par un mécanisme de coalescence faisant intervenir la diffusion dans la matrice.

### 2.2.3.c. Modèles de sphéroïdisation

Les instabilités de Rayleigh (partie I.2.2.1) et la gravure thermique de sillons (partie I.2.2.2) ne permettent pas d'expliquer le fractionnement et la sphéroïdisation de certaines structures lamellaires. En particulier, la sphéroïdisation des structures perlitique en l'absence de déformation a fait l'objet de diverses études.

Chojnowski et Tegart ont étudié un alliage Fe-C de composition eutectoïde [33]. Une structure perlitique, composée de lamelles de cémentite et d'une matrice ferritique, a été obtenue après traitement à 800 °C et refroidissement à 2,5 °C/s. La fraction volumique de carbures sphéroïdisés a été quantifiée en considérant qu'une lamelle sphéroïdisée avait un facteur de forme largeur/épaisseur inférieur à 5. D'après ce critère, une fraction volumique de cémentite sphéroïdisée inférieure à 5 % a été mesurée à l'état initial, contre 71 % après un recuit de 200 h à 700 °C. Ces auteurs attribuent le fractionnement des lamelles de cémentite à des défauts structuraux présents initialement. Parallèlement, une étude des défauts dans la cémentite déformée à 700 °C a montré qu'ils consistaient en des empilements de dislocations [61].

Tian et Kraft [38] ont par la suite proposé d'étendre la théorie de la migration des défauts aux trous et fissures présents dans les structures lamellaires à partir d'observations réalisées sur une structure perlitique. Un alliage Fe-C a été traité jusqu'à la transformation perlitique complète et a été maintenu entre 1 et 2500 h à des températures comprises entre 600 et 700 °C pour étudier le fractionnement et la sphéroïdisation de lamelles de cémentite. Les auteurs ont identifié que les régions qui comportaient le plus d'imperfections ou le plus d'interfaces courbées étaient moins stables au regard de la sphéroïdisation que les régions plus homogènes. Ils concluent que l'initiation et le développement de la sphéroïdisation de la cémentite n'étaient pas seulement dus aux instabilités de Rayleigh ou à la gravure thermique de sillons, ni seulement aux ramifications comme pour les structures eutectiques (voir §I.2.2.3.b), mais également à l'expansion de trous et la croissance de fissures présents initialement dans les lamelles de cémentite.

Une étude plus récente réalisée par Werner montre que le fractionnement induit par la présence de trous n'était possible que si ces derniers dépassaient une taille critique, un trou de taille plus petite tendant à disparaître [39].



#### 2.2.4. Interactions et couplages de mécanismes

L'objectif de cette partie est d'identifier les défauts microstructuraux ou les couplages de mécanismes pouvant accélérer la cinétique d'évolution des structures lamellaires et/ou fibreuses, la ralentir ou encore stabiliser une morphologie de particules différente des lamelles, fibres ou sphères.

##### 2.2.4.a. Accélération par la déformation

La cinétique de sphéroïdisation et de coalescence d'une structure lamellaire est significativement influencée par la déformation.

D'abord, la déformation a pour effet de fractionner mécaniquement une partie des bandes, en particulier pour des déformations sévères [33,41]. Pour l'exemple de l'alliage Al-CuAl<sub>2</sub>, la phase CuAl<sub>2</sub> se fissure sous l'effet de la déformation car elle est plus fragile que la phase Al qui pénètre alors dans la fissure. Lors d'un recuit consécutif à la déformation, les extrémités d'une lamelle fractionnée en deux au niveau de la fissure sont alors affectées par la sphéroïdisation et s'éloignent l'une de l'autre. Cependant, lorsque la fissuration d'une lamelle de phase Al-CuAl<sub>2</sub> n'est que partielle, le fractionnement ne se produit pas lors d'un recuit prolongé consécutif, et la lamelle reste stable [41].

Ensuite, l'énergie apportée par la déformation entraîne l'apparition de joints et sous-joints de grains par restauration ou recristallisation survenant pendant la déformation ou au début du recuit. L'apparition de ces interfaces peut avoir plusieurs effets sur l'évolution de la microstructure au cours du recuit consécutif à la déformation. Ces nouvelles interfaces peuvent en effet constituer des sites sujets à la gravure thermique de sillons (voir §I.2.2.2), et peuvent aussi représenter des chemins de diffusion accélérée par rapport à la diffusion en volume des éléments.

Un premier groupe de travaux issus de la littérature observent la formation de sillons au niveau des nouveaux joints et sous joints de grains. Au sein des alliages étudiés, une lamelle initialement monocristalline devient alors sensible au fractionnement induit par la présence de joints de grains (voir §I.2.2.2.c). Ce mécanisme a été identifié comme origine du fractionnement et de la sphéroïdisation accélérée des lamelles des deux phases du système Al-CuAl<sub>2</sub> en addition du fractionnement mécanique des lamelles de Al-CuAl<sub>2</sub> [41]. Ce mécanisme est également responsable du fractionnement des lamelles de cémentite dans certains alliages perlitiques [35,37]. Dans ces alliages, Köstler propose que la diffusion du carbone dans la ferrite contrôle la cinétique de sphéroïdisation [36].

Cependant, un second groupe de travaux présents dans la littérature propose que les dislocations et nouveaux joints de grains représentent des courts-circuits de diffusion et expliquent la sphéroïdisation accélérée de structures lamellaires déformées. Dans les alliages perlitiques étudiés par Chojnowski et Tegart [33] puis Harrigan et Sherby [34], la coalescence de la cémentite ne serait plus contrôlée par la diffusion des atomes de fer en volume, mais par la diffusion de ces derniers aux joints de grains de forte désorientation apparus après déformation et restauration de la ferrite.

Ces modèles illustrent le couplage qu'il peut exister entre la déformation et les mécanismes d'évolution microstructurale dirigés par la capillarité au sein des structures lamellaires.

2.2.4.b. Interaction des flux de matière

Une analyse similaire à celle réalisée en partie I.2.2.1 permettant d'expliquer les conditions de développement des instabilités de Rayleigh peut être réalisée sur une lamelle ou fibre traversée par des joints de grains. En analysant indépendamment les rayons de courbure principal et secondaire, il est en effet possible de déterminer s'ils contribuent à l'établissement de flux de diffusion.

Il est ainsi possible d'étudier l'interaction des mécanismes qui ont été présentés indépendamment dans les parties précédentes, en particulier l'interaction entre gravure thermique de sillons et cylindrisation dans le cas d'une lamelle de largeur finie. En effet, la cylindrisation a pour effet de faire se rapprocher les extrémités d'une lamelle l'une de l'autre, et d'entraîner son épaissement. Ce mécanisme met en jeu des flux de diffusion de phase lamellaire des extrémités vers le milieu d'une lamelle selon la direction transversale. Dans le cas où cette lamelle est partagée par un joint de grain longitudinal, les flux de diffusion induits par la gravure thermique au niveau du joint de grains sont orientés selon la même direction mais dans des sens opposés à ceux dus à la cylindrisation. La Figure I.24.(a) représente une lamelle sur laquelle les flux de diffusion provoqués par les deux mécanismes sont indiqués par des flèches. Si le facteur de forme de cette lamelle est faible, ces flux peuvent interagir. Les deux mécanismes sont alors en compétition [42].

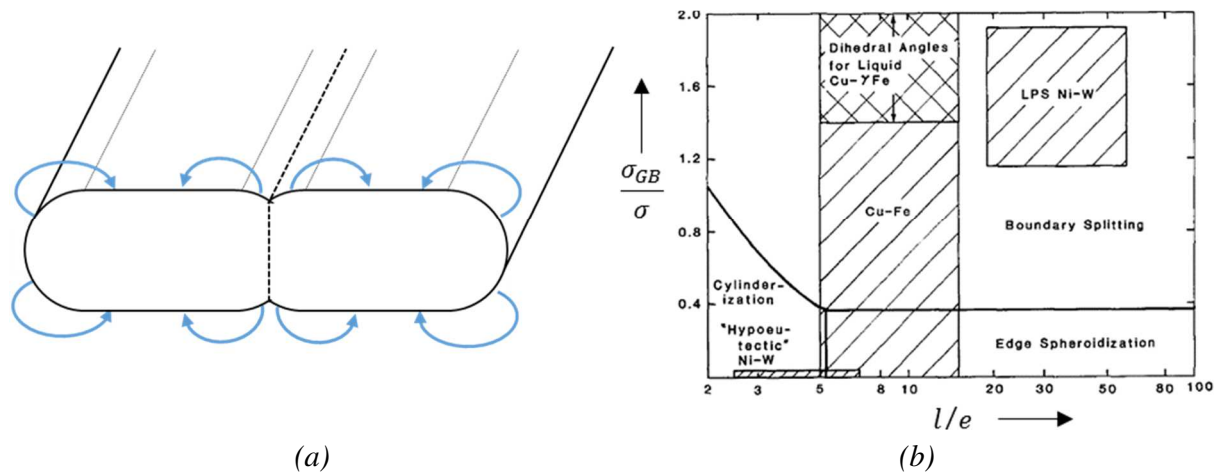


Figure I.24 – Représentation schématique d'une lamelle semi-infinie traversée d'un joint de grains longitudinal, illustrant l'interaction des flux de matière induits par les mécanismes de cylindrisation et de gravure thermique de sillons [42], et (b) diagramme d'instabilité représentant les domaines de prédominance des mécanismes d'instabilité pour une lamelle. Les observations réalisées sur les alliages lamellaires Ni-W et Cu-Fe sont représentées. D'après Courtney et Kampe [43].

Deux paramètres définissent si un mécanisme ou l'autre est prépondérant : le rapport des énergies de joints de grains et joints de phases  $\sigma_{GB}/\sigma$  , et le facteur de forme largeur/épaisseur de la lamelle  $l/e$  . Pour un facteur de forme donné :

- si le rapport des énergies est faible, la cylindrisation survient avant que la gravure du joint n'ait eu le temps de fractionner la lamelle. La conclusion est identique dans le cas d'un faible facteur de forme pour un rapport d'énergies donné.
- si le rapport des énergies est élevé, le joint de grains est rapidement gravé. La plaquette se fractionne puis chaque fragment est susceptible de former un cylindre à son tour. La conclusion est identique dans le cas d'un facteur de forme élevé pour un rapport d'énergies donné.

Courtney et Kampe ont déterminé analytiquement les valeurs limites de ces paramètres séparant ces deux mécanismes d'instabilité [43]. Les domaines de prédominance de chacun des mécanismes ont été représentés sur le diagramme d'instabilités rapporté en Figure I.24.(b). La valeur du facteur de forme est représentée selon l'axe des abscisses, et celle du rapport de l'énergie de joints de grains sur celle de joints de phases selon l'axe des ordonnées. Le mécanisme de sphéroïdisation des bords également en compétition avec la cylindrisation et le fractionnement induit par un joint de grains, est prépondérant pour un rapport d'énergies bas et un facteur de forme élevé (voir §I.2.2.1.b). Sur ce graphique sont représentés les résultats d'observations réalisées sur les alliages lamellaires Ni-W et Cu-Fe [42].

## 2.2.5. Synthèse des mécanismes

### 2.2.5.a. Evolution des structures lamellaires

Les paragraphes précédents ont permis de lister les principaux mécanismes pouvant conduire à une évolution de microstructures lamellaires et, par extension, des microstructures fibreuses. Ces mécanismes sont tous pilotés par les forces de capillarité, y compris la gravure thermique de sillons qui est initiée par l'équilibrage des tensions de surface aux joints triples mais est entretenue par la courbure induite. Une synthèse de leurs effets sur les microstructures lamellaires au cours d'un recuit peut être dressée.

La morphologie initiale d'une structure lamellaire revêt un caractère important face aux mécanismes de fractionnement et de sphéroïdisation. En effet, face à une perturbation longitudinale une fibre peut développer une instabilité d'après la théorie de Rayleigh conduisant à son fractionnement, tandis qu'une lamelle est stable car son rayon principal est infiniment grand.

Les défauts présents initialement dans les lamelles contribuent au fractionnement des lamelles. En effet, les trous et inclusions de seconde phase sont susceptibles de s'étendre, tandis que les fissures et joints de grains sont des sites préférentiels pour la fragmentation par pénétration de la seconde phase. L'addition d'une déformation initiale a pour effet d'augmenter leur densité et donc le nombre de sites d'initiation de la sphéroïdisation.

Une structure lamellaire réelle n'est pas infiniment longue et les lamelles qui la composent comportent des extrémités qui concentrent des évolutions microstructurales. Ces extrémités reculent par des mécanismes de cylindrisation ou de migration des défauts. Lorsque les lamelles sont proches au regard des distances de diffusion, les plus petites d'entre elles se dissolvent au profit de l'expansion des plus grosses. Ces évolutions participent à la réduction de l'anisotropie morphologique et au grossissement de la microstructure. L'application d'une déformation peut accélérer ces évolutions en augmentant le nombre de joints de grains qui sont des courts-circuits de diffusion, la diffusion étant plus rapide aux interfaces qu'en volume dans les gammes de température étudiées.

Les joints de grains augmentent la sensibilité d'une lamelle à son fractionnement et accélèrent la coalescence de la microstructure. Leur présence est souvent inhérente au procédé de mise en forme d'un matériau polycristallin. Cependant, il arrive que, malgré des joints de grains, une lamelle soit stabilisée face au fractionnement, lorsque les flux de diffusion que les joints de grains induisent sont compensés ou annulés par une conformation morphologique spécifique.

2.2.5.b. Classification des évolutions microstructurales selon l'origine de la différence de rayon de courbure

Les mécanismes présentés dans les paragraphes précédents ont été classés par grandes théories. Cependant, tous ont en commun des différences de rayon de courbure dont l'origine peut être identique. Une classification des évolutions microstructurales selon l'origine de la différence de rayon de courbure est proposée en Tableau I.3.

Tableau I.3 – Synthèse des mécanismes d'évolution microstructurales des structures lamellaires par capillarité

<b>Evolution microstructurale</b>	<b>Origine de la différence de rayon de courbure</b>	<b>Géométrie</b>	<b>Type de transport de matière</b>	<b>Modèle(s)</b>
Cylindrification Sphéroïdisation <i>Particule isolée</i>	Différence de rayon de courbure principal	Interface courbe	Volume Surface	Gibbs-Thomson [28,42]
Fractionnement <i>Particule isolée</i>	Différence de rayon de courbure secondaire (fluctuation longitudinale)	Lamelle de faible facteur de forme/ fibre	Volume surface	Rayleigh [42,46]
		Lamelle facteur de forme élevé	Volume Surface	Kampe <i>et al.</i> [42]
	Mouillage d'un joint de grains	Lamelle/Fibre isolée avec joint de grains	Volume Surface	Mullins [31,49]
	Différence de rayon de courbure principal	Fibre	Volume Surface	Weatherly <i>et al.</i> [44]
Trou/fissure		Volume Surface	Tian et Kraft [38]	
Coalescence <i>Groupe de particules</i>	Différence de rayon de courbure principal	Interfaces courbes	Volume	LSW [26,27] Graham et Kraft [40] Cline [60]
Stabilisation	Différence de rayon de courbure secondaire (fluctuation longitudinale)	Lamelle loin des extrémités	Volume Surface	Rayleigh [42,46]
	Mouillage d'un joint de grains	Lamelle avec joints de grains rapprochés	Volume Surface	Ho et Weatherly [41] Kampe <i>et al.</i> [42]

## 2.3. Méthodes de caractérisation des microstructures en bandes par analyse d'images

Cette partie a pour objectif de présenter les techniques retenues pour caractériser quantitativement l'évolution de la morphologie de structures en bandes.

### 2.3.1. Mesure quantitative de l'intensité des bandes et de leur espacement par la méthode des intercepts (norme ASTM E1268-01 2016)

Le degré d'anisotropie d'une structure en bandes ou orientée a été mesuré de plusieurs manières dans la littérature et les méthodes de mesure proposées ont été revues dans plusieurs études [62,63].

Pour un alliage biphasé, l'expression de *structure en bandes* désigne une microstructure dont l'une des deux phases est arrangée en une alternance de bandes distinctes orientées selon une même direction au sein de la seconde phase. Une *structure orientée* désigne une microstructure composée de particules allongées selon une même direction et réparties aléatoirement dans la seconde phase [64].

Pour cette mesure, quatre méthodes semblent pertinentes : la méthode des intercepts [64], la méthode du rapport des pentes des distributions cumulées [62], l'analyse de la topologie des bandes par covariogramme [65], et la méthode de l'index de continuité [63]. Seule la méthode des intercepts est mise en œuvre dans ces travaux et sera détaillée.

#### 2.3.1.a. Description de la méthode

Une première méthode a été proposée et adaptée dans une norme ASTM International [64]. Elle décrit la méthode de caractérisation de l'intensité d'une microstructure allongée par une méthode dite des *intercepts*. Elle consiste à compter le nombre de fois  $N$  qu'un segment de longueur  $L$  traversant toute une image traverse une particule de part en part. Cette méthode est directionnelle et donne le nombre d'intercepts parallèles ( $N_{\parallel}$ ) ou perpendiculaires ( $N_{\perp}$ ) aux bandes lorsqu'elle est appliquée selon l'une de ces deux directions. La Figure I.25 schématise la mesure de  $N_{\perp}$  sur une microstructure composée d'une phase particulaire dispersée  $\gamma$  dans une matrice  $\delta$  et observée en coupe. La ligne de test traverse de part en part deux particules comptant chacune pour 1 intercept, puis coupe l'extrémité d'une particule sans y entrer qui compte pour  $\frac{1}{2}$  et se termine au sein d'une autre particule sans en ressortir qui compte également pour  $\frac{1}{2}$ , donnant un total de  $N_{\perp} = 3$ . Comme indiqué sur la Figure I.25, la méthode est également définie selon le nombre d'interfaces traversées,  $P$ , et  $P = 2N$ .

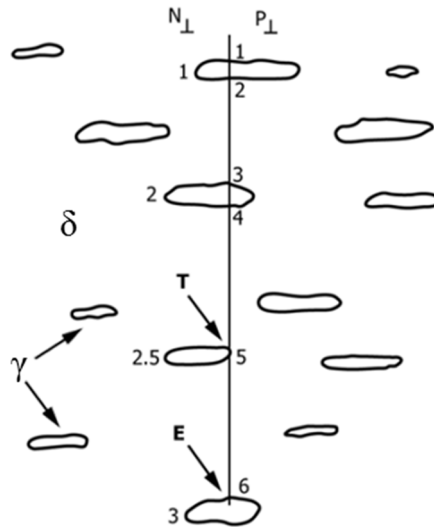


Figure I.25 - Illustration du comptage du nombre d'intercepts  $N_{\perp}$  pour une microstructure orientée, d'après ASTM International [64].

On définit le nombre d'intercepts par unité de longueur  $N_L$  par l'équation (I.14) en répétant la mesure avec une même droite de longueur  $L$  dans différentes zones de l'image :

$$N_L = \frac{N}{L} \quad (\text{I.14})$$

La mesure de  $N_L$  moyennée sur plusieurs champs représentatifs de la microstructure permet de déterminer une estimation de la valeur moyenne du nombre d'intercepts par unité de longueur,  $\bar{N}_L$ . L'espace moyen entre les centres de deux particules  $SB$  est alors défini par :

$$SB = \frac{1}{\bar{N}_L} \quad (\text{I.15})$$

En connaissant la fraction volumique de phase dispersée  $V_V$ , il est alors possible de déterminer une estimation de l'espace moyen bord à bord entre deux particules  $\lambda_{\gamma}$  :

$$\lambda_{\gamma} = \frac{1 - V_V}{\bar{N}_L} \quad (\text{I.16})$$

La différence entre  $SB$  et  $\lambda_{\gamma}$  donne alors une estimation de l'épaisseur moyenne  $\lambda_{\delta}$  des particules :

$$\lambda_{\delta} = SB - \lambda_{\gamma} = \frac{V_V}{\bar{N}_L} \quad (\text{I.17})$$

Cette norme définit de plus un indice d'anisotropie  $AI$  comme étant le rapport des intercepts moyens par unité de longueur selon les directions perpendiculaire et parallèle :

$$AI = \frac{\bar{N}_{L\perp}}{\bar{N}_{L\parallel}} \quad (\text{I.18})$$

### 2.3.1.b. Applications pour la caractérisation des microstructures

Cette méthode permet de rendre compte du degré d'anisotropie d'une microstructure par le paramètre  $AI$ . Ce paramètre vaut 1 pour une microstructure composée de particules réparties aléatoirement dans la matrice. Il augmente pour une microstructure orientée ou en bandes mais ne permet pas de faire la distinction entre les deux. La méthode permet également d'estimer les dimensions caractéristiques des bandes grâce au paramètre  $SB$  et aux espacements  $\lambda_\gamma$  et  $\lambda_\delta$ .

La sphéroïdisation des particules d'une structure orientée ou bien leur fragmentation sont des transformations qui conduisent à une microstructure plus équiaxe. Ces deux transformations ont cependant pour effet de réduire la valeur de  $AI$ , et ce paramètre ne peut pas être utilisé pour distinguer ces deux transformations. Ce point sera discuté plus en détails dans la partie III.4.1.3.

Une autre faiblesse de cette méthode est sa sensibilité aux défauts linéaires présents sur une image. Ces derniers peuvent provenir d'une préparation métallographique inadaptée, par exemple une attaque chimique révélant des joints de grains au sein des phases qui seraient comptés comme des intercepts supplémentaires.

### 2.3.2. Corrections de bord

Les corrections de bord sont essentielles en analyse d'images pour obtenir des mesures sans biais lié à l'échantillonnage de la microstructure. Deux corrections sont proposées selon le type d'analyse : globale ou individuelle.

#### 2.3.2.a. Théorème du masque de mesure pour l'analyse globale

L'analyse globale concerne la mesure des paramètres stéréologiques tels que le nombre d'intercepts ou encore les longueurs de cordes. Le théorème du masque de mesure définit la surface à retirer sur le contour d'une image afin s'affranchir des effets de bord<sup>2</sup>. Il suffit d'éroder le champ de mesure par l'élément structurant de la mesure effectuée sur la phase particulière.

Par exemple, la détection des intercepts au sein d'une microstructure biphasée est en pratique effectuée en comparant la valeur d'un pixel avec celle du pixel suivant le long de la ligne de test. Pour le dernier pixel à l'extrémité de l'image, il n'est pas possible de comparer sa valeur et donc de déterminer s'il s'agit d'une interface car il n'y a pas de pixel voisin. La mesure doit donc être effectuée sur l'ensemble des pixels de la ligne de test moins ce dernier pixel pour ne pas biaiser la mesure.

---

<sup>2</sup> « Pour toute transformation en tout ou rien avec un élément structurant  $B$ , réalisée à l'intérieur d'un masque de mesure  $Z$ , le résultat n'est connu sans biais que dans le champ  $Z'$  obtenu en érodant  $Z$  par  $B$  » d'après Serra [66].

### 2.3.2.b. Corrections lors de l'analyse individuelle de particules

Lors de l'analyse individuelle des particules, par exemple la mesure de surface ou de longueur caractéristique, il est important de ne pas prendre en compte les particules qui sont coupées par le bord de l'image pour éviter les biais de mesure. Cependant, la probabilité qu'un objet de grande taille soit coupé par le bord est plus grande que pour objet de petite taille. Il n'est pas correct de retirer les objets coupés avec le bord car la distribution mesurée serait biaisée vers la mesure plus importante de petites particules.

Une première méthode de mesure sans biais consiste à ne sélectionner que les particules dont le centre de masse se trouve dans une région suffisamment éloignée des bords pour ne pas l'intersecter. Cette sélection par point associé à une particule est indépendante de sa taille.

Une seconde méthode consiste à supprimer les particules qui intersectent les bords de l'image, puis à affecter un terme correctif à l'ensemble des autres particules pour prendre en compte leur probabilité de toucher le bord. Cette méthode probabiliste est plus lourde à mettre en œuvre qu'une méthode de point associé mais permet de conserver davantage de particules, une manière d'obtenir une mesure plus statistique.

## 3. Modélisation d'un système polycristallin par méthode de champs de phases

### 3.1. Intérêt d'un modèle de champs de phases

Les modèles de champs de phase ont la particularité d'être basés sur une évolution diffuse et continue des propriétés microstructurales au travers d'une interface d'épaisseur non nulle. Ils se distinguent des modèles conventionnels de simulation dans lesquels les interfaces ont une épaisseur nulle et représentent une discontinuité des propriétés microstructurales. Les courbes représentées en Figure I.26 illustrent l'évolution de la valeur d'une variable au travers d'une interface diffuse (a) et d'une interface étroite (b).

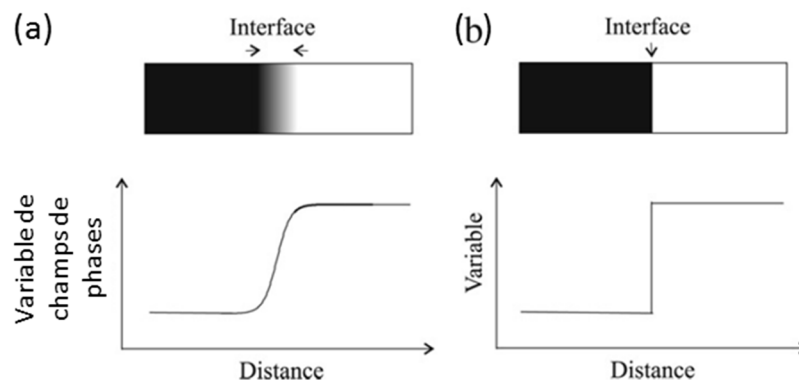


Figure I.26 – Evolution d'une propriété microstructurale : (a) continue au travers d'une interface diffuse et (b) discontinue au travers d'une interface étroite. Extrait des travaux de Moëllans et al. [67].



En modélisation conventionnelle, l'évolution temporelle des propriétés microstructurales est obtenue en résolvant un ensemble d'équations différentielles dans chacune des régions séparées par les interfaces. Les lois de conservation de matière et lois thermodynamiques doivent être respectées aux interfaces, et la résolution du système d'équations requiert la description explicite de la position des interfaces [67]. Cette approche a permis de modéliser avec succès l'évolution unidirectionnelle d'interfaces austénite/ferrite au sein de systèmes simplifiés [4]. Pour des systèmes de microstructure et de composition plus complexes, le calcul explicite de la position des interfaces peut mettre en échec l'approche conventionnelle pour des raisons de techniques numériques et de coût computationnel. La modélisation par champs de phases apporte une solution alternative à la résolution de problèmes complexes par la description implicite de la position des interfaces. Dans cette approche, des variables de champs de phases sont définies pour représenter les propriétés de la microstructure. Ces variables sont constantes au sein de chaque région et évoluent de manière continue au travers d'une interface (voir Figure I.26.(a)). La cinétique d'évolution du système est obtenue par la résolution d'équations d'évolution temporelles définies sans discontinuité sur l'ensemble du système [67]. Ces équations sont propres à l'approche par interfaces diffuses et seront décrites dans la partie I.3.3.

Deux types de modèles ont été développés depuis les débuts de la modélisation par champs de phases. La formulation utilisée dans le cadre de cette étude est basée sur les travaux de Chen (*Pennsylvania State University*, Etats-Unis d'Amérique) et Wang (*Ohio State University*, Etats-Unis d'Amérique). Plus de détails sur le développement de cette formulation sont donnés dans la littérature [67].

Seuls les modèles utilisés dans le cadre de cette étude seront décrits dans la suite de cette partie.

## 3.2. Théories et propriétés des interfaces nécessaires à la modélisation

Cette partie n'a pas vocation à répertorier l'ensemble des travaux réalisés sur les propriétés des interfaces de la littérature, mais d'identifier des propriétés et lois nécessaires à la validation du modèle de champs de phases.

### 3.2.1. Vitesse de migration d'une interface sous l'effet de la capillarité

La vitesse de migration d'un joint de grains sous l'effet des forces de capillarité est donnée par la loi de Gibbs-Thomson pour une interface étroite [68] :

$$v = -M_{GB} \cdot \sigma_{GB} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I.19})$$

Les rayons de courbure  $r_1$  et  $r_2$  d'une interface sont définis de manière analogue à la partie I.2.2.1.a. La mobilité  $M_{GB}$  dépend de la nature de l'interface et de la température. Une expression de la mobilité d'un joint de grains ferritique est obtenue dans la littérature [69] :

$$M_{\alpha/\alpha} = M_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (\text{I.20})$$

Avec  $M_0 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^4 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Q = 147 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 3.2.2. Généralisation de l'équilibre des tensions de surface aux joints triples quelconques

Les tensions de surface font migrer les interfaces de sorte à atteindre une configuration d'équilibre au joint triple. Le cas particulier d'un joint de grains émergeant au niveau d'une interface plane a été étudié en partie I.2.1.2 et peut être étendu au cas plus général de trois interfaces quelconques. Cette configuration est représentée en Figure I.27.

L'expression des angles d'équilibre est obtenue en effectuant un bilan des tensions de surface au point triple [70]. Un ensemble de trois relations est obtenu :

$$\cos\theta_i = \frac{\sigma_{j,k}^2 - \sigma_{i,j}^2 - \sigma_{i,k}^2}{2\sigma_{i,j}\sigma_{i,k}} \quad (I.21)$$

Avec  $i = 1, 2$  ou  $3$ ,  $j \neq i$  et  $i \neq k \neq j$ .

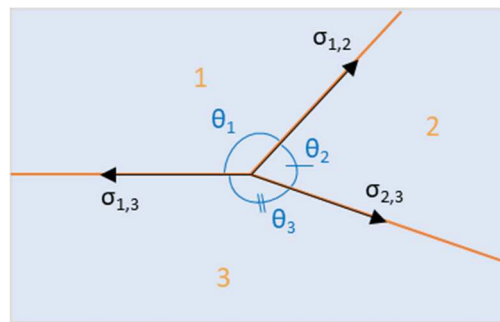


Figure I.27 – Représentation schématique d'un joint triple à l'intersection de trois interfaces quelconques. Le bilan des tensions de surface définit une configuration d'équilibre qui dépend de la valeur des tensions de surface [70]. Deux angles  $\theta_i$  sur les trois représentés sont nécessaires pour décrire la configuration du système.

## 3.3. Modèle multi-champs de croissance de grains d'un système monophasé

### 3.3.1. Formulation pour un système aux propriétés de joints de grains uniformes

Pour décrire l'évolution du système, un modèle multi-champs généralisé proposé par Moëlsans *et al.* a été sélectionné [68]. Il s'agit d'une généralisation d'une formulation décrivant la croissance de grains, notamment proposée par Fan et Chen [71]. Dans cette formulation, un ensemble de  $p$  variables de champs de phases  $\eta_p$ , appelées *champs*, sont définies sur l'ensemble du système pour décrire une microstructure polycristalline à un instant donné. Au sein d'un grain  $i$  donné,  $\eta_i$  vaut 1 et tous les autres champs valent 0.

Pour un système composé de deux grains numérotés de 1 à 2, un profil de la valeur des champs  $(\eta_1, \eta_2)$  est représenté en Figure I.28.(a). Dans le grain n°1 situé à gauche le champ  $\eta_1$  vaut 1 puis varie continument pour atteindre 0 dans le grain n°2 situé à droite. La valeur du champ  $\eta_2$  évolue symétriquement à  $\eta_1$ , ( $\eta_2 = 1 - \eta_1$ ). Le joint de grains est positionné au point où  $\eta_1 = \eta_2$  et s'étend sur la largeur où les champs ne sont pas constants. Il faut noter que la Figure I.28.(a) représente un cas particulier pour lequel les champs sont symétriques au travers de l'interface. Dans le cas général, les valeurs des champs sont symétriques dans les grains mais pas au travers de l'interface. Les propriétés des interfaces planes seront étudiées dans la partie I.3.3.2.

La formulation de Fan et Chen permet de définir un nombre plus important de grains. La Figure I.28.(b) représente une microstructure composée de 7 grains, pour chacun desquels la valeur du champ non nul correspondant est indiquée.

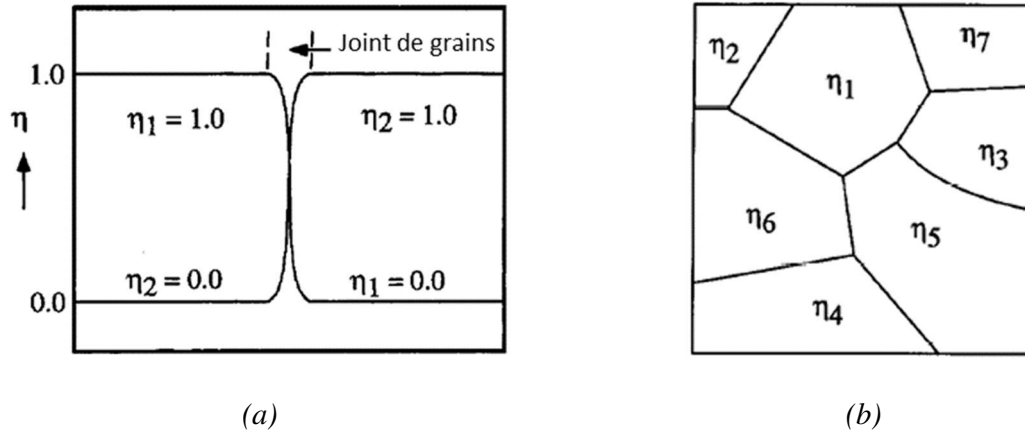


Figure I.28 – (a) Profil unidirectionnel de la valeur de deux champs au travers d'une interface. Les champs valent 0 ou 1 dans les grains, et varient continument entre ces deux valeurs aux interfaces. (b) Représentation des grains d'une microstructure polycristalline pour laquelle sept champs sont définis. Extraits des travaux de Fan et Chen [71].

Dans une description diffuse des interfaces, l'énergie libre totale d'un système polycristallin est une fonction des variables de champs de phases et de leurs gradients. La fonctionnelle d'énergie libre chimique d'un système est donnée en équation (I.22) [71] :

$$F_{interf} = \int_V \left[ m f_0(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) + \frac{\kappa}{2} \sum_{i=1}^p (\nabla \eta_i)^2 \right] dV \quad (I.22)$$

L'équation (I.22) comporte deux termes. Le terme  $\frac{\kappa}{2} \sum_{i=1}^p (\nabla \eta_i)^2$  est une fonction des gradients des variables de champs de phases. Il vaut zéro au sein des grains et prend une valeur non-nulle aux interfaces. Le facteur  $\kappa$  est un paramètre du modèle de champs de phases strictement positif, ainsi ce terme apporte une contribution énergétique positive au niveau des interfaces.

Le terme  $m f_0$  est une fonction des variables de champs de phases et est appelé densité d'énergie libre homogène. La fonction  $f_0$  est définie en équation (I.23) d'après les travaux de Moëllans *et al.* [68] :

$$f_0(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) = \sum_{i=1}^p \left( \frac{\eta_i^4}{4} - \frac{\eta_i^2}{2} \right) + \gamma_{i,j} \sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \eta_i^2 \eta_j^2 + \frac{1}{4} \quad (I.23)$$

L'équation (I.23) possède  $p$  minima dégénérés pour lesquels la fonction prend la valeur 0. Ces minima sont positionnés à  $(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) = (\pm 1, 0, \dots, 0), (0, \pm 1, 0, \dots, 0), \dots, (0, \dots, 0, \pm 1)$ , c'est-à-dire au sein des grains. Cette formulation permet de définir une énergie homogène libre nulle au sein des grains et non nulle aux interfaces. Les facteurs  $m$  et  $\gamma_{i,j}$  sont deux paramètres du modèle.  $m$  est strictement positif et  $\gamma_{i,j} > 0,5$ .

Dans cette formulation, les deux termes de l'équation (I.22) sont nuls au sein des grains et apportent une contribution positive aux interfaces. L'intégrale (I.22) correspond donc à l'énergie totale de joints de grains du système. L'énergie de joints de grains dépend ainsi des paramètres  $\kappa$ ,  $m$  et  $\gamma_{i,j}$  et sa valeur sera étudiée plus en détails pour une interface plane en partie I.3.3.2.

L'évolution temporelle des champs de phases d'un système pour lequel le volume et la température sont constants est donnée par un ensemble d'équations de Ginzburg-Landau, voir équations (I.24) allant de  $i = 1$  à  $p$  :

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -L \frac{\partial F_{interf}(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p)}{\partial \eta_i}$$

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -L \left[ \frac{\partial f_0(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p)}{\partial \eta_i} - \kappa \nabla^2 \eta_i \right] \quad (I.24)$$

Le terme  $L$  est un paramètre du champ de phases strictement positif.  $L$  est lié à la mobilité de l'interface, et est indépendant de sa nature et de son orientation cristalline dans cette formulation. Les équations (I.24) garantissent la diminution continue de l'énergie de joints de grains du système avec le temps.

La formulation proposée dans le modèle définit ainsi quatre paramètres de champs de phases,  $\kappa$ ,  $m$ ,  $\gamma_{i,j}$  et  $L$ . Ces paramètres doivent être reliés aux propriétés physiques qui caractérisent les joints de grains. Elle repose sur les variables de champs de phases  $\eta_p$  qui permettent de modéliser les évolutions morphologiques d'un système polycristallin sous l'effet des forces de capillarité.

### 3.3.2. Propriétés d'une interface plane séparant deux grains voisins à l'équilibre thermodynamique

#### 3.3.2.a. Expressions de l'énergie, de l'épaisseur et de la mobilité de joint de grains

L'approche de Cahn et Hilliard permet d'exprimer les propriétés d'une interface à partir de l'expression de la fonctionnelle d'énergie libre, équation (I.22). Pour un joint de grains plan à l'équilibre thermodynamique séparant deux grains numérotés 1 et 2, l'énergie d'un joint de grains  $\sigma_{1,2}$ , son épaisseur  $l_{1,2}$  et sa mobilité  $M_{1,2}$  peuvent être exprimés en fonction des variables de champs de phases,  $\eta_1$  et  $\eta_2$ , ainsi que des paramètres  $\kappa$ ,  $m$ ,  $L$  et  $\gamma_{1,2}$  [68]. Ce formalisme est adopté pour  $\sigma_{1,2}$ ,  $l_{1,2}$  et  $\gamma_{1,2}$  en vue du développement du modèle pour des systèmes comportant plusieurs joints de grains d'énergie non-uniforme nécessitant cette distinction, voir §I.3.3.3.

La relation entre l'énergie de joints de grains et les paramètres du modèle est donnée par l'équation (I.25). L'épaisseur du joint de grains est définie en fonction de ces paramètres en équation (I.26). Le développement analytique pour obtenir ces expressions est donné dans la référence [68].

$$\sigma_{1,2} = \int_{-\infty}^{+\infty} 2mf_0(\eta_1, \eta_2(\eta_1)) dx = \sqrt{m\kappa} \cdot g(\gamma_{1,2}) \quad (\text{I.25})$$

avec :

$$g(\gamma_{1,2}) = \sqrt{2} \int_0^1 \sqrt{f_0(\eta_1, \eta_2(\eta_1))} \sqrt{1 + \left(\frac{d\eta_2(\eta_1)}{d\eta_1}\right)^2} d\eta_1$$

$$l_{1,2} = \frac{1}{|d\eta_1/dx|_{int}} = \frac{1}{|d\eta_2/dx|_{int}} = \sqrt{\frac{\kappa}{mf_{0,int}(\gamma_{1,2})}} \quad (\text{I.26})$$

La fonction  $f_{0,int}(\gamma_{1,2})$  équivaut à la fonction  $f_0(\eta_1, \eta_2)$  à l'interface où  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_{int}$  pour une valeur de  $\gamma_{1,2}$  donnée (voir équation (I.23)). Dans le cas particulier où les deux champs ont des profils symétriques, les équations (I.25) et (I.26) admettent une solution analytique qui sera détaillée dans le paragraphe I.3.3.2.b. Pour le cas où les champs adoptent un profil arbitraire, les fonctions  $g(\gamma_{1,2})$  et  $f_{0,int}(\gamma_{1,2})$  doivent être évaluées numériquement, voir §I.3.3.2.c.

La mobilité de l'interface  $M_{1,2}$  n'est pas directement exprimée en fonction des paramètres de champs de phases. En effet, elle est obtenue par analogie de la vitesse de déplacement d'une interface diffuse à celle d'une interface modélisée conventionnellement, voir §I.3.2.1. La vitesse de déplacement d'une interface diffuse a été exprimée par Allen et Cahn [72] :

$$v = -L \cdot \kappa \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (\text{I.27})$$

L'expression (I.28) est obtenue en égalisant les équations (I.19) et (I.27) [68]. Elle lie la mobilité réduite du joint de grains à son énergie et aux paramètres  $\kappa$  et  $L$ . La mobilité du joint de grains dépend indirectement de  $\gamma_{1,2}$  au travers de  $\sigma_{1,2}$ , voir équation (I.25).

$$M_{1,2} \cdot \sigma_{1,2} = L \cdot \kappa \quad (\text{I.28})$$

On ne cherchera pas à exprimer analytiquement et numériquement la mobilité du joint de grains pour cette formulation du modèle. En effet, le paramètre  $L$  permet d'ajuster sa valeur pour correspondre à une mobilité mesurée expérimentalement sans modifier les valeurs d'énergie et d'épaisseur d'interface qui ne dépendent pas de ce paramètre. Une vérification du comportement cinétique du modèle sera néanmoins effectuée en comparant la durée de dissolution d'un cercle calculée par la simulation à celle calculée analytiquement. La validation du modèle implémenté sera proposée dans la partie II.3.2.

3.3.2.b. Solutions analytiques pour des interfaces aux profils symétriques

La Figure I.29.(a) représente des profils unidirectionnels symétriques au travers d'une interface séparant deux grains numérotés 1 et 2. Le cas particulier d'une interface aux profils symétriques se traduit par l'égalité  $\eta_2 = 1 - \eta_1$  en tout point de l'interface. Pour ce modèle, cette condition impose la valeur  $\gamma_{1,2} = 1,5$  [68]. L'interface est centrée en position 0 à partir du point d'intersection des deux champs qui, pour le cas symétrique, est obtenu pour  $\eta_1 = \eta_2 = 0,5$ . L'épaisseur d'interface est obtenue en accord avec l'équation (I.26) à partir des tangentes passant par le point d'intersection des champs, comme représenté sur la Figure I.29.(a).

La Figure I.29.(b) représente la forme que prend la fonction  $2mf_0$  calculée à partir de la formulation (I.23) et des champs qui définissent l'interface en Figure I.29.(a). Selon l'expression sous la forme d'intégrale de l'équation (I.25), de l'énergie de joint de grains correspond à l'intégrale de la fonction  $2mf_0$  sur tout le système. Sa valeur correspond à l'aire sous la courbe au niveau de l'interface car  $f_0$  est nulle au sein des grains, voir §I.3.3.1.

En réécrivant les équations (I.25) et (I.26) avec l'hypothèse d'une interface symétrique, l'épaisseur  $l_{1,2}^{sym}$  et l'énergie du joint de grains  $\sigma_{1,2}^{sym}$  s'expriment [68] :

$$l_{1,2}^{sym} = 2 \sqrt{\frac{2\kappa}{m}} \quad (I.29)$$

$$\sigma_{1,2}^{sym} = \frac{\sqrt{2m\kappa}}{3} \quad (I.30)$$

Les expressions (I.29) et (I.30) sont fonction des seuls deux paramètres  $\kappa, m$  du modèle, ainsi  $l_{1,2}^{sym}$  et  $\sigma_{1,2}^{sym}$  ne sont pas indépendantes. En écrivant l'expression de  $m$  à partir de l'équation (I.30) et en l'injectant dans l'équation (I.29), on obtient l'expression de l'épaisseur fonction de l'énergie de joint de grains dans le cas symétrique :

$$l_{1,2}^{sym} = \frac{4\kappa}{3\sigma_{1,2}^{sym}} \quad (I.31)$$

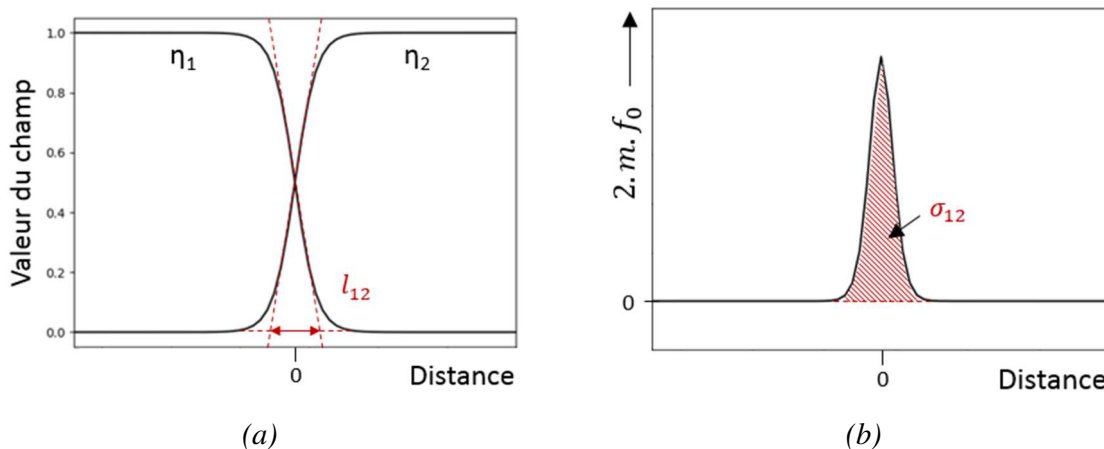


Figure I.29 – Profils d'équilibre (a) des champs de phases et (b) de la fonction  $2mf_0$  dans le cas symétrique ( $\gamma_{1,2} = 1,5$ ). L'épaisseur et l'énergie de l'interface peuvent être déterminées graphiquement. D'après les travaux de Moelans et al. [68].

## 3.3.2.c. Evaluation numérique pour des interfaces aux profils arbitraires

Une solution analytique du profil d'équilibre et des propriétés de l'interface peut être obtenue pour le cas symétrique. Dans le cas général cependant,  $\gamma_{i,j} \neq 1,5$  et les profils ne sont pas symétriques au voisinage des interfaces. La Figure I.30 illustre l'effet d'une variation de la valeur de  $\gamma_{i,j}$  sur les profils d'équilibre des champs (a) et de la fonction  $mf_0$  (b) obtenus par la simulation d'une interface plane. Sur les figures (a) et (b), la courbe en trait plein résulte d'un calcul analytique pour  $\gamma_{i,j} = 1,5$ , les détails du calcul sont donnés dans la référence [68]. En Figure I.30.(a), le profil obtenu pour  $\gamma_{i,j} = 1,5$  par la simulation se superpose au profil calculé analytiquement. Pour les autres valeurs de  $\gamma_{i,j}$ , les profils des champs se croisent pour une valeur  $\eta_i = \eta_j \neq 0,5$  et l'épaisseur d'interface est modifiée. En Figure I.30.(b), le maximum de la fonction  $mf_0$  varie avec la valeur de  $\gamma_{i,j}$  et l'aire sous la courbe, qui est reliée à l'énergie d'interface par l'équation (I.25), est modifiée.

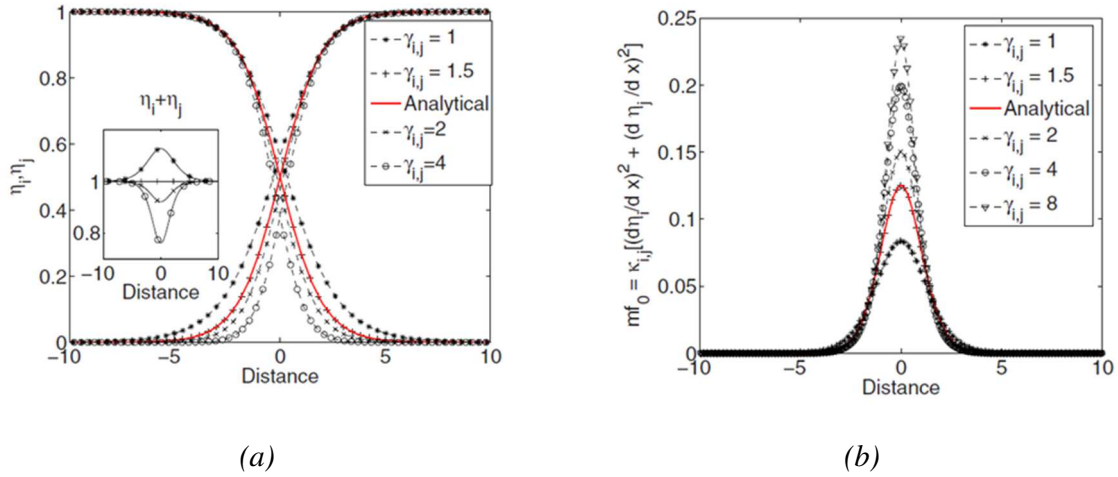


Figure I.30 – Evolution des profils d'équilibre (a) des champs de phases et (b) de la fonction  $mf_0$  pour différentes valeurs de  $\gamma_{i,j}$ . Les profils analytiques obtenus dans le cas symétrique sont représentés en traits pleins. Paramètres fixés :  $\kappa = 2, m = 1$ . Extrait des travaux de Moelans et al. [68].

Le calcul de ces propriétés dans le cas d'une interface non-symétrique nécessite de connaître les fonctions  $g(\gamma_{i,j})$  et  $f_{0,int}(\gamma_{i,j})$ . Pour une valeur de  $\gamma_{i,j}$  donnée, une interface plane entre deux grains  $i$  et  $j$  est modélisée jusqu'à ce que les champs atteignent le profil d'équilibre. La valeur pour laquelle  $\eta_{int} = \eta_1 = \eta_2$  est utilisée pour calculer la valeur de  $f_{0,int}(\gamma_{i,j})$  à partir de l'équation (I.23). L'énergie d'interface  $\sigma_{i,j}$  est calculée à partir de l'équation (I.25) sous sa forme intégrale, et  $g(\gamma_{i,j})$  est déterminé en fonction des paramètres du modèle à l'aide de la seconde expression de l'équation (I.25) :

$$g(\gamma_{i,j}) = \frac{\sigma_{i,j}}{\sqrt{m\kappa}} \quad (\text{I.32})$$

Les fonctions  $g(\gamma_{i,j})$  et  $f_{0,int}(\gamma_{i,j})$  ont ainsi été calculées pour différentes valeurs de  $\gamma_{i,j}$  supérieures à 0,5 par Moelans et al. [68] et sont représentées en Figure I.31. Ces fonctions relient donc les paramètres de champs de phases  $m, \kappa$  aux propriétés  $\sigma_{i,j}$  et  $l_{i,j}$  des interfaces.

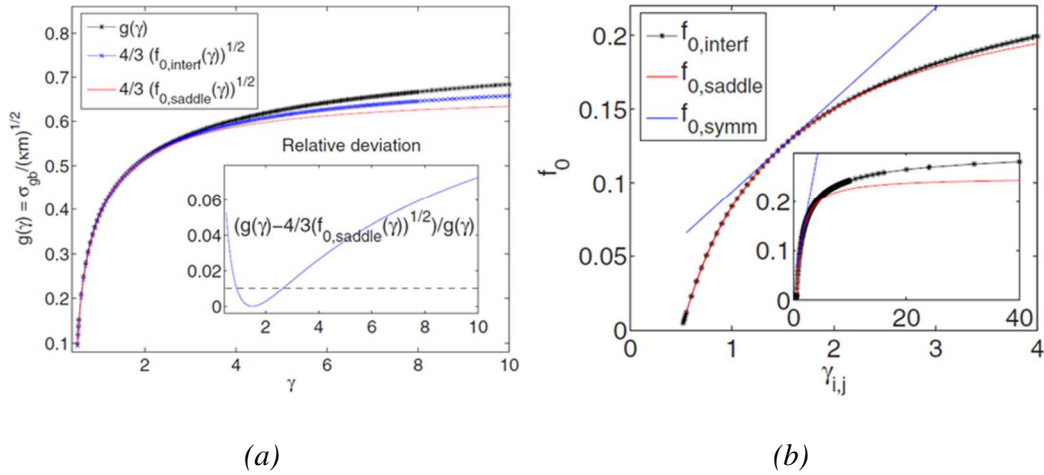


Figure I.31 – Représentation graphique des fonctions (a)  $g(\gamma_{i,j})$  et (b)  $f_{0,int}(\gamma_{i,j})$  calculées numériquement. Des valeurs discrètes de cette fonction sont mesurées à partir des profils d'équilibre d'une interface plane pour des valeurs de  $\gamma_{i,j}$  supérieures à 0,5. Extrait des travaux de Moelans et al. [68].

Une autre approche permettant d'approximer la valeur de l'épaisseur et de l'énergie d'une interface non-symétrique a été développée dans la référence [68]. La fonction  $f_0(\eta_i, \eta_j)$  admet un point selle pour le couple  $(\eta_i, \eta_j) = (\eta_{saddle}, \eta_{saddle})$  avec  $\eta_{saddle} = 1/\sqrt{2\gamma_{i,j} + 1}$ . Moelans et al. ont identifié que la valeur des champs à l'interface en équilibre ( $\eta_i = \eta_j = \eta_{int}$ ) tendait vers  $\eta_{saddle}$  pour une valeur de  $\gamma_{i,j}$  comprise entre 0,5 et 2. L'approximation  $\eta_{int} = \eta_{saddle}$  permet ainsi d'estimer l'épaisseur et l'énergie d'une interface à partir de la valeur de  $\gamma_{i,j}$  associée. Cette approximation ne sera cependant pas effectuée dans la présente étude.

### 3.3.3. Modélisations de systèmes aux propriétés de joints de grains non uniformes

L'épaisseur des joints de grains varie en inverse de leur énergie dans le cas symétrique (voir équation (I.31)). Cette relation permet de définir un couple épaisseur-énergie de joints de grains en fixant le paramètre  $\kappa$  pour l'ensemble du système. On souhaite étendre le modèle aux systèmes comportant plusieurs joints de grains d'énergie différente. Cependant, une fois le paramètre  $\kappa$  défini pour un couple épaisseur-énergie de joints de grains donné, il n'est pas possible de modéliser une autre interface d'énergie différente sans modifier son épaisseur. Une épaisseur trop faible ne permet pas de modéliser correctement le comportement d'une interface diffuse tandis qu'une épaisseur d'interface trop élevée peut contraindre à augmenter la taille de la microstructure et allonger considérablement les durées de calcul.

Pour modéliser l'évolution de la microstructure d'un polycristal comportant des joints de grains aux énergies différentes et d'épaisseur égale, il est nécessaire d'attribuer des paramètres de champs de phases différents pour chaque interface. La Figure I.32 illustre les profils d'équilibre d'interfaces d'énergies différentes et d'épaisseur égale obtenus à partir de différents couples  $(\kappa_{i,j}, \gamma_{i,j})$ . Les valeurs attribuées aux paramètres  $m$  et  $L$  sont identiques pour les différents profils.



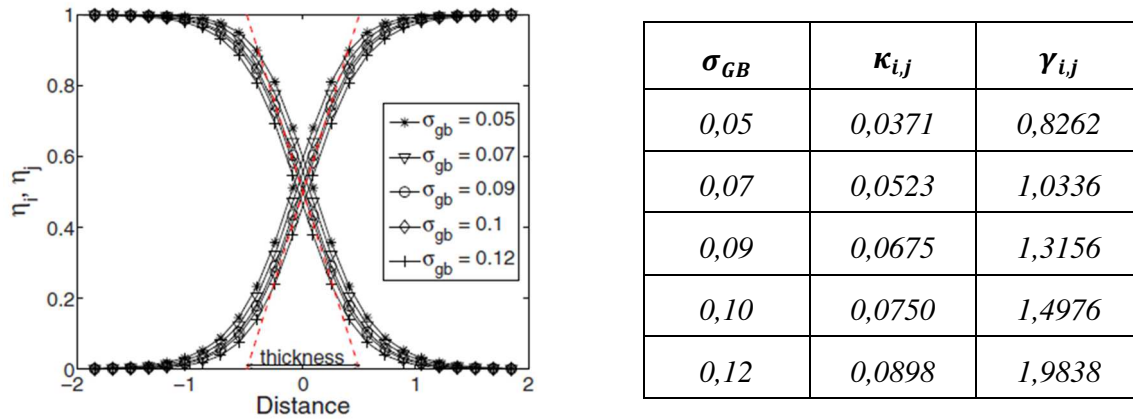


Figure I.32 – Profils d'équilibre obtenus à partir de différents couples  $(\kappa_{i,j}, \gamma_{i,j})$ . Plusieurs jeux de paramètres permettent d'obtenir une interface d'épaisseur égale et d'énergie variable. Paramètres fixés :  $m = 0,6$ ,  $l_{GB} = 1$ . Extrait des travaux de Moelans *et al.* [68].

La formulation proposée par Moelans *et al.* consiste à définir les paramètres de champs de phases  $\kappa_{i,j}, \gamma_{i,j}$  et  $L$  en fonction de l'angle de désorientation  $\phi_{i,j}$  pour l'ensemble des couples de grains  $i$  et  $j$  qui constituent le polycristal. Les paramètres  $\kappa(\phi_{i,j}), \gamma(\phi_{i,j})$  permettent de faire varier l'énergie des joints de grains sans modifier leur épaisseur, voir Figure I.32. Le paramètre  $L(\phi_{i,j})$  permet de modéliser des joints de grains de mobilités différentes. Le paramètre  $m$  est conservé indépendant de la désorientation. Un algorithme itératif permettant de déterminer la valeur de ces paramètres a été proposé dans la littérature [68]. Il nécessite une liste discrète des énergies pour chaque joint de grains du système en donnée d'entrée, ainsi que la valeur de l'épaisseur constante de joint de grains.

Cette formulation ne sera cependant pas adoptée dans ces travaux car elle ne permet pas une modélisation optimale. Pour faire varier l'énergie des joints de grains du système, seul le paramètre  $\gamma_{i,j}$  est modifié et  $\kappa_{i,j}$  est égal pour tous les joints de grains :  $\kappa_{i,j} = \kappa$  pour tout couple de grains  $i,j$ . Les joints de grains d'énergie différente ont donc une épaisseur différente. Ainsi, le paramètre  $\kappa$  sera choisi de sorte que les couples  $(\kappa, \gamma_{i,j})$  du système modélisé ne donnent pas une épaisseur trop faible aux joints de grains les plus fins, ni une épaisseur trop importante aux joints de grains les plus épais. Pour cela, la procédure de calibration des paramètres d'entrée du modèle sera exposée dans le Chapitre II §3.1.2.

Il est important de noter que les variables de champs de phases  $\eta_i$  définies dans ce modèle sont non-conservées. Cette formulation ne permet pas de modéliser les transformations liées à l'énergie chimique qui requièrent des variables conservées définies au sein d'un système fermé. La formulation est adaptée pour décrire l'évolution des grains d'un polycristal monophasé mais ne permet pas de respecter les proportions de phases définies par l'équilibre thermodynamique d'un système biphasé.

## Chapitre II

# Matériaux, techniques expérimentales et outil de simulation numérique

### 1. Fabrication d'aciers inoxydables industriels et modèles superduplex 2507

#### 1.1. Acier inoxydable superduplex 2507 (UNS S32750) produit industriellement

Un acier inoxydable superduplex 2507 a été fabriqué à échelle industrielle par l'entreprise APERAM. Après élaboration, l'alliage a été solidifié par coulée continue puis a subi un traitement thermomécanique similaire au procédé décrit dans le §1.2 du Chapitre I. Pour cette étude, le matériau a été fourni sous la forme d'une tôle laminée à froid à 1,5 mm d'épaisseur, prélevée dans la bobine n°42104473. La composition moyenne en éléments d'alliage a été déterminée par analyse chimique et est donnée en Tableau II.1.

*Tableau II.1 – Composition chimique moyenne de l'acier inoxydable superduplex 2507 (UNS S32750) à l'état laminé à froid (%mas).*

Élément d'alliage	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	C
Composition moyenne	26,1	7,0	3,8	0,9	0,3	0,27	<0,02

La Figure II.1 représente les phases de l'alliage à l'état laminé à froid observées en section transverse. La ferrite a été colorée en marron par l'attaque chimique Beraha I qui sera détaillée dans la partie II.2.2.2. Selon la direction de laminage, Figure II.1.(a), le matériau présente une alternance de bandes d'austénite et de ferrite de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres. La longueur des bandes est très supérieure à leur épaisseur. En direction transverse, Figure II.1.(b), l'austénite forme également une structure en bandes mais moins allongées que selon la direction de laminage.

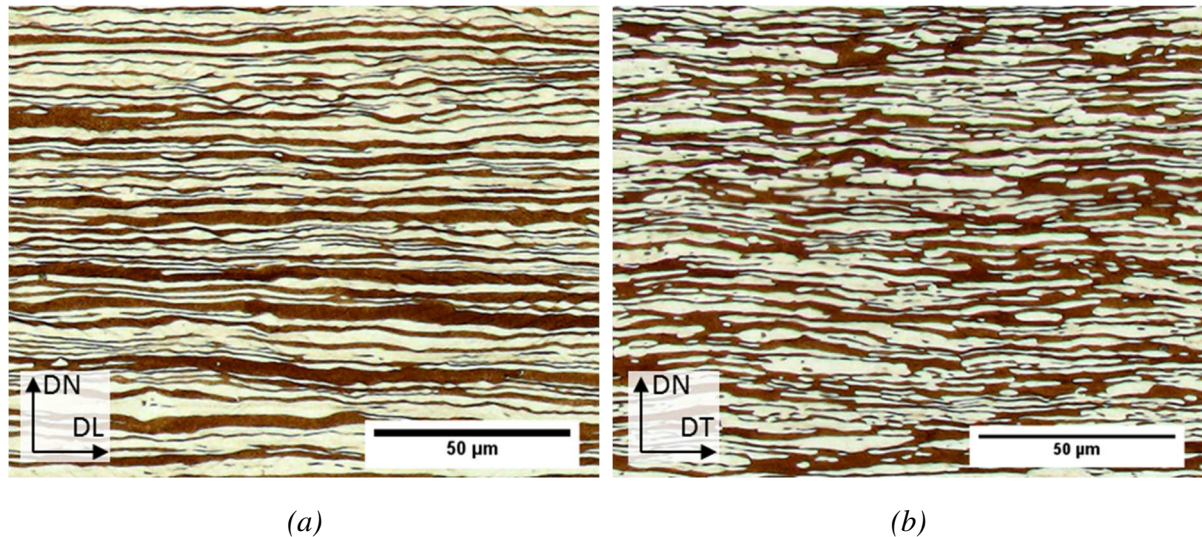


Figure II.1 - Micrographies optiques de l'acier inoxydable superduplex 2507 industriel (UNS S32750) à l'état laminé à froid avec à l'horizontale (a) la direction de laminage et, (b) la direction transverse. La direction normale au plan de laminage est verticale.

## 1.2. Alliage superduplex 2507 de composition modèle produit par un procédé conventionnel (DXM)

### 1.2.1. Elaboration et coulée

Un acier inoxydable superduplex 2507 modèle a été conçu et fabriqué spécialement pour ces travaux de thèse à des fins de modélisation. En effet, sa composition a été simplifiée et il ne comporte qu'une partie des éléments majoritaires présents dans l'alliage industriel. Seuls les éléments Fe-Cr-Ni-Mo-N ont ainsi été sélectionnés lors de l'élaboration de cet alliage, auquel on se référera par alliage superduplex modèle produit conventionnellement, ou par l'acronyme DXM.

Dans cet alliage, un équilibre entre éléments alphagènes et gammagènes a été conservé afin d'obtenir un alliage biphasé austéno-ferritique à environ 1100 °C. La teneur en éléments d'alliage Cr-Ni-Mo-N a été conservée proche de celle de l'acier superduplex industriel (voir §II.1.1). Le diagramme de phases du système quinaire Fe-Cr-Ni-Mo-N de cette composition a été calculé à l'aide du logiciel Thermo-Calc 2017b doté de la base de données thermodynamiques TCFE9. L'ensemble des diagrammes de phases présentés dans la suite de cette étude seront calculés à partir de cette base de données. La Figure II.2.(a) représente une coupe isoplèthe Fe-Ni du système. A 1100 °C, un domaine biphasé  $\delta + \gamma$  s'étend de 1,90 à 11,2 %mas Ni. Avec une composition de 7,0 %mas Ni, la constitution du système calculée à l'équilibre est de 53 %vol de ferrite et de 47 %vol d'austénite, voir Figure II.2.(b).

Un lingot de 50 kg de cet alliage a été coulé par le centre de recherche APERAM Alloys (Imphy, France). Sa composition chimique moyenne est donnée dans le Tableau II.2.

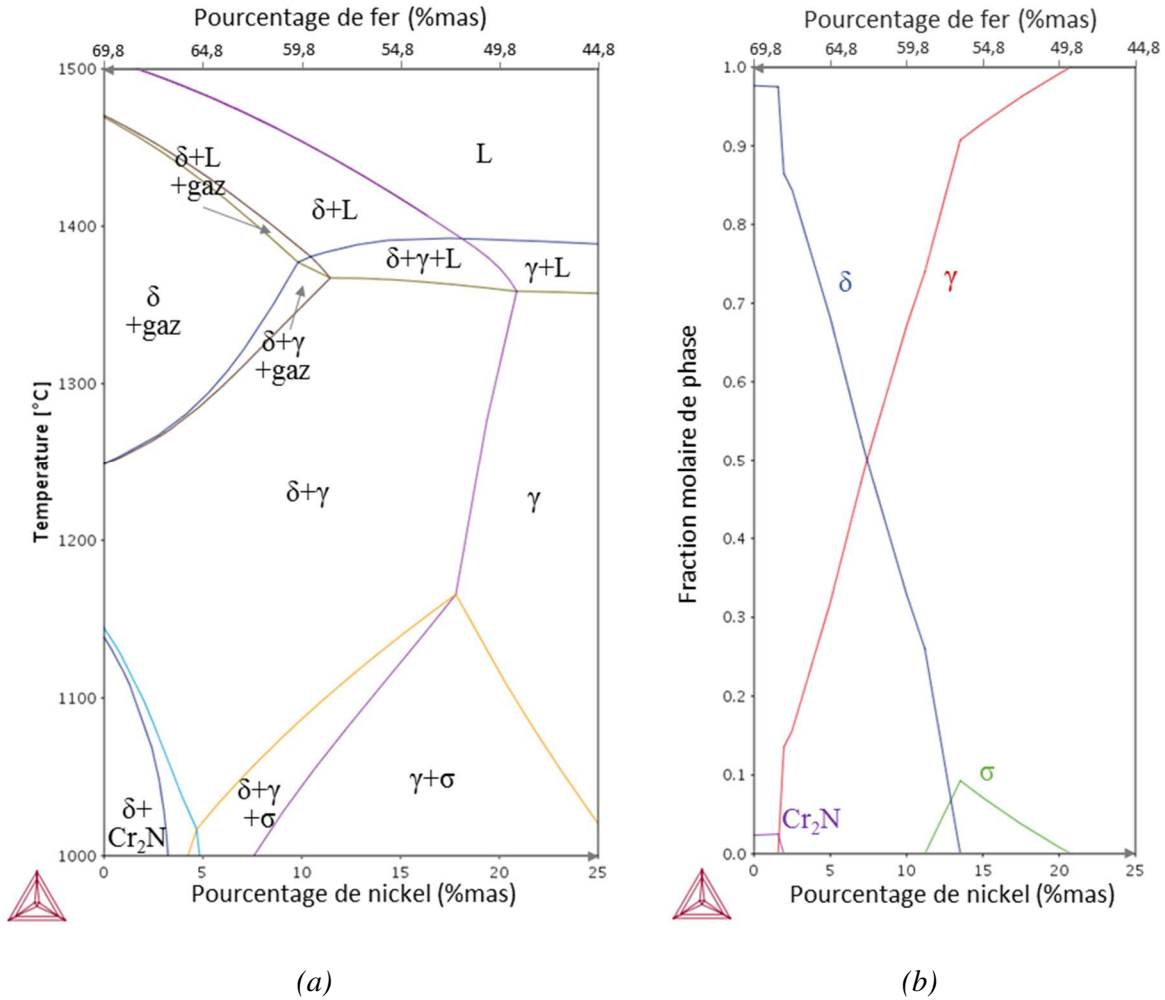


Figure II.2 – Diagrammes de phases pseudo-binaires Fe-Ni du système Fe-Cr-Ni-Mo-N avec 26,1Cr-3,8Mo-0,27N (%mas). (a) coupe isoplèthe et, (b) coupe isotherme à 1100 °C. Calculs effectués avec la base de données Thermo-Calc TCFE9.

Tableau II.2 – Composition chimique moyenne de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) (%mas).

Élément d'alliage	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	C
Composition moyenne	26,1	7,40	3,83	0,25	0,02	<0,01	<0,01

### 1.2.2. Mise en forme

Des brames de dimensions approximatives 140 (longueur) x 84 (largeur) x 80 (épaisseur) mm<sup>3</sup> ont été prélevées dans le lingot et ont subi un traitement thermomécanique en laboratoire comparable à celui employé pour la production d'alliages commerciaux. Le procédé mis en œuvre est le suivant :

- (1) **Laminage à chaud** en deux étapes. Cette phase du procédé permet une réduction d'épaisseur et la formation d'une structure biphasée en bandes allongées selon la direction de laminage.
  - Les lopins découpés dans le lingot sont réchauffés à 1280 °C pendant 2 h. La première étape de laminage comporte 6 passes allant de 20 à 30 % de réduction chacune pour atteindre une épaisseur de 15 mm. Les largets obtenus sont ensuite trempés à l'eau.
  - Les largets sont alors découpés afin d'être manipulables sans risque par les opérateurs.
  - Les largets sont réchauffés à 1280 °C pendant 45 min. Cette seconde étape de laminage comporte 4 passes de 30 % de réduction chacune pour atteindre une épaisseur d'environ 3 mm. Les largets sont trempés à l'eau.

Le taux de déformation obtenu après les deux étapes à chaud est de 85 %.

- (2) **Recuit de recristallisation** à 1100 °C pendant 2 min. Cette étape permet de rendre sa ductilité au matériau avant sa déformation à froid.
- (3) **Décapage chimique puis mécanique**. Cette étape permet de retirer la calamine formée à la surface du matériau lors du laminage à chaud. Elle est nécessaire afin de ne pas incruster d'oxydes dans le métal lors de l'étape de laminage à froid, et permet d'obtenir un état de surface de faible rugosité.
- (4) **Laminage à froid**. Cette étape permet de poursuivre l'amincissement du matériau à des épaisseurs plus faibles que ne le permet le laminage à chaud. Ce dernier entrainerait en effet le fléchissement du larget s'il était mis en œuvre à des épaisseurs aussi faibles. A froid, la déformation appliquée lors de chaque passe est moindre qu'à chaud car la tôle durcit sous l'effet de la déformation et les efforts mis en jeu sont élevés. De nombreuses passes sont alors nécessaires pour atteindre la réduction souhaitée. Le taux de réduction à froid est de 66 % atteint après 21 passes et l'épaisseur finale obtenue est de 1,1 mm.

Les étapes de laminage à chaud et à froid des brames et largets ont été réalisées au centre de recherche OCAS (Zelzate, Belgique) grâce à un laminoir pilote. Les recuit et décapage ont été effectués au centre de recherche d'APERAM (Isbergues).

Ce procédé de fabrication est comparable à celui d'un acier inoxydable superduplex industriel afin d'obtenir une microstructure similaire. Il comporte néanmoins des différences du fait que le laminoir utilisé soit un équipement de laboratoire. D'une part, il ne permet pas d'obtenir des taux de déformation à chaud aussi élevés. D'autre part, les temps inter-passes très courts accessibles industriellement ne peuvent pas être respectés. Par ailleurs, le laminage à chaud a été découpé en deux séries de passes, entre lesquelles les largets ont été trempés, découpés et réchauffés.



### 1.2.3. Microstructure à l'état laminé à froid

Les phases de l'alliage laminé à froid obtenu sont observées en coupe dans les directions de laminage et transverse sur la Figure II.3. Selon la direction de laminage, Figure II.3.(a), l'alliage est composé d'une structure en bandes comparable à celle de l'alliage superduplex produit industriellement (voir §I.1.1), alternée de ferrite et austénite. Dans la direction transverse, Figure II.3.(b), on observe des îlots de phase austénitique ayant la forme d'ellipses d'épaisseur non négligeable par rapport à leur largeur. Ces particules sont plus épaisses et moins étendues dans la direction transverse qu'elles ne le sont dans l'alliage superduplex industriel. On observe également la présence d'une population de plus petites particules d'austénite dispersées dans la ferrite. La caractérisation quantitative de la taille et de la morphologie des phases de cet alliage sera effectuée dans le Chapitre III.

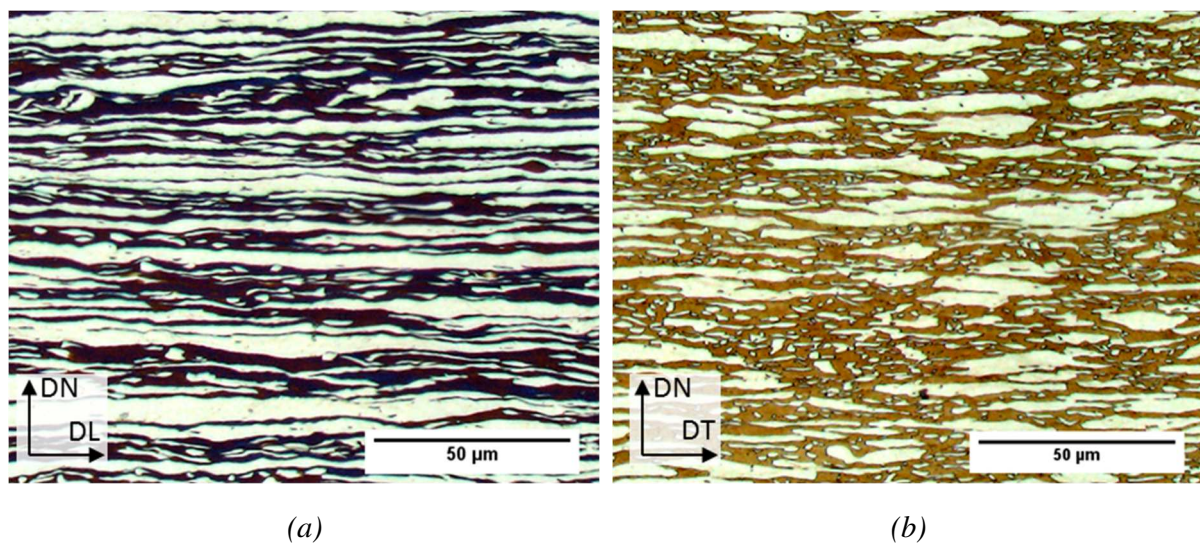


Figure II.3 – Micrographies optiques de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) à l'état laminé à froid avec à l'horizontale (a) la direction de laminage et, (b) la direction transverse. La direction normale au plan de laminage est verticale.

## 1.3. Alliage superduplex de composition et de microstructure modèles assemblé par compression isostatique à chaud (PDX)

### 1.3.1. Conception et fabrication

La morphologie initiale de la phase dispersée, l'austénite, joue un rôle important dans les mécanismes d'évolution de la microstructure. Les aciers inoxydables superduplex laminés comportent des bandes d'austénite qui s'étendent sur une longueur importante en direction de laminage par rapport à leur épaisseur, voir parties I.1.1 et I.1.2. L'étendue de ces bandes est plus réduite selon la direction transverse au sein des deux alliages. Leurs extrémités constituent des lieux de courbure inhérents au procédé thermomécanique de fabrication au cours duquel l'austénite précipite dans la ferrite.

Il existe des défauts dans la structure en bandes des aciers superduplex qu'il est souhaitable d'étudier indépendamment de la courbure des extrémités des bandes, en particulier les joints de grains. Dans ce sens, un second alliage modèle a été conçu dans le cadre de ces travaux. Contrairement aux deux alliages produits conventionnellement, il est constitué de nappes d'austénite dont deux directions du plan de laminage se présentent comme infiniment longues par rapport à leur épaisseur. La composition chimique de cet alliage a été réduite aux cinq mêmes éléments Fe-Cr-Ni-Mo-N que le matériau modèle produit conventionnellement (DXM).

Le procédé de fabrication de cet alliage diffère des procédés habituellement mis en œuvre pour fabriquer les aciers inoxydables superduplex. En effet, un laminage conventionnel unidirectionnel ne donne des bandes qu'allongées selon la direction de laminage, et beaucoup moins selon la direction transverse. Ainsi, un procédé de fabrication original a été mis en œuvre pour obtenir des nappes étendues dans deux directions du plan des tôles. Deux alliages monophasés ferritique et austénitique à 1100 °C ont été produits séparément, puis laminés pour obtenir des tôles d'épaisseur millimétrique. La composition de chacune des nuances monophasées a été ajustée afin de correspondre à celle des phases de l'alliage superduplex industriel 2507. Les tôles des deux nuances ont ensuite été assemblées par compression isostatique à chaud (CIC), procédé permettant le soudage par diffusion à l'état solide sous l'effet d'une forte pression isostatique appliquée à haute température. L'empilement de tôles soudées a finalement été laminé pour obtenir un alliage modèle composé de phases d'épaisseur micrométrique. Un procédé similaire a déjà été mis en œuvre pour fabriquer un alliage modèle ayant cette caractéristique et avait permis d'étudier la cinétique de dissolution de la ferrite delta dans le système Fe-Cr-Ni [4]. Les principales étapes du procédé de fabrication sont détaillées dans l'Annexe A.

### 1.3.2. Microstructure et composition à l'état laminé à froid

La Figure II.4 est une micrographie représentant les phases de l'alliage superduplex modèle (PDX) après laminage à froid et recuit de 45 s à 1180 °C. On observe que les bandes d'austénite et de ferrite qui composent l'alliage mesurent une épaisseur de l'ordre de la dizaine de micromètres. Elles s'étendent dans les deux directions du plan de laminage. La structure en bandes héritée de l'empilement de tôles a été conservée au cours des étapes successives de fabrication. Les compositions des phases sont détaillées dans l'Annexe A.

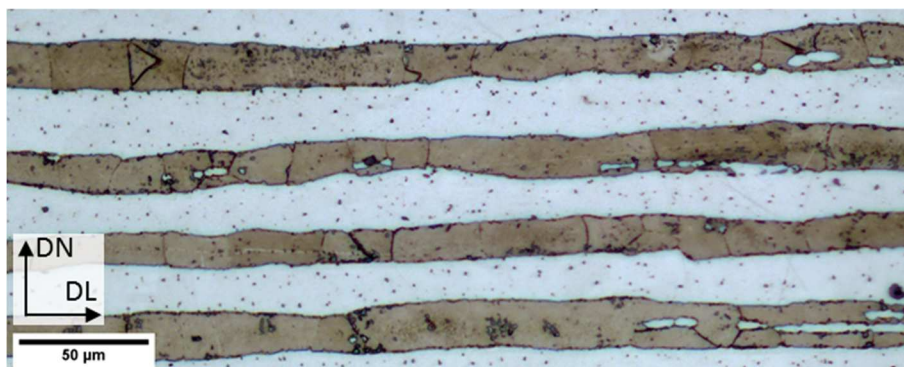


Figure II.4 - Micrographie optique de l'acier inoxydable superduplex modèle (PDX) assemblé par compression isostatique à chaud, puis laminé à froid et recuit pendant 45 s à 1180 °C.

## 2. Méthodes et techniques expérimentales de caractérisation

### 2.1. Recuits isothermes de sphéroïdisation

#### 2.1.1. Plan d'expériences

Le traitement thermique final de recristallisation de l'alliage superduplex industriel est effectué à l'issue du laminage à froid à une température où seules les deux phases austénitique et ferritique sont présentes. Il permet d'adoucir le matériau, d'ajuster les fractions relatives de ces deux phases et est suivi d'une trempe. La microstructure des alliages superduplex modèles sera étudiée au cours de ces travaux. Pour la composition quinaire simplifiée de l'alliage superduplex modèle (DXM), les phases stables à l'équilibre peuvent être déterminées grâce à Thermo-Calc entre 500 et 1500 °C et sont données en Figure II.5. Le domaine biphasé austénite/ferrite est délimité par une température basse de 1055 °C (précipitation de la phase sigma) et par une température haute de 1317 °C (formation de diazote puis fusion à 1404 °C). Dans ce domaine, la fraction de ferrite augmente avec la température au détriment de celle de l'austénite, comportement cohérent avec celui des alliages superduplex commerciaux (voir §I.1.2.3). L'égalité des fractions de phases est atteinte à 1075 °C.

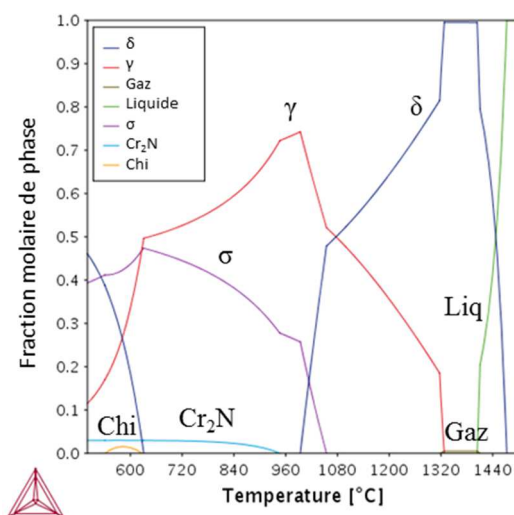


Figure II.5 - Phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage duplex modèle DXM de composition  $Fe-26,1Cr-7,4Ni-3,8Mo-0,25N$  (%mas). Calculs effectués avec la base de données Thermo-Calc TCFE9.

Pour étudier les mécanismes impliqués dans les transformations morphologiques des phases, des traitements thermiques isothermes ont été effectués sur des éprouvettes laminées à froid de la nuance modèle (DXM) d'acier inoxydable superduplex. Quatre températures ont été sélectionnées dans l'intervalle biphasé : 1060, 1100, 1140 et 1180 °C. Pour établir des lois cinétiques d'évolution morphologique, plusieurs durées de maintien ont été choisies à partir des premières observations réalisées sur la nuance superduplex industrielle [3]. La durée la plus courte est un traitement « flash » où l'éprouvette est montée à la température de recuit puis trempée immédiatement, traitement qui correspond à un état recuit avec 0 s de palier. Quatre durées de traitement isotherme plus longues ont été sélectionnées : 10, 30, 60 et 300 s.



### 2.1.2. Conditions expérimentales

Les traitements thermiques ont été réalisés au Centre de Recherches d'Aperam Isbergues (CRI) à l'aide d'une machine Gleeble 3500-GT conçue par Dynamic Systems Incorporated. Cette machine est un simulateur thermo-mécanique permettant de réaliser des essais qui simulent les conditions opératoires rencontrées en industrie métallurgique, tout comme des conditions plus idéales nécessitant des variations rapides de température. Les échantillons sont chauffés par effet Joule et un module hydraulique permet d'appliquer une sollicitation mécanique. Ce système permet d'atteindre des vitesses de chauffe allant jusqu'à 10000 °C/s, de réaliser des paliers à haute température sous atmosphère contrôlée, d'atteindre des vitesses de trempe élevées grâce à des mors en cuivre et un système de trempe à l'eau [73]. Le choix de cet équipement pour cette étude a été motivé par la possibilité de réaliser des traitements thermiques avec des vitesses de chauffe et de trempe rapides avec un contrôle précis de la température.

Afin d'effectuer un traitement thermique isotherme sans déformation, le module *High-Force* a été utilisé. Ce dernier a été paramétré de telle sorte qu'il accomode la dilatation du matériau lors des variations de température (chauffe, trempe) sans appliquer de contrainte de traction ou de compression sur l'éprouvette.

Les éprouvettes de dimensions 120 (DT) x 20 (DL) mm<sup>2</sup> ont été prélevées à la cisaille sur toute la largeur des largets laminés à froid. Lors d'un essai, une éprouvette est serrée à ses deux extrémités entre les deux mors en cuivre maintenus à température ambiante. La zone la plus chaude de l'éprouvette se situe à équidistance entre les deux mors et constitue la région d'intérêt, cette dernière est donc située au milieu du larget.

La méthode de chauffe de cet équipement induit des gradients de température entre le milieu chaud et les extrémités de l'éprouvette en contact avec les mors refroidis. Le contrôle de la température de recuit est réalisé localement à l'aide de thermocouples de type K soudés à la surface de l'échantillon, permettant une mesure de la température jusqu'à 1260 °C avec une erreur inférieure à 0,75 %. La régulation de la température de recuit est effectuée à l'aide d'un thermocouple soudé au milieu de l'éprouvette, sur la zone d'intérêt. Des thermocouples de contrôle soudés à quelques millimètres du thermocouple de régulation ont dans certains cas été utilisés pour mesurer l'étendue de la zone homogène de traitement. L'obtention d'un profil de température symétrique et homogène dans les directions longue et transverse de l'échantillon dépend du positionnement de l'éprouvette dans les mors et du système de trempe qui doivent respecter les conditions suivantes :

- L'éprouvette doit être axée et centrée par rapport aux mors
- L'éprouvette doit avoir une surface de contact suffisante avec les mors pour assurer un bon contact électrique. En pratique, chaque mors serre l'éprouvette sur une longueur de 3cm ce qui correspond à une surface de contact de 6cm<sup>2</sup> par mors sur chaque face de l'échantillon.
- Le thermocouple de régulation doit être équidistant des deux mors ; les thermocouples peuvent fluer et se rompre sous l'effet de leur poids s'ils ne sont pas placés au-dessous de l'échantillon.
- Les buses de trempe doivent être placées au plus près de l'échantillon et être préchargées en eau afin de réduire la durée entre l'arrêt de la chauffe et le début de la trempe.

La Figure II.6 est une photographie d'une éprouvette correctement mise en place dans la machine Gleebble.

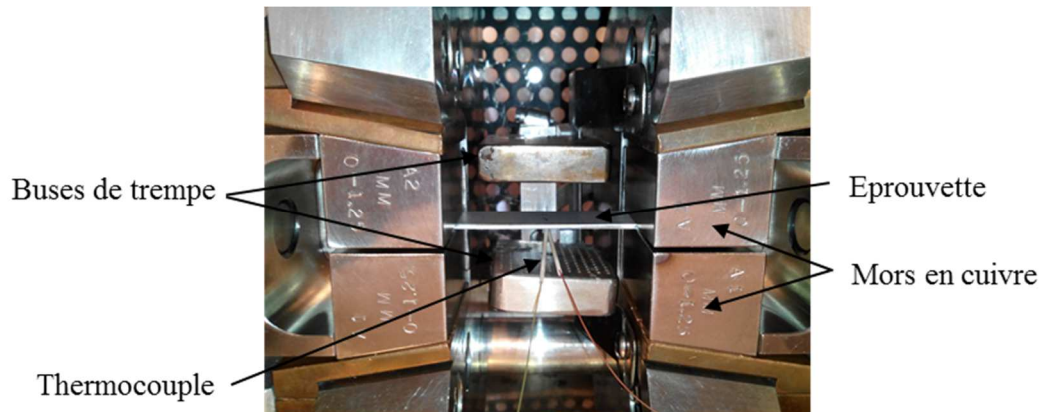


Figure II.6 - Photographie d'une éprouvette positionnée dans la machine Gleebble.

Lors d'un traitement thermique, l'éprouvette est chauffée à une vitesse de 100 °C/s de manière similaire à l'étude préliminaire menée sur la nuance superduplex industrielle [3]. Un palier isotherme est effectué puis l'éprouvette est refroidie par trempage à l'eau. En particulier, la durée entre l'instant où le courant cesse de circuler dans l'éprouvette et où l'eau entre en contact avec sa surface doit être la plus courte possible pour éviter de maintenir l'éprouvette à une température intermédiaire pendant une longue durée. La Figure II.7 représente une courbe de refroidissement d'un traitement thermique typique. Après 300,1 s de traitement, le courant est coupé et la trempage permet d'atteindre une vitesse de refroidissement supérieure à 200 °C/s en moins de 0,25 s.

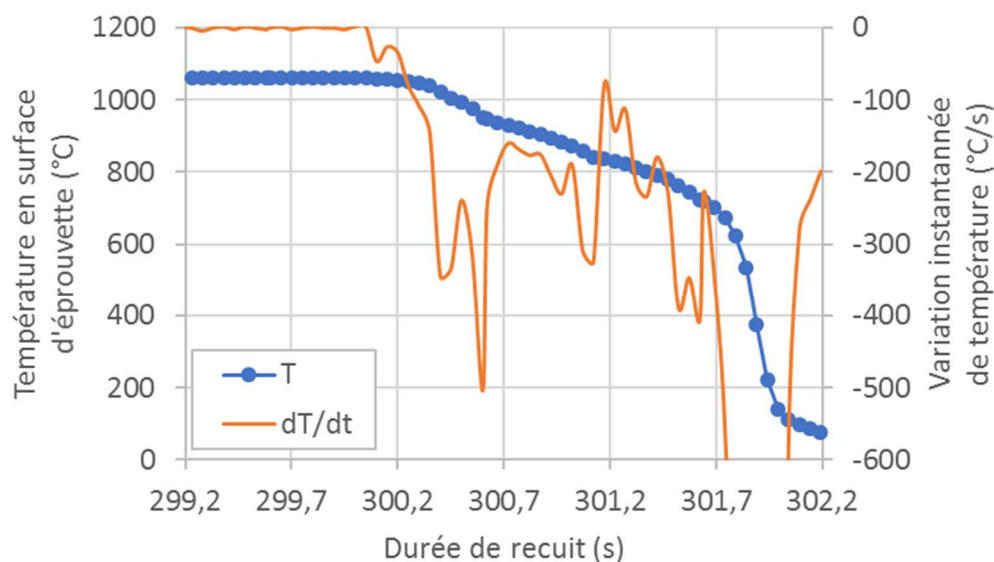


Figure II.7 - Evolution de la température en surface d'une éprouvette DXM traitée à 1060 °C pendant 300 s au moment de la trempage. Une vitesse de refroidissement de plus de 200 °C/s est atteinte dès 0,25 s après l'arrêt de la chauffe.

La température est considérée homogène dans l'épaisseur des tôles qui ont une épaisseur maximale de 1,1 mm. L'homogénéité de la température dans le plan de la tôle a été vérifiée à l'aide de thermocouples de contrôle placés à une distance croissante du thermocouple de régulation. La température mesurée est égale à la température de régulation  $\pm 10$  °C jusqu'à une distance de 5 mm dans la direction longue de l'éprouvette (DT), et est homogène sur toute la largeur de l'éprouvette (DL). Une zone de 10 (DT) x 20 (DL) mm<sup>2</sup> a ainsi été définie comme chauffée de manière homogène à la température de consigne. L'ensemble de cette zone sera prélevé pour effectuer la mesure de la fraction de ferrite après recuit et pour caractériser la microstructure, voir §II.2.2.1.

## 2.2. Protocoles de préparation métallographique

### 2.2.1. Prélèvement des échantillons

Le prélèvement des échantillons est réalisé en deux étapes par découpe à l'aide d'une microtrancheuse Presi Mecatome T180 équipée de disques de 0,3 mm d'épaisseur tournant à 2000 tr/min. La première étape consiste à prélever un coupon de 20 (DL) x 10 (DT) mm<sup>2</sup> centré sur la zone homogène de l'éprouvette traitées avec la machine Gleeble. La surface prélevée correspondante est représentée sur la Figure II.8 par un trait plein. Sur ce coupon est réalisée la mesure de la fraction de ferrite par magnétisation spécifique à saturation (voir §II.2.3.1.). Après la mesure, ce coupon est découpé en trois échantillons selon les lignes en pointillés de la Figure II.8 :

- Deux échantillons de dimensions 15 (DL) x 5 (DT) mm<sup>2</sup> sont prélevés pour l'étude de la microstructure par microscopie dans le plan DL-DN.
- Un échantillon de dimensions 5 (DL) x 10 (DT) mm<sup>2</sup> est prélevé pour son étude selon le plan DT-DN.

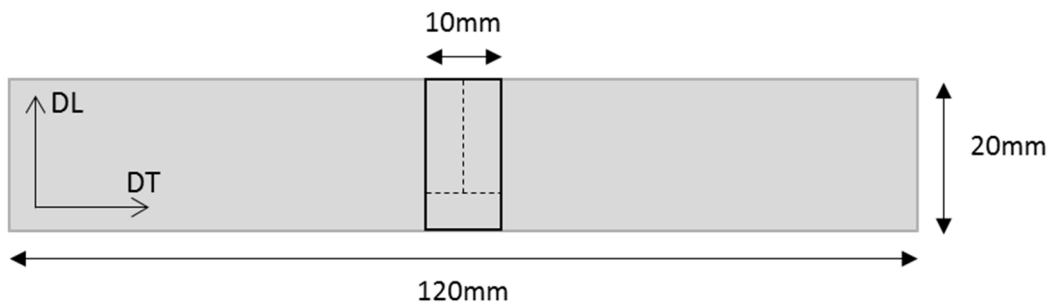


Figure II.8 - Schéma de l'emplacement des échantillons prélevés au sein d'une éprouvette Gleeble. Un échantillon de 20 (DL) x 10 (DT) mm<sup>2</sup> centré sur la position du thermocouple est prélevé de l'éprouvette pour la mesure de la fraction de ferrite. L'échantillon est ensuite recoupé en trois pour effectuer les différentes caractérisations microstructurales.

### 2.2.2. Préparation métallographique pour l'observation des phases

L'austénite et la ferrite sont les deux principales phases qui composent les aciers inoxydables superduplex. L'étude de leur morphologie à un état de recuit donné est effectuée par microscopie optique après polissage et attaque colorante.

Un échantillon prélevé selon chaque orientation est au préalable enrobé à chaud à 170 °C à l'aide d'une enrobeuse Presi Mecapress 3 dans de la résine acrylique. Cette résine est transparente et permet le contrôle de l'alignement de l'échantillon une fois enrobé. En effet, il est courant que l'échantillon soit incliné dans la résine à l'issue de l'enrobage à cause de la pression appliquée par l'équipement. Dans ce cas, l'échantillon doit être enrobé à nouveau car le plan d'observation ne doit pas être incliné de plus de 5 ° du plan de section transverse étudié, par exemple le plan DL-DN, pour ne pas introduire de biais dans les mesures quantitatives [64].

Une étape de pré-polissage manuel au papier de polissage en carbure de silicium est effectuée selon une gamme classique pour l'étude des aciers inoxydables. Au total, l'enlèvement de matière n'excède pas 1 mm afin que la zone observée se trouve dans la zone homogène de traitement thermique. Une étape de polissage de finition à la solution diamantée polycristalline est ensuite appliquée afin d'obtenir un état poli miroir.

Pour distinguer la ferrite de l'austénite au microscope optique, l'attaque colorante Beraha I (100 mL H<sub>2</sub>O, 20 mL 37 %-HCl, 0,25 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) est ensuite utilisée. Immersé dans cette solution, l'alliage est dépassivé et un film est déposé sur la ferrite qui se colore en marron en quelques dizaines de secondes [74]. La Figure II.9.(a) montre que seule une faible différence d'altitude est créée entre les deux phases. Le contraste obtenu permet le seuillage des deux phases par analyse d'images et ainsi la mise en œuvre de mesures quantitatives, voir Figure II.9.(b). L'obtention d'une coloration homogène de la ferrite seule requiert des précautions de préparation de l'échantillon et de la solution particulières

Le protocole de préparation métallographique et d'attaque chimique est détaillé en Annexe B.

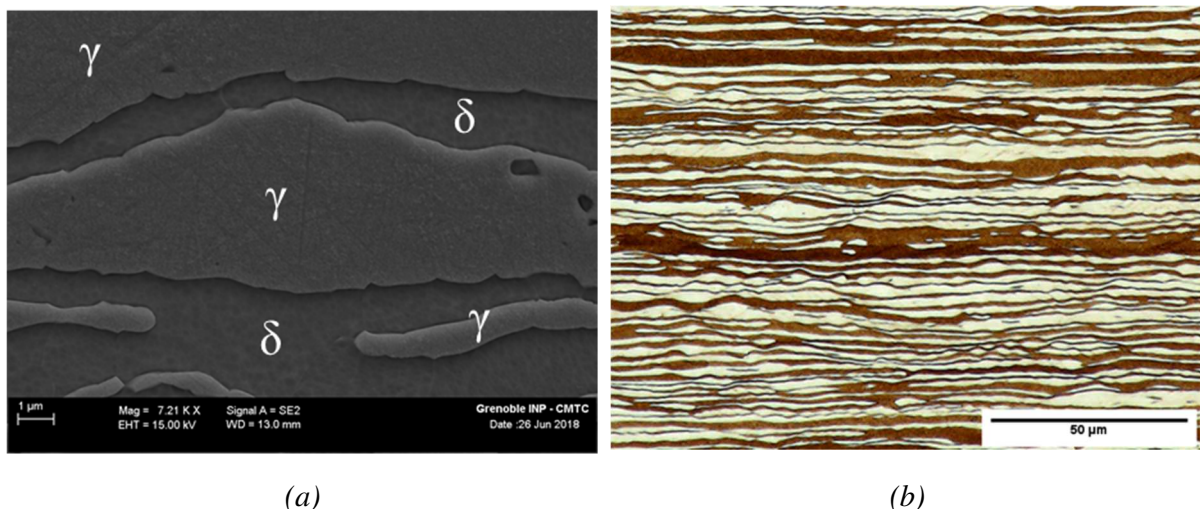


Figure II.9 – Surface d'un acier inoxydable superduplex attaqué par la solution Beraha I pendant 55 s. (a) Image de MEB-FEG réalisée en mode électrons secondaires et, (b) Micrographie optique en section DL-DN.

### 2.2.3. Préparation métallographique pour la diffraction des électrons rétrodiffusés

L'acquisition de clichés de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) nécessite le retrait de tout écrouissage résiduel en surface des grains analysés. Pour cela, la préparation métallographique des échantillons diffère légèrement de la préparation décrite dans le paragraphe II.2.2.2. D'une part, l'enlèvement de matière est mesuré à l'aide d'un palpeur après chaque étape de pré-polissage afin de s'assurer que la couche écrouie par les différents papiers de polissage ait été retirée. Il est communément admis que cette couche mesure moins de trois fois la granulométrie des particules du papier de polissage de l'étape précédente. Ensuite, les étapes de finition diamant 3 $\mu$ m et au 1 $\mu$ m ont été rallongées de deux minutes, soient 10 et 12 minutes respectivement. Enfin, une étape de polissage mécano-chimique avec une suspension basique de silice colloïdale de 0,06  $\mu$ m (OPU) a été ajoutée après l'étape de finition diamant de 1  $\mu$ m pour retirer la dernière couche de matière écrouie en extrême surface.

### 2.2.4. Préparation de lames minces

Des lames minces ont été préparées à l'aide d'une source ionique focalisée (FIB) NVision 40 (Carl Zeiss) pour l'acquisition de clichés de diffraction au microscope électronique à transmission (MET), la réalisation d'images MET haute résolution (HRTEM) et la mesure de cartographies de composition chimique par spectrométrie des pertes d'énergie (EELS). Une face des échantillons a été polie au préalable dans le plan DL-DN selon un protocole de préparation identique à l'analyse EBSD décrite en paragraphe II.2.2.3. Pour chaque échantillon, un dépôt de tungstène est réalisé sur la zone d'intérêt afin de la protéger lors du prélèvement au FIB. Une lame est ensuite prélevée dans le plan DT-DN, fixée à un support grâce à un dépôt de tungstène, puis affinée par amincissement linéaire. Un faisceau d'ions gallium de tension 30 kV et de courant 40 pA a été utilisé pour la découpe de l'ébauche et l'amincissement de la lame. Plusieurs étapes de nettoyage sont alors effectuées à une tension de 10 kV et de courant 80pA, puis 5 kV et 60 pA.

## 2.3. Mesure quantitative de l'évolution de la fraction de phases

La fraction de ferrite dans l'alliage duplex a été mesurée par deux méthodes différentes.

### 2.3.1. Mesure de magnétisation spécifique à saturation (Sigmamètre)

La première méthode consiste en la mesure de magnétisation spécifique à saturation  $\sigma_s$  de l'alliage. En effet, la fraction massique de phase ferromagnétique  $w$  d'un acier inoxydable duplex dépend linéairement de  $\sigma_s$  selon l'équation (II.1) :

$$w = \sigma_s / \sigma_0 \quad (\text{II.1})$$

$\sigma_0$  est la valeur de la magnétisation spécifique à saturation de la ou les phases ferromagnétiques de l'alliage. Dans le cas des aciers inoxydables duplex étudiés, la ferrite est la phase ferromagnétique. Une expression empirique de  $\sigma_0$  pour la ferrite a été établie à partir de données expérimentales portant sur un grand nombre d'aciers inoxydables duplex de composition variable [75].

Cette expression donne  $\sigma_0$  (en  $\mu\text{T}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en fonction de la composition de la ferrite en éléments d'alliage (exprimée en %mas) :

$$\begin{aligned}\sigma_0 = 40\pi[ & 2,160 - 0,0275Cr - 0,033Ni - 0,026Mo - 0,067Ti \\ & - 0,050Nb - 0,061Si - 0,063Al - 0,026Mn - 0,060V \\ & - 0,022W - 0,010Cu - 0,050P - 0,010(C + N) \pm 0,030]\end{aligned}\quad (\text{II.2})$$

$\sigma_s$  est mesuré à l'aide d'un équipement dédié, un Sigmamètre (Setaram Instrumentation). Un échantillon de masse minimale de 1,0 g est d'abord pesé, puis placé dans un champ magnétique intense ( $800 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ) pendant 10 s. La ferrite qu'il contient est magnétisée à saturation sous l'effet du champ. L'échantillon est ensuite retiré du champ ce qui permet la mesure du moment magnétique maximal [76].  $\sigma_s$  est égal au rapport du moment magnétique maximal sur la masse de l'échantillon.

Pour un champ d'une telle intensité, la mesure du moment magnétique ne dépend pas de la morphologie de la phase ferromagnétique et est donc adaptée pour l'étude des aciers inoxydables duplex à différents états de recuit. La mesure est rapide, très répétable, et permet d'obtenir une valeur moyenne sur un échantillon massif. Elle n'est cependant pas standardisée, et le résultat obtenu dépend de la validité de la loi empirique permettant de déterminer  $\sigma_0$  pour un alliage donné. Dans le cadre de cette étude, la mesure a été effectuée au CRI sur des échantillons de dimensions 20 (DL) x 10 (DT) mm<sup>2</sup> prélevés au milieu de la zone homogène d'éprouvettes Gleeble (voir §II.2.2.1).

### 2.3.2. Mesure par analyse d'images

La seconde méthode consiste en la mesure de la fraction surfacique de ferrite par analyse d'images. La mesure est réalisée sur des micrographies optiques d'un échantillon ayant préalablement été poli et coloré par une solution Beraha I selon le protocole décrit dans le paragraphe II.2.2.2.

#### 2.3.2.a. Acquisition des micrographies optiques

Les micrographies optiques ont été acquises grâce à un microscope optique à platine motorisée DSX510 (Olympus). L'échantillon est positionné de sorte que la direction longue des bandes soit orientée selon la direction horizontale (DL ou DT selon le plan d'observation). Un objectif x 40, un oculaire x 10 et un zoom numérique ont été utilisés pour acquérir des images au grossissement x 1000. Des champs de largeur 2000  $\mu\text{m}$  et de hauteur égale à l'épaisseur (DN) de l'échantillon (1000 à 1500  $\mu\text{m}$  selon l'alliage) ont été obtenus par assemblage d'images de dimensions 272 x 272  $\mu\text{m}^2$  à l'aide du logiciel DSX-BSW v.3.1.9. La surface des échantillons était balayée avec un recouvrement de 20 % entre deux images. Un mode 3D prenant pour une même zone plusieurs clichés à différents focus a été utilisé pour obtenir des images nettes. La durée d'exposition utilisée variait de 0,2 à 0,5 s d'un échantillon à un autre, donnant une résolution allant de 5,1 à 34,6 px/ $\mu\text{m}^2$ . Les images ont été enregistrées au format TIFF sans compression afin d'éviter la perte d'informations.

## 2.3.2.b. Traitement des micrographies

Le traitement des micrographies a pour objectif d'attribuer les pixels de l'image à l'une ou l'autres des phases de la manière la plus fidèle à la microstructure réelle. Cette procédure appelée *seuillage* est effectuée l'aide du logiciel Fiji (v1.52o) de manière automatisée et objective. Une image est tout d'abord transformée en niveaux de gris (256 niveaux). La luminosité et le contraste sont ajustés de sorte à répartir la valeur des pixels de l'image sur l'ensemble des niveaux de gris disponibles. Un exemple d'image obtenue est donné en Figure II.10.(a). L'image est alors seuillée en donnant respectivement les valeurs 0 et 255 aux pixels appartenant aux bandes de ferrite (en noir sur la Figure II.10.(b)) et d'austénite (en blanc). La valeur seuil séparant les pixels en deux phases a été déterminée par la méthode automatique « Minimum » [77], voir Figure II.10.(c). Une comparaison visuelle montre en effet qu'il s'agit de la méthode de seuillage qui respecte le plus fidèlement la microstructure initiale parmi les différentes méthodes automatiques implémentées dans ce logiciel.

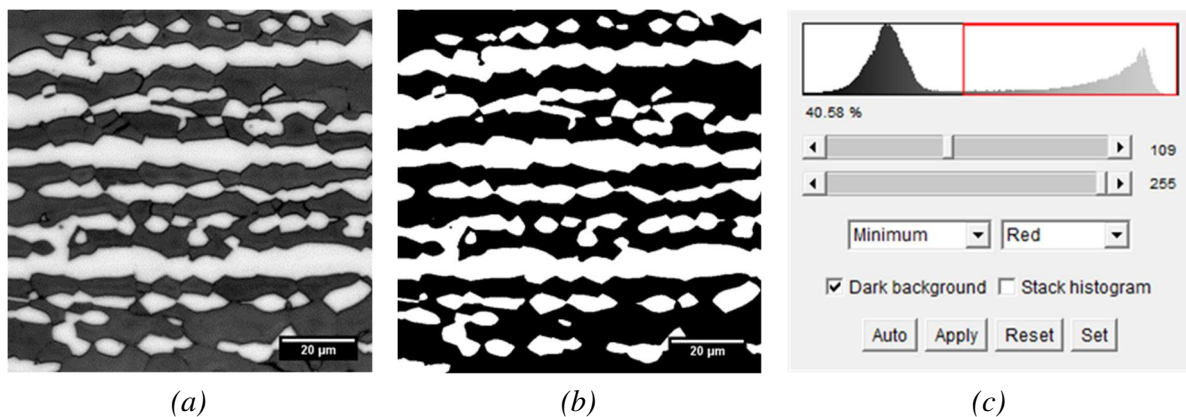


Figure II.10 - Procédure de seuillage d'une microstructure d'acier superduplex observée au microscope optique après attaque Beraha I (a) image en niveaux de gris, (b) binarisée et (c) histogramme des niveaux de gris avec seuil déterminé automatiquement par la méthode « Minimum » (logiciel ImageJ).

## 2.3.2.c. Estimation des fractions moyennes de phases et de l'incertitude statistique

La mesure de la fraction d'une phase dispersée, ainsi que de la fraction de matrice dans le cas d'une microstructure biphasée, a été standardisée dans la norme ATSM E1245-03 [78]. Cette technique est utilisée pour déterminer la fraction volumique de ferrite par analyse d'images.

La fraction surfacique d'une phase dispersée au sein d'un champ seuillé est mesurée en divisant le nombre de pixels de cette phase par le nombre total de pixels de l'image, l'austénite dans le cas des aciers duplex étudiés. Son complémentaire est considéré comme étant égal à la fraction surfacique de ferrite, les défauts et inclusions de phases tierces éventuellement présentes occupent en effet une surface négligeable de l'image (voir §III.1.3). Si l'échantillonnage est uniforme dans le plan, la fraction surfacique permet d'estimer la fraction volumique  $V_V$  au voisinage de la section.

La fraction volumique moyenne,  $\overline{V_V}$ , est mesurée en moyennant la mesure réalisée sur plusieurs champs de la section. L'écart type de la distribution de mesures,  $s$ , est utilisé pour définir l'intervalle de confiance à 95 %, équation (II.3), avec  $t$  le coefficient de Student pour un nombre  $n$  de champs



tel que la mesure ait une probabilité de moins de 5 % d'être en dehors de l'intervalle. L'imprécision relative (% RA) définie par l'équation (II.4) est une estimation de l'erreur sur la valeur moyenne induite par la variabilité de la mesure d'un champ à l'autre [78].

$$95\% CI = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (\text{II.3})$$

$$\% RA = \frac{95\% CI}{\bar{V}_V} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Dans le cadre de cette étude, les champs analysés mesurent toute l'épaisseur de tôle ce qui permet de moyenniser les éventuelles hétérogénéités entre le cœur et la peau de la tôle. Une bande de 75  $\mu\text{m}$  a néanmoins été retirée sur chaque bord afin de s'affranchir des défauts apparus au cours du polissage et plus souvent présents dans cette zone (rayures, coloration hétérogène de la ferrite, ressuage de solution, etc...). L'épaisseur totale de tôle analysée mesure 950  $\mu\text{m}$ . Pour déterminer la largeur nécessaire pour obtenir une mesure avec une imprécision relative inférieure à 1 %, la valeur de la fraction de ferrite a été moyennée sur un nombre croissant de champs pour l'exemple d'une microstructure duplex laminée à froid, voir Figure II.11. Un nombre compris entre 1 et 20 champs de largeur 100  $\mu\text{m}$  sur toute l'épaisseur de tôle a été considéré. L'incertitude de mesure représentée correspond à deux fois la valeur de l'intervalle de confiance à 95 %. L'évolution de l'imprécision relative est également représentée. On observe que la fraction moyenne de ferrite converge vers une valeur proche de 58 %vol. et que l'incertitude diminue avec l'augmentation du nombre de champs. L'imprécision relative diminue et atteint une valeur inférieure à 1 % à partir de 11 champs moyennés, soit une largeur de champ de 1,1 mm. La mesure effectuée sur des images de 2,0 mm est donc suffisante pour être considérée comme une estimation représentative de la fraction volumique de ferrite au voisinage de la section.

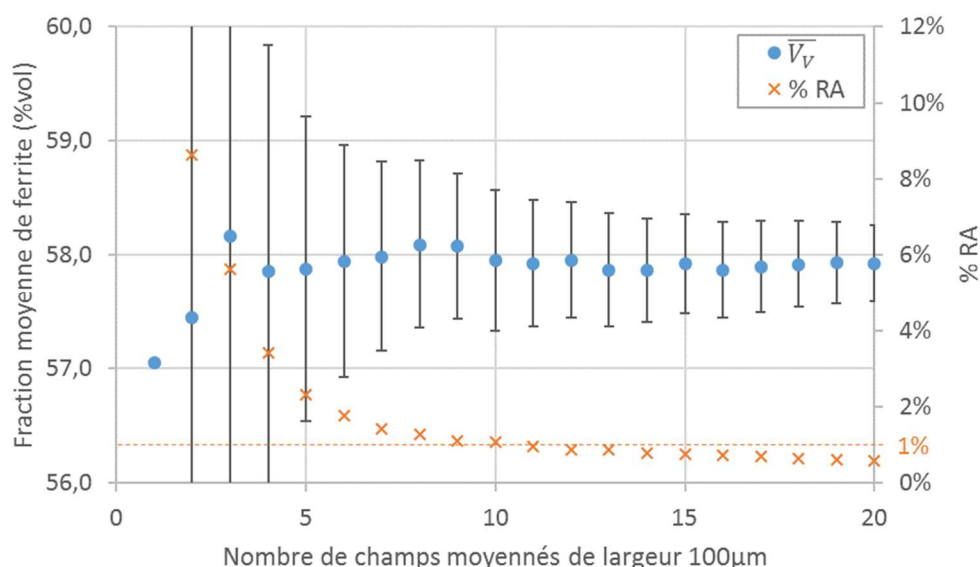


Figure II.11 - Evolution de la fraction moyenne de ferrite mesurée par analyse d'images en fonction du nombre de sous-images moyennées. Exemple d'une image prise d'un acier inoxydable duplex modèle (DXM) à l'état laminé à froid dans la section DT-DN. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'indice de confiance à 95 %. L'imprécision relative atteint une valeur inférieure à 1 % à partir de 11 champs moyennés, soit une surface de 1,0 x 1,1 mm.



## 2.4. Mesure quantitative de l'évolution de la morphologie des phases en coupe

L'analyse quantitative de l'évolution des paramètres représentatifs de la microstructure a été effectuée sur des micrographies optiques observées en coupe transversale selon les directions longue (section DL-DN) et transverse (section DT-DN) par rapport aux bandes. Les échantillons ont été polis et attaqués par une solution colorante Beraha I selon le protocole décrit dans la partie II.2.2.2. L'acquisition de micrographies mesurant 2,0 mm de large et toute l'épaisseur de la tôle a été réalisée selon la procédure décrite en partie II.2.3.2.

Les analyses présentées dans cette partie ont été effectuées en combinant les logiciels d'analyse d'image Fiji et Aphelion™ Dev v4.3.2 (ADCIS) avec le tableur Microsoft® Excel® 2016.

### 2.4.1. Epaisseur et longueur moyennes des bandes

L'évolution de l'épaisseur moyenne de bandes a été étudiée selon la direction DN à partir de sections DL-DN. Dans le cas des aciers inoxydables superduplex, on considère que l'austénite est la phase dispersée (bandes d'épaisseur moyenne  $\lambda_\gamma$ ), et que la ferrite est la phase matricielle (bandes d'épaisseur moyenne  $\lambda_\delta$ ). L'épaisseur moyenne des bandes a été déterminée par la mesure du nombre d'intercepts par unité de longueur  $N_{L\perp}$  dans la direction perpendiculaire aux bandes, et pondérée par la fraction de phases pour obtenir les épaisseurs moyennes des bandes de chaque phase  $\lambda_\gamma$  et  $\lambda_\delta$  (norme ASTM E1268-01 2016, voir §I.2.3.1).

Une macro développée sous Aphelion™ permet d'obtenir les intercepts par unité de longueur de toutes les lignes d'épaisseur 1 pixel selon la direction DN de manière automatisée. En pratique, les contours supérieurs des bandes sont identifiés par une opération mathématique Tout ou Rien avec l'élément structurant  $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ . Le théorème du masque de mesure a été appliqué pour définir le champ à analyser sans biais, soit l'image initiale moins la dernière ligne de pixels (voir §I.2.3.2.a).

L'estimation de  $\bar{N}_{L\perp}$  doit être effectuée en moyennant  $N_{L\perp}$  sur un ensemble de champs représentatifs de la microstructure. A partir des images de dimensions 2,0 x 1,0 mm<sup>2</sup>, cinq sous-champs ne se recoupant pas sont découpés à différentes positions dans l'épaisseur et seuillés. Ils permettent d'étudier les éventuelles hétérogénéités dans l'épaisseur de la tôle. L'influence de la dimension des sous-champs découpés sur l'estimation de  $\bar{N}_{L\perp}$  et des épaisseurs  $\lambda_\gamma$  et  $\lambda_\delta$  a été étudiée. Le Tableau II.3 résume les mesures effectuées sur une image d'acier inoxydable superduplex à l'état laminé à froid prise dans le plan DT-DN. Pour l'ensemble des valeurs mesurées, l'erreur relative maximale est inférieure à 0,3 %.

Les barres d'erreur des valeurs d'épaisseur moyenne de bandes présentées avec les mesures réalisées dans le Chapitre III représentent l'intervalle dans lequel les valeurs réelles de  $\lambda_\gamma$  et  $\lambda_\delta$  ont 95 % de chances de se trouver (intervalle de confiance à 95 %). Cet intervalle a été déterminé par propagation des incertitudes sur les moyennes de  $N_{L\perp}$  et de  $V_V$ .

Tableau II.3 – Mesures effectuées sur une microstructure découpée en sous-champs de taille différente

Nombre de sous-champs l x h	Taille d'un sous-champ l x h (µm)	Fraction surfacique moyenne $V_v$	Nombre moyen d'intercepts par unité de longueur $\bar{N}_L$ (µm <sup>-1</sup> )	Epaisseur moyenne de bandes de ferrite $\lambda_\delta$ (µm)	Epaisseur moyenne de bandes d'austénite $\lambda_\gamma$ (µm)
10 x 5	200 x 167	0,4235	0,2338	2,4655	1,8114
1 x 5	2000 x 167	0,4242	0,2341	2,4600	1,8122
Erreur relative maximale		0,16	0,11	0,22	0,05

#### 2.4.2. Distribution d'épaisseurs de bandes

La distribution d'épaisseur de bandes de la phase austénitique a été étudiée. Elle donne des informations sur l'évolution de l'épaisseur et du nombre d'éléments de la population de particules.

##### 2.4.2.a. Principe

La méthode utilisée est la mesure des longueurs d'intercepts de la phase austénitique, encore appelées longueurs de cordes. Elle est appliquée avec plusieurs droites parallèles selon la direction DN sur une même image et les intercepts de même longueur sont rangés par classes. La mesure étant discrète, la fraction en nombre  $f(L)$  est égale au nombre d'intercepts de longueur comprise entre  $L$  et  $L + \Delta L$  divisé par le nombre total d'intercepts. La fraction cumulée  $F(L)$  des classes d'intercepts sur l'ensemble de la distribution vaut alors :

$$F(L_{max}) = \sum_0^{L_{max}} f(L) = 1 \quad (\text{II.5})$$

Avec :  $L_{max}$  longueur définie telle que l'intercept le plus grand de la distribution soit compris dans l'intervalle  $L_{max}$  et  $L_{max} + \Delta L$ .

$f(L)$  est mesuré pour différentes valeurs discrètes de  $L$  séparées d'un intervalle fixe  $\Delta L$  multiple de la taille de pixel de l'image. On définit la distribution continue  $\tilde{f}$  qui vérifie l'équation (II.6) :

$$\int_0^{L_{max}} \tilde{f}(L) dL = 1 \quad (\text{II.6})$$

La distribution continue  $\tilde{f}(L)$  et distribution continue cumulée  $\tilde{F}(L)$  des fractions de longueurs d'intercepts sont représentées sur la Figure II.12 pour un acier inoxydable superduplex à l'état laminé à froid dans le plan DT-DN.

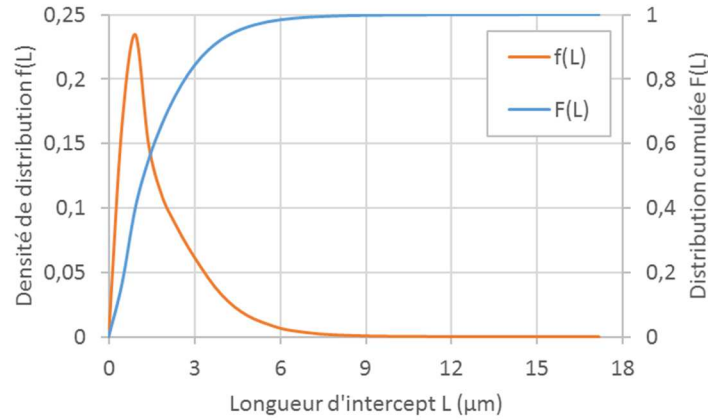


Figure II.12 – Distributions en nombre et cumulée des longueurs d’intercepts de l’austénite dans l’acier inoxydable superduplex modèle (DXM) à l’état laminé à froid dans le plan DT-DN avec  $dL = 0,464 \mu\text{m}$  et  $L_{max} = 17,168 \mu\text{m}$

#### 2.4.2.b. Forme de la distribution et coalescence

La théorie de la coalescence prévoit qu’une distribution  $\phi$  adopte une forme quasi-stationnaire avec la durée de recuit, lorsque l’axe des longueurs  $L$  en abscisses est normalisé par la longueur moyenne  $\langle L \rangle$  (voir théorie de la coalescence, §I.2.2.3.a). La distribution continue de longueurs d’intercepts,  $\tilde{f}(L)$ , peut s’exprimer en fonction de  $\phi$ , de  $dL$  et de la longueur moyenne d’intercept  $\langle L \rangle$  de la distribution selon l’équation (II.7) :

$$\tilde{f}(L) \cdot dL = \phi \left( \frac{L}{\langle L \rangle} \right) \cdot d \left( \frac{L}{\langle L \rangle} \right) \quad (\text{II.7})$$

Afin de pouvoir comparer les distributions de longueurs mesurées sur plusieurs états recuits n’ayant pas le même intervalle  $\Delta L$ , il faut déterminer l’expression de  $\phi \left( \frac{L}{\langle L \rangle} \right)$  en fonction de  $f(L)_{mes}$  et normalisée par rapport à  $\Delta L$ . En soustrayant les équations (II.5) et (II.6), et en mesurant les fractions de longueurs d’intercepts  $f(L)_{mes}$  avec un intervalle suffisamment petit tel que  $\Delta L \rightarrow dL$ , on obtient l’équation (II.8) :

$$\int_0^{L_{max}} \tilde{f}(L) \cdot dL = \sum_0^{L_{max}} f(L)_{mes} \quad (\text{II.5}) - (\text{II.6})$$

$$\tilde{f}(L) \cdot dL = f(L)_{mes} \quad (\text{II.8})$$

En injectant l’équation (II.8) dans l’équation (II.7) et en multipliant par  $\frac{\langle L \rangle}{dL}$  les deux côtés de l’égalité, on obtient une expression de  $\phi \left( \frac{L}{\langle L \rangle} \right)$  :

$$\phi \left( \frac{L}{\langle L \rangle} \right) = \frac{\langle L \rangle}{dL} \cdot f(L)_{mes} \quad (\text{II.9})$$

L'expression de la longueur moyenne d'intercept  $\langle L \rangle$  de la distribution en nombre est donnée par l'équation (II.10) :

$$\langle L \rangle = \sum_0^{Lmax} f(L) \cdot L \quad (II.10)$$

En pratique, à partir de la mesure des fractions de longueurs d'intercepts  $f(L)_{mes}$ , la longueur moyenne d'intercept est déterminée, puis la distribution normalisée  $\frac{\langle L \rangle}{dL} \cdot f(L)_{mes}$  est tracée en fonction de  $\frac{L}{\langle L \rangle}$  pour différents états de recuit. Si les distributions se superposent, l'évolution de l'épaisseur de bandes suit un mécanisme de coalescence.

#### 2.4.2.c. Algorithme de mesure

Une macro Aphelion<sup>TM</sup> itérative a été développée pour la mesure des longueurs d'intercepts de l'austénite. Le principe de la mesure consiste à éroder plusieurs fois les bandes d'austénite selon la direction DN puis à les dilater le même nombre de fois. Lors de la  $n$ -ième itération, un nombre  $n$  d'érosions d'un pas de longueur  $p$  est appliqué selon DN. Une bande peut être considérée comme une succession de segments mis côté à côté selon l'épaisseur. Ces  $n$  érosions ont pour effet de raccourcir les segments d'une longueur  $2np$ , et donc de faire disparaître les segments de longueur inférieure ou égale à  $2np$ . Les érosions sont suivies d'un nombre  $n$  de dilatations selon DN. L'image résultante correspond à l'image initiale à laquelle ont été retirés les segments d'épaisseur de longueur inférieure à  $L = 2np$ . Le nombre de segments qui disparaissent à chaque itération  $n$  correspond alors à la fraction en nombre cumulée  $F(L)$ . Les classes de la distribution mesurent une longueur  $\Delta L = 2p$  qui est un multiple de la taille de pixels de l'image.

Comme pour la mesure d'épaisseur moyenne de bandes, paragraphe II.2.4.1, toutes les lignes de pixels orientées selon DN sont mesurées ce qui assure une statistique maximale pour une image donnée. Le théorème du masque de mesure est appliqué comme correction de bord pour éviter les biais de mesure, (voir §I.2.3.2.a). Pour un nombre total d'itérations  $N$  défini au préalable, le champ analysé est l'image initiale moins deux bandes d'épaisseur  $Np$  de chaque côté de l'image.

Pour l'exemple de 300 itérations avec un pas de 1 px, 300 pixels de l'image sont retirés de chaque côté sur toute la hauteur de l'image.

### 2.4.3. Indice d'anisotropie

Pour cette étude, l'indice d'anisotropie  $AI = \bar{N}_{L\perp} / \bar{N}_{L\parallel}$  défini dans la norme ASTM E1268-01 2016 [64] a été déterminé pour les structures en bandes dans les sections DL-DN et une partie des sections DT-DN.  $\bar{N}_{L\perp}$  et  $\bar{N}_{L\parallel}$  ont été mesurés en mettant en œuvre la même procédure que pour la mesure de l'épaisseur moyenne de bandes (voir §II.2.4.1).

Une correction de bord par méthode de point associé a été mise en œuvre pour cette analyse individuelle de particules (voir §I.2.3.2.b). Cette correction a été effectuée avec le logiciel Aphelion™. Pour chaque particule, la position du centre de masse (*Centroid*) ainsi que les diamètres de Féret parallèle et perpendiculaire à la direction longue des bandes ont été déterminés. Pour chacune de ces deux directions, le diamètre de Féret maximal de la distribution de particules a été identifié, il correspond à la particule la plus grande selon cette direction. Une région de largeur égale à la moitié du diamètre de Féret maximal a été définie de chaque côté de l'image. Les particules dont le centre de masse se trouve dans cette région ont été retirées de la distribution et permettent d'effectuer une mesure sans biais.

Les barres d'erreur des valeurs d'épaisseur moyenne de bandes présentées avec les mesures effectuées dans le Chapitre III représentent l'intervalle de confiance à 95 % de  $\lambda_\gamma$  et  $\lambda_\delta$ , qui a été déterminé par propagation des incertitudes sur les moyennes de  $N_{L\perp}$  et  $N_{L\parallel}$ .

## 2.5. Mesure quantitative de l'orientation cristalline des grains et des interfaces par analyse EBSD

### 2.5.1. Conditions expérimentales

Un MEB-FEG Ultra 55 (Carl Zeiss) a été utilisé pour l'acquisition d'images et de clichés de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).

La caractérisation cristallographique des interfaces et joints de grains a été étudiée par EBSD à l'aide d'une caméra CCD Hikari Pro (EDAX) de définition 640 x 480 pixels. Une tension d'accélération de 20 kV et un courant de sonde de 4 nA ont été utilisés. L'échantillon incliné de 70 ° par rapport à l'horizontale était placé à une distance de travail de 12 mm. Pour chaque analyse, une surface de 355 x 355  $\mu\text{m}^2$  a été étudiée avec un pas de 0,15 à 0,20  $\mu\text{m}$ , excepté pour la microstructure la plus grossière pour laquelle une surface de 595 x 595  $\mu\text{m}^2$  a été étudiée avec un pas de 0,30  $\mu\text{m}$ . Le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons a été fixé suivant une grille hexagonale. Le regroupement de pixels 5 x 5 (binning) qui diminue la définition du cliché a permis un gain en vitesse d'acquisition en augmentant la rapidité de transfert de charges de la caméra CCD. La vitesse d'acquisition était de 184 clichés de diffraction par seconde. Un indice de confiance moyen d'au moins 0,73 a été obtenu pour l'ensemble des analyses réalisées, à l'exception de l'état laminé à froid pour lequel l'indice de confiance moyen était de 0,41. Le logiciel TSM OIM Data Collection™ v7.0 (EDAX) a été utilisé pour l'acquisition des données.

## 2.5.2. Traitement des données

L'analyse des données EBSD a été réalisée à l'aide du logiciel TSM OIM Analysis™ v7.3.0 (EDAX). Chaque cartographie a d'abord été traitée par une étape de nettoyage qui consiste en une seule itération de dilatation de 1 px des grains quand les joints de grains sont mal indexés. Cette opération ne modifie qu'au maximum 1,9 % des pixels de l'image pour les états recuits analysés. Pour les états laminés à froid, l'opération de nettoyage modifie jusqu'à 13,2 % des pixels, mais aucune mesure quantitative n'est effectuée à cet état. Les grains sont définis par une taille minimale de 5 px et délimités par une désorientation d'au moins 5 degrés.

Deux types de joints spéciaux sont identifiés dans l'austénite, les macles de coïncidence  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  [22], et sont définis dans le Tableau II.4. Deux critères ont été pris en compte pour les identifier parmi les autres joints de grains austénitiques, comme décrit par Henrie *et al.* [79]. Le premier tient sur la valeur de la désorientation relative entre les deux réseaux cristallins. Celle-ci doit correspondre à la définition d'une macle présente dans un alliage austénitique, voir Tableau II.4. Une tolérance de  $\pm 5^\circ$  a été choisie pour cette étude. Le second critère est la présence d'un plan cristallin commun à l'interface grain parent/macle, appelé plan K1, également donné en Tableau II.4. Un désalignement de  $\pm 3^\circ$  des normales à ce plan a été choisi pour cette étude.

Un joint de grains et un sous-joint de grains sont définis par une désorientation minimale entre deux points de  $15^\circ$  et de  $5^\circ$  respectivement. L'ensemble des interfaces est rangé par classes de désorientation de  $2^\circ$  allant de  $5^\circ$  à  $63^\circ$ . La structure étant biphasée, trois types d'interfaces sont définies : les interfaces ferrite/austénite, les joints de grains ferrite/ferrite et austénite/austénite. La longueur cumulée des joints de grains de chaque classe est mesurée pour chaque type d'interface. Un nombre compris entre 4800 et 23000 grains est pris en compte et permet de réaliser des mesures statistiques.

Les longueurs d'interfaces sont déterminées directement à partir de la grille hexagonale issue de l'acquisition des données EBSD. Dans des études similaires, un algorithme de reconstruction des interfaces est utilisé [22,80], mais il ne permet pas de distinguer les longueurs de joints de grains de celles de joints de phases. Les longueurs de toutes les interfaces cumulées ont été déterminées avec et sans avoir utilisé cet algorithme. La comparaison des deux mesurées a révélé une surestimation systématique de la longueur de  $29,9 \pm 0,6\%$  pour tous les états recuits étudiés. Cependant, l'étude relative des densités d'interfaces peut être effectuée sans biais. Les valeurs numériques présentées dans ces travaux sont corrigées de l'erreur systématique.

Tableau II.4 – Paramètres définissant une macle pour l'austénite, d'après Haghdadi *et al.* [22].

Type	Plan de macle K1	Désorientation	Axe de rotation
$\Sigma 3$	{111}	$60^\circ$	$\langle 111 \rangle$
$\Sigma 9$	{110}	$38,9^\circ$	$\langle 110 \rangle$

## 2.6. Analyses de composition chimique

### 2.6.1. Analyses chimiques moyennes

Les analyses chimiques moyennes ont été réalisées au CRI sur des échantillons de dimensions de 30 x 30 mm<sup>2</sup> et d'épaisseur variant selon l'étape du procédé étudié, correspondant à au moins 5 g de matière analysée. La teneur en Cr, Ni, Mo, Mn et Si des alliages a été déterminée par spectrométrie de fluorescence X (Panalytical PW2606G). La teneur en carbone a été déterminée par combustion sous oxygène puis mesure d'absorption infrarouge (LECO CSLS 600) et celle en azote par fusion sous gaz inerte puis mesure de conductibilité thermique (LECO TCH 600).

### 2.6.2. Microsonde de Castaing

Une microsonde de Castaing (EPMA) Cameca SX50 (CAMECA Instruments Inc.) a été utilisée pour effectuer des analyses quantitatives de composition chimique locale. Les échantillons ont été enrobés à froid au préalable dans une résine époxy et polis selon le même protocole que pour les observations au microscope optique (voir §II.2.2.2). Une tension d'accélération de 15 kV et un courant de sonde de 900 nA ont été utilisés. Des profils de concentration chimique ont notamment été réalisés avec un pas de 20 µm pour déterminer la teneur en azote des tôles nitrurées. Un système anticontamination constitué d'un piège à azote liquide additionné d'une fuite d'oxygène balayant la surface de l'échantillon a été utilisé. Une technique de mesure quantitative classique de hauteur de pic par rapport à celle du fond continu a été mise en œuvre. Divers monochromateurs ont permis d'effectuer les mesures à partir des raies caractéristiques de chaque élément : monochromateur en fluorure de lithium ( $2d = 4,0267 \text{ \AA}$ ) pour Ni(K $\alpha$ ), Fe(K $\alpha$ ) et Cr(K $\alpha$ ) ; pentaérythritol ( $2d = 8,74 \text{ \AA}$ ) pour Mo(L $\alpha$ ) ; multicouches W/Si ( $2d \approx 60 \text{ \AA}$ ) pour N(K $\alpha$ ). Pour l'azote, un échantillon témoin Fe-0,535 %N (%mas) ayant une teneur en azote proche de celle des alliages analysés a été utilisé.

### 2.6.3. Sonde atomique tomographique

Des mesures de composition chimique locales ont été mises en œuvre grâce à une sonde atomique tomographique et un FIB du Centre Canadien de Microscopie Electronique (McMaster University).

#### 2.6.3.a. Sélection d'une interface et préparation de pointes pour l'analyse

La sonde atomique tomographique a été utilisée pour l'analyse de composition chimique des interfaces austénite/ferrite de l'acier inoxydable duplex modèle (DXM) à l'état laminé à froid et après des recuits dans diverses conditions. L'analyse de l'interface est très locale et nécessite la sélection d'une interface sur l'échantillon massif et le prélèvement de pointes d'une longueur de l'ordre de la centaine de nanomètres contenant une partie de l'interface d'intérêt. La préparation des pointes est une étape longue et délicate et la sélection de la zone d'intérêt doit, d'une part, permettre l'analyse de la caractéristique souhaitée, et d'autre part, assurer la présence de l'interface dans le volume prélevé. Dans le cadre de cette étude, des interfaces les plus droites possibles sur une longueur de 25 µm ont été sélectionnées à partir d'observations de la surface d'un échantillon, afin d'assurer la présence d'une interface dans la pointe à l'issue de l'affutage. La Figure II.13 représente la zone sélectionnée pour l'analyse d'un état recuit à 1060 °C pendant 300 s. Le contraste cristallographique permet d'identifier un grain de ferrite et au moins trois grains d'austénite au sein de cette zone. Les extrémités de l'interface située sont indiquées par des flèches.

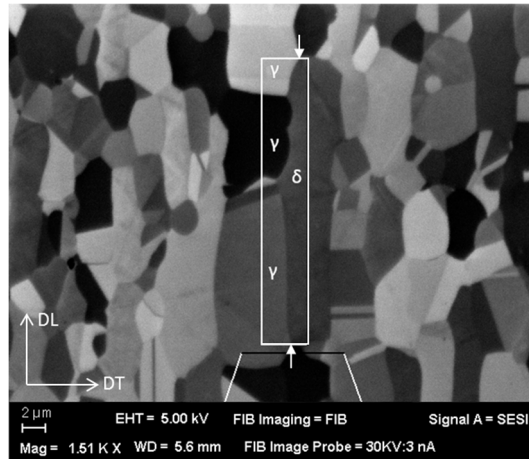
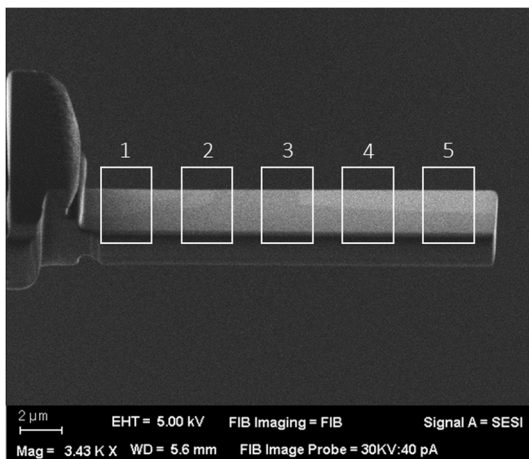
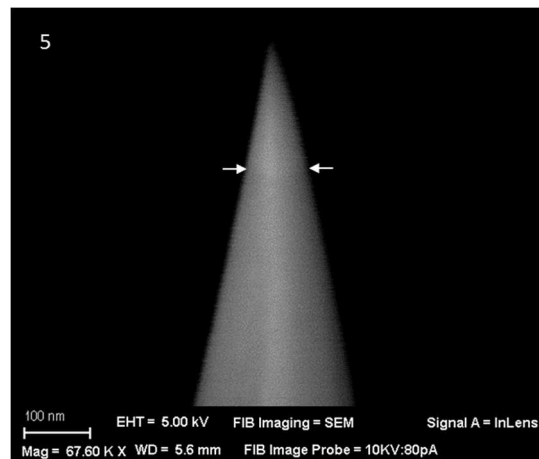


Figure II.13 – Image FIB d’un échantillon d’acier inoxydable duplex modèle (DXM) recuit pendant 300 s à 1060 °C observé en section du plan DL-DN. Image acquise au CCEM.

Un dépôt de tungstène est réalisé sur la zone d’intérêt afin de protéger la surface lors du prélèvement. Un barreau d’environ 25 (DL) x 4 (DT)  $\mu\text{m}^2$  est prélevé sur une profondeur inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , voir Figure II.14.(a). Il est ensuite découpé en cinq blocs et chacun d’entre eux est fixé à un coupon en silicium à l’aide d’un dépôt de tungstène. Chaque bloc est affûté en forme de pointe par pulvérisation annulaire à l’aide d’un faisceau d’ions gallium de tension 30 kV. L’affûtage final d’une pointe est réalisé avec un faisceau dont la tension est réduite à 10 kV. Une image MEB de toute la pointe est acquise, Figure II.14.(b), puis la pointe est sortie du FIB et rapidement placée sous ultravide dans la chambre de la sonde atomique pour limiter le temps de contact avec l’air, typiquement en moins de 3 minutes, et éviter son oxydation. L’oxydation d’une pointe de sonde atomique, même limitée à quelques nanomètres d’épaisseur, peut entraîner sa casse prématurée lors de l’analyse car les dimensions de cette couche d’oxyde ne sont pas négligeables devant celles de la pointe, typiquement de quelques centaines de nanomètres de diamètre.



(a)



(b)

Figure II.14 – (a) Image FIB du barreau de matière prélevé. L’emplacement approximatif des pointes qui en seront prélevées est indiqué par des rectangles numérotés de 1 à 5. (b) Image MEB d’une pointe affinée issue de l’emplacement 5 prête pour l’analyse en sonde atomique tomographique. Un faible contraste cristallin entre les deux grains est encore visible et l’interface est indiquée par des flèches (électrons secondaires).



### 2.6.3.b. Conditions expérimentales

L'analyse des compositions aux interfaces a été réalisée à l'aide d'une sonde atomique tomographique à électrode locale (LEAP) Cameca 4000X HR (CAMECA Instruments Inc.). Cette technique consiste en l'érosion d'un échantillon atome par atome en appliquant une différence de potentiel entre l'échantillon polarisé positivement et un détecteur d'ions polarisé négativement. Cet équipement permet d'identifier la nature et la position des atomes avec un rendement de collecte de 34 % soit environ un ion sur trois. Les expériences ont été conduites sous ultravide ( $P < 4,0 \cdot 10^{-9}$  Pa) à une température de 47,7 K. Un laser pulsé émettant dans l'ultraviolet a été utilisé pour stimuler l'évaporation des ions de l'échantillon ( $\lambda = 355$  nm, 35-45 pJ, 200 kHz). Le taux de détection des ions par pulsation a été fixé à 1 ion toutes les 100 pulsations, ce taux étant contrôlé en faisant varier la tension continue d'évaporation. La limite supérieure de tension appliquée à l'échantillon fut fixée à 8V, valeur au-delà de laquelle le risque de rupture de l'échantillon est trop élevé.

### 2.6.3.c. Méthodes de reconstruction et d'analyse des données

L'indexation des pics du spectre de masse, la reconstruction 3D des données et la réalisation des profils de diffusion au travers de l'interface furent effectués à l'aide de la suite logicielle Integrated Visualization and Analysis Software (IVAS) v3.8.2 (CAMECA Instruments Inc.).

La reconstruction 3D est le résultat de l'application d'une succession d'algorithmes de traitement des données acquises. D'abord, l'étalement du temps de vol observable autour du pic d'intensité d'un ion donné est corrigé en prenant en compte les variations temporelles de tension d'une part, et le chemin plus ou moins courbe emprunté par l'ion d'autre part, connu par la position spatiale d'arrivée sur le détecteur. Puis l'échelle des temps de vol est calibrée pour les pics d'intensité des ions  $\text{Fe}^{2+}$ (28),  $\text{Ni}^{+}$ (58) et  $\text{N}^{+}$ (14). La nature des autres pics d'intensité est alors identifiée manuellement. Enfin, la reconstruction spatiale en 3D est effectuée par comparaison du volume reconstruit à une image MEB de la pointe prise à la fin de son affutage. Pour une même analyse, plusieurs jeux de paramètres de reconstruction sont testés jusqu'à ce que les dimensions de la pointe reconstruite correspondent à celles mesurées sur l'image MEB. C'est au cours de cette étape que l'échelle spatiale de la pointe est définie. Elle reste cependant approximative car les ions provenant de la surface de la pointe ne sont pas collectés par le détecteur, et le volume de matière reconstruit ne comprend pas l'intégralité de la pointe que l'on mesure sur l'image MEB. Ainsi, la dimension totale de la pointe indiquée sur les reconstructions est entachée d'une incertitude de quelques nanomètres, et cette technique ne peut pas être utilisée pour déterminer l'épaisseur d'une interface.

Des profils de composition chimique ont été mesurés au travers d'interfaces austénite-ferrite. Pour cela, l'interface entre les deux phases qui composent un jeu de données a été définie par une surface d'iso-concentration de 6 %at de nickel (iso-surfaces). La composition d'équilibre en nickel de la ferrite d'un acier inoxydable superduplex 2507 est en effet de 5,4 %mas (5,2 %at) et celle de l'austénite est de 8,8 %mas (8,2 %at) (voir Tableau 0.1 en Annexe A). A partir d'une iso-surface, les profils de composition chimique en éléments d'alliage ont été générés grâce à un histogramme de proximité.

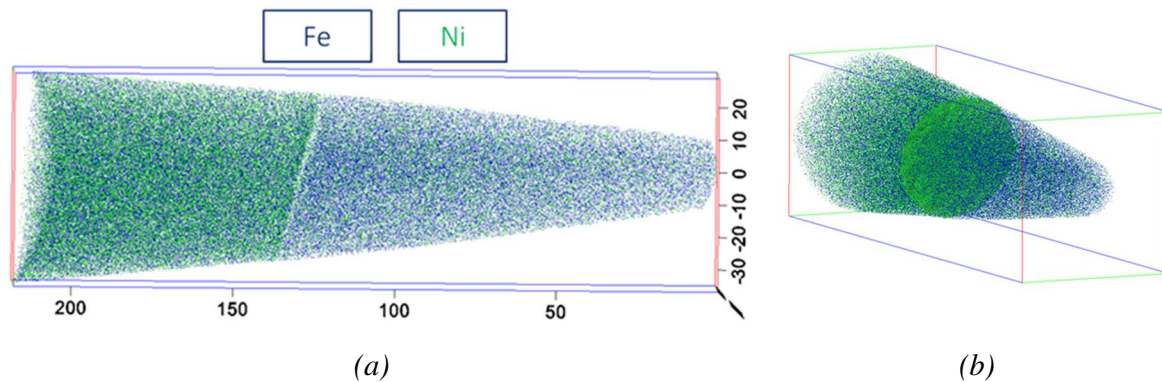


Figure II.15 – Volume reconstruit d’une pointe analysée par sonde atomique tomographique (Figure II.14.(b)) (a) observé de profil (calibration approximative) et, (b) observé à 45 ° sur lequel est représentée la surface d’iso-concentration de 6 %at de nickel. Seuls 33 % des atomes collectés sont représentés. Le code couleurs indique la nature des atomes et est identique pour les deux reconstructions.

#### 2.6.3.d. Répétabilité des mesures

Pour chaque échantillon, plusieurs pointes ont été analysées pour étudier la répétabilité des mesures. Elles sont issues d’un même barreau dans lequel jusqu’à cinq pointes peuvent être prélevées, (voir §II.2.6.3.a). La répétabilité des mesures s’est révélée excellente pour la plupart des essais. Elle sera discutée lors de la présentation des résultats dans le §III.1.2.

### 3. Outil de simulation par la méthode des champs de phases

Le modèle de champs de phases polycristallin présenté dans la partie bibliographique a été intégré au sein du code de calcul *Da Vinci Code* dans le cadre d’une collaboration avec l’Université de Lorraine. Les modèles de champs de phases sont résolus par différences finies et mettent en œuvre des transformations vers et depuis l’espace de Fourier.

#### 3.1. Formulation et calibration du modèle polycristallin

##### 3.1.1. Formulation du modèle

Le modèle multi-champs intégré permet de modéliser l’évolution d’un polycristal monophasé sous l’effet des forces de capillarité. La formulation choisie permet de définir des joints de grains d’énergie différente au sein du polycristal en ajustant la valeur des paramètres du modèle de champs de phases  $m$ ,  $\kappa$  et  $\gamma_{i,j}$ . L’épaisseur des joints de grains dépend également de ces trois paramètres et les valeurs qui leur sont attribuées doivent être calibrées. La mobilité des joints de grains est contrôlée par le paramètre de champs de phases  $L$  et sa valeur détermine la cinétique de migration des joints de grains.

Pour le modèle intégré dans le code de calcul, les paramètres  $m$  et  $\kappa$  sont définis avec une valeur identique pour l'ensemble des joints de grains du système. L'énergie varie d'un joint de grains à un autre en attribuant une valeur à  $\gamma_{i,j}$  différente pour chaque interface séparant deux grains  $i, j$ . L'énergie de joint  $\sigma_{i,j}$  est isotrope le long du joint de grains. Le paramètre  $L$  est identique pour l'ensemble des joints de grains. La calibration consiste ainsi à définir des valeurs pour  $m, \kappa, L$  et pour autant de  $\gamma_{i,j}$  qu'il existe de combinaisons entre deux grains, ainsi que de définir l'échelle d'espace du système. Pour un nombre  $n$  de grains,  $n!/2(n-2)!$  valeurs de  $\gamma_{i,j}$  doivent être spécifiées.

Ces paramètres doivent être définis en accord avec les contraintes de résolution numérique. D'abord, il est essentiel qu'une interface contienne au minimum six nœuds pour que l'interface diffuse soit correctement décrite par le maillage discret. Ensuite, l'épaisseur caractéristique des grains doit être grande devant celle des interfaces pour qu'un grain soit défini convenablement. L'épaisseur d'interface la plus épaisse détermine donc la taille minimale de la microstructure initiale. Un mauvais choix de paramètres de champs de phases peut conduire à un nombre élevé de nœuds dans les interfaces les plus épaisses, et la simulation nécessiterait dans ce cas une cellule composée d'un nombre élevé de nœuds et des durées longues de calcul. Un maximum de dix nœuds doit composer les interfaces les plus épaisses.

### 3.1.2. Calibration du modèle polycristallin pour des joints de grains d'énergie non uniforme

Le calcul des paramètres de champs de phases et le choix de la taille de la cellule de simulation sont détaillés dans cette partie.

La valeur du paramètre  $m$  définit l'échelle d'énergie par unité de volume [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ ]. Sa valeur doit être choisie simultanément à  $d$ , le pas de grille [m], de sorte que le produit  $m\cdot d$  [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ] soit de l'ordre de grandeur de l'énergie des interfaces du système. Le pas de grille donne une épaisseur physique aux interfaces, qui doivent comporter au minimum six nœuds. Il détermine également la taille de la cellule de simulation pour un nombre de nœuds donné. Un pas de grille élevé génère des interfaces épaisses, tandis qu'un pas de grille faible nécessite un nombre élevé de nœuds pour modéliser un système de taille conséquente.

Le joint de grain d'énergie  $\sigma_{1,2}$  la plus élevée du système doit être utilisé pour définir simultanément les valeurs du paramètre  $\gamma_{1,2}$  correspondant et du paramètre  $\kappa$ . En effet, plusieurs couples  $(\kappa, \gamma_{1,2})$  permettent d'obtenir une même énergie  $\sigma_{1,2}$  (voir équation (I.25) p.64) mais un seul couple permet d'obtenir un joint de grains de cette énergie avec l'épaisseur  $l_{1,2}$  la plus faible (six nœuds). Un algorithme proposé par Moelans *et al.* [68] a été utilisé pour déterminer le couple  $(\kappa, \gamma_{1,2})$  correspondant au couple  $(\sigma_{1,2}, l_{1,2} = 6)$ . Il nécessite au préalable de connaître les fonctions  $g^{-1}(\gamma_{i,j})$  et  $f_{0,int}(\gamma_{i,j})$  pour un nombre élevé de valeurs de  $\gamma_{i,j}$  (voir §I.3.3.2.c).

Après avoir fixé la valeur  $\kappa$ , il n'existe qu'une seule valeur  $\gamma_{i,j}$  qui correspond à un joint de grains d'énergie  $\sigma_{i,j}$  différente de  $\sigma_{1,2}$ . L'équation (I.25) et la fonction  $g^{-1}(\gamma_{i,j})$  sont utilisées pour déterminer la valeur de  $\gamma_{i,j}$  correspondant à chacun des joints de grains d'énergie  $\sigma_{i,j}$ . Comme ces derniers ont une énergie plus faible que  $\sigma_{1,2}$ , ils possèdent une épaisseur  $l_{i,j} > l_{1,2} = 6$  (voir équation (I.26) p.64).

La mobilité des interfaces est définie par un paramètre  $L$  identique pour toutes les interfaces du système. L'équation (I.28) (p. 64) permet par exemple de calibrer la cinétique de migration d'un joint de grains à partir d'une énergie et d'une mobilité d'un joint de grains donné. Pour cette raison, les simulations présentées dans ces travaux de thèse représentent des évolutions microstructurales avec une unité arbitraire de temps.

De plus, une cinétique de migration prend du sens lors du recuit d'un système biphasé lorsque la composition chimique des phases est prise en compte. Pour cette raison, les systèmes modélisés dans ces travaux de thèse ne prennent pas en compte l'équilibre thermodynamique des phases, et en particulier, les fractions de phases ne sont pas conservées lors d'un recuit isotherme.

### 3.2. Validation analytique du modèle polycristallin

Les résultats apportés par la simulation numérique doivent être validés à l'aide de cas dont la solution analytique est connue. Une première validation porte sur la cinétique de migration d'un joint de grains d'énergie homogène. Elle consiste à calculer la durée nécessaire à la dissolution d'un grain cylindrique sous l'effet de la réduction d'énergie d'interface, et sera effectuée en partie II.3.2.1. Une seconde validation consiste à vérifier la configuration d'équilibre qu'adoptent des joints de grains au niveau d'un joint triple à partir d'une configuration hors équilibre, elle sera traitée en partie II.3.2.2.

#### 3.2.1. Cinétique de migration d'un joint de grains sous l'effet des forces de capillarité

##### 3.2.1.a. Solution analytique

Un joint de mobilité  $M$  et d'énergie  $\sigma_{GB}$  d'un cylindre migre sous l'effet des forces de capillarité à une vitesse exprimée par :

$$v = -M \cdot \sigma_{GB} \cdot \left(\frac{1}{r}\right) \quad (\text{II.11})$$

L'équation (II.11) est exprimée à partir de l'équation (I.19) (voir p.60) dans laquelle les rayons de courbure perpendiculaires sont pris égaux à  $r_2 = \infty$  et  $r_1 = r$  pour un cylindre de rayon  $r$ . Sous l'effet des forces de capillarité, la migration des interfaces d'un cylindre est concentrique et son rayon de courbure diminue lors d'un recuit jusqu'à la disparition complète du grain. L'expression du rayon de courbure après une durée de recuit  $t$  est obtenue par l'intégration de la formule (II.11) de 0 à  $t$ , avec  $r_0$  le rayon de courbure du cercle à  $t = 0$  :

$$r^2 - r_0^2 = -2M \cdot \sigma_{GB} \cdot t \quad (\text{II.12})$$

On souhaite étudier la vitesse de disparition d'un grain ferritique de section circulaire de rayon  $r_0 = 8,0 \mu\text{m}$  lors d'un recuit à une température de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'équation (I.20) (p. 60) permet d'estimer la mobilité d'un joint de grains ferritique à  $M_{\alpha/\alpha} = 8,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^4 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'énergie d'un joint de grains ferritique est prise égale à  $\sigma_{GB} = 0,8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  [28].

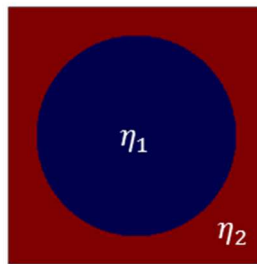
En prenant la valeur  $r = 0$  dans l'équation (II.12), la durée théorique après laquelle le cercle disparaît  $t_{disp}$  peut être calculée par l'équation :

$$t_{disp} = \frac{r_0^2}{2M\sigma_{GB}} = 47,5 \text{ s} \quad (\text{II.13})$$

### 3.2.1.b. Calibration des paramètres de champs de phases

#### *i. Energie et épaisseur d'interface*

Pour modéliser la dissolution d'un grain cylindrique, une simulation d'une section circulaire en deux dimensions est suffisante et nécessite la définition de deux champs  $\eta_1$  et  $\eta_2$ . La cellule de simulation du système à l'état initial est représentée en Figure II.16.  $\eta_1$  vaut 1 à l'intérieur du cercle et 0 en dehors,  $\eta_2$  vaut 0 à l'intérieur du cercle et 1 en dehors.



*Figure II.16 – Répartition initiale des champs permettant de modéliser l'évolution d'une section transverse de cylindre en deux dimensions sous l'effet des forces de capillarité. Deux champs sont définis et valent 1 dans des régions complémentaires.*

On se place dans le cas de champs symétriques pour lequel  $\eta_1 = 1 - \eta_2$ , condition qui impose la valeur  $\gamma = 1,5$ . Dans le cas symétrique, les expressions exactes de l'énergie et de l'épaisseur sont données en fonction des paramètres  $m$ ,  $\kappa$  et  $\gamma$ , voir §I.3.3.2.a. La valeur du paramètre  $m$  et le pas de grille  $d$  doivent être définis pour obtenir une énergie de surface de l'ordre du dixième de  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ . En fixant  $m = 1,00 \cdot 10^{+7} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $d = 0,08 \mu\text{m}$ , on obtient un joint de grains d'énergie  $\sigma_{GB} = 0,8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  et d'épaisseur  $l_{GB} = 6d = 0,48 \mu\text{m}$  pour une valeur de  $\kappa = 2,88 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$  (voir équations (I.29) et (I.30) p.65). Un cylindre de rayon égal à  $8,0 \mu\text{m}$  possède ainsi une longueur de 100 nœuds. Une cellule de simulation d'une taille de  $256 \times 256$  nœuds a été définie et mesure  $L_{tot} = 20,5 \mu\text{m}$  de côté.

ii. Vitesse de migration de l'interface

Le paramètre cinétique de champs de phases  $L$  permet directement d'ajuster dans le modèle la mobilité de l'interface indépendamment de son épaisseur et de son énergie. Il est exprimé en fonction de la mobilité et de l'énergie de joint de grains par l'équation (I.28) (voir p.64) Cette relation est utilisée pour calibrer la mobilité de l'interface dans le modèle.

Le paramètre  $\kappa$  relie  $L$  aux paramètres physiques  $M_{GB}$  et  $\sigma_{GB}$  et a été fixé dans le paragraphe précédent. Seul le paramètre  $L$  est une inconnue et peut donc être calculé:  $L = 2,34.10^{-6} \text{ m}^3.\text{J}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Le Tableau II.5 résume l'ensemble des paramètres utilisés pour la simulation.

Tableau II.5 – Paramètres physiques et modèles pour la simulation de la dissolution d'un cercle

Paramètre	Valeur	Unité
$r_0$	$8,00.10^{-6}$	m
$T$	450	°C
$M_{GB \alpha/\alpha}$	$8,42.10^{-13}$	$\text{m}^4.\text{J}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\sigma_{GB}$	0,8	$\text{J}.\text{m}^{-2}$
$m$	$1,00.10^{+7}$	$\text{J}.\text{m}^{-3}$
$\kappa$	$2,88.10^{-7}$	$\text{J}.\text{m}^{-1}$
$\gamma$	1,5	-
$L$	$2,34.10^{-6}$	$\text{m}^3.\text{J}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$l_{GB}$	$4,80.10^{-7}$	m
$d$	$8,00.10^{-8}$	m
$L_{tot}$	$2,05.10^{-5}$	m
$N_{tot}$	256 x 256	-

3.2.1.c. Résultat de la simulation

La Figure II.17 représente l'évolution de la section circulaire du grain modélisé pendant un recuit de 50 s à 450 °C. Pour cette représentation, la valeur des champs a été interpolée entre les points du maillage discret. Les régions de couleur bleue correspondent aux points où  $\eta_1 = 1$  et  $\eta_2 = 0$  (intérieur du cercle), et inversement pour les régions de couleur rouge.

A 0 s, les champs sont initialisés avec une interface étroite et l'interface ne présente pas de gradient de couleur. Entre 0 et 5 s de modélisation, un liseré blanc apparaît, il correspond au milieu de l'interface pour lequel  $\eta_1 = \eta_2 = 0,5$  (cas symétrique). Un gradient de couleurs apparaît de part et d'autre du milieu de l'interface et traduit l'élargissement de cette dernière. Le gradient ne s'élargit pas entre 5 s et les durées plus longues de modélisation.

Avec la durée de recuit, l'interface migre vers le centre du cercle. Le rayon du cercle diminue jusqu'à atteindre une valeur nulle entre 45 et 50 s. Une analyse approfondie de l'évolution du champ  $\eta_1$  a permis d'identifier la durée de disparition à 47,1 s, durée après laquelle la valeur maximale de ce champ devient inférieure à 0,5, ce qui constitue un écart avec la solution analytique inférieur à 1 %.

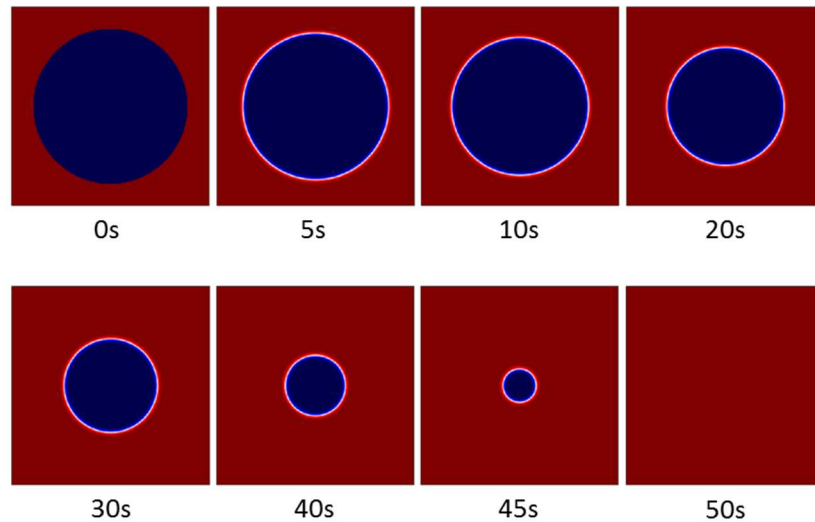


Figure II.17 – Simulation de la dissolution d'un grain de ferrite de section circulaire lors d'un recuit à 450 °C. Le joint de grains adopte un profil d'équilibre et migre jusqu'à atteindre la dissolution du grain central entre 45 et 50 s. Les paramètres  $m = 1,0.10^{+7} J.m^{-3}$ ,  $\kappa = 2,88.10^{-7} J.m^{-1}$ ,  $\gamma = 1,5$  et  $L = 2,34.10^{-6} m^3.J^{-1}.s^{-1}$  ont été utilisés pour obtenir une énergie d'interface de  $0,80 J.m^{-2}$  et une épaisseur d'interface égale à  $0,48 \mu m$ . Dimensions de la cellule de simulation :  $256 \times 256$  nœuds. Rayon initial :  $8,0 \mu m$ .

La simulation numérique permet donc de modéliser le déplacement d'interfaces aux propriétés isotropes ( $M_{GB}, \sigma_{GB}$ ) sous l'effet des forces de capillarité dans le cas symétrique ( $\gamma = 1,5$ ). La simulation a également été effectuée dans le cas non symétrique et a donné une durée de dissolution également inférieure à moins de 1 % d'écart avec la valeur théorique.

### 3.2.2. Angles d'équilibre aux joints triples

L'équilibre des angles aux joints triples doit être vérifié pour différents rapports d'énergie de joints de grains. Pour cela, un système composé de quatre champs a été modélisé en deux dimensions, chaque champ correspondant à un grain. A l'état initial, les grains sont générés avec une forme carrée et une surface égale, voir Figure II.18. De cette manière, aucun grain ne croît au détriment des autres sous l'effet de la capillarité. Les grains sont positionnés en quinconce afin de paver la boîte de simulation en formant des points triples hors d'équilibre. L'interface entre deux grains  $\eta_i$  et  $\eta_j$  possède une énergie  $\sigma_{ij}$ , et applique une tension au niveau du point triple. Les tensions de surface sont représentées par des flèches pour l'exemple de trois points triples sur la Figure II.18.

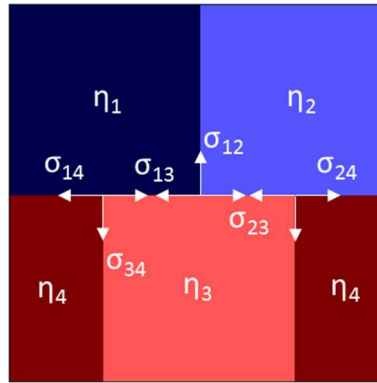


Figure II.18 - Répartition initiale des champs permettant de modéliser l'évolution d'une interface plane en deux dimensions sous l'effet des forces de capillarité appliquées aux joints triples. Les tensions de surfaces appliquées aux joints triples sont représentées par des flèches.

Une première vérification peut être effectuée pour un point triple formé de trois joints de grains de même nature et d'énergie uniforme et isotrope. La modélisation est réalisée avec des données adimensionnelles et les valeurs des paramètres de champs de phases utilisées sont données dans le Tableau II.6. La Figure II.19.(a) représente l'évolution du système modélisé en Figure II.18 pour lequel l'ensemble des énergies d'interfaces sont égales. Après une unité de temps, on observe la migration de chaque joint triple en direction de l'interface verticale respective, entraînant la réduction des différences entre les angles. Les points triples migrent de moins en moins entre deux unités de temps et on peut considérer que les angles ont atteint leur configuration d'équilibre après 10 unités de temps. La mesure des angles entre les points triples a été effectuée après 10 unités de modélisation à l'aide d'une routine Python développée sur la base des travaux de Moelans *et al.* [81]. Les valeurs mesurées sont proches de  $120^\circ$  pour les trois angles de chacun des points triples, et sont reportées sur la Figure II.19.(a) pour le point situé au centre.

L'évolution de systèmes composés d'interfaces de différentes énergies doit également être étudiée, afin de modéliser par exemple l'effet d'un joint de macles sur une interface. Les Figure II.19.(b) et Figure II.19.(c) représentent l'évolution du système modélisé en Figure II.18 pour lequel l'énergie des interfaces orientées verticalement ont respectivement été réduites ou augmentées par rapport aux autres interfaces. Les valeurs des paramètres de champs de phases utilisées sont données dans le Tableau II.6. Pour les deux modélisations, les points triples évoluent en direction de l'interface orientée verticalement de manière comparable à ceux modélisés en Figure II.19.(a), et une démarche similaire à cette dernière a été appliquée pour la mesure des angles d'équilibre après stabilisation à 10 unités de temps. Le résultat des mesures est représenté sur les Figure II.19.(b) et Figure II.19.(c) pour le point situé au centre.



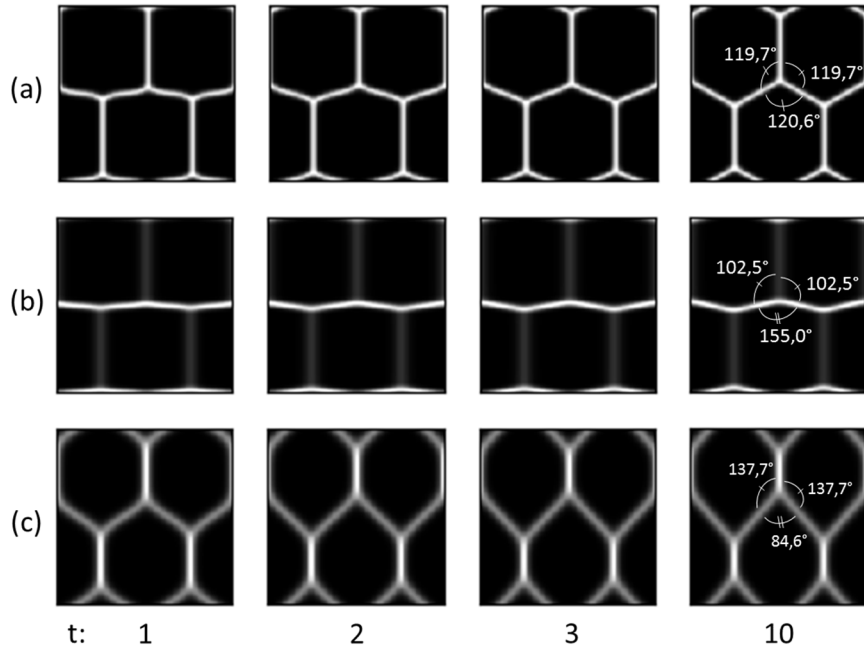


Figure II.19 – Configurations d'équilibre obtenues pour une microstructure pavée de grains disposés en quinconce. Les paramètres physiques et du modèle sont donnés dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 - Paramètres physiques et du modèle pour la simulation des configurations d'équilibre aux joints triples

Paramètre	Valeur (u.a.)		
	(a)	(b)	(c)
Modélisation Figure II.19			
M	1		
L	0,5		
D	1		
$N_{tot}$	128		
$\kappa$	4,5	4,5	15
$\sigma_{1,2} = \sigma_{3,4}$	1	0,43	2,74
$\sigma_{1,3} = \sigma_{1,4} = \sigma_{2,3} = \sigma_{2,4}$	1	1	1,85
Ratio $\sigma_{1,2}/\sigma_{1,3}$	1	0,42	1,48
$\gamma_{1,2} = \gamma_{3,4}$	1,5	0,6	13,5
$\gamma_{1,3} = \gamma_{1,4} = \gamma_{2,3} = \gamma_{2,4}$	1,5	1,5	1,5
$l_{1,2} = l_{3,4}$	6	14	8
$l_{1,3} = l_{1,4} = l_{2,3} = l_{2,4}$	6	6	11

Les angles d'équilibre théoriques ont été calculés à l'aide de l'équation (I.21) (voir p.61) pour les trois configurations modélisées en Figure II.19. Les angles mesurés et calculés ainsi que l'erreur relative entre les deux valeurs sont reportés dans le Tableau II.7. Pour les trois configurations d'équilibre, l'erreur relative sur la valeur des angles est inférieure à 1 %. La simulation numérique permet donc de modéliser un système en respectant l'équilibre thermodynamique des angles entre les interfaces d'énergie isotropes. L'équilibre est respecté pour des joints de grains d'énergie uniforme dans le cas symétrique ( $\gamma = 1,5$ ) ainsi que pour des joints d'énergie variable dans des cas non-symétriques.

Tableau II.7 – Angles d'équilibre entre les joints de grains à l'abord d'un joint triple déterminés par simulation numérique et par calcul analytique

Modélisation Figure II.19.	Angle théorique (°)	Angle mesuré (°)	Erreur relative
(a)	120,0	119,7	0,3 %
	120,0	119,7	0,3 %
	120,0	120,6	0,5 %
(b)	102,4	102,5	0,1 %
	102,4	102,5	0,1 %
	155,2	155,0	0,1 %
(c)	137,8	137,7	0,1 %
	137,8	137,7	0,1 %
	84,4	84,6	0,2 %

Dans ce chapitre, les techniques de caractérisation et de modélisation auxquelles cette étude fera appel pour obtenir des résultats ont été présentées. En particulier, leur utilisation a été justifiée et les incertitudes de mesure ont été discutées. Ainsi, les résultats expérimentaux et obtenus par simulation sont valides car obtenus par des méthodes normées et éprouvées, ou issus de travaux publiés.



## **Chapitre III**

# **Caractérisation de l'évolution de la microstructure d'un acier inoxydable superduplex modèle**

Ce chapitre s'attache à décrire les évolutions de la microstructure d'un acier duplex lors d'un recuit isotherme. L'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) est étudié dans cette partie. L'état déformé de cet alliage correspond à l'état laminé à froid à 1,1 mm d'épaisseur, état à partir duquel des recuits isothermes ont été effectués selon le plan d'expériences présenté dans la partie II.2.1.1. Ces recuits s'étendent sur un intervalle de température compris entre 1060 et 1180 °C pour des durées allant de 0 (recuit flash) à 300 s. Seuls certains de ces états recuits seront présentés lors des études qualitatives, mais une majorité des états recuits du plan d'expérience ont été traités afin d'obtenir une description quantitative des phases qui constituent la microstructure.

### **1. Effet de l'énergie chimique**

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet de la diminution d'énergie libre d'origine chimique sur l'évolution de la microstructure.

#### **1.1. Fractions de phases austénite/ferrite**

##### **1.1.1. Mesure et comparaison à la fraction d'équilibre**

La fraction de ferrite a été déterminée par mesure de magnétisation spécifique à saturation pour l'état laminé à froid et les états recuits isothermes dans une gamme de température où seules la ferrite et l'austénite sont présentes. La Figure III.1 représente l'évolution de la fraction de ferrite en fonction de la durée de recuit, jusqu'à 300 s, à 1060, 1100, 1140 et 1180 °C. A l'état laminé à froid, l'alliage est composé de 49,0 %mas de ferrite. La fraction de ferrite augmente jusqu'à 10 s de recuit pour toutes les températures, et l'augmentation est d'autant plus forte que la température est élevée. Au-delà de 10 s de recuit, la fraction de ferrite diminue pour les isothermes 1060 et 1100 °C, elle reste stable à 1100 °C et continue d'augmenter pour l'isotherme 1180 °C. Entre 30 et 60 s de recuit, la fraction de ferrite évolue de moins de 0,8 %mas pour l'ensemble des isothermes. Enfin, entre 60 et 300 s de recuit, la fraction de ferrite montre une légère augmentation pour l'ensemble des isothermes sauf pour l'isotherme 1140 °C.

Les fractions d'équilibre calculées pour l'alliage à l'aide de Thermo-Calc sont représentées sur le graphique pour les quatre températures étudiées. Elles ont été déterminées à partir de la composition moyenne de l'alliage donnée en Tableau II.2 (voir p.71). Après 300 s de recuit, les fractions de ferrite mesurées à 1180 et 1140 °C sont à moins de 0,6 %mas d'écart de la valeur d'équilibre. L'écart est plus grand pour les isothermes 1100 et 1060 °C, avec un écart à la valeur d'équilibre compris entre 1,9 et 2,9 %mas.

Une mesure de la fraction de ferrite effectuée avant le laminage à froid a donné une valeur de 49 %mas. Cette fraction est comparable à celle mesurée après le laminage à froid pendant lequel les fractions de phases n'évoluent donc pas. A cet état, le dernier traitement thermique vécu par l'alliage est le recuit intermédiaire de recristallisation effectué à 1092 °C pendant 2,5 min à l'issue du laminage à chaud (procédé de fabrication de l'alliage superduplex modèle, voir §II.1.2). La fraction d'équilibre calculée à l'aide de Thermo-Calc à cette température est de 52 %mas, et est supérieure à la valeur mesurée de 3 %mas.

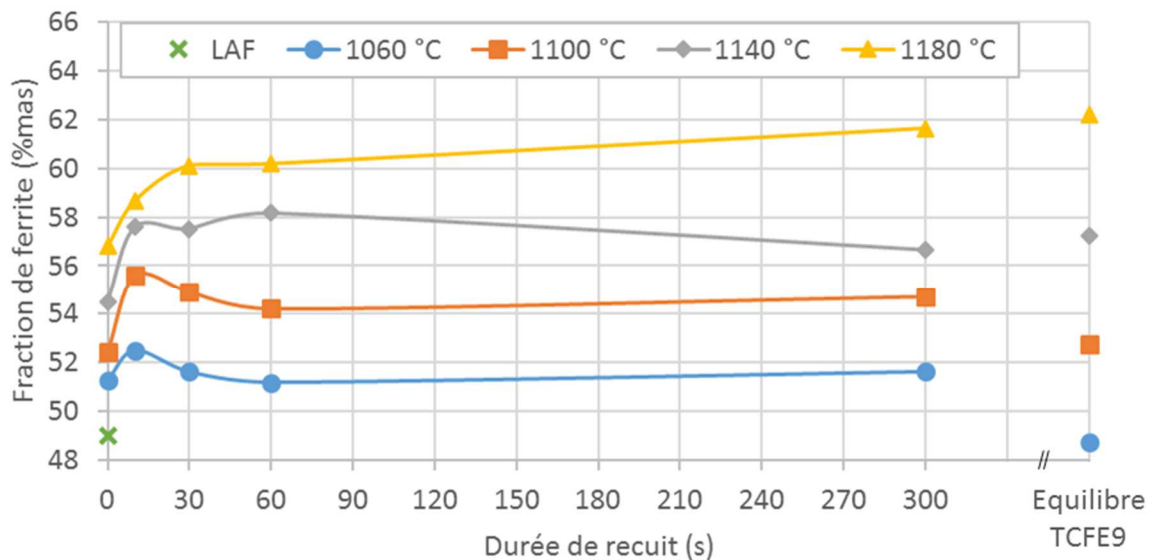


Figure III.1 – Fraction de ferrite de l'acier inoxydable duplex modèle (DXM) mesurée par magnétisation spécifique à saturation (Sigmamètre) en fonction de la durée de maintien isotherme à différentes températures. L'état laminé à froid non recuit (LAF) est également représenté. Les fractions de ferrite augmentent au début du recuit pour les quatre températures et se stabilisent vers une valeur proche de l'équilibre thermodynamique calculé avec Thermo-Calc (base de données TCFE9).

### 1.1.2. Origines de l'évolution de la fraction de ferrite au début du recuit

Un acier inoxydable duplex admet une gamme de température pour laquelle il est biphasé, typiquement entre 1000 et 1350 °C pour un alliage superduplex 2507 (voir §I.1.2.4). Dans cet intervalle de température, une augmentation de température se traduit par une augmentation de la fraction d'équilibre de ferrite, et inversement lors d'une diminution de température. Ces alliages possèdent une densité élevée d'interfaces austénite/ferrite en raison de leur microstructure fine et arrangée en bandes. Ainsi, un déplacement de toutes les interfaces d'une faible distance est suffisant pour modifier significativement la fraction de ferrite.

Une interface austénite/ferrite migre en fonction de son environnement chimique local et la présence d'hétérogénéités de composition peut affecter sa migration. L'effet de gradients de composition locaux aux interfaces sur le déplacement d'une interface a été mis en évidence par Saïed dans un alliage Fe-Cr-Ni [4]. Lors du recuit de cet alliage austénitique, la ferrite résiduelle présente dans de faibles proportions croît significativement dans un premier temps en raison de gradients de composition chimique hérités du procédé de fabrication de l'alliage. La ferrite se dissout aux durées plus longues de recuit car elle n'est thermodynamiquement pas stable.

Au sein de l'alliage superduplex étudié, la fraction de ferrite augmente de quelques pourcents au cours des 10 premières secondes indépendamment de la température de recuit, et il est possible que des gradients de composition aux interfaces similaires à ceux observés par Saïed en soient la cause. Ensuite, dès 10 s de recuit, la fraction de ferrite évolue vers sa valeur d'équilibre thermodynamique qui dépend de la température de recuit. Elle décroît à 1060 et 1100 °C, reste constante à 1100 °C et croît à 1180 °C. A partir de 30 s de recuit, la fraction de ferrite atteint une valeur quasiment constante.

Par ailleurs, on peut noter que la courbure des interfaces austénite/ferrite peut être à l'origine de gradients de composition chimique. En effet, la solubilité en éléments d'alliage à proximité d'une interface de rayon de courbure fini est augmentée par rapport à celle à proximité d'une interface plane (effet Gibbs-Thomson, voir §I.2.1.3). La migration d'une interface courbe peut être différente de celle d'une interface plane. Cet effet peut être important au sein des aciers superduplex car les interfaces développent des morphologies complexes dès les premières secondes de recuit, comme il sera plus étudié dans la suite de ces travaux.

### 1.1.3. Ecart à la valeur d'équilibre

Au-delà de 30 s de recuit, la fraction de ferrite évolue peu pour l'ensemble des températures et on peut considérer que l'équilibre est atteint. Ces fractions sont en bon accord avec les valeurs calculées grâce à Thermo-Calc, mais l'origine d'un écart à l'équilibre peut néanmoins être discutée. Lors du calcul de la magnétisation spécifique à saturation de la ferrite, nécessaire à la mesure, la composition moyenne de l'alliage a été utilisée à la place de la composition de la ferrite. Pour un alliage superduplex 2507 recuit à 1100 °C, l'erreur commise a été évaluée à 0,8 % mais en comparant le résultat obtenu avec la composition nominale déterminée par analyse chimique avec la composition théorique de la ferrite calculée par Thermo-Calc. Cet écart est suffisamment faible pour que les conclusions émises sur l'évolution de la fraction de ferrite restent valables.

En étudiant *a posteriori* l'évolution de la température mesurée lors du recuit effectué à 1140 °C pendant 300 s, il s'est avéré que la trempe de cet échantillon avait duré 2 s de plus que pour les autres échantillons, durée pendant laquelle l'échantillon se trouvait dans l'intervalle de température 950-750 °C. La transformation d'une partie de la ferrite en austénite dans cet intervalle peut expliquer la diminution de la fraction de ferrite observée à cette température.

## 1.2. Composition chimique locale aux interfaces austénite/ferrite

Les profils de concentration chimique ont été mesurés au travers d'interfaces austénite/ferrite par sonde atomique tomographique à différents états recuits. Lors de la sélection d'une interface

d'intérêt pour l'analyse, une pointe prélevée entre deux bandes de faible épaisseur a moins de chances de contenir l'interface austénite/ferrite à l'issue de l'affinage. Pour cette raison, les interfaces sélectionnées pour l'étude sont droites et séparent deux bandes épaisses de la microstructure.

Les mesures ont été effectuées sur au moins deux points pour chaque état recuit, à l'exception de l'état laminé à froid pour lequel seule une pointe a apporté des données exploitables. La Figure III.2 représente les profils en chrome et en nickel obtenus à partir de trois pointes issues d'un même échantillon, et leur superposition illustre l'excellente répétabilité de la mesure. Les profils présentés dans la suite de ce paragraphe correspondent à l'une des pointes analysées pour chaque état.

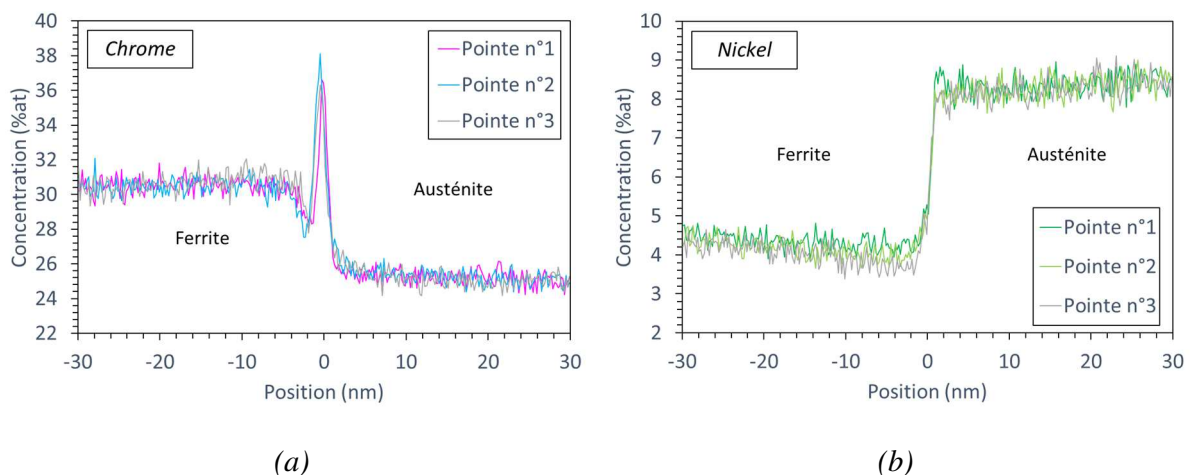


Figure III.2 - Profils de concentration chimique de trois pointes issues du même échantillon l'acier inoxydable modèle (DXM) recuit pendant 300 s à 1060 °C pour les éléments (a) chrome, et (b) nickel. La superposition des profils obtenus à partir des trois pointes analysées illustre l'excellente répétabilité de la mesure.

### 1.2.1. Evolution des profils de concentration avec le recuit

Les Figure III.3, Figure III.4 et Figure III.5 représentent les profils de concentration des éléments d'alliage Cr, Ni, Mo et N pour les états laminé à froid, recuit à 1060 °C pendant 0 s et pendant 300 s, respectivement. Dans chaque phase de part et d'autre d'une interface, la concentration est en moyenne constante, ou varie légèrement pour certains profils de composition.

Les interfaces austénite/ferrite sont marquées par une variation de plusieurs pourcents des concentrations en ces quatre éléments d'alliage. La ferrite est en effet plus riche en éléments alphas (Cr, Mo) et plus pauvre en éléments gamma (Ni, N) que l'austénite à une température proche de 1100 °C. De plus, certains profils comportent des pics de concentration plus élevée que les valeurs des deux phases adjacentes. Pour chaque état, la position de l'interface a été définie au milieu des pics de ségrégation du molybdène et d'azote (position 0 de l'axe des abscisses).

Pour l'état laminé à froid, on observe pour le nickel une augmentation de concentration jusqu'à environ 11,1 %at à l'interface, Figure III.3.(a). Pour les états recuits, le nickel ne présente pas de pic de ségrégation, Figure III.4.(a) et Figure III.5.(a).

A l'inverse, le profil de concentration en chrome ne présente pas de pic à l'état laminé à froid mais possède un pic étroit centré au niveau de l'interface pour les états recuits. Pour un recuit flash à 1060 °C, Figure III.4.(a), le pic de concentration du chrome vaut 35,8 %at contre une composition moyenne de 30,3 %at dans la ferrite et de 25,3 %at dans l'austénite. Pour le recuit à 1060 °C pendant 300 s, Figure III.5.(a), le pic de concentration du chrome vaut 36,3 %at contre une composition moyenne de 31,0 %at dans la ferrite et de 25,6 %at dans l'austénite.

Pour les éléments d'alliage molybdène et azote, un pic de ségrégation est également mis en évidence à l'interface, pic qui gagne en intensité avec la durée du recuit. Pour le molybdène, il est présent dès l'état laminé à froid avec une concentration de 6,0 %at contre une composition moyenne de 2,7 %at dans le grain de ferrite et 1,7 %at dans le grain d'austénite. La valeur maximale du pic augmente à 7,4 %at après recuit flash et 9,4 %at après 300 s, alors que les concentrations moyennes dans les grains évoluent de moins de 0,2 %at par rapport à l'état laminé à froid. Pour l'azote, un pic de faible intensité est présent à l'état laminé à froid. L'interface possède une concentration d'environ 2,0 %at, valeur très légèrement supérieure à la concentration moyenne en azote dans le grain d'austénite qui est de 1,8 %at. Le pic de concentration vaut 4,8 %at après recuit flash et 5,9 %at après 300 s pour une concentration moyenne dans le grain d'austénite ne dépassant pas 1,8 %at.

Ces résultats sont comparables à la ségrégation observée aux interfaces austénite/ferrite présentes dans des alliages de fer ternaires. En effet, des analyses effectuées par sonde atomique tomographique ont révélé la ségrégation du chrome et du molybdène, et l'absence de pic de ségrégation du nickel aux interfaces austénite/ferrite d'alliages Fe-X-C (X = Cr, Ni, Mo) [82]. Un pic de ségrégation de l'azote a également été observé aux interfaces austénite/ferrite d'un alliage Fe-Mn-N [83].

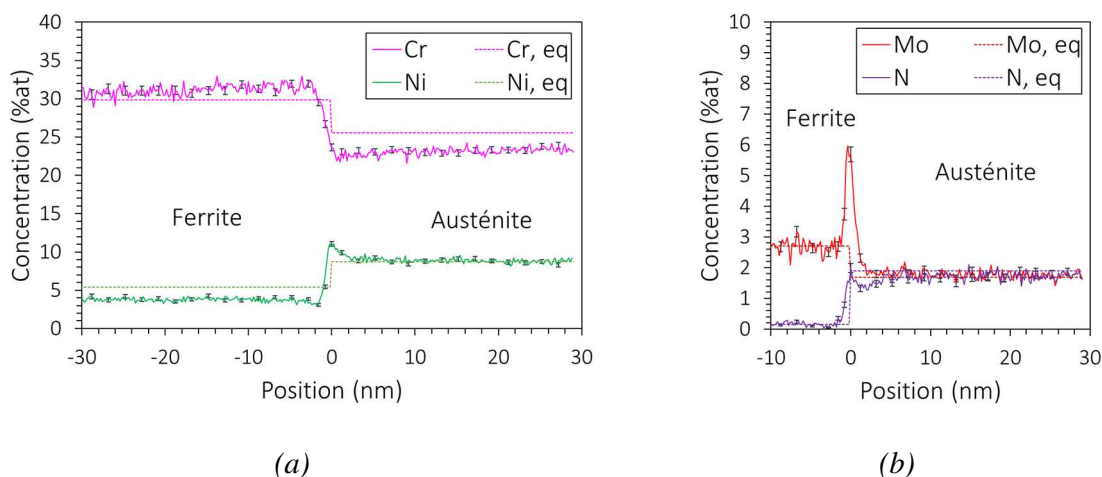
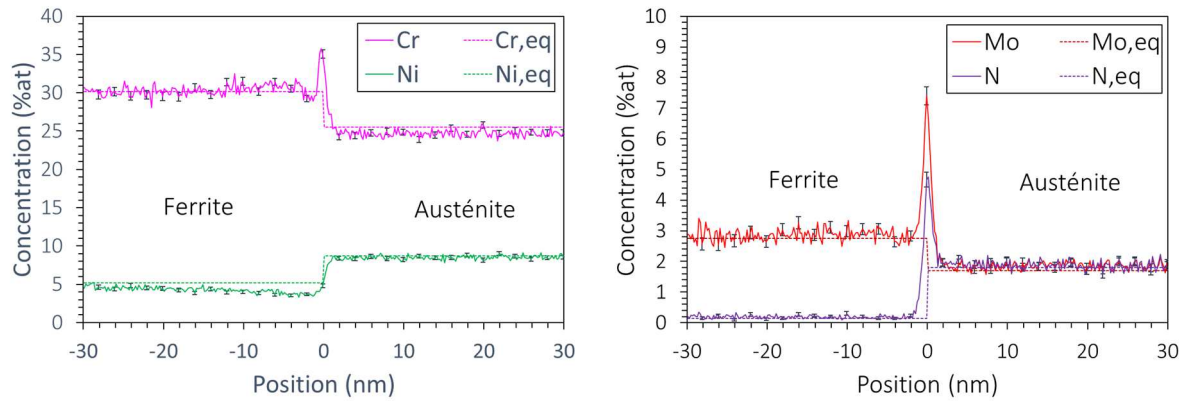


Figure III.3 – Profils de concentration chimique (traits pleins) d'une pointe issue de l'acier inoxydable modèle (DXM) à l'état laminé à froid pour les éléments (a) chrome et nickel et (b) molybdène et azote. Les valeurs d'équilibre calculées à 1092 °C sont représentées (traits pointillés).

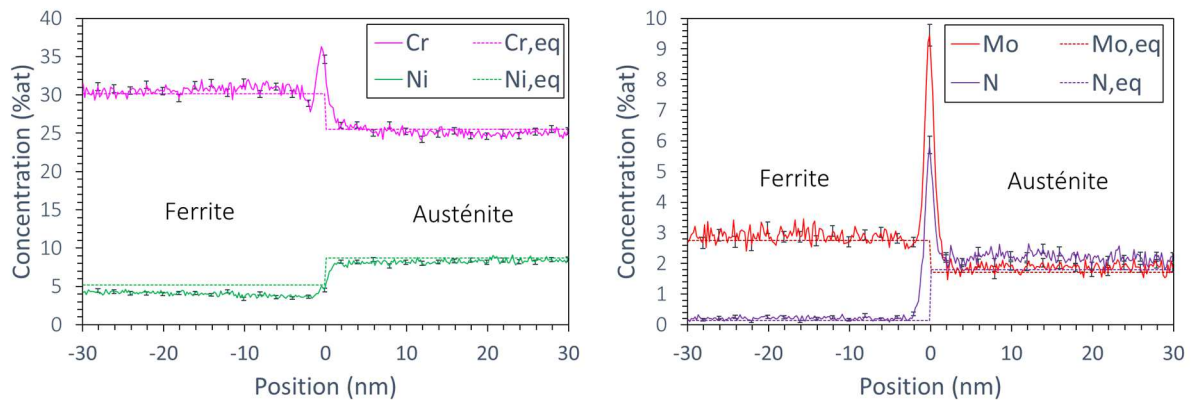




(a)

(b)

Figure III.4 - Profils de concentration chimique (traits pleins) d'une pointe issue de l'acier inoxydable modèle (DXM) recuit flash (0 s) à 1060 °C pour les éléments (a) chrome et nickel et (b) molybdène et azote. Les valeurs d'équilibre calculées à 1060 °C sont représentées (traits pointillés).



(a)

(b)

Figure III.5 - Profils de concentration chimique (traits pleins) d'une pointe issue de l'acier inoxydable modèle (DXM) recuit pendant 300 s à 1060 °C pour les éléments (a) chrome et nickel et (b) molybdène et azote. Les valeurs d'équilibre calculées à 1060 °C sont représentées (traits pointillés).

### 1.2.2. Composition des phases et équilibre thermodynamique

Aux profils expérimentaux représentés en Figure III.3, Figure III.4 et Figure III.5 sont superposées en traits pointillés les concentrations d'équilibre des deux phases calculées avec Thermo-Calc à partir de la composition chimique moyenne de l'alliage. L'épaisseur d'interface des profils d'équilibre est hypothétiquement prise comme nulle et centrée en position 0, en effet ces calculs ne rendent pas compte des conditions d'interface et prennent sens loin des interfaces.

1.2.2.a. Etat laminé à froid

Le Tableau III.1 comporte les compositions moyennes des phases à l'état laminé à froid mesurées par sonde atomique tomographique. Ces compositions sont déterminées en prenant un volume représentatif d'ions au sein de chaque phase. Pour la ferrite, les compositions moyennes en molybdène et azote ne sont pas données en raison du faible nombre d'ions collectés lors de l'analyse. Ce tableau comporte également les compositions d'équilibre des phases calculées avec Thermo-Calc. La température utilisée pour le calcul est celle du dernier traitement thermique vécu par l'alliage, c'est-à-dire le recuit intermédiaire de recristallisation à 1092 °C effectué avant le laminage à froid.

*Tableau III.1 – Compositions moyennes des phases de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) à l'état laminé à froid mesurées par sonde atomique tomographique, et composition d'équilibre calculée via Thermo-Calc à 1092 °C. Les valeurs sont données en at%.*

Phase	Technique	Cr	Ni	Mo	N
Austénite	Sonde atomique tomographique (LAF)	24,1	8,7	1,9	1,76
	Thermo-Calc (1092 °C)	25,6	8,7	1,7	1,87
Ferrite	Sonde atomique tomographique (LAF)	30,9	3,8	-	-
	Thermo-Calc (1092 °C)	29,9	5,4	2,7	0,16

Au sein de l'austénite de l'alliage laminé à froid, Figure III.3, la moyenne de la composition en chrome est d'environ 24,1 %at alors que le calcul d'équilibre donne une valeur d'équilibre de 25,6 %at, une différence de 1,5 %at correspondant à un écart relatif de 6,2 %. Cet écart relatif s'élève à 11,8 %at pour le molybdène, et à 6,3 %at pour l'azote. La concentration moyenne pour le nickel est en bon accord avec la valeur d'équilibre calculée.

Pour la ferrite, la composition moyenne en nickel est de 3,8 %at contre 5,4 %at pour la valeur d'équilibre. La différence entre les deux valeurs est de 1,6 %at et correspond à un écart relatif de 42 %. La valeur d'équilibre en chrome est en bon accord avec la composition moyenne, avec un écart relatif d'environ 3 % entre les deux valeurs.

Le laminage à froid de l'alliage n'entraîne pas de redistribution des éléments chimiques entre les phases, et leur composition dépend donc des traitements thermomécaniques vécus par l'alliage avant cette étape. On observe cependant que les phases présentent des différences de composition chimique par rapport à la composition d'équilibre calculée à la température du dernier traitement de recuit (1092 °C). Ce traitement n'a duré que 2,5 min et il est possible que cette durée soit insuffisante pour que les phases aient atteint leur composition d'équilibre. D'autre part, la mesure a été effectuée sur une seule pointe et l'incertitude statistique sur ces valeurs ne peut pas être déterminée.

1.2.2.b. Etats recuits

Le Tableau III.2 contient les compositions moyennes des phases mesurées après recuit de 0 s et de 300 s à 1060 °C. Les incertitudes indiquées représentent l'intervalle de confiance à 95 % calculé sur la moyenne des différentes pointes analysées pour un même état. Les valeurs d'équilibre calculées avec Thermo-Calc à 1060 °C sont également indiquées.

Tableau III.2 - Compositions moyennes des phases de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) à après recuit à 1060 °C pendant 0 s et 300 s mesurées par sonde atomique tomographique, et composition d'équilibre calculée via ThermoCalc à 1060 °C. Les valeurs sont données en at%.

Phase	Technique	Cr	Ni	Mo	N
Austénite	Sonde atomique tomographique (0 s @ 1060 °C)	25,3 ± 0,6	8,4 ± 0,3	1,7 ± 0,0	1,59 ± 0,14
	Sonde atomique tomographique (300 s @ 1060 °C)	25,6 ± 0,9	8,3 ± 0,1	1,7 ± 0,0	1,83 ± 0,44
	Thermo-Calc (1060 °C)	25,6	8,7	1,7	1,79
Ferrite	Sonde atomique tomographique (0 s @ 1060 °C)	30,3 ± 0,9	4,6 ± 0,6	2,7 ± 0,1	0,13 ± 0,02
	Sonde atomique tomographique (300 s @ 1060 °C)	31,0 ± 0,0	4,2 ± 0,4	2,8 ± 0,1	0,10 ± 0,02
	Thermo-Calc (1060 °C)	30,2	5,2	2,8	0,13

Après un recuit de 0 s à 1060 °C, la composition moyenne en chrome dans l'austénite vaut 25,3 %at, soit une augmentation de 1,2 %at par rapport à l'état laminé à froid (voir Tableau III.1). Elle atteint la valeur de 25,6 %at après 300 s, soit la valeur d'équilibre pour cet élément. Les teneurs moyennes en nickel et en molybdène sont également en bon accord avec les valeurs d'équilibre dès 0 s de recuit. Il est plus difficile de commenter l'évolution de la teneur en azote par rapport à l'équilibre. Elle vaut 1,59 %at à 0 s de recuit, ce qui représente une diminution par rapport à l'état laminé à froid, puis atteint une valeur de 1,83 %at, mais cette valeur possède une incertitude élevée.

Pour la ferrite, les teneurs moyennes en chrome, molybdène et azote sont très proches des valeurs d'équilibre dès l'état recuit 0 s. La concentration moyenne en nickel atteint 4,6 %at après recuit flash soit une augmentation de 0,8 %at par rapport à l'état laminé à froid. Elle évolue peu après 300 s de recuit et atteint 4,2 %at, une valeur inférieure de 1 %at à la valeur d'équilibre.

La composition chimique des deux phases évolue dans les premières secondes de recuit vers la composition d'équilibre thermodynamique. Lorsque le recuit est prolongé, la composition chimique des phases évolue de manière négligeable. Ce résultat est cohérent avec l'évolution rapide des fractions de phases mesurées aux durées courtes de recuit, avant leur stabilisation dès 30 s, voir §III.1.1.1. De plus, la correspondance des valeurs mesurées après 300 s de recuit à 1060 °C sont en très bon accord avec celles calculées avec Thermo-Calc.

### 1.2.3. Vitesse de déplacement de l'interface

Le déplacement d'une interface austénite/ferrite peut être étudié à partir des gradients de concentration de part et d'autre de l'interface. La transformation  $\delta \rightarrow \gamma$  est généralement modélisée selon quatre hypothèses simplificatrices [4] :

- La transformation est contrôlée par la diffusion des éléments, et l'interface est considérée à l'équilibre thermodynamique,
- La ferrite et l'austénite ont un volume molaire égal,  $V_m^\delta = V_m^\gamma$ ,
- La diffusion couplée des solutés est négligée,
- Les coefficients d'interdiffusion des solutés sont indépendants de la composition chimique des phases.

Sous ces hypothèses, le déplacement d'une interface doit respecter la conservation de la quantité de chrome, de nickel, de molybdène et d'azote transférés au travers de l'interface. Cette condition se traduit par le bilan de matière à l'interface pour ces quatre éléments [4] :

$$\left\{ \begin{array}{l} (X_{Cr}^{\delta/\gamma} - X_{Cr}^{\gamma/\delta}) \frac{dz}{dt} \Big|_{Cr} = D_{CrCr}^\gamma \frac{\partial X_{Cr}}{\partial x} \Big|^\gamma - D_{CrCr}^\delta \frac{\partial X_{Cr}}{\partial x} \Big|^\delta \\ (X_{Ni}^{\delta/\gamma} - X_{Ni}^{\gamma/\delta}) \frac{dz}{dt} \Big|_{Ni} = D_{NiNi}^\gamma \frac{\partial X_{Ni}}{\partial x} \Big|^\gamma - D_{NiNi}^\delta \frac{\partial X_{Ni}}{\partial x} \Big|^\delta \\ (X_{Mo}^{\delta/\gamma} - X_{Mo}^{\gamma/\delta}) \frac{dz}{dt} \Big|_{Mo} = D_{MoMo}^\gamma \frac{\partial X_{Mo}}{\partial x} \Big|^\gamma - D_{MoMo}^\delta \frac{\partial X_{Mo}}{\partial x} \Big|^\delta \\ (X_N^{\delta/\gamma} - X_N^{\gamma/\delta}) \frac{dz}{dt} \Big|_N = D_{NN}^\gamma \frac{\partial X_N}{\partial x} \Big|^\gamma - D_{NN}^\delta \frac{\partial X_N}{\partial x} \Big|^\delta \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(III.1.a)} \\ \text{(III.1.b)} \\ \text{(III.1.c)} \\ \text{(III.1.d)} \end{array}$$

Chaque terme  $\frac{dz}{dt} \Big|_k$  correspond à la vitesse de déplacement d'une interface sous l'effet du flux de diffusion du soluté  $k$ . Le coefficient d'interdiffusion  $D_{kk}^\varphi$  de chaque soluté  $k$  ( $k = Cr, Ni, Mo, N$ ) a été déterminé à 1060 °C dans les deux phases  $\varphi$  ( $\varphi = \delta, \gamma$ ) à partir de la composition moyenne de l'alliage avec le logiciel Dictra® (base de données MOB2). Ces coefficients sont reportés dans le Tableau III.3. Les termes  $X_k^{\delta/\gamma}$  et  $X_k^{\gamma/\delta}$  sont les fractions molaires d'équilibre du soluté  $k$  des côtés ferritique et austénitique de l'interface, respectivement, et ont été déterminés avec le logiciel Thermo-Calc (voir Tableau III.2, §III.1.2.2.b). Les gradients de diffusion  $\frac{\partial X_k}{\partial x} \Big|^\varphi$  des solutés  $k$  dans les phases  $\varphi$  ont été mesurés par régression linéaire des profils de concentration à une distance de 10 nm de chaque côté de l'interface pour les solutés Cr, Ni et Mo qui sont des éléments substitutionnels. La plus grande distance possible (30 nm) a été utilisée pour les gradients de l'azote, qui est un élément interstitiel qui diffuse plus rapidement.

La résolution des équations (III.1.a) à (III.1.d) permet de déterminer la vitesse de déplacement d'une interface affectée par ces quatre flux  $\frac{dz}{dt}$ , qui doit satisfaire l'équation (III.2). Le Tableau III.3 résume les résultats obtenus pour les états recuit 0 s et 300 s à 1060 °C.

$$\frac{dz}{dt} \Big|_{Cr} = \frac{dz}{dt} \Big|_{Ni} = \frac{dz}{dt} \Big|_{Mo} = \frac{dz}{dt} \Big|_N = \frac{dz}{dt} \quad \text{(III.2)}$$

Tableau III.3 – Coefficients d'interdiffusion à 1060 °C, et vitesse de déplacement de l'interface calculée à partir des gradients de concentration en chrome, nickel, molybdène et azote obtenus par sonde atomique tomographique pour les recuits à 1060 °C pendant 0 et 300 s de maintien.

Elément	$D_{kk}^{\delta} (m^2 s^{-1})$	$D_{kk}^{\gamma} (m^2 s^{-1})$	$\left. \frac{dz}{dt} \right _k (\mu m. s^{-1})$	
			1060 °C - 0 s	1060 °C - 300 s
Ni	$5,87.10^{-14}$	$5,14.10^{-16}$	-0,95	-0,26
Cr	$5,89.10^{-14}$	$1,04.10^{-15}$	-1,44	0,17
Mo	$8,11.10^{-14}$	$1,37.10^{-15}$	-0,38	0,05
N	$2,33.10^{-10}$	$2,60.10^{-11}$	-156,94	-109,76

Pour les deux échantillons étudiés, une vitesse de signe négatif correspond au déplacement de l'interface vers les valeurs négatives de l'axe des abscisses, c'est-à-dire de l'austénite vers la ferrite (voir Figure III.4 et Figure III.5).

Pour les deux états étudiés, on remarque que la vitesse de déplacement obtenue à partir de l'azote est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des trois autres éléments. Comme le coefficient de diffusion de cet élément est élevé dans les deux phases, le gradient n'est pas correctement mesuré car il s'étend sur une distance supérieure à celle accessible, et le calcul n'est pas représentatif du déplacement réel de l'interface. Les trois autres éléments doivent alors être considérés pour estimer la vitesse de déplacement instantanée de l'interface.

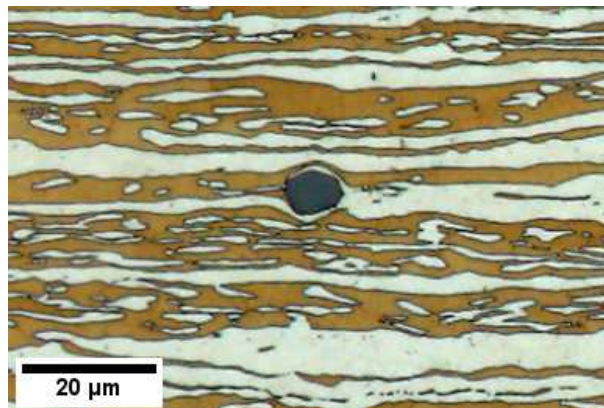
A l'état recuit 0 s à 1060 °C, les trois vitesses obtenues sont négatives et sont de l'ordre du micromètre par seconde. L'interface se déplace de l'austénite vers la ferrite à une vitesse élevée au regard des dimensions de la microstructure. Cependant, un écart important sépare les trois vitesses et seul l'ordre de grandeur doit être retenu. A l'état recuit 300 s à 1060 °C, la vitesse obtenue pour le nickel est négative tandis que celle obtenue pour les deux autres éléments est positive. Les trois valeurs sont proches de 0 et il est dans ce cas difficile de conclure si l'interface est immobile ou se déplace à une faible vitesse.

Le sens de déplacement de l'interface à 0 s correspond à une transformation de ferrite en austénite, résultat plutôt en accord avec l'évolution des fractions de phases calculée par Thermo-Calc. En effet, le dernier traitement thermique vécu par la pointe avant le recuit final a été effectué à 1092 °C, et un maintien à la température de 1060 °C correspond à une augmentation de la proportion d'austénite. Cependant, ce résultat est en contradiction avec l'augmentation de la fraction de ferrite qui a été mesurée par magnétisation spécifique à saturation. La courbure locale d'une interface courbe peut influencer son sens de déplacement, tandis que les interfaces sélectionnées pour l'analyse par sonde atomique tomographique étaient systématiquement planes, pour des raisons pratiques. Ceci peut expliquer que les deux analyses montrent une tendance inverse.

### 1.3. Inclusions et précipités

En ne considérant que la composition simplifiée sans éléments résiduels, l'austénite et la ferrite sont les deux seules phases thermodynamiquement stables au sein de l'alliage superduplex modèle (DXM) dans l'intervalle de température 1055-1317 °C. Cependant, la formation d'une troisième phase au cours d'une des étapes du procédé de fabrication n'est pas exclue. La présence d'inclusions ou de précipités peut affecter l'évolution d'une microstructure en épinglant les interfaces lors d'un recuit.

La Figure III.6 est une micrographie optique de la microstructure de l'alliage superduplex modèle (DXM) après recuit flash à 1060 °C. Une attaque colorante Beraha II a été réalisée pour colorer la ferrite en marron, la phase claire représente l'austénite. On observe une inclusion de diamètre environ égal à 8 µm au sein de la microstructure. Sa présence affecte la répartition des phases qui l'entourent, notamment la bande d'austénite au milieu de laquelle elle est située. Plusieurs autres inclusions de taille comparable ont été observées au sein de la microstructure, et après des durées de recuit allant jusqu'à 300 s, durée de recuit la plus longue étudiée. Une analyse EDS révèle que ces particules sont des oxydes de chrome. Ces inclusions se sont formées dans le métal à l'état liquide et n'ont plus subi aucune évolution après la coulée, hormis une éventuelle fragmentation au cours du laminage. Elles sont stables aux températures de recuit étudiées et n'affectent pas la composition chimique à leur voisinage. De plus, la fraction que représentent ces inclusions a été évaluée inférieure à 0,1 %vol par analyse d'images, et leur impact sur l'évolution de la microstructure est négligeable lors du recuit.



*Figure III.6 – Micrographie optique de l'alliage superduplex modèle (DXM) après recuit flash à 1060 °C. Un oxyde de chrome affecte localement la morphologie des bandes, mais la fraction que représente ces inclusions est négligeable.*

## 2. Effet de l'énergie de déformation stockée

Cette partie a pour objectif d'étudier les mécanismes de recristallisation survenant au cours d'un recuit.

### 2.1. Caractérisation de l'état laminé à froid

La Figure III.7 représente la cartographie d'orientation selon la direction de laminage d'une section DL-DN à cet état. On observe que la microstructure est allongée selon la direction de laminage. Tout d'abord, de longues bandes d'orientation cristalline uniforme constituent la microstructure. Elles présentent de nombreuses imperfections telles que des variations d'épaisseur, des ondulations, ou encore des interruptions. Ensuite, des bandes d'orientation cristalline variable sont également présentes, en particulier sur les parties haute et basse de l'image. Dans ces bandes, des alignements de pixels noirs orientés à  $45^\circ$  par rapport à la direction de laminage séparent des régions de quelques micromètres d'orientation constante. Ces pixels noirs correspondent aux points où l'indice de confiance est inférieur à 0,1. Leur alignement et leur orientation coïncident avec les caractéristiques des bandes de cisaillement et de glissement orientées à  $45^\circ$  par rapport à la direction de laminage, dans lesquelles les gradients d'orientation sont très grands.

La Figure III.8 représente les grains reconstruits à partir des orientations cristallines de la Figure III.7. Chaque cartographie représente les grains d'une phase distincte. On observe que les bandes sont alternées entre ferrite et austénite. En Figure III.8.(a), on observe des grains de ferrite qui mesurent plusieurs dizaines de micromètres selon la direction de laminage et dépassent du champ analysé. Certains d'entre eux constituent une unique bande selon l'épaisseur, tandis que d'autres s'étendent sur plusieurs bandes interconnectées. Il existe également des grains de ferrite de longueur inférieure à vingt micromètres et délimités par des bandes de glissement. Pour l'austénite, Figure III.8.(b), une partie des grains s'étend également sur plusieurs dizaines de micromètres selon la direction de laminage. Cependant, aucun grain austénitique ne traverse le champ analysé de part en part comme c'est le cas pour la ferrite. On observe également des groupes de grains austénitiques équiaxes qui coïncident avec les plus petites régions identifiées sur la Figure III.7.

La comparaison des Figure III.7 et Figure III.8 montre que les grains d'austénite et de ferrite n'ont pas une orientation cristallographique homogène, signe supplémentaire de l'activité plastique sur l'orientation des grains.

Cette microstructure est caractéristique d'un acier inoxydable duplex obtenu par laminage à froid à fort taux de réduction. Les nombreux grains allongés selon la direction de laminage sont les traces d'une déformation importante selon cette direction. Les bandes de glissement et de cisaillement ainsi que les désorientations présentes au sein des grains sont la conséquence des mécanismes de plasticité activés pendant la déformation.



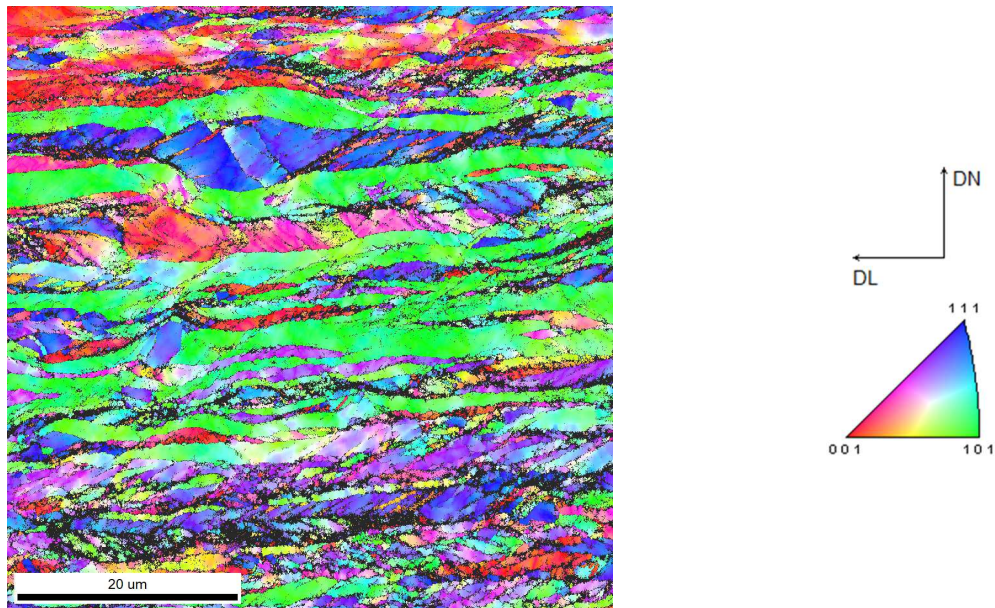


Figure III.7 – Cartographie d'orientation de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) à l'état laminé à froid observé selon la section DL-DN. Les orientations sont repérées selon la direction de laminage. Seuls les points dont l'indice de confiance (CI) est supérieur à 0,1 sont colorés.

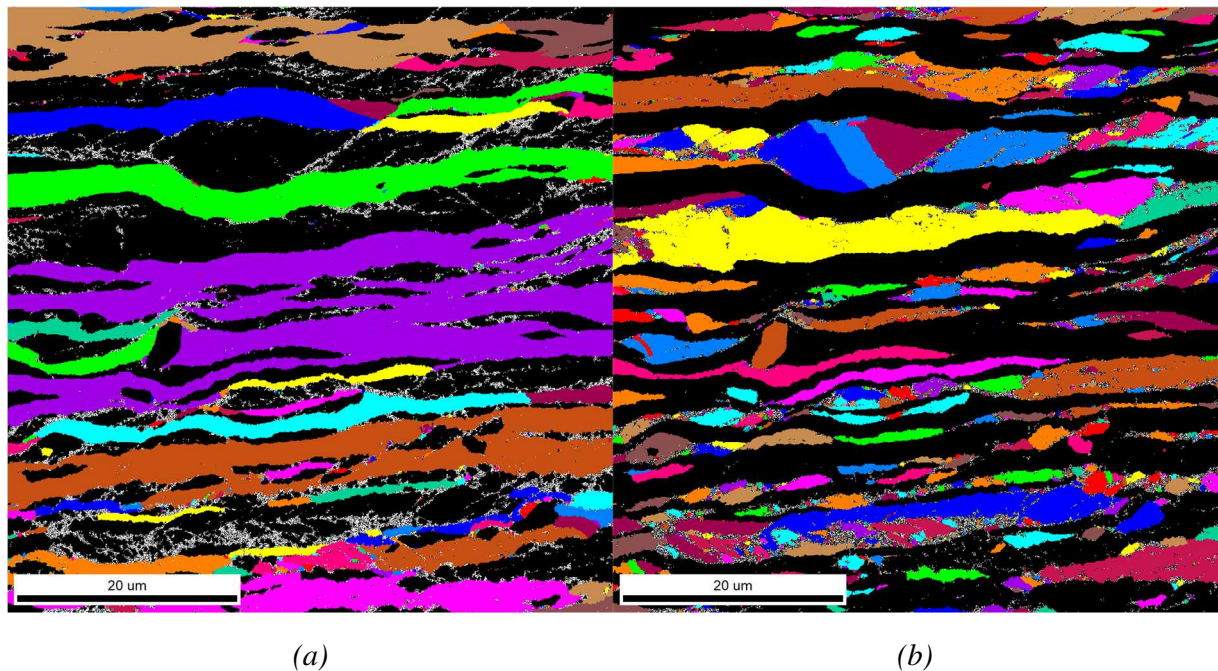


Figure III.8 – Grains reconstruits à partir de la cartographie d'orientations cristallines de la même zone que la Figure III.7 pour les phases (a) ferritique et (b) austénitique. Des pixels d'une même couleur et connectés appartiennent au même grain. Les groupes de pixels blancs ont une taille inférieure au seuil de définition d'un grain. Les pixels noirs appartiennent à la seconde phase.



## 2.2. Evolutions survenant lors d'un recuit

A l'issue du laminage à froid, l'alliage est fortement écroui et l'énergie stockée dans la matière sous forme de dislocations est une source d'énergie pour l'évolution microstructurale.

La Figure III.9.(a) représente la cartographie d'orientation de l'alliage laminé à froid puis recuit à 1060 °C pendant 0 s, c'est-à-dire sans maintien isotherme avant la trempe. La microstructure de déformation a complètement disparu au sein des bandes de ferrite. Au sein de l'austénite, quelques bandes déformées subsistent, elles se situent au niveau des régions de faible IQ sur la Figure III.9.(b) (voir flèches). On observe que la microstructure en bandes héritée du laminage est conservée, en raison du choix de la température de recuit proche de la température de biphasage à 50 % de chaque phase. Les nouveaux grains de chaque phase restent limités aux bandes qui leur ont donné naissance. Les bandes possèdent toujours des défauts morphologiques identifiés à l'état laminé à froid (épaississements, ondulations, trous).

Les Figure III.10.(a) et Figure III.10.(b) représentent les structures de grains de la ferrite et de l'austénite, respectivement. Les grains qui constituent la ferrite restent allongés selon la direction de laminage mais sont pour la plupart plus courts qu'à l'état laminé à froid (Figure III.8.(a)). Il existe également quelques grains très allongés s'étendant sur plusieurs bandes, comme celui situé au centre de l'image. Les grains d'austénite sont pour leur part plus équiaxes.

La comparaison des Figure III.9 et Figure III.10 permet de mettre en avant la présence d'autres interfaces. Dans la ferrite, en particulier dans les deux bandes les plus hautes de la Figure III.9.(a), on observe des structures de petite taille faiblement désorientées. Elles sont séparées par des interfaces de désorientation inférieure à 15 ° qui forment des sous-joints de grains, indiqués en bleu sur la Figure III.9.(b). Dans l'austénite, on observe la présence d'interfaces droites, représentées en violet et rouge sur la Figure III.9.(b). Ces interfaces sont des joints de macles  $\Sigma 3$ ( $\langle 111 \rangle / 60^\circ$ ) et  $\Sigma 9$ ( $\langle 110 \rangle / 38,9^\circ$ ).

Une observation de la microstructure obtenue après 10 s de recuit à 1060 °C montre qu'il ne reste aucun grain austénitique déformé. A 1180 °C, l'alliage est complètement recristallisé même sans maintien (recuit flash). Ces observations indiquent que les phénomènes de restauration et recristallisation de la microstructure débutent au cours de la chauffe (effectuée à une vitesse de 100 °C/s), et se terminent aux temps très courts de recuit par la consommation de la majeure partie de l'énergie élastique stockée.

La texture de recuit est classique des matériaux co-déformés cubiques centrés/cubiques à faces centrées à l'issue d'un recuit : l'austénite est texturée dans la direction de laminage selon  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  (intensité moindre), et la ferrite est texturée selon la direction  $\langle 110 \rangle$ .

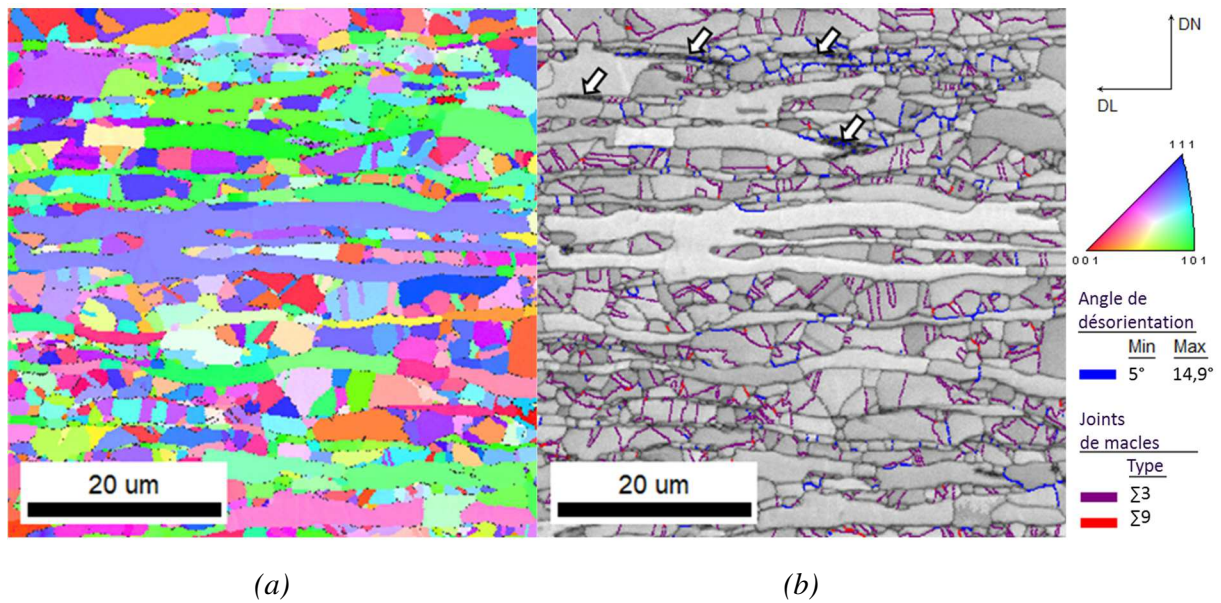


Figure III.9 – Cartographie d'orientation de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) à l'état recuit flash à 1060 °C observée selon la section DL-DN. Les orientations sont repérées selon la direction de laminage. Seuls les points pour lesquels l'indice de confiance est supérieur à 0,1 sont colorés. (b) Image qualité (IQ) de la même zone sur laquelle sont superposés les sous-joints de grains, et les joints de macles de l'austénite.

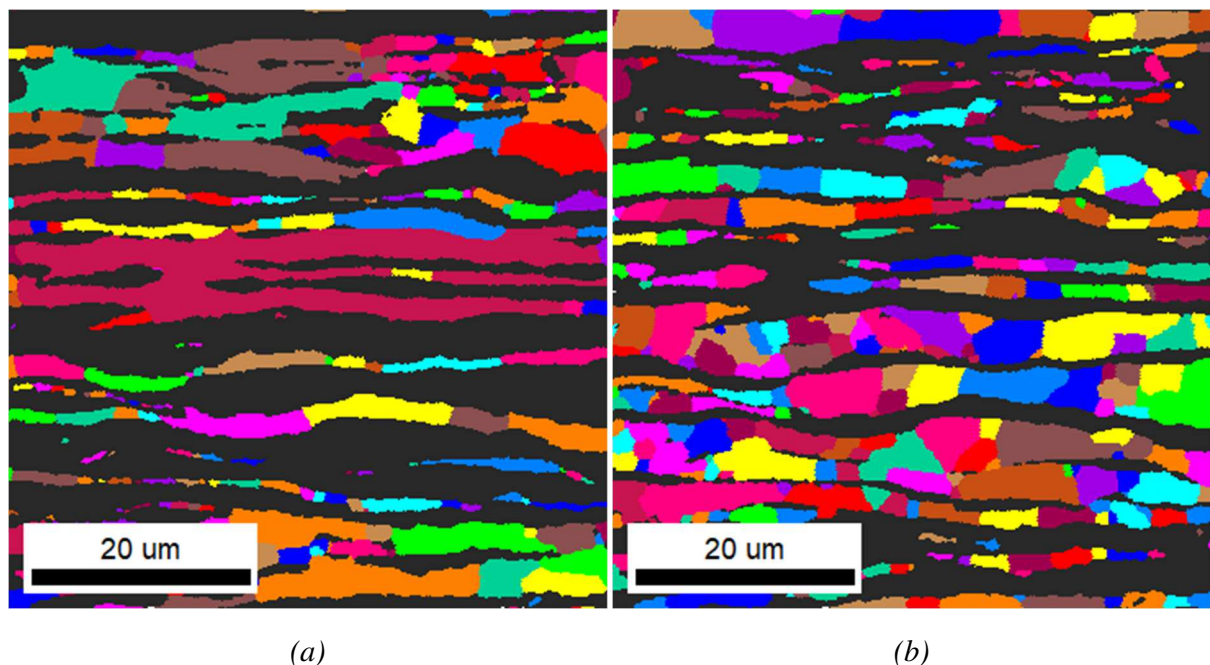


Figure III.10 - Grains reconstruits à partir de la cartographie d'orientation cristalline de la même zone que la Figure III.9 pour les phases (a) ferritique et (b) austénitique. Des pixels d'une même couleur et connectés appartiennent au même grain.

### 3. Effets de l'énergie interfaciale

L'étude de l'orientation cristalline de l'alliage superduplex modèle (DXM) a révélé que l'énergie de la déformation stockée dans le matériau est consommée en majeure partie au cours de la chauffe et pendant les premières secondes de recuit. De plus, l'étude quantitative des fractions de phases indique qu'à des températures comprises entre 1060 et 1180 °C, le système est majoritairement biphasé et tend vers une répartition volumique stable des phases dès 30 s de recuit. Enfin, l'analyse locale de la composition chimique a montré que les phases adoptent une composition proche de l'équilibre thermodynamique dès les premières secondes de recuit.

La microstructure en bandes expérimente cependant des évolutions morphologiques qui n'ont pas été expliquées. En effet, l'épaisseur des bandes et la morphologie des particules d'austénite évoluent significativement, ces évolutions seront décrites plus en détails dans le paragraphe III.3.2. Ces transformations surviennent pendant des durées de recuit plus longues et peuvent être la conséquence des forces de capillarité agissant sur les interfaces.

#### 3.1. Evolution des densités de joints de grains et de joints de phases

Les transformations induites par la réduction d'énergie interfaciale sont souvent caractérisées par la diminution de la densité d'interfaces au sein de la microstructure. On propose tout d'abord d'étudier l'évolution de la densité volumique de joints de grains et de phases au cours de recuits isothermes. Pour en obtenir une estimation, des sections de plan DL-DN de l'alliage ont été étudiées par analyse EBSD pour différents états recuits et les longueurs d'interfaces ont été mesurées. On s'intéresse à l'évolution des interfaces apparues après la recristallisation de la microstructure, ainsi l'état laminé à froid n'est pas caractérisé. L'état de référence pour l'étude des interfaces est donc la microstructure ayant subi un recuit sans maintien (0 s) à l'isotherme étudiée.

La Figure III.11 représente l'évolution de la densité de joints de phases avec la durée de recuit isotherme à 1060 et à 1180 °C. On remarque que cette densité est d'abord très similaire pour les deux isothermes à 0 s de recuit, puis diminue avec le recuit entre 0 et 300 s d'autant plus que la température est élevée. Elle se stabilise à une valeur inférieure à 1180 °C qu'à 1060 °C.

La Figure III.11 représente également la densité de joints de grains aux isothermes 1060 °C et 1180 °C. Les joints de grains des phases ferritique et austénitique ont été groupés en une seule population et seuls ceux dont l'angle de désorientation est supérieur à 15 ° ont été pris en compte, à l'exception des joints de macles. On remarque que les états recuits à 1180 °C possèdent moins de joints de grains par unité d'aire que les états recuits à 1060 °C pour une durée de recuit donnée. On observe ensuite pour les deux isothermes une diminution significative de la densité de joints de grains avec la durée de recuit. A 1060 °C, sa valeur diminue de moitié entre 0 et 300 s de recuit. Dans le même intervalle de temps à 1180 °C, sa valeur diminue de 60 %. Les courbes des deux isothermes diminuent de manière très similaire, la vitesse de diminution est maximale à 0 s puis diminue avec la durée de recuit. On remarque enfin que la densité de joints de phases est environ trois fois plus élevée que celle des joints de grains pour tous les états recuits.

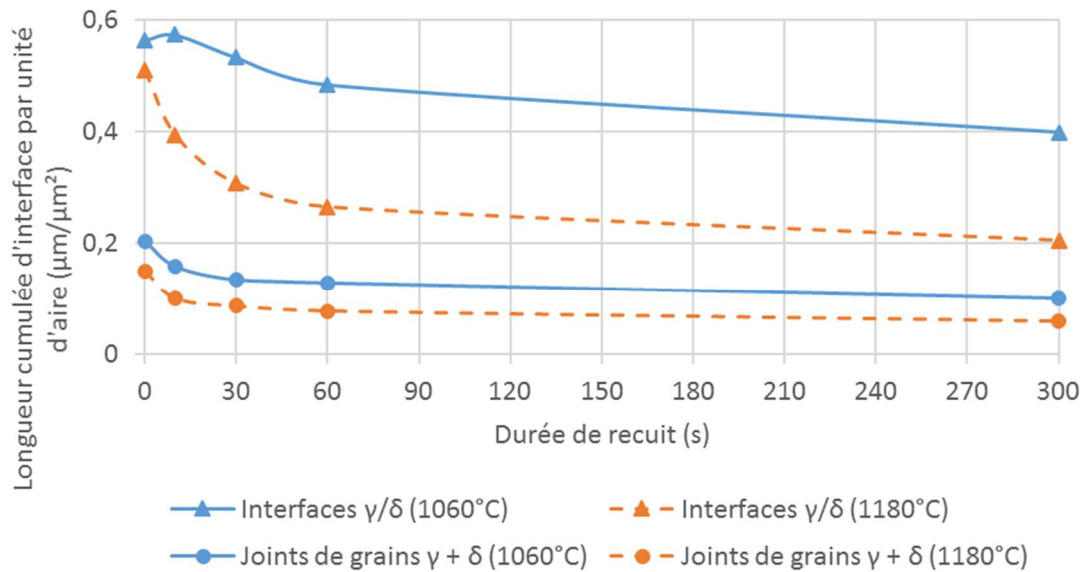


Figure III.11 - Evolution des longueurs cumulées de joints de phases et de joints de grains par unité d'aire en fonction de la durée de recuit à 1060 et 1180 °C.

Les densités de joints de phases et de joints de grains diminuent donc avec les recuits isothermes à 1060 °C et 1180 °C. Ces évolutions sont les signes que des transformations pilotées par la réduction d'énergie interfaciale sont en cours au sein de la microstructure.

### 3.2. Caractérisation des évolutions microstructurales induites par capillarité

La suite de cette étude a pour objectif de caractériser les transformations microstructurales survenant lors d'un recuit à partir d'observations qualitatives et d'analyses quantitatives. On se focalisera sur l'évolution de la microstructure à 1060 °C, isotherme le plus bas de l'étude pour lequel les évolutions microstructurales sont plus lentes et pour laquelle la répartition volumique des phases varie le moins. Lorsque des différences significatives auront été observées à 1180 °C, elles seront précisées et discutées. Les résultats obtenus à l'isotherme 1180 °C sont donnés en Annexe C.

#### 3.2.1. Identification des transformations survenant lors d'un recuit isotherme

##### 3.2.1.a. Etendue des grains

On propose tout d'abord d'étudier l'évolution de la structure des grains qui constituent les bandes d'austénite et de ferrite. La Figure III.12.(a) est une cartographie des phases qui composent la microstructure en bandes de l'acier de l'étude après un recuit flash à 1060 °C, sur laquelle les joints de phases, joints et sous-joints de grains de désorientation supérieure à 5 ° sont représentés par des traits pleins. Elle représente la même zone déjà étudiée pour cet état recuit en Figure III.9 (voir §III.2.2). Sur cette cartographie, on observe que la majorité des bandes de ferrite est composée d'un seul grain dans l'épaisseur. Cependant, il existe quelques portions de bandes où plusieurs grains sont présents dans l'épaisseur, en particulier dans les bandes les plus épaisses. Pour l'austénite, la majorité des bandes comporte des portions composées de deux à trois grains, tandis que les portions plus fines ne sont composées que d'un seul grain dans l'épaisseur.

En prolongeant le recuit à cette température, la structure des bandes d'austénite évolue. Après 10 s de recuit, Figure III.12.(b), certaines portions de ces bandes comportent encore plusieurs grains dans l'épaisseur, mais de plus en plus de portions n'en contiennent qu'un seul. On dénombre quelques grains de taille très supérieure à celle des nombreux autres petits grains qui composent les bandes. Après un recuit de 30 s, Figure III.12.(c), seuls quelques sites comportant deux grains dans l'épaisseur persistent et la majorité des bandes d'austénite est composée d'un seul grain dans l'épaisseur de manière similaire à la ferrite. Le nombre de gros grains a augmenté et presque aucun petit grain ne subsiste. La taille de grain évolue peu entre 30 s et 60 s de recuit, Figure III.12.(d).

Pour les deux phases, on observe sur la Figure III.12.(c) que la majorité des joints de grains est orientée perpendiculairement à la direction longue des bandes. Les contours supérieur et inférieur des grains mesurant toute l'épaisseur d'une bande sont en effet confondus avec les joints de phases qui les séparent de la phase complémentaire. On observe également la présence de joints de grains ferritiques orientés selon la direction de laminage dont certains sont indiqués par des flèches sur la Figure III.12.(c). Ils se trouvent pour la plupart d'entre eux au niveau des lieux de rencontre de deux bandes de ferrite, et seront étudiés plus en détails avec l'évolution de la structure en bandes dans la partie III.3.2.

L'augmentation de la taille des grains et la diminution de leur nombre dans l'épaisseur des bandes sont des signes de la croissance de grains, mécanisme dirigé par la diminution d'énergie d'interface couramment observé lors du recuit de polycristaux [84]. La microstructure montre que la croissance est particulièrement marquée au sein des bandes d'austénite qui possèdent une structure composée de nombreux petits grains au début du recuit. Après 30 s de recuit, la majorité des grains s'étend sur toute l'épaisseur d'une bande et la croissance des grains s'interrompt. Cette structure s'approche de la structure bambou décrite par Keichel *et al.* lors du recuit d'aciers duplex similaires (voir §I.1.3.2).

La croissance de grains est moins marquée dans la ferrite car les bandes sont quasiment entièrement composées de grains occupant toute l'épaisseur des bandes dès l'état recuit 0 s. Il est probable que ce phénomène survienne au sein des bandes de ferrite lors de la montée en température, avant le premier état recuit observé.

Les joints de grains orientés perpendiculairement aux bandes persistent à l'issue du recuit. Leur mobilité dans le plan de laminage est faible à cause d'un effet d'épinglage après l'initiation de la gravure de joints de grains [85].

La croissance de grains survient au sein des bandes de chaque phase et s'interrompt lorsque les grains ne peuvent plus s'étendre en raison des interfaces austénite/ferrite. Les transformations survenant au niveau de ces interfaces prennent donc toute leur importance et seront donc étudiées dans la suite de cette partie. Les structures en bandes recuites pendant 0 s seront comparées à celles recuites pendant 300 s afin d'identifier les évolutions survenant lors des recuits les plus longs parmi ceux effectués.



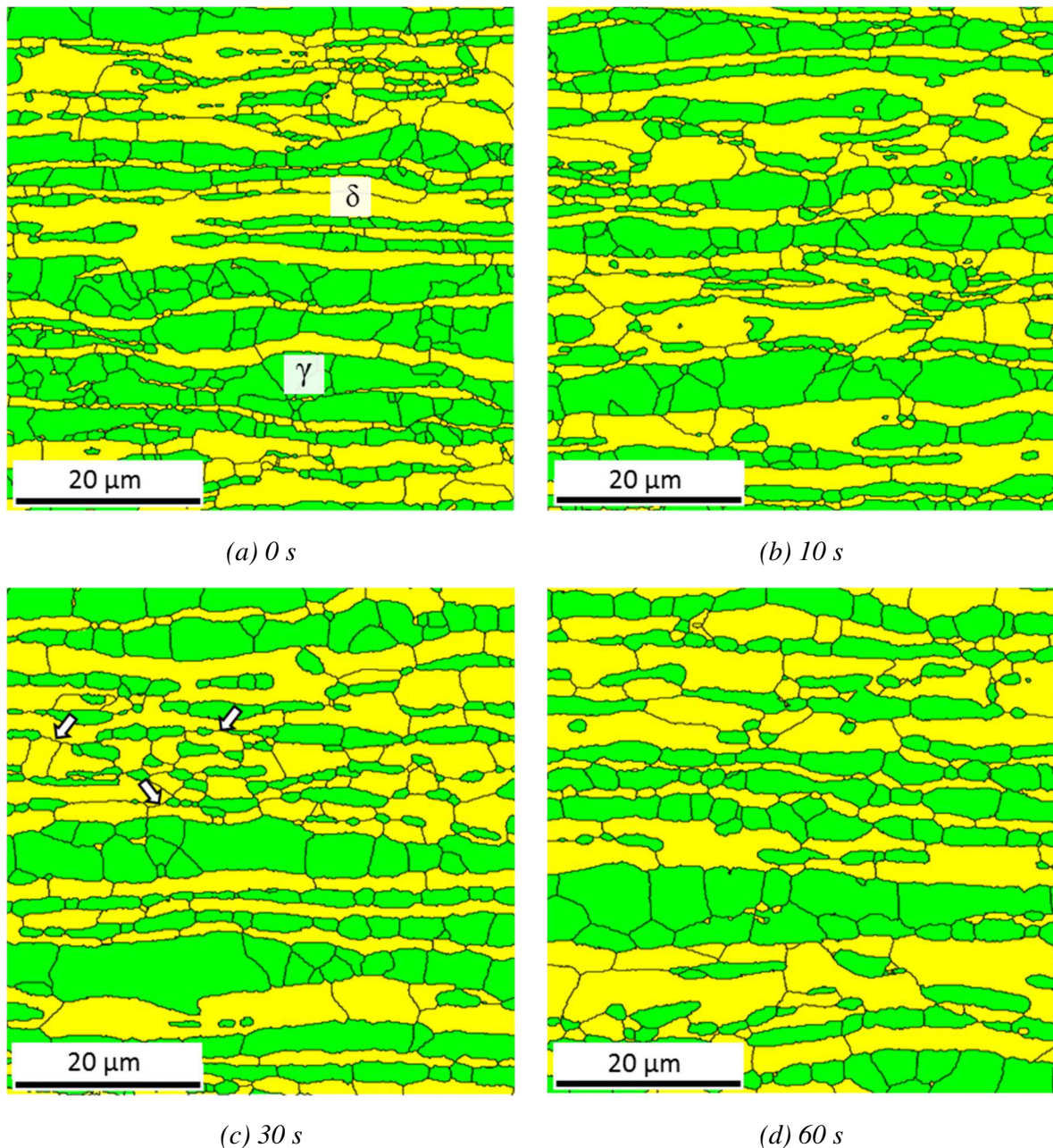


Figure III.12 – Phases identifiées par analyse EBSD dans des sections DL-DN de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) après différentes durées de recuit à 1060 °C. Les grains de ferrite occupent toute l'épaisseur d'une bande dès 0 s, tandis que la croissance de grains d'austénite est observée au cours des 30 premières secondes. Leur croissance est limitée par les interfaces austénite/ferrite.

### 3.2.1.b. Intensité et épaisseur de la microstructure en bandes

#### *i. Etat recuit 0 s*

La Figure III.13.(a) représente une micrographie optique de l'alliage étudié en section du plan DL-DN après un recuit flash à 1060 °C et coloration chimique de la ferrite en marron. On observe tout d'abord la présence d'hétérogénéités entre des zones où l'austénite est arrangée en bandes épaisses, et des zones où cette phase est dispersée dans la matrice ferritique en particules plus fines. Les bandes épaisses sont très allongées selon la direction de laminage et leur longueur dépasse parfois la centaine de micromètres. Les particules d'austénite plus fines sont également allongées selon la direction de laminage mais mesurent moins de trente micromètres de long environ. Selon la normale à la direction de laminage, les bandes sont en général plus épaisses que les particules d'austénite dispersées. Il existe également des bandes très fines, d'épaisseur de l'ordre du micromètre, qui peuvent correspondre à la section des extrémités latérales de bandes, ou bien à une population de bandes plus fines.

La Figure III.14.(a) représente l'alliage dans ce même état recuit flash et observé selon la section de plan DT-DN. On identifie grâce à leur épaisseur les deux populations de particules précédemment observées dans le plan DL-DN (Figure III.13.(a)). Les particules les plus épaisses mesurent entre vingt et soixante micromètres de large environ, et sont moins allongées que selon la direction de laminage. La seconde population comprend les particules les plus fines, elles mesurent moins d'une vingtaine de micromètres de large environ et sont dispersées dans la matrice ferritique. Elles sont moins allongées selon la direction transverse que ne le sont les plus petites particules observées selon la direction de laminage.

#### *ii. Evolution vers l'état recuit 300 s*

On observe que la différenciation de l'austénite en deux populations peut à nouveau être effectuée dans les deux sections étudiées après un recuit de 300 s à 1060 °C. Selon le plan DL-DN, Figure III.13.(b), les bandes d'austénite sont toujours présentes et mesurent jusqu'à plusieurs centaines de micromètres de long. Autour de ces bandes, les particules de la seconde population sont en moyenne moins allongées et plus circulaires qu'à l'état recuit 0 s. Selon la direction transverse, une diminution de l'allongement des plus petites particules peut également être observé (Figure III.14.(b)), et une partie d'entre elles adopte une forme circulaire dans ce plan d'observation.

D'autre part, on observe un épaississement marqué de la microstructure selon la normale à la direction de laminage. Dans le plan DL-DN, Figure III.13.(b), on peut en effet remarquer après 300 s de recuit que les bandes les plus épaisses le sont davantage que celles observées à l'état recuit flash, Figure III.13. (a), et ce pour les deux phases. De la même manière, on remarque un épaississement des particules les plus fines. De plus, on dénombre de moins en moins de bandes selon l'épaisseur alors que les champs représentés mesurent la même surface. Un épaississement du même ordre peut être observé pour la microstructure observée dans le plan DT-DN, Figure III.14.(b).



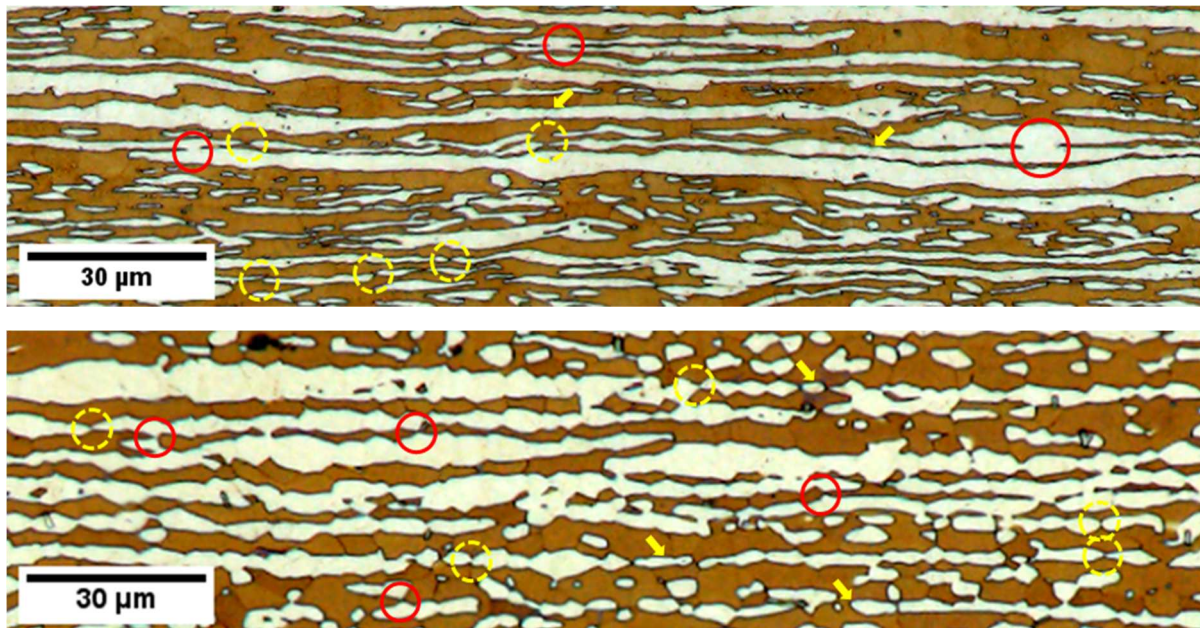


Figure III.13 – Micrographies optiques de l'acier inoxydable duplex modèle (DXM) étudié en section de plan DL-DN après recuit à 1060 °C de (a) 0 s et, (b) 300 s. La ferrite est en marron et l'austénite en blanc.

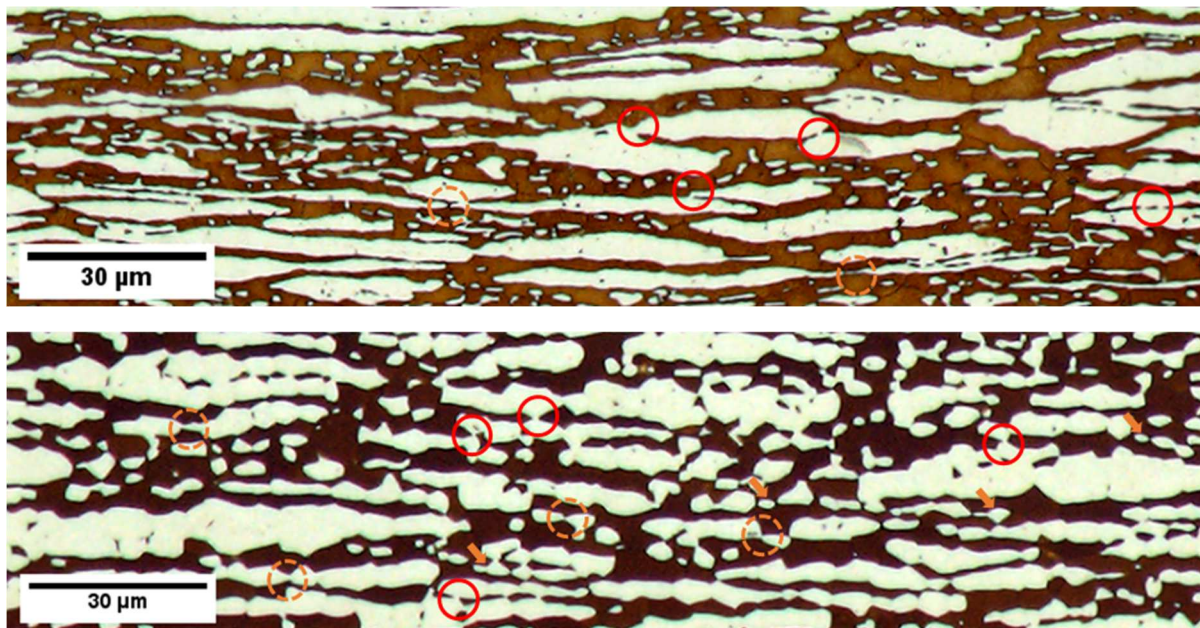


Figure III.14 - Micrographies optiques de l'acier inoxydable duplex modèle (DXM) étudié en section de plan DT-DN après recuit à 1060 °C de (a) 0 s et, (b) 300 s. La ferrite est en marron et l'austénite en blanc.



### 3.2.1.c. Morphologie et connectivité des bandes et particules

On s'intéresse ensuite à la morphologie de la structure en bandes, et en particulier à la forme des particules d'austénite, pour les mêmes états recuits de l'alliage représentés en Figure III.13 et Figure III.14.

#### *i. Etat recuit 0 s*

Dans un premier temps, on étudie l'alliage recuit flash dans la section de plan DL-DN, Figure III.13.(a). On observe que les bandes d'austénite ne sont pas droites selon la direction de laminage, mais qu'elles présentent des perturbations. En effet, une ondulation de période élevée caractérise les interfaces de la plupart des bandes, mais il existe aussi des portions de bandes possédant des ondulations de période bien plus faible et d'amplitude également plus faible (exemples indiqués par des flèches). Lorsque l'on s'intéresse aux bandes et aux particules les plus fines, on observe d'autre part que certaines d'entre elles sont en partie fractionnées (régions indiquées par des cercles jaunes en traits pointillés).

Selon la direction transverse, Figure III.14.(a), on observe des perturbations similaires à celles observées selon la direction de laminage, Figure III.13.(a). On remarque également que les particules les plus allongées possèdent des extrémités plus fines que leur corps, elles ont la forme de cigares. Certaines d'entre elles sont fractionnées au niveau des portions les plus fines (indiquées par des cercles orange en traits pointillés).

D'après les observations réalisées dans ces deux sections perpendiculaires, la ferrite constitue la phase matricielle et forme un réseau connecté, tandis que l'austénite est la phase particulaire. Cependant, la structure peut apparaître comme lamellaire dans les régions où les bandes d'austénite sont les plus longues selon la direction de laminage et les plus allongées selon la direction transverse. Dans ces zones, les deux phases ne sont localement pas disposées en matrice/particules, et on peut observer des situations où c'est l'austénite qui est interconnectée et qui sectionne les bandes de ferrite les plus fines (zones indiquées par des cercles rouges en trait plein sur les Figure III.13.(a) et Figure III.14.(a)).

#### *ii. Evolution vers l'état recuit 300 s*

Après un recuit de 300 s, on observe que les bandes d'austénite sont amincies localement en plusieurs points selon la direction de laminage, Figure III.13.(b). Ces amincissements sont présents des deux côtés de la bande et donnent une forme pincée aux bandes. Au niveau de certains pincements, la bande d'austénite est pratiquement sectionnée par la pénétration de la ferrite (cercles jaunes en traits pointillés). Les amincissements sont espacés avec une période intermédiaire à celle des perturbations observées à l'état recuit 0 s. Certaines bandes ont été sectionnées et sont alors constituées de fragments alignés (indiqués par des flèches). Ces fragments n'étaient pas présents à 0 s de recuit, Figure III.13.(a).

Selon la direction transverse, Figure III.14.(b), des pincements similaires peuvent être observés pour les deux populations de particules d'austénite. Certains d'entre eux s'étendent sur la quasi-totalité de l'épaisseur de particules à côté desquelles des fragments alignés peuvent également être observés (flèches). D'autre part, les extrémités des bandes les plus allongées ne sont plus autant amincies qu'elles ne l'étaient à l'état recuit 0 s.

La pénétration de l'austénite au sein de la ferrite est également observée dans les deux sections étudiées. Cependant, elle conduit moins fréquemment au fractionnement d'une bande de ferrite. On observe des sites où deux bandes d'austénite sont connectées, et d'autres où leur espacement est très réduit (cercles en trait plein sur les Figure III.13.(b) et Figure III.14.(b)). Il est cependant difficile de conclure si ces bandes sont indépendantes ou connectées un peu plus loin dans la microstructure.

#### 3.2.1.d. Effets du réseau d'interfaces sur la morphologie des phases

Keichel *et al.* ont identifié que la pénétration d'une phase dans la phase complémentaire pouvait survenir au niveau des joints triples formés à l'intersection de joints de phases avec des joints de grains (voir Chapitre I, p.25). On propose donc d'étudier cette transformation au regard du réseau d'interfaces qui constitue l'alliage superduplex étudié. La Figure III.15 représente les phases de l'alliage après un recuit de 300 s sur lesquelles les interfaces ayant un angle de désorientation supérieur à  $5^\circ$  ont été reconstruites.

La Figure III.15.(a) est une section du plan DL-DN, correspondant à la Figure III.13.(b). On observe que les amincissements surviennent au niveau d'un joint de grains qui traverse une bande de part en part. Des exemples sont indiqués par des flèches blanches pour chacune des phases. Ces joints de grains sont majoritairement orientés perpendiculairement à la direction de laminage, et mesurent ainsi une longueur plus courte que l'épaisseur de la bande à laquelle ils appartiennent. En comparant ces microstructures avec les observations réalisées aux durées plus courtes de recuit (voir Figure III.12), on remarque que l'amincissement est progressif avec la durée de recuit. De plus, on remarque que les portions de bandes dépourvues de joints de grains ne possèdent pas d'amincissements locaux (flèches rouges sur la Figure III.15.(a)). En particulier, de longues bandes de ferrite dépourvues de joints de grains ne sont pas concernées par le phénomène.

La région encadrée sur la Figure III.15.(a) contient une bande d'austénite polycristalline amincie au niveau de certains joints de grains et fractionnée à deux reprises. De plus, une portion de la bande possède une épaisseur quasiment nulle au niveau d'un joint de grains (voir flèche). L'amincissement au niveau des joints de grains conduit ainsi au fractionnement des bandes. La microstructure présente toutefois des hétérogénéités face à ce phénomène, comme l'illustre le fractionnement seulement partiel de cette bande. Les sources d'hétérogénéités seront étudiées plus en détails au regard de cette transformation dans la partie III.4.2.

La Figure III.15.(b) est une section du plan DT-DN, qui correspond à la même section que la Figure III.14.(b). On observe que l'amincissement des bandes survient également au niveau des joints de grains selon cette section. Les grains qui composent les bandes sont moins étendus en section transverse qu'en direction de laminage, et le phénomène d'amincissement survient à intervalles plus rapprochés le long d'une interface austénite/ferrite.

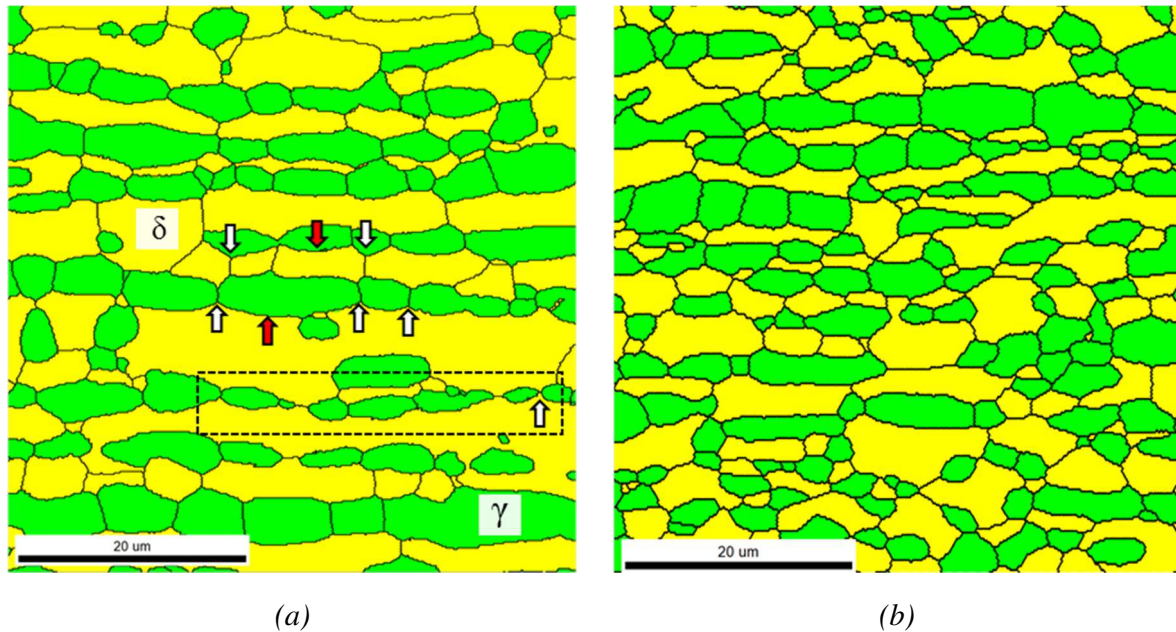


Figure III.15 – Phases identifiées par analyse EBSD de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) recuit pendant 300 s à 1060 °C observé dans les sections (a) DL-DN, et (b) DT-DN. Les joints de grains non-spéciaux et joints de phases sont surlignés par des traits noirs.

### 3.2.2. Analyse quantitative des transformations microstructurales

#### 3.2.2.a. Dimensions caractéristiques de la microstructure en bandes

##### i. Evolution des épaisseurs moyennes des bandes

L'espace moyen des bandes qui composent la microstructure a été étudié dans la section DL-DN par analyse d'images. Une méthode de mesure du nombre d'intercepts perpendiculaires à la direction de laminage a été mise œuvre en accord avec la norme ASTM E1268-01 [64] (voir §I.2.3.1). L'évolution de l'épaisseur moyenne des bandes avec la durée de recuit est donnée en Figure III.16 pour différentes isothermes. On observe pour toutes les isothermes étudiées que l'épaisseur moyenne de bandes croît avec la durée de recuit. De plus, la vitesse d'augmentation est maximale au début de recuit puis diminue aux durées plus longues. A partir de 60 s de recuit, les pentes des courbes des quatre isothermes sont très proches ce qui indique que l'épaisseur moyenne des bandes augmente à la même vitesse.

On souhaite caractériser l'épaississement pour chacune des phases observées sur les microstructures en étudiant les espacements moyens bord à bord  $\lambda_\delta$  et  $\lambda_\gamma$  pour les phases matricielle et particulaire, respectivement. Ces paramètres sont définis dans la norme ASTM E1268-01 par pondération du nombre d'intercepts verticaux par la fraction de phase particulaire. La fraction d'austénite mesurée par analyse d'images a été utilisée pour ces calculs (voir §II.2.3.2).

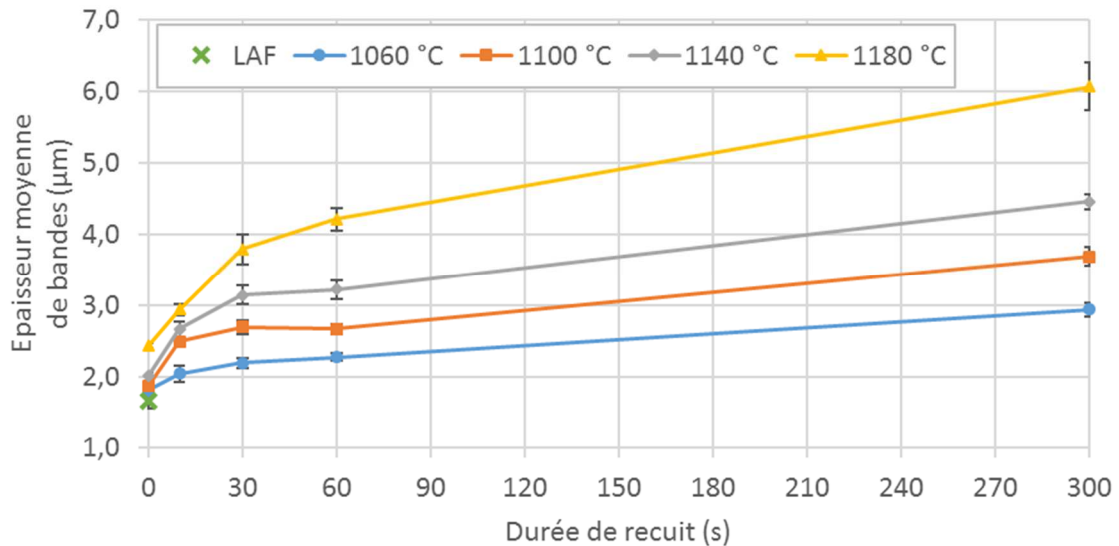


Figure III.16 - Evolution de l'épaisseur moyenne de bandes selon la direction perpendiculaire à la direction de laminage en fonction de la durée de recuit à différentes isothermes. La valeur mesurée à l'état laminé à froid (LAF) est également représentée.

La Figure III.17 représente les évolutions des épaisseurs moyennes des bandes de ferrite et d'austénite avec le temps de recuit à différentes isothermes. Pour les deux phases, l'épaisseur moyenne des bandes augmente lors d'un recuit de 300 s pour l'ensemble des isothermes étudiées. Pour la ferrite, Figure III.17.(a), elle vaut 1,53  $\mu\text{m}$  à l'état laminé à froid, puis est multipliée par 1,4 après 10 s à 1060 °C et par 2,1 après 300 s à cette même température pour atteindre une épaisseur moyenne de 3,21  $\mu\text{m}$ . A 1180 °C, elle est multipliée par 5,1 après 300 s et atteint une valeur de 7,75  $\mu\text{m}$ . La vitesse de l'augmentation décroît avec la durée de recuit.

Pour l'austénite, Figure III.17.(b), l'épaisseur moyenne de bandes vaut 1,80  $\mu\text{m}$  à l'état laminé à froid puis diminue pendant le recuit flash (0 s) pour l'ensemble des températures. Ensuite, son évolution est croissante entre 0 et 300 s de recuit. Après 300 s de recuit, l'épaisseur moyenne atteint 2,65  $\mu\text{m}$  à 1060 °C, et 4,37  $\mu\text{m}$  à 1180 °C, soit une multiplication par environ 1,5 et par 2,4 par rapport à l'état laminé à froid, respectivement.

L'épaisseur moyenne de bandes augmente d'autant plus que la température est élevée pour une durée de recuit donnée. La courbe isotherme à 1100 °C de la ferrite devient supérieure à l'isotherme à 1140 °C à 10 s de recuit seulement, Figure III.17.(a). Pour cette durée, l'épaisseur de bandes est proche et une incertitude de mesure pour l'un de ces deux états recuits peut en être la cause. Il peut s'agir d'une erreur aléatoire apparue lors de la mesure de la fraction de phases (représentée par les barres d'incertitude) mais il s'agit plus probablement d'une erreur grossière survenue lors du recuit (par exemple une température trop élevée) ou lors de l'analyse (contraste insuffisant entre phases lors du seuillage).

L'épaississement moyen des bandes des deux phases mis en évidence par la mesure des intercepts perpendiculaires aux bandes est cohérent avec les observations réalisées sur les microstructures. Il est plus important pour la ferrite que pour l'austénite. Plusieurs des évolutions microstructurales observées peuvent conduire à un épaississement de la structure en bandes et ce résultat sera discuté plus en détails dans le paragraphe III.4.1.4.

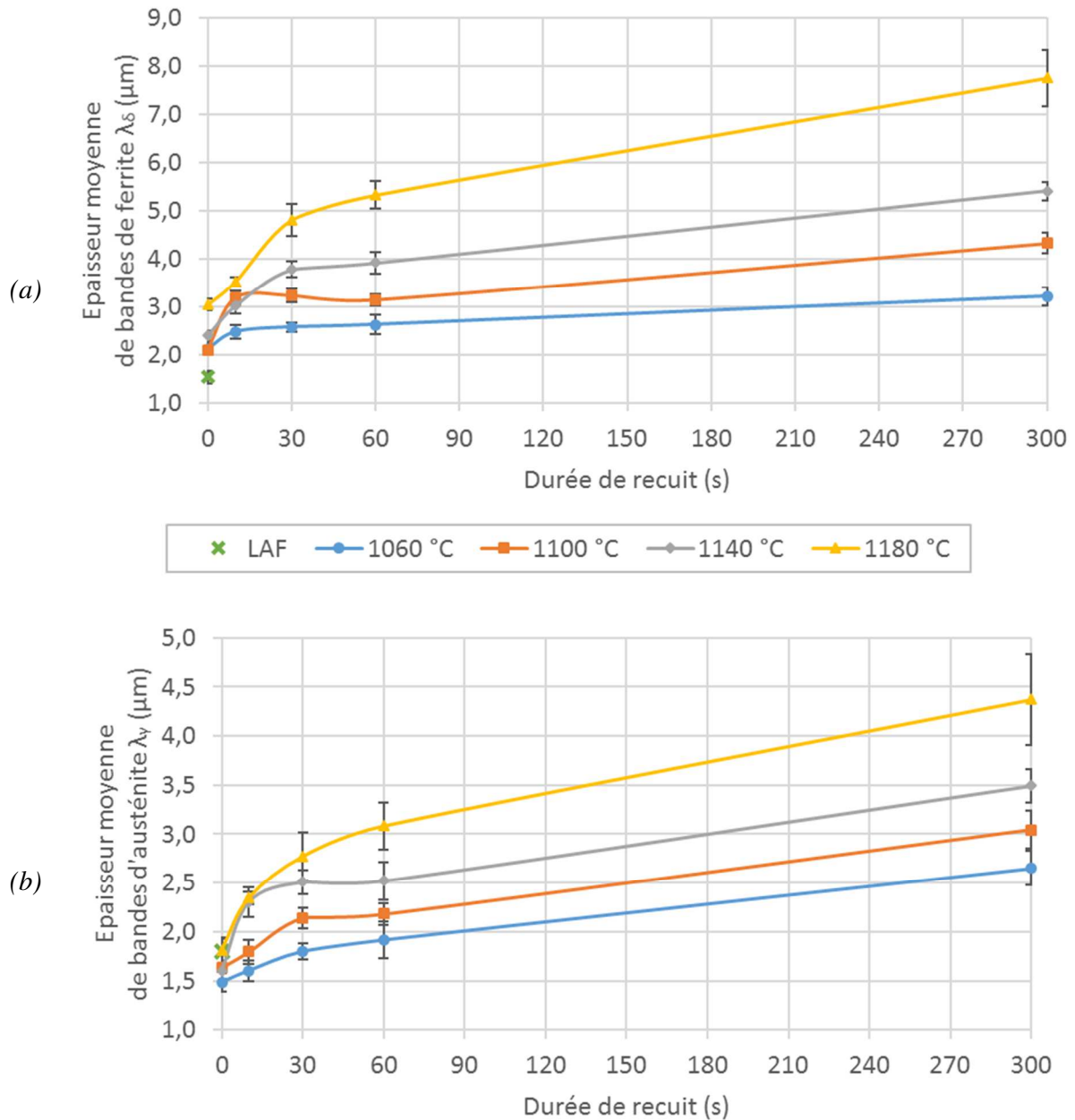


Figure III.17 – Evolution de l'épaisseur moyenne (a) de bandes de ferrite et (b) de bandes d'austénite, en fonction de la durée de recuit à différentes isothermes. La valeur mesurée à l'état laminé à froid (LAF) est également représentée.

ii. Cinétique d'épaississement moyen

Une loi cinétique peut être dérivée de l'évolution de l'épaisseur moyenne des bandes d'austénite aux différentes isothermes étudiées. Wessman *et al.* [23] ont rapporté que l'épaississement moyen des bandes de ferrite qui composent des alliages duplex 2205 et superduplex 2507 laminés à chaud suit une cinétique donnée par l'équation (I.2) au cours d'un recuit (voir §I.1.3.4).

Dans la présente étude, une régression comparable est effectuée à partir de l'équation (III.3). Les variables  $k$  et  $n$  ont été déterminées par une méthode des moindres carrés (algorithme de Levenberg-Marquardt [86]).

$$\left(\frac{\lambda_{\gamma,t}}{2}\right)^n - \left(\frac{\lambda_{\gamma,0}}{2}\right)^n = k_n t \quad (\text{III.3})$$

Dans l'équation (III.3), l'évolution de l'épaisseur moyenne de bandes d'austénite  $\lambda_{\gamma,t}$  est étudiée à une température donnée. Les épaisseurs moyennes de bandes sont divisées par 2 pour travailler sur l'épaisseur d'une demi-bande. Les résultats des régressions sont donnés dans le Tableau III.4. Pour le paramètre  $n$ , la régression donne des valeurs comprises entre 4,30 et 4,92 pour les isothermes 1060, 1100 et 1180 °C. Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) est supérieur à 0,997 pour les isothermes 1060 et 1180 °C et vaut 0,980 à 1100 °C, valeurs qui indiquent un bon accord de la régression avec les points expérimentaux. La valeur de  $k$  varie entre  $1,28 \cdot 10^{-27}$  et  $2,28 \cdot 10^{-30} \text{ m}^n \text{ s}^{-1}$  et peut difficilement être comparée d'une température à une autre car son unité dépend de  $n$ .

Le coefficient  $n$  vaut 7,21 pour la température de 1140 °C, mais le coefficient de détermination vaut 0,915, ce qui indique une mauvaise correspondance de la régression avec les points expérimentaux. Cet écart provient vraisemblablement d'une erreur de mesure sur un ou plusieurs des points mesurés.

Cette loi est semblable à la cinétique de la coalescence d'une distribution de sphères décrite par la théorie LSW (voir §I.2.2.3.a), mais ne nous semble pas correcte pour une structure en bandes pour laquelle les évolutions morphologiques sont plus complexes, notamment par l'influence des joints de grains. Néanmoins, cette loi empirique permet de déterminer l'évolution des dimensions caractéristiques d'une microstructure au cours d'un recuit, et pourrait être utilisée pour prédire la durée de fractionnement et de sphéroïdisation des bandes d'austénite.

Tableau III.4 – Résultats des régressions effectuées aux différentes températures de recuit en laissant varier  $k$  et  $n$  dans l'équation (III.3).

Température (°C)	$n$	$k_n \text{ (m}^n \text{s}^{-1}\text{)}$	$R^2$
1060	4,30	$3,32 \cdot 10^{-27}$	0,997
1100	4,92	$2,28 \cdot 10^{-30}$	0,980
1140	7,21	$1,35 \cdot 10^{-42}$	0,915
1180	4,74	$1,28 \cdot 10^{-28}$	0,998

### 3.2.2.b. Indice d'anisotropie

L'évolution de la microstructure lors de recuits révèle une diminution de l'allongement des bandes et particules dans les directions de laminage et transverse. L'évolution de l'intensité de la microstructure en bandes peut être estimée par une mesure du degré d'anisotropie à différents états recuits.

Plusieurs paramètres ont été proposés dans la littérature pour mesurer le degré d'anisotropie d'une structure en bandes ou orientée. La méthode la plus simple à mettre en œuvre est la mesure de l'indice d'anisotropie ( $AI$ ) telle que définie dans la norme ASTM E1268-03, présentée dans la partie I.2.3.1. Cet indice correspond au rapport du nombre d'intercepts par unité de longueur des directions perpendiculaire et parallèle aux bandes. Sa valeur tend vers 1 pour une structure équiaxe et augmente pour une structure en bandes ou orientée.

La Figure III.18 représente l'évolution de l'indice d'anisotropie dans la section DL-DN en fonction de la durée de recuit à différentes températures. Sa valeur est de 5,4 à l'état laminé à froid, valeur assez faible pour une structure en bandes. Cette valeur est d'une part affectée par les nombreuses petites particules, et d'autre part par l'ondulation des plus grandes bandes. Cet indice ne traduit pas l'allongement des bandes d'austénite les plus longues.

Ensuite, on observe que l'indice d'anisotropie diminue avec la durée de recuit à toutes les températures, et l'évolution est de moins en moins rapide. Pour les quatre isothermes étudiées, cet indice tend vers environ 2,5 après 300 s de recuit.

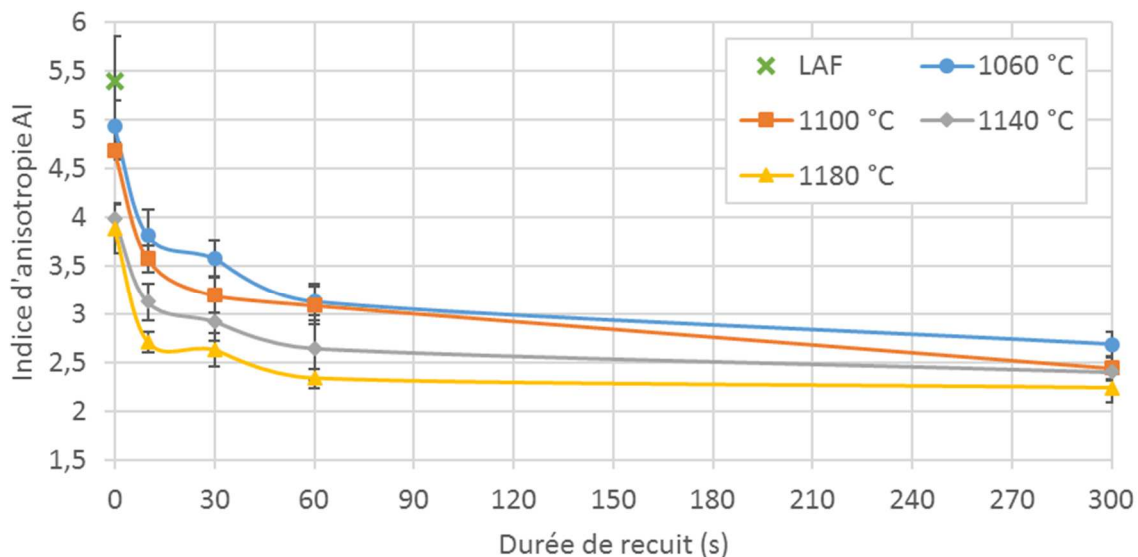


Figure III.18 – Evolution de l'indice d'anisotropie dans le plan de section DL-DN en fonction de la durée de recuit à différentes isothermes.

La Figure III.19 représente l'indice d'anisotropie en fonction de la durée de recuit dans la section DT-DN pour les deux isothermes 1060 et 1180 °C. On observe que l'indice d'anisotropie de l'état laminé à froid vaut 3,5, soit une valeur 35 % inférieure à l'indice mesuré dans la section DL-DN pour le même état (Figure III.18). Avec la durée de recuit, sa valeur diminue, et est d'autant plus faible que la température est élevée.

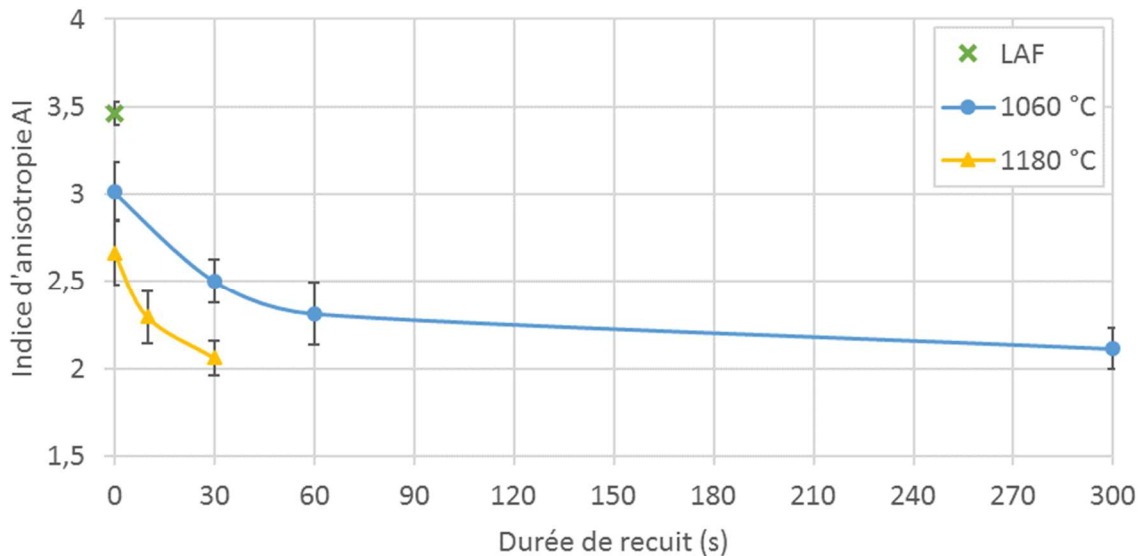


Figure III.19 - Evolution de l'indice d'anisotropie dans le plan de section DT-DN en fonction de la durée de recuit à 1060 et 1180 °C.

### 3.2.2.c. Densité d'interfaces

Pour mesurer les évolutions du réseau d'interfaces survenant lors du recuit, on propose d'analyser plus en détails les évolutions de densités d'interfaces présentées en partie III.3.1. Sur la Figure III.20 sont reportées les évolutions des densités de joints de phases et de grains au cours d'un recuit à 1060 °C. Pour effectuer une analyse plus fine, les évolutions des densités de joints de grains de la ferrite, de l'austénite et de joints de macles austénitiques ont été ajoutées à la Figure III.20. La longueur cumulée de joint a été mesurée de manière distincte pour chacune de ces populations, qui ne sont présentes que dans l'une ou l'autre des phases. Pour chaque population, la longueur cumulée a été normalisée par la surface analysée de phase respective, et non pas la surface analysée totale. De cette manière, l'évolution s'affranchit des variations de proportions de phases, qui sont de l'ordre de quelques pourcents entre les différentes durées de recuits (voir §.III.1.1).

On s'intéresse tout d'abord à l'évolution des densités de joints de grains austénitiques et ferritiques. On mesure une densité plus élevée dans l'austénite que dans la ferrite dès l'état recuit flash et tout au long du recuit. A l'état recuit 0 s, la densité de joints de grains austénitiques vaut plus du double de la densité de joints ferritiques. Ensuite, on remarque que les deux populations de joints de grains diminuent d'abord rapidement au cours des 30 premières secondes de recuit, en particulier pour l'austénite, puis avec une vitesse moindre au-delà de 30 s. La densité est réduite de 43 % en 30 s pour l'austénite, tandis que celle de la ferrite est réduite de 13 %. Après 300 s, la densité de joints de grains des deux phases tend vers une valeur proche de  $0,10 \mu\text{m}^{-1}$ .



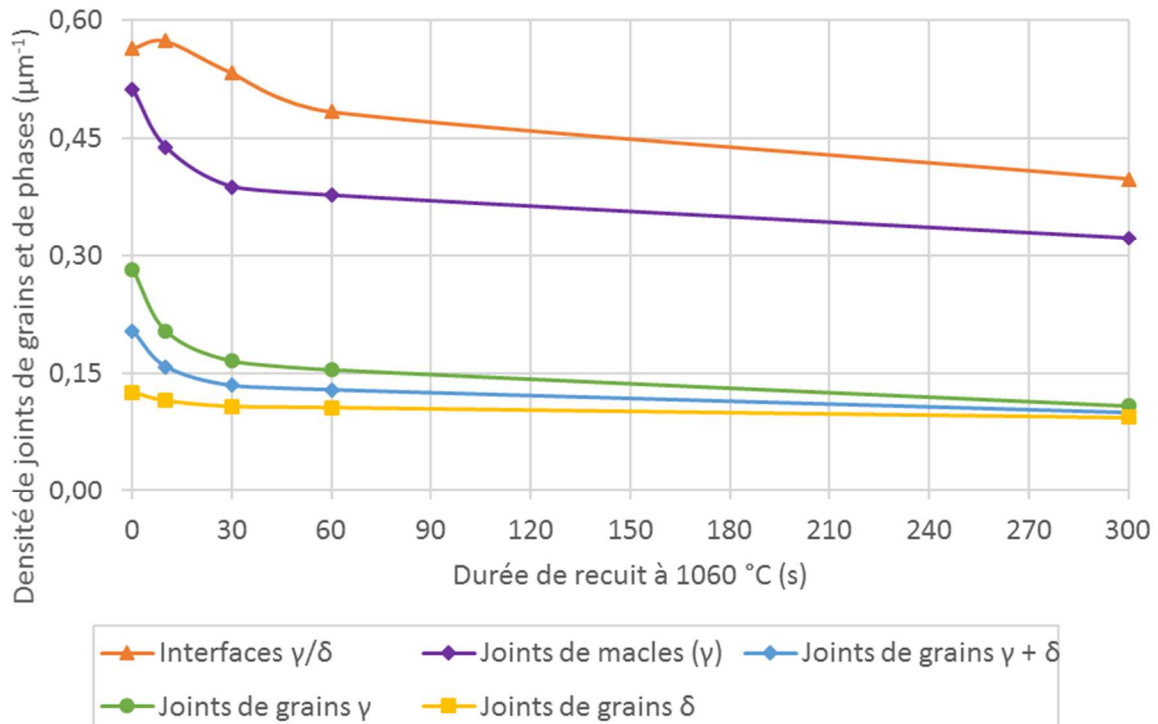


Figure III.20 – Evolution de la densité de joints de phases, de joints de grains moyenne, et spécifique à la ferrite et l'austénite en fonction de la durée de maintien à 1060 °C.

La densité de joints macles rassemble les macles de coïncidence  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  présentes dans l'austénite, elle se rapporte donc à une unité d'aire de phase austénitique. On observe que cette densité vaut  $0,51 \mu\text{m}^{-1}$  à 0 s de recuit ce qui représente une quantité 81 % supérieure à celle des autres joints de grains austénitiques à cet état. La densité de joints de macles diminue avec une vitesse décroissante, de manière comparable aux joints de grains. Elle atteint une valeur de  $0,32 \mu\text{m}^{-1}$  après 300 s ce qui représente une diminution de 37 % depuis l'état recuit 0 s.

L'évolution de la densité de joints de phases a déjà été analysée dans la partie III.3.1. La densité de joints de phases vaut  $0,56 \mu\text{m}^{-1}$  à 0 s de recuit et reste constante au cours des 10 premières secondes. Elle diminue au-delà de 10 s pour atteindre une valeur de  $0,40 \mu\text{m}^{-1}$  après 300 s de recuit.

Ces évolutions seront discutées au regard des modèles de capillarité dans la partie IV.4.1.

## 4. Discussion au regard des modèles de capillarité

### 4.1. Identification de modèles d'évolution microstructurale

L'objectif de cette partie est d'identifier les modèles d'évolution microstructurale issus de la littérature adaptés pour décrire les transformations survenant au sein de l'alliage superduplex modèle. Le sens des paramètres utilisés lors de l'analyse quantitative de l'évolution de la microstructure sera discuté.

#### 4.1.1. Croissance de grains

Les évolutions des densités de joints de grains ferritiques et austénitiques quantifient les observations de la microstructure réalisées (en partie III.3.2.1.a). D'abord, la densité de joints de grains austénitiques est plus élevée que celle des joints de grains ferritiques dès l'état 0 s. De multiples grains de taille plus petite que les grains de ferrite ont en effet été observés dans l'épaisseur des bandes d'austénite. Ensuite, davantage de surface de joints de grains austénitiques disparaît au cours des 30 premières secondes, évolution qui traduit la croissance de grains dans l'austénite. Un état quasi-statique a été observé dans la ferrite pour laquelle les grains s'étendent sur toute l'épaisseur des bandes dès 0 s, et ne croissent quasiment plus ensuite. Les densités de joints de grains évoluent moins significativement au-delà de 30 s de recuit, durée après laquelle les grains s'étendent sur toute l'épaisseur de la majorité des bandes.

La diminution des densités de joints de grains est également la conséquence de l'amincissement des particules d'austénite par mouillage des joints de grains. Les contributions relatives de ces mécanismes seront discutées dans le §III.4.1.2.

#### 4.1.2. Mouillage des joints de grains et fractionnement

Un amincissement des phases a été observé au niveau de certains joints de grains présents dans les bandes et particules de la microstructure lors d'un recuit (voir §III.3.2.1.c). De plus, le fractionnement des bandes les plus fines a été observé.

##### 4.1.2.a. Amincissement par gravure thermique de sillons aux joints de grains

Le mouillage des joints de grains a été rapporté pour un acier inoxydable duplex laminé à froid recuit à 1100 °C dans les travaux de Keichel *et al.* [19] (voir §I.1.3.3.a). Ces auteurs expliquent l'initiation de ce phénomène par l'ajustement des angles d'équilibre imposé par les tensions de surface aux joints triples.

Sans le nommer directement, Keichel *et al.* assimilent ce phénomène au modèle de gravure thermique de sillons (*thermal grooving*) au niveau des joints de grains, notamment employé pour décrire l'évolution morphologique survenant en surface de films fins. Théorisée par Mullins [31,49], la gravure thermique de sillons permet la réduction d'énergie interfaciale du système (voir §I.2.2.2).

Le fractionnement des bandes les plus fines est également observé par Keichel *et al.* Ce phénomène est expliqué par la rencontre des points triples de part et d'autre de la bande avant que l'angle d'équilibre ne soit atteint.

Par comparaison, un mécanisme similaire à la gravure thermique de sillons au niveau des joints de grains explique une partie des évolutions morphologiques des phases observées au sein de l'alliage étudié. Les évolutions des densités d'interfaces peuvent être réévaluées au regard de ce mécanisme.

#### 4.1.2.b. Gravure thermique de sillons et évolution des densités d'interfaces

Les densités de joints de grains ferritiques et austénitiques diminuent avec le recuit. Ces évolutions sont cohérentes avec le modèle de gravure thermique de sillons, qui entraîne une diminution de la surface de joints de grains par mouillage par la phase complémentaire. Cependant, la croissance de grains a été observée au même moment, et a également pour effet de réduire les densités de joints de grains (voir §III.4.1.1). Il est donc difficile de conclure si la gravure thermique de sillons a un réel impact sur la diminution de la densité de joints de grains à partir de cette mesure. On peut néanmoins supposer que cette transformation ne représente qu'une diminution négligeable de la densité de joints de grains devant celle engendrée par la croissance de grains. En effet, l'interpénétration des phases ne concerne que les grains au contact des interfaces austénite/ferrite, tandis que la croissance concerne tous les grains d'une bande.

Une diminution de la densité de joints de phases a été observée au cours des 300 s de recuit (partie III.3.2.2.c). Il est plus difficile de conclure de l'effet de la gravure thermique de sillons sur la densité de joints de phases. En effet, le mouillage d'un joint de grains entraîne une augmentation temporaire de la surface d'une interface initialement plane, mais l'apparition de différences de rayon de courbure peut occasionner la réduction de la surface de joints de phases par un mécanisme de coalescence. On remarque par ailleurs que la densité de joints de phases mesurée est constante au cours des 10 premières secondes de recuit à 1060 °C, et il est possible que les deux phénomènes se compensent au début du recuit (voir Figure III.11). Au-delà de 10 s de recuit, la diminution de la densité de joints de phases mesurée atteste donc plutôt d'un mécanisme de coalescence. Cet effet n'a pas été observé à 1180 °C, température supérieure à laquelle la densité de joints de phases décroît dès les 10 premières secondes de recuit (voir Annexe C). L'occurrence de mécanismes de coalescence sera discutée plus en détails dans les paragraphes III.4.1.3 et III.4.1.4.

Une étude détaillée des joints de grains affectés par le mouillage sera proposée dans la partie III.4.2. En particulier, les propriétés des joints de grains qui affectent le phénomène seront étudiées à la lumière du mécanisme de gravure thermique de sillons.

#### 4.1.3. Diminution de l'anisotropie morphologique

Les observations réalisées selon les deux sections DL-DN et DT-DN donnent des premières indications sur la forme tridimensionnelle des particules d'austénite à l'état recuit 0 s. Les bandes étendues selon la direction de laminage sont les plus épaisses et correspondent aux particules les plus larges selon la direction transverse. La morphologie de ces particules peut être modélisée par une lamelle possédant une dimension grande devant les deux autres selon la direction de laminage, voir Figure III.21.(a). On peut également conclure que les petites particules circulaires observées dans le plan DT-DN (Figure III.14.(a)) sont plus allongées selon la direction de laminage et ont une morphologie de fibres, modélisée par la Figure III.21.(b). Les autres particules d'austénite possèdent une morphologie intermédiaire à ces deux formes modèles, en particulier une forme d'ellipsoïde.

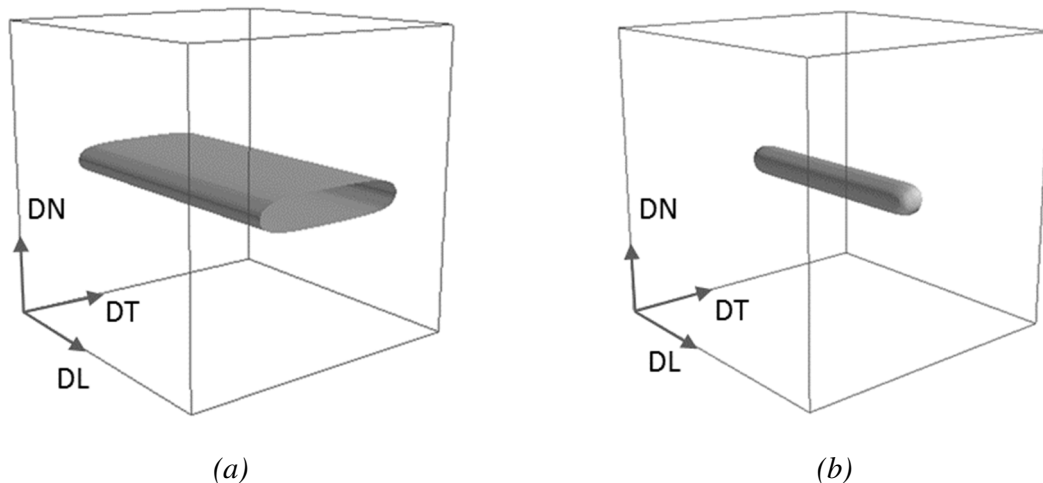


Figure III.21 – Représentation 3D d'une particule d'austénite au début du recuit modélisée comme (a) une plaquette et (b) une fibre. Ces morphologies seront utilisées comme modèles dans le Chapitre IV.

Lors d'un recuit, ces particules d'austénite expérimentent une diminution de leur allongement dans les directions de laminage et transverse au cours du recuit (voir §III.3.2.1.b). De plus, les extrémités des bandes (direction transverse) et les portions sectionnées deviennent plus épaisses et plus cylindriques. Enfin, les plus petites particules deviennent plus équiaxes. Les mécanismes qui conduisent à ces transformations peuvent être discutés.

#### 4.1.3.a. Diminution d'anisotropie par coalescence

A volume de phase particulière constant, une première transformation pouvant conduire à la diminution de l'anisotropie morphologique est la sphéroïdisation. Elle est une application directe de l'effet Gibbs-Thomson à l'interface particule/matrice, et conduit à une diminution des différences de rayons de courbure d'une particule isolée de forme non sphérique. A ce titre, on considère cette transformation comme un mécanisme de coalescence, mécanisme qui pourrait expliquer la diminution de la densité de surface de joints de phases. Elle est dirigée par la diminution de l'énergie d'interface du système, car la sphère est la géométrie qui minimise sa surface à volume constant.

#### 4.1.3.b. Diminution d'anisotropie par fractionnement

La coalescence n'est cependant pas le seul mécanisme à entraîner une diminution d'anisotropie morphologique. Le mouillage d'un joint de grains et le fractionnement d'une bande ont également pour conséquence de réduire l'indice d'anisotropie mesuré dans la partie III.3.2.2.b. En effet, cet indice est égal au rapport des nombres d'intercepts moyens perpendiculaire et parallèle à la direction longue des particules orientées selon une même direction.

Pour un ensemble de particules orientées réparties aléatoirement dans la microstructure, l'évolution de la valeur de  $AI$  peut être discutée pour chaque mécanisme :

- Le mouillage des joints de grains affecte les particules polycristallines, et entraîne une augmentation continue du nombre d'intercepts parallèles à la direction de laminage sans que le nombre d'intercepts perpendiculaires ne change, jusqu'à atteindre le fractionnement. Cette transformation a donc pour effet de réduire la valeur de l'indice d'anisotropie avec le recuit.
- Les particules qui résultent du fractionnement ainsi que les petites particules présentes initialement sont allongées selon la direction de laminage et se sphéroïdisent avec le recuit. Le nombre d'intercepts perpendiculaires à la direction de laminage diminue, et celui parallèle à la direction de laminage augmente. La valeur de l'indice d'anisotropie diminue également lors de la sphéroïdisation.

L'indice d'anisotropie diminue sous l'effet de la sphéroïdisation des particules ainsi que sous l'effet du mouillage des joints de grains des bandes polycristallines, et ne permet pas de distinguer la contribution respective de chacune de ces transformations.

#### 4.1.4. Épaississement de la structure en bandes

L'examen des micrographies de l'alliage au cours du recuit a révélé un épaississement de la structure en bandes, et une diminution du nombre de bandes (voir §III.3.2.1.b). La mesure de l'espacement moyen a permis de mettre en évidence une évolution importante des épaisseurs moyennes des deux phases (voir §III.3.2.2.a).

##### 4.1.4.a. Épaississement moyen par coalescence

L'épaississement des bandes de la structure d'un acier inoxydable duplex laminé à chaud a été rapporté par Wessman *et al.* pour un recuit isotherme à 1100 °C [23]. Ces auteurs expliquent cette évolution par un mécanisme de coalescence des bandes austénitiques par le transport de matière d'une bande à une autre dans la ferrite (voir §I.1.3.4). En effet, à volume constant de phase particulière, la dissolution d'une bande s'accompagne nécessairement de l'épaississement des bandes voisines.

Au tout début d'un recuit, la majorité des interfaces qui délimitent les bandes sont planes, et deux bandes voisines ne possèdent des différences de rayon de courbure qu'à leurs extrémités. La force motrice pour la coalescence de bandes est donc bien moindre que celle de la coalescence de sphères de diamètre de l'ordre de l'épaisseur des bandes et séparées d'une même distance. Pourtant, la cinétique d'épaississement moyen mesurée par Wessman *et al.* est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle prédite par la théorie LSW de la coalescence décrivant l'évolution du rayon moyen d'une distribution de particules sphériques (théorie LSW, voir §I.2.2.3.a).

Cependant, dès les premières secondes de recuit, le mouillage des joints de grains a été mis en évidence. Il entraîne la courbure des interfaces austénite/ferrite initialement planes. Ces nouvelles interfaces de rayon de courbure fini s'ajoutent aux extrémités courbes, et pourraient contribuer à l'évolution plus rapide de l'épaisseur des bandes par coalescence.

#### 4.1.4.b. Épaississement moyen par fractionnement

Il donc est possible que l'interpénétration des phases contribue à l'épaississement de la structure en bandes par la création de nouvelles interfaces de rayon de courbure fini. Par ailleurs, ce mécanisme peut conduire au fractionnement des bandes. A fractions de phases constantes, le fractionnement s'accompagne nécessairement d'un épaississement moyen de la microstructure.

Les microstructures schématisées en Figure III.22 permettent d'illustrer l'influence du fractionnement sur l'épaisseur moyenne des bandes mesurée par la méthode des intercepts. Ces microstructures sont biphasées et orientées selon la direction horizontale, et adoptent diverses géométries idéales observées à la même échelle. On suppose que ces micrographies sont périodiques dans les directions verticale et horizontale. La figure (a) représente une microstructure en alternance parfaite de bandes, et les figures (b, c, d) représentent des microstructures obtenues à l'issue d'une transformation idéale de la figure (a), tout en conservant des proportions de phases égales à 50 % :

- la figure (b) modélise la dissolution d'une bande au profit de l'épaississement des bandes voisines. La forme des interfaces n'est pas modifiée.
- la figure (c) modélise le fractionnement des trois bandes. Les interfaces restent planes, mais sont interrompues par les régions fractionnées
- la figure (d) modélise le fractionnement et la sphéroïdisation des extrémités des particules fractionnées, tout en gardant la même dimension longue que pour la figure (c).

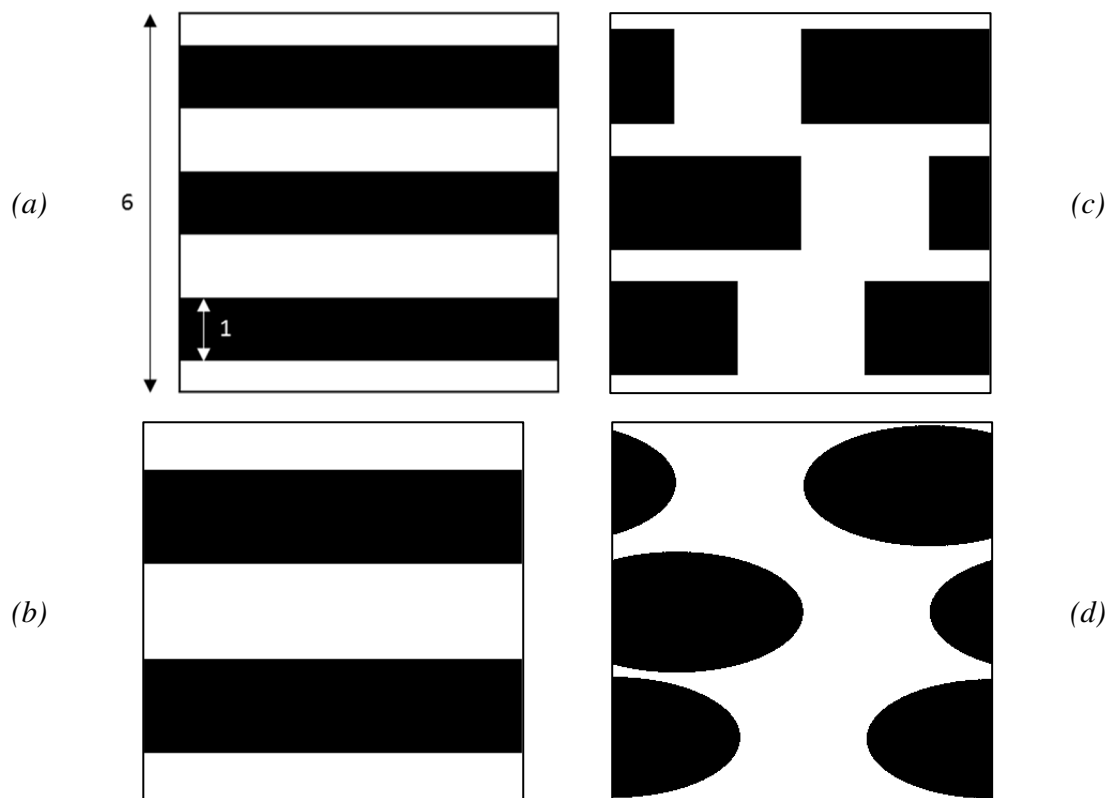


Figure III.22 – Microstructures modèles permettant d'illustrer l'influence de transformations sur le nombre moyen d'intercepts par unité de longueur (50 % de phase noire).

La figure (b) possède une bande de moins de phase noire que la figure (a), tandis que les figures (c) et (d) possèdent toujours le même nombre d'alignements horizontaux de particules que la figure (a).

Le Tableau III.5 résume les mesures d'intercepts moyens verticaux effectuées sur les microstructures de la Figure III.22. Les épaisseurs moyennes des particules noires et de la matrice blanche selon la direction normale aux bandes sont également données. Ces deux mesures sont déterminées par pondération de l'espacement moyen centre à centre des particules par la fraction de particules (voir §I.2.3.1). Dans cet exemple, les phases sont présentes en proportions équivalentes et ces deux mesures sont donc égales au sein de chaque microstructure. Les valeurs de l'indice d'anisotropie de la phase noire sont également précisées.

Tableau III.5 - Nombre d'intercepts normaux à la direction longue, épaisseurs moyennes des phases, et indice d'anisotropie de la phase noire, déterminés pour les microstructures de la Figure III.22.

Micrographie	Nombre moyen d'intercepts normaux $\bar{N}_{\perp}$	Épaisseur moyenne phase blanche $\lambda_{\delta}$	Épaisseur moyenne phase noire $\lambda_{\gamma}$	Indice d'anisotropie $AI$
(a)	3	1,0	1,0	$\infty$
(b)	2	1,5	1,5	$\infty$
(c)	2	1,5	1,5	2,7
(d)	2	1,5	1,5	2,0

En comparant les résultats obtenus à partir de la transformation de la micrographie (a), on observe que les épaisseurs moyennes des Figure III.22.(b), (c) et (d) mesurées à partir du nombre d'intercepts perpendiculaires aux bandes sont égales. L'épaississement moyen des phases d'une microstructure en bandes peut donc s'effectuer à morphologie constante (figure (b)), ou bien être dû au fractionnement des bandes (figures (c) et (d)). Par ailleurs, la comparaison des valeurs obtenues pour les figures (c) et (d) montre que la sphéroïdisation des particules n'a pas d'influence sur l'épaisseur moyenne des bandes dans le cas où l'allongement des bandes dans la direction longue et la fraction de phase particulaire sont conservés.

Lors d'un épaississement moyen, l'évolution de l'indice d'anisotropie permet de distinguer ces deux transformations. Au début du recuit de l'alliage DXM, l'augmentation de l'épaisseur moyenne des bandes et la réduction marquée simultanée de l'indice d'anisotropie correspondent à une transformation mettant en jeu le fractionnement des bandes. Aux durées de recuit plus longues, l'indice d'anisotropie diminue moins rapidement qu'aux durées courtes, mais l'épaississement des bandes est également moins rapide. Il est donc difficile de conclure si l'épaississement est dû au fractionnement, ou à la coalescence. Une étude de la contribution de ces deux mécanismes sera proposée en partie III.4.3.

## 4.2. Joints de grains affectés par la gravure thermique de sillons

Le mouillage des joints de grains émergeant au niveau d'une interface austénite/ferrite a été mis en évidence à partir d'observations microstructurales dans la partie III.3.2.1.d. On propose d'étudier plus en détails les propriétés des joints de grains affectés par ce phénomène. En particulier, les effets de la nature des joints de grains et de leur désorientation seront étudiés. Ces propriétés seront reliées aux énergies des interfaces, dont les valeurs conditionnent l'aptitude d'un joint de grains à induire la gravure thermique de sillons (voir §I.2.2.2.b).

### 4.2.1. Nature des joints de grains affectés par la gravure

La micrographie EBSD présentée en Figure III.23 représente les phases de l'alliage recuit 300 s. Les joints de phases et joints de grains d'une désorientation supérieure à  $15^\circ$  sont représentés en noir, tandis que les sous-joints de grains de désorientation supérieure à  $5^\circ$  et les joints de macles sont représentés d'une couleur distincte. On observe que l'interpénétration d'une phase dans une autre survient au niveau des joints et sous-joints de grains ferritiques et austénitiques. Un exemple de chacun de ces cas est identifié par des flèches blanches. Au contraire, les joints de macles  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle / 60^\circ$ ) de l'austénite ne sont pour leur part à l'origine d'aucun des pincements visibles (flèches rouges). Un joint de macles  $\Sigma 9$  ( $\langle 110 \rangle / 38,9^\circ$ ) se distingue des joints de macles  $\Sigma 3$  en entraînant le pincement d'une bande austénitique, voir Figure III.23. Les joints de macles  $\Sigma 9$  ne représentent cependant qu'une partie très faible des joints de grains présents dans la microstructure.

De plus, on observe que certaines particules isolées sont alignées avec une bande et semblent résulter du fractionnement de cette dernière. Pour une partie d'entre elles, un joint de grains ferrite/ferrite sépare les grains de ferrite des bandes supérieure et inférieure, et relie les deux extrémités fractionnées de la bande d'austénite (trois exemples sont indiqués par des cercles en traits pointillés de couleur noire). Pour d'autres, aucun joint de grains n'est présent ce qui révèle alors que les parties supérieure et inférieure de la bande forment en réalité un seul et unique grain ferritique (cercle en trait plein de couleur rouge).

Si ces particules alignées résultent du fractionnement d'une bande au niveau d'un pincement, on constate alors que les différentes portions d'une même bande ne sont pas égales au regard du mécanisme de fractionnement puisqu'il existe des régions non fractionnées d'une même bande qui sont situées à côté de régions seulement partiellement amincies. De plus, on observe que la profondeur de pénétration de la phase complémentaire peut être inégale d'une extrémité à l'autre d'un même joint de grains traversant une bande, à l'image du joint de grains  $\gamma/\gamma$  indiqué par une flèche sur la Figure III.23.



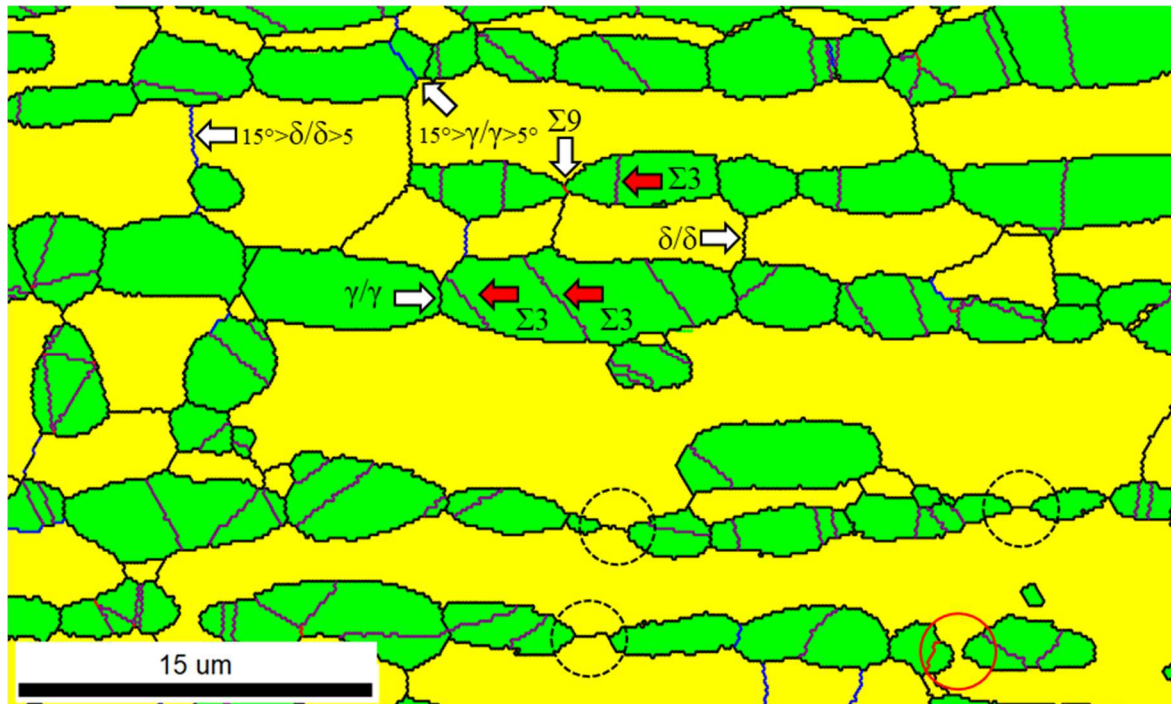


Figure III.23 - Phases identifiées par analyse EBSD d'une section DL-DN de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) recuit à 1060 °C pendant (a) 0 s, et (b) et (c) 300 s. Les joints de grains non-spéciaux et joints de phases sont surlignés par des traits noirs, les sous-joints de grains par des traits bleus, les joints de macles  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  par des traits violets et rouges, respectivement.

#### 4.2.2. Influence de l'angle de désorientation des interfaces sur le développement de la gravure de joints de grains

Lors du recuit d'un alliage eutectique déformé Al-CuAl<sub>2</sub>, Ho et Weatherly ont observé que l'énergie des joints de grains pouvait avoir un effet sur la cinétique de la gravure thermique de sillons [41]. En particulier, les joints de grains de faible désorientation possèdent une énergie plus faible et se gravent moins rapidement que ceux de désorientation et d'énergie plus élevée (voir §I.2.2.2.b).

Des différences de profondeur de gravure entre les interfaces d'une même bande ont été observées à un même instant donné du recuit de l'alliage superduplex modèle (voir §III.4.2.1). On souhaite donc déterminer si l'angle de désorientation d'une interface a un effet sur la vitesse de mouillage d'un joint de grains. On propose d'étudier l'évolution des longueurs de joints de grains ferrite/ferrite et austénite/austénite en fonction de leur angle de désorientation afin d'identifier s'il existe des désorientations pour lesquelles la longueur de joint de grains diminuerait à une vitesse différente du reste de la distribution de joints de grains.

Cette analyse est valable sous l'hypothèse que les autres mécanismes susceptibles de modifier le réseau de joints de grains soient indépendants de l'angle de désorientation des interfaces. Le seul autre mécanisme identifié qui modifie le réseau de joints de grains est la croissance des grains austénitiques, qui est très limitée et ne survient qu'au cours de 30 premières secondes de recuit. Ainsi, l'état recuit 30 s est comparé aux recuits isothermes plus longs au cours de cette analyse. Les longueurs d'interfaces présentes dans chacune des phases, ferrite et austénite, ont été classées par plages de désorientation de 2 ° dans l'intervalle 5-63 °. La fraction en longueur de joints de grains

de chaque classe est calculée, et les résultats issus de recuits à 1060 °C sont présentés sur les Figure III.24 à Figure III.27. Les observations sont valables pour les recuits à 1180 °C qui sont présentés en Annexe C.

#### 4.2.2.a. Interfaces ferrite/ferrite

La Figure III.24 représente les distributions de fractions en longueur d'interfaces ferrite/ferrite à différentes durées de recuit. Après un recuit de 30 s, les joints de faible désorientation ( $5^\circ < \text{désorientation} < 15^\circ$ ) représentent 17,6 % de la distribution. Le reste de la distribution est relativement homogène. Après 300 s, les joints de grains de faibles désorientations ne représentent plus que 13,7 % de la distribution. Les fractions des joints de désorientation supérieure à  $29^\circ$  ont gagné en intensité. Les désorientations pour lesquelles les fractions sont les plus élevées après 300 s sont situées entre 30 et  $50^\circ$ .

Entre 30 et 300 s, les fractions de l'ensemble des plages angulaires de désorientation évoluent de manière peu marquée, on observe une distribution quasi stationnaire. Aucune désorientation ne se développe ou ne disparaît préférentiellement.

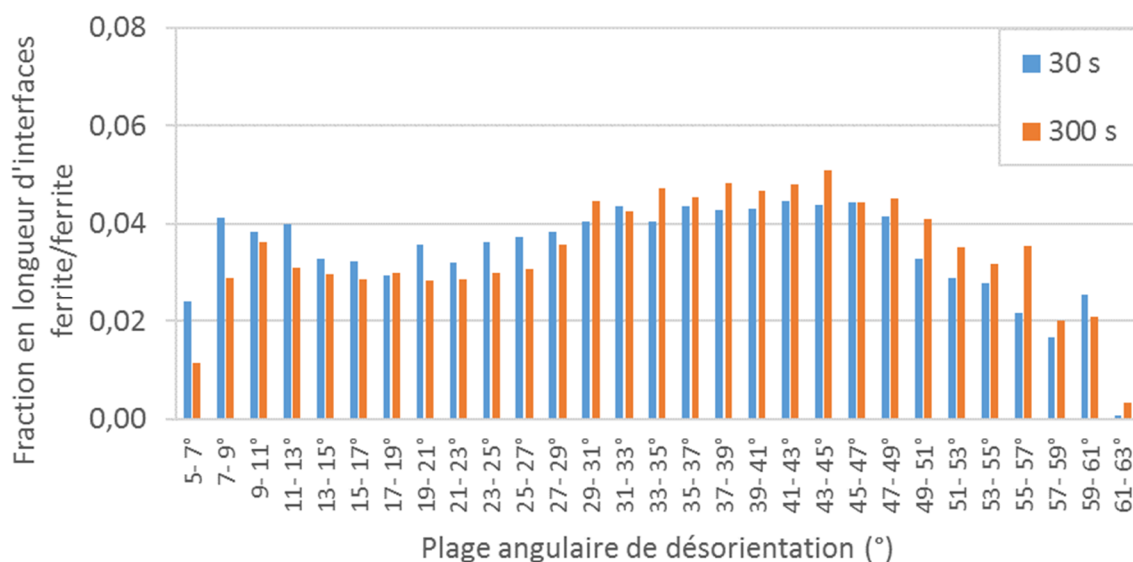


Figure III.24 – Fraction en longueur d'interfaces ferrite/ferrite en fonction de leur angle de désorientation pour des recuits de différentes durées à 1060 °C.

#### 4.2.2.b. Interfaces austénite/austénite

La Figure III.25 représente les distributions de fractions en longueur d'interfaces austénite/austénite après 30 et 300 s de recuit à 1060 °C. Après 30 s de recuit, on observe un pic étroit centré à  $60^\circ$  d'une fraction de 0,66 de la distribution. On observe un second pic moins intense qui s'étend sur au moins deux classes, centré à environ  $39^\circ$ . Le reste de la distribution est caractérisée par une fraction comprise entre 0 et 0,02, notamment à cause de la forte intensité du pic à  $60^\circ$  qui écrase le reste de la distribution. Après recuit de 300 s, la fraction de l'ensemble des classes a diminué à l'exception

de celle du pic centré à  $60^\circ$  qui a gagné en intensité, atteignant une fraction de 0,72 de la distribution.

Les deux pics centrés à  $60^\circ$  et à  $39^\circ$  ont une désorientation qui coïncide avec celle des joints de macles  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$ , respectivement. Les critères et la tolérance choisie pour identifier ces joints de macles sont décrits dans le §II.2.5.2. Les observations de la microstructure ont révélé que les joints de macles  $\Sigma 3$  ne sont pas concernés par le mouillage (voir §III.4.2.1). De plus, les joints de macles  $\Sigma 9$  sont observés à l'intersection de deux joints de macles  $\Sigma 3$  et ne débouchent pas systématiquement au niveau d'une interface austénite/ferrite. Il devient donc intéressant de soustraire la contribution de ces joints de macles de celle des joints de grains non spéciaux pour cette étude. Les deux populations de joints de macles représentent 70 % des joints de grains austénitiques à 30 s de recuit et 75 % à 300 s.

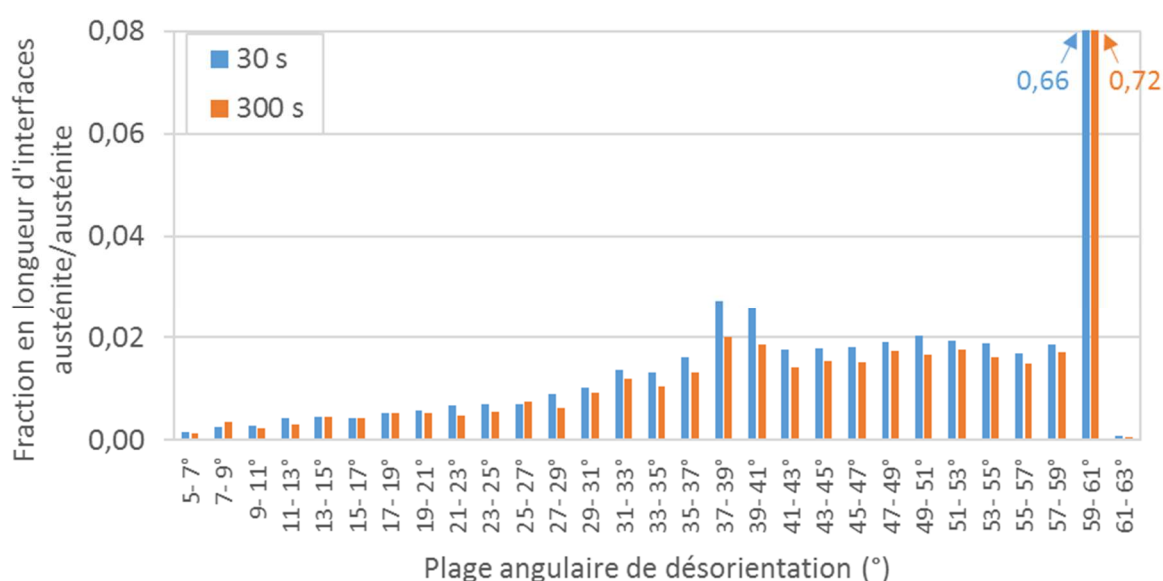


Figure III.25 - Fraction en longueur d'interfaces austénite/austénite en fonction de leur angle de désorientation pour des recuits de différentes durées à  $1060^\circ\text{C}$ .

La Figure III.26 représente les distributions de fractions en longueur d'interfaces austénite/austénite non spéciales, c'est-à-dire la même distribution que celle présentée en Figure III.25 à laquelle les joints de macles ont été soustraits. Après 30 s de recuit, plus aucun pic de forte intensité n'est présent à  $60^\circ$  et  $39^\circ$ , et l'intensité de ces pics est d'ordre comparable à celle des désorientations voisines. La distribution correspond à la distribution de Mackenzie généralisée [87]. La part d'interfaces de faible désorientation ( $5^\circ < \text{désorientation} < 15^\circ$ ) est d'environ 5,1 % à l'état recuit 30 s, valeur environ trois fois inférieure à celle mesurée pour les interfaces ferrite/ferrite au même état (voir paragraphe précédent). Entre 30 et 300 s, les fractions évoluent de manière négligeable et les deux distributions se superposent. Aucune désorientation ne se développe ou ne disparaît préférentiellement.

#### 4.2.2.c. Interfaces austénite/ferrite

Les interfaces austénite/ferrite ont également été étudiées et la distribution de fractions en longueur correspondante est donnée en Figure III.27. Après 30 s de recuit, un large pic d'intensité maximale 0,11 est centré à 44°. La fraction pour les désorientations comprises entre 43 et 45° s'intensifie pour atteindre une valeur maximale de 0,12 après 300 s. Cet intervalle de désorientation se superpose avec celui attendu pour l'une des relations d'orientation entre des interfaces cc/cfc (les relations K-S, N-W, B, P, G-T) [22]. Les joints de phases qui possèdent une relation d'orientation particulière sont généralement moins énergétiques que les interfaces incohérentes.

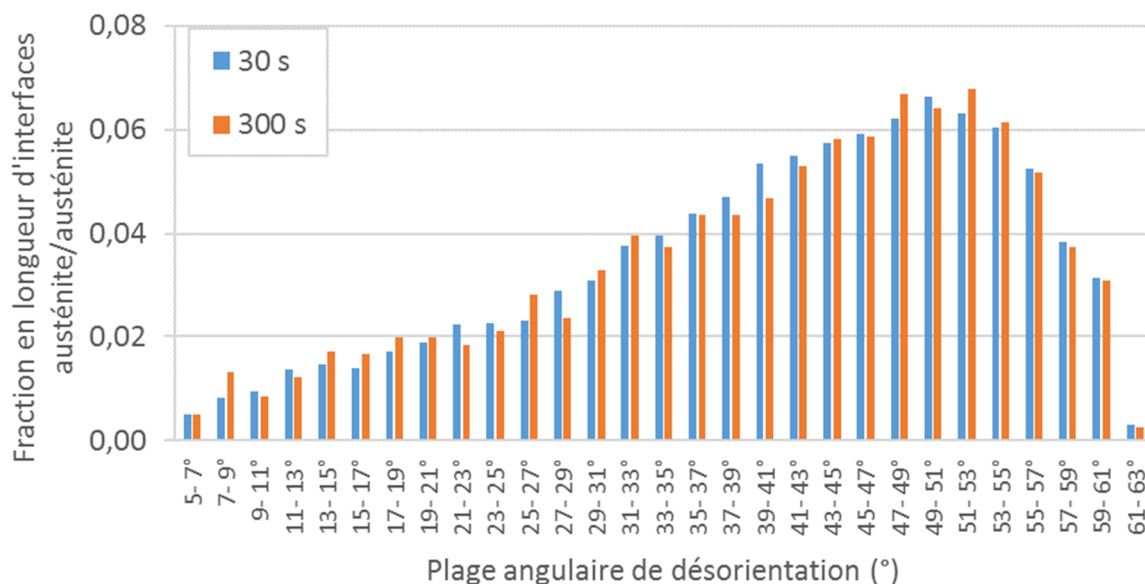


Figure III.26 - Fraction en longueur d'interfaces austénite/austénite en fonction de leur angle de désorientation pour des recuits de différentes durées à 1060 °C. Les longueurs de joints de macles ont été soustraites de la distribution.

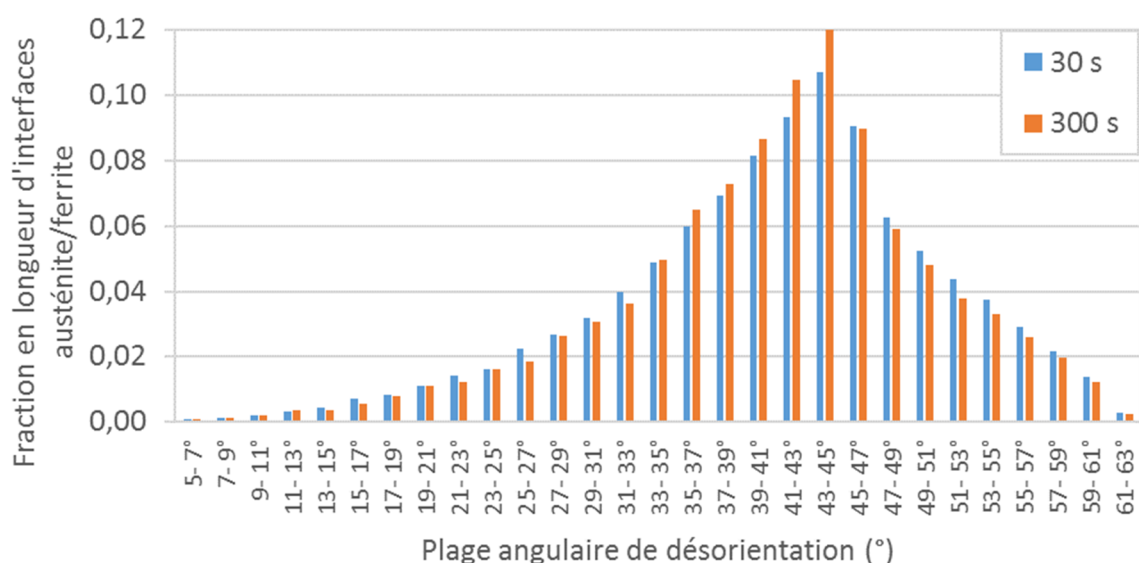


Figure III.27 - Fraction en longueur d'interfaces austénite/ferrite en fonction de leur angle de désorientation pour des recuits de différentes durées à 1060 °C.

#### 4.2.3. Energie des joints de grains et gravure

Le mouillage des joints de grains ferrite/ferrite et austénite/austénite survient de manière indépendante de l'angle de désorientation des grains, pour une désorientation supérieure à  $5^\circ$ , à l'exception des joints de macles  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle / 60^\circ$ ) qui représentent une fraction importante des joints de grains austénitiques. Les observations microstructurales ainsi que la mesure des fractions en longueurs de joints de grains austénitiques montrent en effet que ces joints spéciaux ne semblent pas affectés par le mouillage lors d'un recuit, tandis que tous les autres joints sont affectés de façon égale.

Le modèle de la gravure thermique de sillons au niveau d'un joint de grains suggère que la cinétique de gravure dépend du rapport des énergies de joints de grains sur l'énergie des joints de phases. Des données d'énergies d'interfaces provenant de la littérature sont utilisées pour effectuer les comparaisons d'énergie. Martin *et al.* rapportent d'après divers travaux expérimentaux que l'énergie des joints de grains du fer de structure cubique centrée (ferrite) a été évaluée à  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  et du fer de structure cubique faces centrées (austénitique) à  $0,79 \text{ J.m}^{-2}$  [28]. Plus récemment, l'énergie de joints de grains d'une gamme de désorientations a été étudiée par simulation atomistique. L'énergie des joints de grains non spéciaux du fer cubique centré a été évaluée par Ratanaphan *et al.* [88] et vaut en moyenne  $1,11 \pm 0,21 \text{ J.m}^{-2}$  entre  $10^\circ$  et  $60^\circ$ .

L'énergie des joints de grains non spéciaux de l'austénite et de la ferrite est plus élevée que celle d'une interface incohérente fer cubique centré/fer cubique faces centrées évaluée à  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$ , valeur rapportée par Martin *et al.* [28]. Ainsi, la gravure thermique affecte ces joints de grains et constitue un gain énergétique important. De plus, les énergies des joints de grains austénitiques et ferritiques sont du même ordre de grandeur, et possèdent donc une aptitude similaire à la gravure au regard de la valeur du rapport avec l'énergie des joints de phases.

L'énergie des sous-joints est classiquement estimée à partir de l'équation de Read-Shockley [89]. Un joint de grain d'une désorientation de  $5^\circ$  possède une énergie d'environ 70 % de l'énergie d'un joint de grains de forte désorientation, soit environ  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  pour l'austénite et la ferrite. Cette énergie est du même ordre de grandeur que celle des joints de phases, et d'après les observations, elle suffisante pour entraîner la gravure des sous-joints de grains. Seuls les joints dont la désorientation est supérieure à  $5^\circ$  ont été considérés, et il est possible que la cinétique de gravure soit moindre pour les joints de grains de désorientation inférieure à  $5^\circ$ , comme ont pu l'observer, Weatherly *et al.* pour les joints de grains de très faible désorientation d'un alliage Al-CuAl<sub>2</sub> [41].

Les joints de macles  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle / 60^\circ$ ) ne sont pas affectés par la gravure thermique de joints de grains au sein de l'austénite de l'alliage superduplex de cette étude. Ceci suggère que l'énergie de ces joints de macles est faible par rapport à celle des joints de phases. A notre connaissance, l'énergie des joints de macles du fer cubique faces centrées n'est pas disponible dans la littérature. Les énergies des joints de grains non spéciaux et joints de macles du nickel ont été calculées par Olmsted *et al.* [90]. Ce métal possède une maille cristalline cubique à faces centrées et est choisi comme référence à défaut de données sur l'austénite. L'énergie calculée pour les joints de macles cohérents  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle / 60^\circ$ ) du nickel est de  $0,06 \text{ J.m}^{-2}$ , tandis que celle des joints de grains non spéciaux est de l'ordre de  $1,2 \text{ J.m}^{-2}$ , soit une valeur de vingt fois supérieure. En prenant le même

ratio dans l'austénite, l'énergie des joints de macles est estimée à  $0,04 \text{ J.m}^{-2}$ , valeur très inférieure à celle des joints de phases et justifie une faible aptitude de ces joints de macles à la gravure.

La gravure de joints de macles  $\Sigma 9$  ( $\langle 110 \rangle / 38,9^\circ$ ) a été observée au sein de la microstructure. Ces joints de macles pourraient donc être suffisamment énergétiques pour que la gravure s'initie à leur intersection avec un joint de phases. En effet, une faible valeur de  $\Sigma$  ne correspond pas forcément à une valeur d'énergie faible qui dépend également de l'orientation du plan de macle K1 [90]. De manière identique aux joints de macles  $\Sigma 3$ , l'énergie calculée pour les joints de macles  $\Sigma 9$  ( $\langle 110 \rangle / 38,9^\circ$ ) du nickel est prise comme référence et vaut environ  $0,90 \text{ J.m}^{-2}$ . Cette énergie vaut 75 % de l'énergie des joints de grains non spéciaux du nickel. En conservant ce ratio, on estime l'énergie des joints de macles  $\Sigma 9$  ( $\langle 110 \rangle / 38,9^\circ$ ) de l'austénite à  $0,6 \text{ J.m}^{-2}$ , valeur comparable à celle des sous-joints de grains pour lesquels la gravure a été observée de façon certaine. Cependant, le fractionnement induit par des joints de macles  $\Sigma 9$  est probablement assez rare. En effet, ces interfaces sont d'une part peu nombreuses au sein de la microstructure, et d'autre part elles se forment à l'intersection de deux joints de macles  $\Sigma 3$  qui peut survenir au sein d'un grain et ne pas émerger au niveau d'une interface austénite/ferrite [22].

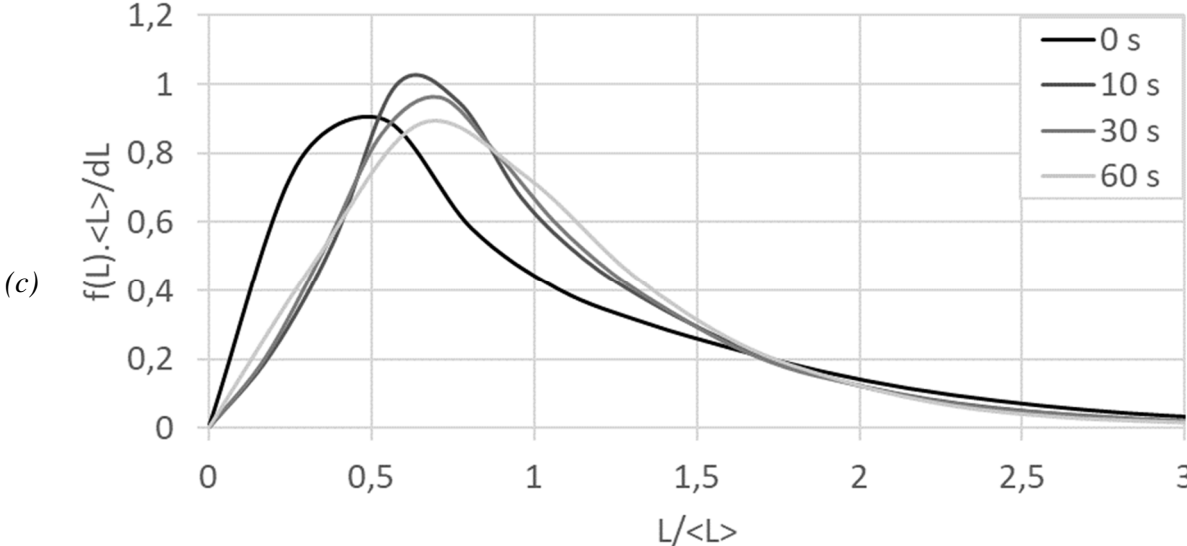
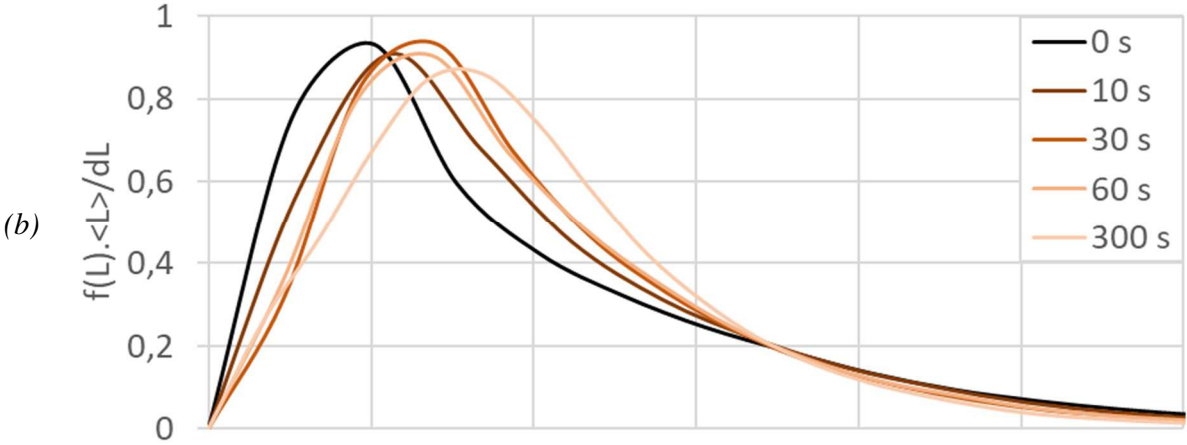
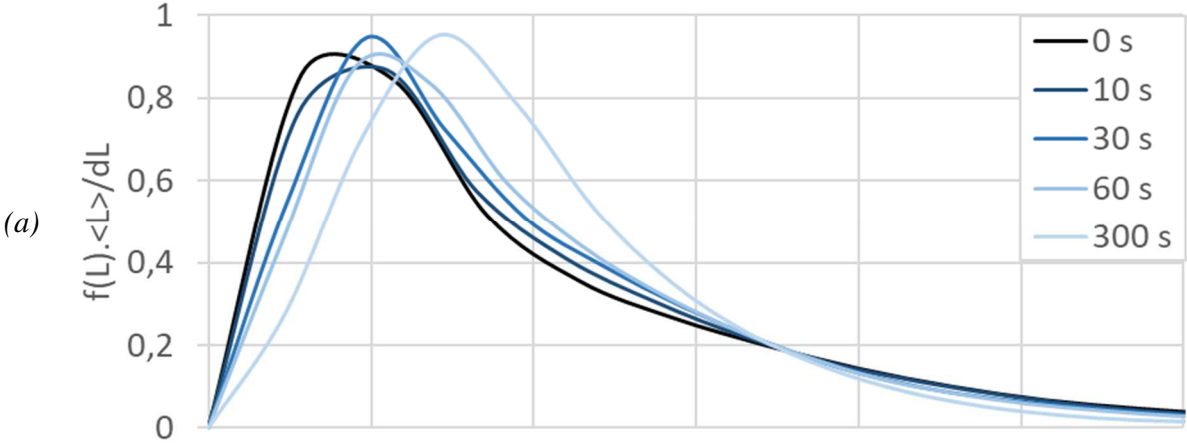
Le mouillage des joints de grains respecte la hiérarchie des énergies des interfaces et est donc en accord avec un modèle de gravure thermique de sillons.

### 4.3. Evolution de l'épaisseur de bandes et théorie de la coalescence

L'analyse LSW de la coalescence de sphères prévoit que la distribution de rayons des particules normalisés par le rayon moyen ait une forme quasi-stationnaire avec la durée de recuit (voir §I.2.2.3.a). En effet, une invariance de cette distribution est caractéristique d'un phénomène de coalescence sans changement de morphologie. Par analogie, on propose dans cette partie d'étudier la distribution d'épaisseurs des bandes d'austénite, et non plus l'épaisseur moyenne des bandes.

Les longueurs d'intercepts dans l'austénite normaux à la direction de laminage sont étudiées. La Figure III.28 représente les évolutions des distributions de longueurs d'intercepts avec la durée de recuit, à 1060, 1100, 1140 et 1180 °C. Les longueurs en abscisses sont normalisées par la longueur moyenne d'intercept et ne possèdent pas d'unité, et les axes des ordonnées correspondent à une fraction normalisée, voir §II.2.4.2.b. La normalisation proposée permet d'identifier une évolution de la distribution d'épaisseurs de bandes par coalescence sans changement de morphologie de particules lorsque la distribution normalisée est invariante avec la durée de recuit.

La distribution à l'état recuit 0 s à 1060 °C est maximale pour une longueur normalisée proche de 0,4. Autour de cette valeur, la distribution est quasiment symétrique. Elle décroît en dessous de 0,4 jusqu'à atteindre une fraction nulle, et décroît au-delà de 0,4 jusqu'à un point d'inflexion situé à environ 0,7 après lequel la décroissance de la fraction est plus lente. La forme de la distribution est la même pour les états recuits 0 s obtenus aux autres températures.





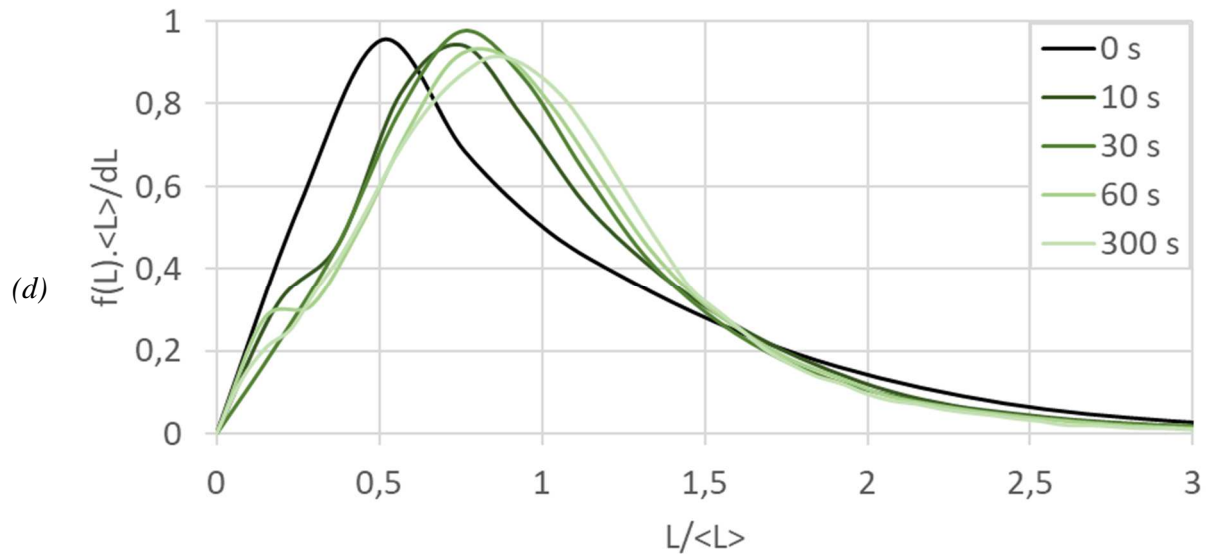


Figure III.28 – Distributions normalisées en nombre des longueurs d'intercepts dans l'austénite selon la normale à la direction de laminage de 0 à 300 s de recuit à (a) 1060 °C, (b) 1100 °C, (c) 1140 °C et, (d) 1180 °C. L'échelle des abscisses est identique pour les quatre figures.

Avec l'augmentation de la durée de recuit à 1060 °C, la distribution se déplace progressivement vers des longueurs plus élevées. A l'isotherme 1180 °C, la distribution évolue plus rapidement vers des longueurs plus élevées. A 0 s de recuit, son maximum est obtenu pour une longueur normalisée de 0,5, puis pour une longueur d'environ 0,8 après 30 s et évolue peu pour des durées plus longues. Le comportement des distributions à 1100 et 1140 °C est intermédiaire à celui des isothermes 1060 et 1180 °C, et l'ordre est conservé.

Les distributions évoluent vers une forme plus symétrique avec l'augmentation de la durée de recuit à toutes les températures étudiées. De ce fait, la valeur de la fraction maximale diminue légèrement, d'au maximum 10 % environ.

Afin d'interpréter l'évolution de ces distributions, on propose de réaliser cette mesure sur des microstructures modèles. Les Figure III.29 et Figure III.31 représentent des microstructures modèles supposées périodiques en direction verticale et horizontale. La fraction de pixels noirs est conservée égale à 50 %vol pour toutes les microstructures représentées, et le grossissement est considéré comme étant identique.

La Figure III.29.(a) représente une microstructure composée de trois bandes, chacune amincie à trois reprises. La Figure III.29.(b) correspond à une homothétie de la région encadrée en rouge sur la figure (a). La Figure III.29.(c) correspond à la dissolution d'une des bandes et à l'épaississement homogène des bandes voisines.



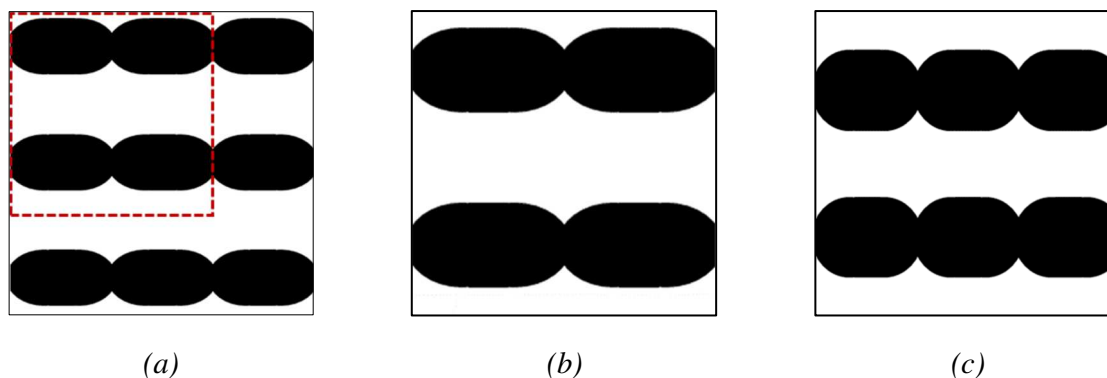


Figure III.29 – Microstructures modèles illustrant l'évolution d'une (a) microstructure en bandes (b) lors d'une homothétie et (c) lors d'un épaissement homogène. Dimensions : 1024 x 1024 px<sup>2</sup>.

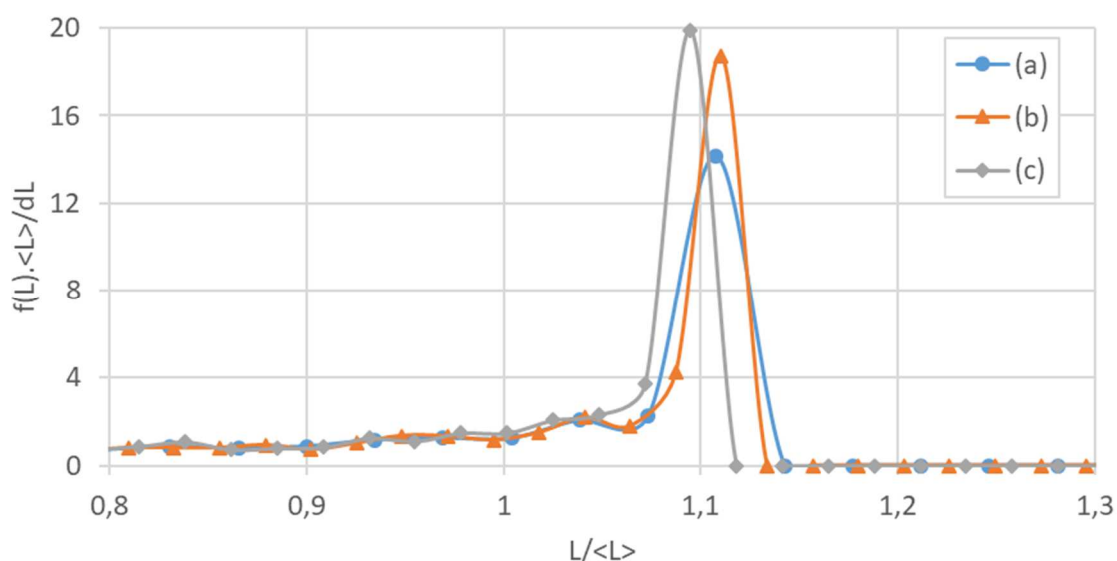


Figure III.30 – Distributions normalisées en nombre des longueurs d'intercepts dans la phase noire des micrographies modèles de la Figure III.29 selon la normale à la direction longue des bandes. Taille du pas de mesure : 3 px.

La Figure III.30 représente les distributions en nombre des longueurs d'intercepts normaux aux bandes pour les microstructures de la Figure III.29. Ces distributions ont été normalisées d'une manière similaire aux distributions obtenues expérimentalement. On observe tout d'abord que les maximums des distributions (a) et (b) sont centrés sur une même longueur égale à 1,11. On remarque ensuite que la hauteur de ces pics varie de quelques unités. Les fractions du reste de la distribution sont faibles et se superposent quasiment parfaitement. La transformation de (a) vers (b) s'apparente à la coalescence de la microstructure et atteste de l'invariabilité de la distribution normalisée lorsque la microstructure évolue selon ce mécanisme. La variation de hauteur des pics est un biais de la mesure réalisée sur des images relativement homogènes dans l'épaisseur. En effet, les distributions d'intercepts sont plus étroites que celles obtenues à partir de la microstructure de l'alliage duplex étudié. Pour cette raison, le pic principal concentre la majorité des intercepts de la distribution, et sa hauteur est artificiellement augmentée par la normalisation.

La valeur maximale de la distribution (c) est atteinte pour une longueur de 1,09. L'écart relatif par rapport à la position du pic de la distribution (a) est inférieur à 2 %. La microstructure (c) représente un épaissement proportionnel à l'épaisseur initiale de la microstructure (a) sans changement de forme des interfaces et correspond à un déplacement très faible de la distribution normalisée.

La Figure III.31.(a) représente la même microstructure que la Figure III.29.(a). Son évolution vers la Figure III.31.(b) représente la progression de l'amincissement, jusqu'à atteindre le fractionnement des bandes en Figure III.31.(c). Cette évolution s'apparente au mouillage des joints de grains, et l'évolution du rayon de courbure des interfaces par coalescence est négligée. La conservation de la fraction de phases nécessite un épaissement des bandes (voir §III.4.1.4).

La Figure III.32 représente les distributions normalisées des longueurs d'intercepts perpendiculaires aux bandes correspondant aux microstructures de la Figure III.31. Alors que la position du pic de hauteur maximale est de 1,11, on observe celui de la distribution (b) est atteint pour une longueur de 1,18, et celui de la distribution (c) pour une longueur de 1,20. L'écart relatif entre les pics des distributions (a) et (c) est significatif. On remarque ensuite que la hauteur des pics diminue en allant de (a) vers (c).

Le développement de la gravure des bandes (de (a) vers (b)) entraîne un déplacement significatif de la distribution vers des longueurs plus élevées. L'augmentation du nombre d'intercepts de faible longueur avec la transformation a pour effet d'abaisser la valeur de  $\langle L \rangle$  et ainsi de déplacer la distribution vers les longueurs normalisées plus élevées. Lorsque la transformation est prolongée jusqu'au fractionnement des phases (de (b) vers (c)), un déplacement supplémentaire de la distribution vers les longueurs normalisées plus élevées survient.

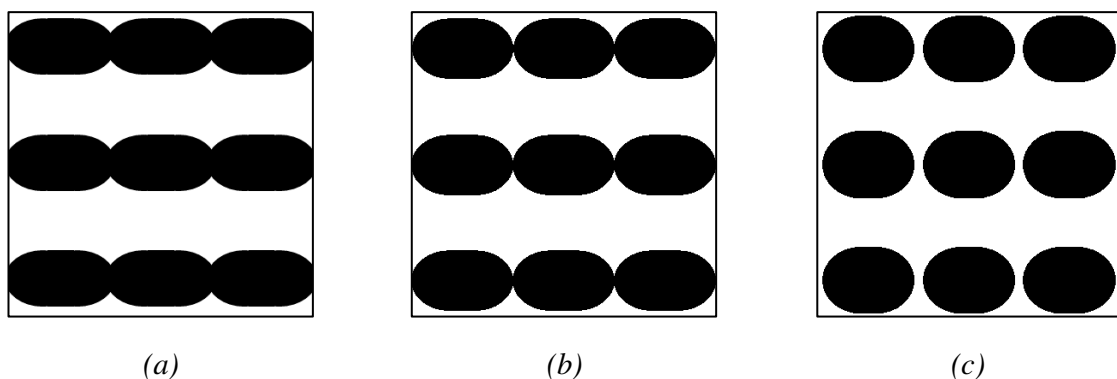


Figure III.31 - Microstructures modèles illustrant l'évolution d'une (a) microstructure en bandes (b) lors de la gravure de joints de grains et (c) lors du fractionnement. Dimensions : 1024 x 1024 px<sup>2</sup>.

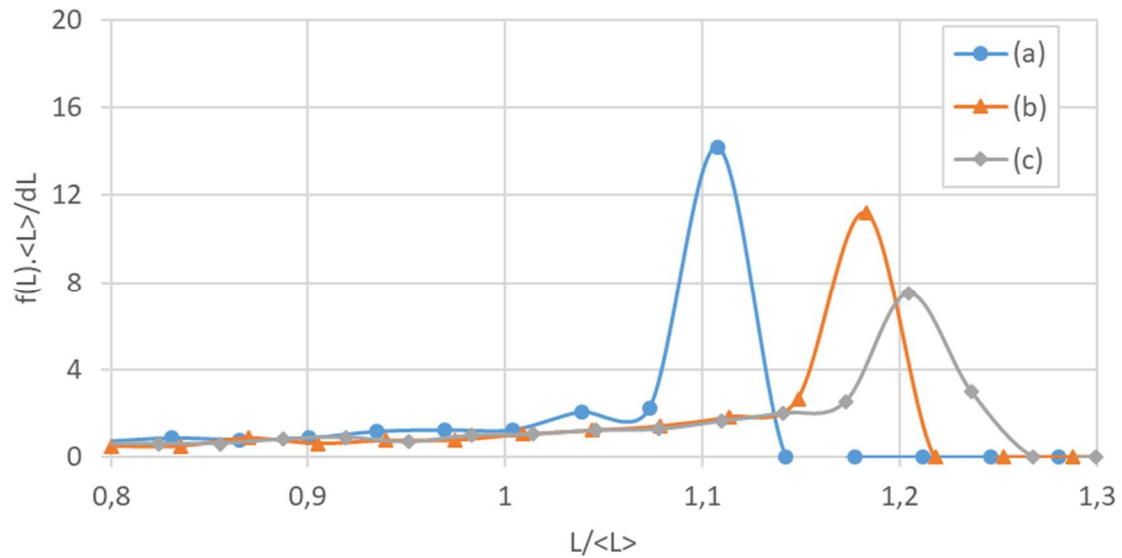


Figure III.32 - Distributions normalisées en nombre des longueurs d'intercepts dans la phase noire des micrographies modèles de la Figure III.31 selon la normale à la direction longue des bandes. Taille du pas de mesure : 3 px.

L'étude des microstructures modèles révèle que la gravure et le fractionnement des bandes entraînent le décalage d'une distribution normalisée des longueurs d'intercepts vers des longueurs plus élevées. Une évolution selon un mécanisme de coalescence sans modification de la forme des bandes, ou bien un épaissement homogène, n'entraînent pas de déplacement significatif de la position de la distribution.

Au cours du recuit de l'alliage superduplex modèle, les distributions normalisées de longueurs d'intercepts se déplacent vers des longueurs plus élevées pour les quatre isothermes étudiées. Ce déplacement est un marqueur de la gravure des particules. A 1060 °C, le déplacement progressif semble indiquer que le phénomène perdure au cours des 300 s de recuit.

A 1180 °C, le déplacement est plus soudain au cours de 10 premières secondes puis la position de la distribution n'évolue plus de manière significative aux durées plus longues de recuit. Pourtant, l'épaississement de la microstructure et la diminution d'anisotropie morphologique des bandes et particules d'austénite ont été observées et quantifiées. L'invariance de la distribution observée est donc un marqueur d'un mécanisme de coalescence. Il est possible que la gravure des joints de grains ralentisse ou s'interrompe après quelques secondes de recuit, mais l'évolution de la microstructure selon un mécanisme de coalescence se poursuit au-delà de 10 s de recuit.

## 5. Conclusion du chapitre

### *i. Force motrice de l'évolution microstructurale*

Dans ce chapitre, les évolutions microstructurales survenant au sein de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) laminé à froid au cours d'un recuit isotherme effectué à plus de 1060 °C ont été étudiées. Lors de la chauffe et des premières secondes de recuit, la majorité de l'énergie de déformation est consommée par la restauration et la recristallisation de la microstructure. Les paliers de température étudiés s'étendent de 1060 °C à 1180 °C et font partie de l'intervalle pour lequel l'alliage comporte des proportions comparables de ferrite et d'austénite. Au cours d'un maintien en température, les fractions volumiques d'austénite et de ferrite n'évoluent significativement que pendant les 30 premières secondes de recuit pour tendre vers les fractions d'équilibre et se stabilisent pour des durées de recuit plus longues. Les compositions des phases ont été étudiées localement par sonde atomique tomographique et tendent également vers les concentrations d'équilibre en éléments d'alliage dans chacune des phases.

La réduction des énergies chimique et de déformation survient dans les premières secondes de recuit et n'affecte pas significativement la structure en bandes de l'alliage. Cependant, à mesure que le traitement est prolongé, la microstructure devient de plus en plus grossière et la morphologie des bandes évolue au cours du maintien en température. La diminution mesurée des densités de joints de grains et de joints de phases atteste de la réduction de l'énergie interfaciale par l'effet des forces de capillarité.

### *ii. Croissance de grains*

D'abord, les cartographies des grains de la microstructure prises à différents temps de recuit révèlent que la diminution de la densité de joints de grains est en partie due à la croissance de grains, en particulier dans l'austénite. La croissance des grains est cependant limitée à l'épaisseur d'une bande et ce mécanisme n'affecte la microstructure qu'au début du recuit. Des joints de grains majoritairement orientés normalement aux bandes et traversant ces dernières de part en part sont obtenus à l'issue de la croissance de grains.

### *iii. Amincissement local et fractionnement des bandes par gravure des joints de grains*

Un amincissement local des bandes a été observé et relié à l'effet de joints de grains qui émergent au niveau d'une interface austénite/ferrite. La transformation met en jeu le mouillage de joints de grains, modifie progressivement la morphologie des bandes et peut conduire à leur fractionnement après une courte durée de recuit. Le modèle de gravure thermique de sillons propose un mécanisme combinant l'équilibre des tensions de surface aux joints triples et l'augmentation du rayon de courbure moyen de l'interface par coalescence, et décrit des évolutions de la microstructure très similaires à celles observées dans l'alliage étudié.

Ces transformations sont principalement observées pour la phase austénitique, pour laquelle davantage de particules isolées ont été observées. Pourtant, les joints de grains des deux phases sont concernés par ce phénomène. De plus, la gravure n'affecte pas de manière équivalente les joints de

grains contenus dans les bandes d'une même phase, en particulier l'austénite. Au sein d'une même bande, des sites quasiment fractionnés par la gravure d'un joint de grains ont été observés à côté de joints de grains moins impactés par la gravure.

La gravure thermique de sillons survient par la combinaison de deux forces motrices. La première d'entre elles est l'équilibrage des tensions de surface aux joints triples. A des joints de grains d'énergie différente au sein de la microstructure correspondent des angles d'équilibre différents, qui peuvent être à l'origine de cinétiques de gravure différentes entre les joints de grains [41]. L'étude qualitative de la nature des joints de grains affectés a révélé que les joints de macles  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle / 60^\circ$ ) cohérents présents au sein de l'austénite n'étaient pas ou très peu affectés par la gravure, à l'inverse de l'ensemble des autres joints de grains. Une analyse quantitative de l'évolution des fractions en longueurs de joints de grains a révélé qu'aucune classe de joints de grains de désorientation supérieure à  $5^\circ$  ne fait l'objet d'une cinétique de gravure accélérée ou ralentie, à l'exception des joints de macles  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle / 60^\circ$ ). La faible énergie des joints de macles cohérents a permis d'expliquer cette exception.

La seconde force motrice mise en jeu dans le mécanisme de gravure thermique de sillons est la réduction de l'énergie interfaciale par coalescence. La cinétique d'évolution qui en résulte dépend des différences de rayons de courbure entre les interfaces et des distances qui les séparent. Elle dépend donc de la morphologie initiale. L'effet de la morphologie des interfaces sur le mécanisme de gravure thermique de sillons sera ainsi étudié plus en détails dans le Chapitre IV.

Indépendamment de la morphologie des interfaces et de l'énergie des joints de grains, des facteurs supplémentaires peuvent expliquer le nombre plus élevé de particules isolées observées pour l'austénite. D'abord, la densité de joints de grains est plus élevée dans l'austénite que dans la ferrite, ce qui correspond à un nombre de sites susceptibles d'être affectés par la gravure plus important dans l'austénite. La densité de joints de grains dépend de la nature des phases et du procédé thermomécanique de fabrication de l'alliage (taux de déformation, conditions du recuit de recristallisation). Ensuite, le fractionnement d'une bande survient plus rapidement lorsque son épaisseur est plus faible, pour une vitesse de migration de points triples donnée. Les bandes d'austénite possèdent une épaisseur en moyenne plus faible que les bandes de ferrite à l'état initial, ce qui pourrait expliquer le nombre élevé de particules isolées d'austénite par rapport à la ferrite. Enfin, en raison du mode de solidification de l'alliage, les plus petites particules isolées d'austénite présentes dès l'état initial pourraient subsister après recuit et constituer une partie des particules isolées observées.

#### *iv. Épaississement et diminution de l'anisotropie morphologique par coalescence*

Un épaississement moyen des bandes de ferrite et d'austénite selon la direction normale a été observé au cours d'un recuit. De plus, une diminution de l'allongement des particules d'austénite a été observée dans les directions de laminage et transverse. Les extrémités des bandes deviennent en effet plus épaisses et plus cylindriques, et les particules plus équiaxes.

La diminution de la densité de joints de phases suggère l'occurrence de mécanismes de coalescence au sein de la microstructure. A l'état initial, seules les extrémités des bandes et particules sont

courbes et sont susceptibles d'évoluer selon un mécanisme de coalescence. Cependant, le mouillage des joints de grains a pour effet d'augmenter la courbure d'une interface initialement plane. Ces nouveaux sites de courbure contribuent à l'évolution plus rapide de la microstructure par coalescence. L'effet de la gravure thermique de sillons sur les mécanismes de coalescence sera étudié plus en détails dans le chapitre IV.

La cinétique d'évolution de la dimension caractéristique de la microstructure en bandes a été étudiée entre 0 et 300 s de maintien isotherme. Une loi empirique et non physique d'épaississement moyen des bandes d'austénite a été obtenue pour les isothermes 1060, 1100, 1180 °C avec une correspondance satisfaisante avec l'expérience. Cette loi ne permet pas de tirer de conclusion physique quant au mécanisme qui entraîne cet épaississement car le mécanisme varie au cours du recuit. Au regard des observations et mesures conduites jusqu'alors, plusieurs mécanismes se succèdent au cours d'un recuit isotherme :

1. la recristallisation suivie de la croissance de grains, ces mécanismes affectent les grains sans affecter la morphologie ni l'épaisseur des bandes,
2. la transformation de phases austénite/ferrite, qui affecte les proportions et la composition des phases, qui tendent vers l'équilibre thermodynamique,
3. le mouillage des joints de grains survient à l'issue de la formation de la structure bambou, il génère des amincissements locaux et une courbure finie le long des interfaces initialement planes,
4. la coalescence survient ensuite en raison de l'apparition de ces nouveaux sites de courbure. Elle se poursuit aux durées longues de recuit.

La recristallisation survient majoritairement au cours de la chauffe. En parallèle, la transformation austénite/ferrite dure pendant les 10 ou 30 premières secondes de recuit. La vitesse de déplacement de l'interface à 0 s de recuit, déterminée à partir des gradients de composition aux interfaces, traduit la rapidité de cette transformation. Ensuite, au regard des microstructures et de l'évolution des distributions d'épaisseurs des bandes, les mécanismes opèrent à différentes durées de recuit selon la température. Les micrographies optiques des phases en section DL-DN aux différentes durées et températures de recuit sont disponibles en Annexe D.

Le mouillage des joints de grains est progressif et conduit au fractionnement des bandes après 300 s de recuit à 1060 °C. Le fractionnement des bandes survient plus rapidement à 1180 °C, température à laquelle une invariance de la distribution a été observée dès 10 s de recuit. La poursuite de l'épaississement moyen des bandes au-delà de 10 s est alors majoritairement due à un mécanisme de coalescence. Aux durées longues de recuit, la vitesse de déplacement de l'interface déterminée à partir des gradients de composition aux interfaces est presque nulle.

La transformation austénite/ferrite, le mouillage des joints de grains et la coalescence surviennent simultanément et sont interconnectés. De plus, selon la température, le mécanisme d'évolution prépondérant est différent après une même durée de recuit. La détermination d'une énergie d'activation à une durée de recuit donnée ne semble donc pas pertinente : elle ne pourrait être reliée à aucun mécanisme spécifique.

La durée après laquelle les bandes d'austénite se fractionnent de manière significative peut être reliée à l'épaississement moyen des bandes d'austénite. A 1060 °C, le fractionnement est significatif à 300 s, soit après que les bandes d'austénite aient atteint une épaisseur de  $2,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . A 1180 °C, le fractionnement est significatif après 10 s, durée après laquelle les bandes d'austénite ont une épaisseur moyenne de  $2,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Il semble donc qu'un épaississement compris entre 33 % et 50 % des bandes d'austénite par rapport à l'état laminé à froid ( $1,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ) soit nécessaire pour entraîner un fractionnement significatif. L'épaisseur moyenne de bandes d'austénite au-delà de laquelle le fractionnement est significatif est indiquée par une ligne en traits pointillés noirs sur Figure III.33.

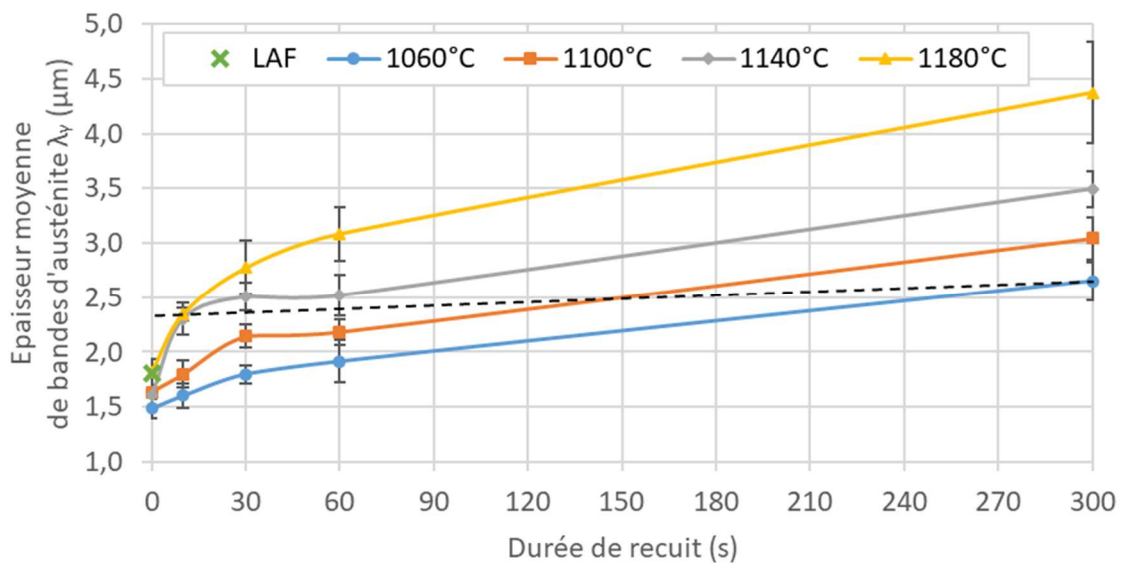


Figure III.33 – Evolution de l'épaisseur moyenne de bandes d'austénite en fonction de la durée de recuit à différents isothermes. La valeur seuil au-delà de laquelle un fractionnement significatif est observé est représentée par une ligne en traits pointillés.

A partir de ces considérations, une estimation du temps de début de fractionnement  $t_f$  peut être proposée. En définissant une variation d'épaisseur de 30 % correspondant au début du fractionnement, on dérive de l'équation (III.3) ce temps en fonction de l'épaisseur initiale  $\lambda_{\gamma,0}$  :

$$t_f = \left( \frac{\lambda_{\gamma,0}}{2k_n} \right)^n \times (1,3^n - 1) \quad (\text{III.4})$$

## **Chapitre IV**

# **Etude du couplage des mécanismes de capillarité : mouillage des joints de grains et coalescence**

Les évolutions microstructurales survenant dans un alliage superduplex modèle lors d'un recuit isotherme à plus de 1060 °C ont été étudiées dans le Chapitre III. L'austénite et la ferrite restent dans des proportions environ équivalentes, mais la structure en bandes caractéristique des aciers inoxydables duplex évolue en quelques dizaines de secondes de recuit sous l'effet des forces de capillarité.

Dans ce chapitre, les transformations morphologiques survenant lors du recuit de l'alliage superduplex modèle sont réévaluées en prenant en compte les interactions des forces motrices de capillarité. Dans une première partie, l'effet de la gravure d'un joint de grains sur la courbure des interfaces sera étudié pour des particules d'austénite de diverses formes initiales, à l'image des particules d'austénite observées au sein de l'alliage. Un modèle par champs de phases permettra de simuler l'évolution de la morphologie de ces particules sous l'effet des forces de capillarité. Dans les parties IV.2 et IV.3, l'interaction du mouillage des joints de grains avec la coalescence sera étudiée en prenant en compte la complexité de la microstructure initiale de l'alliage étudié. Un second alliage modèle comportant des bandes étendues dans les deux directions de laminage permettra notamment d'expliquer l'interaction de plusieurs joints de grains émergeant le long d'une même interface à une distance rapprochée. A nouveau, la simulation numérique sera utilisée pour modéliser l'évolution de la morphologie de systèmes plus complexes. L'aptitude du modèle à décrire justement les évolutions de la microstructure sera discutée.

### **1. Effets d'un joint de grains sur la morphologie d'une particule isolée**

L'objectif de cette partie est de montrer comment la morphologie d'une particule est affectée par un joint de grains la traversant de part en part au cours d'un recuit isotherme. Pour cela, les rayons de courbure de la surface d'une particule seront étudiés en présence et en l'absence de joint de grains, et les flux de matière dominants seront étudiés.



### 1.1. Solubilité en phase particulaire à proximité d'une interface courbe

Dans un système biphasé, le potentiel chimique d'une particule de rayon de courbure fini est augmenté par rapport à celui d'une particule possédant une interface plane. L'augmentation de potentiel chimique pour une interface de courbure caractérisée par deux rayons de courbure  $r_1$ ,  $r_2$  dont les tangentes sont perpendiculaires est donnée par l'équation (I.6) :

$$\Delta\mu = \sigma \cdot V_m \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I.6})$$

Cette augmentation de potentiel chimique donne lieu à une augmentation de la solubilité d'équilibre en éléments d'alliage dans les deux phases à proximité d'une interface courbe, et à l'apparition de gradients de solubilité entre des interfaces de rayon de courbure différent au sein du système. Dans cette étude, le rayon de courbure des interfaces austénite/ferrite est de l'ordre du micromètre, et on peut émettre l'hypothèse qu'il ne modifie pas la composition d'équilibre des phases. Le système austénite/ferrite peut alors être considéré comme un système pseudo-binaire pour lequel un transfert de matière induit par des gradients de solubilité en éléments d'alliage revient à déplacer une certaine quantité de phase de composition constante d'une interface à une autre.

Les deux rayons de courbure ( $r_1, r_2$ ) possèdent un signe. Pour la suite de cette étude, on fixe le rayon de courbure d'une particule convexe d'austénite comme positif (par exemple, une particule sphérique, voir Figure IV.1.(a)). Avec cette convention d'orientation, la solubilité d'équilibre  $N_\delta(r_1, r_2)$  dans la ferrite  $\delta$  en phase austénitique  $\gamma$  en un point à proximité d'une interface de rayons de courbure  $r_1, r_2$  est supérieure à la solubilité d'équilibre à proximité d'une interface plane  $N_\delta(\infty)$ . Les flux de matière qui seront décrits dans ce chapitre sont ceux de l'austénite entre différentes interfaces, sauf si des flux différents sont précisés. Cette convention est homogène avec celle employée par Kampe *et al.* [42,43] ainsi que par Mullins [31,49] pour étudier la solubilité à proximité d'une interface courbe.

Les rayons de courbure  $r_1$  et  $r_2$  d'un même point peuvent posséder un signe différent, notamment au niveau d'un point selle comme le montre la Figure IV.1.(b). La solubilité à proximité de ce point peut donc être supérieure, égale ou inférieure à la solubilité d'une interface plane selon la valeur absolue de chacun des rayons de courbure.

On souhaite définir un référentiel fixe pour orienter les rayons de courbure de la microstructure allongée étudiée. On définit une fibre d'austénite ayant la forme d'un cylindre orienté selon la direction de laminage, Figure IV.1.(c). Un point C situé à l'interface est caractérisé par un premier rayon de courbure déterminé en section transverse, égal au rayon principal du cylindre ( $r_p$ ), et un second rayon en section longitudinale ( $r_s$ ), qui prend une valeur infinie dans le cas d'un cylindre. On conservera l'orientation de ces rayons selon ces deux sections dans la suite de cette étude.

La connaissance de deux rayons de courbure dont les tangentes sont perpendiculaires permet d'identifier les différences de solubilité entre les différents points d'une interface. En effet, un gradient de solubilité se traduit par un flux net de matière allant des points de solubilité élevée vers ceux de solubilité plus faible les plus proches. Les évolutions morphologiques des particules monocristallines non-équiaxes liées à ces flux de matière seront traitées en partie IV.1.2.

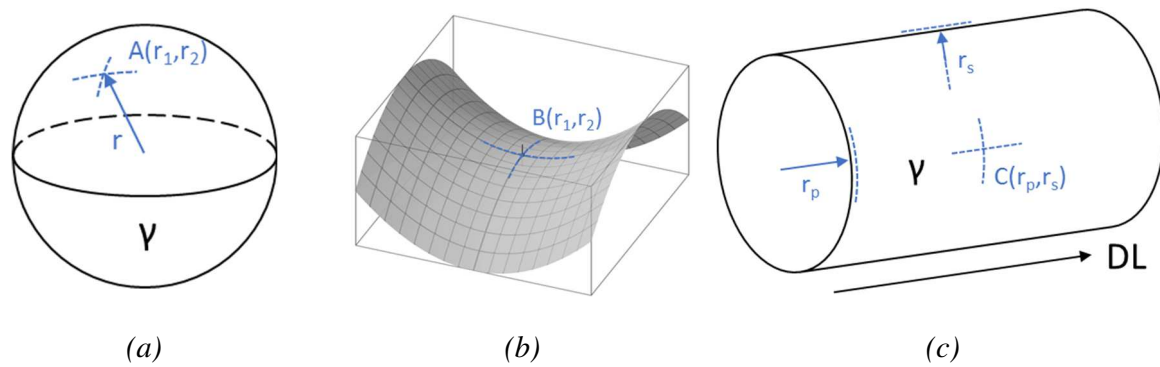


Figure IV.1 – Interfaces de morphologie idéale sur lesquelles deux rayons de courbure perpendiculaires sont représentés. (a) sphère, (b) point selle et (c) cylindre.

Dans le cas d'une particule polycristalline, les joints de grains peuvent donner lieu à des morphologies de particules plus complexes. L'influence d'un joint de grains sur la génération de flux de diffusion supplémentaires sera étudiée en partie IV.1.3. Pour certaines morphologies, les rayons de courbure principal et secondaire seront traités distinctement afin de pouvoir expliquer les différences d'évolution microstructurale. Cette approche a notamment été utilisée par Kampe *et al.* pour expliquer le développement ou la disparition d'instabilités à la surface de particules cylindriques (théorie de Rayleigh, voir §I.2.2.1).

## 1.2. Evolution de la morphologie d'une particule monocristalline isolée lors d'un recuit

Des particules d'austénite de deux morphologies différentes ont été identifiées à l'état initial au sein de la microstructure (voir §III.4.1.3) : des lamelles majoritairement planes et de plus petites particules quasi-cylindriques. Certaines d'entre elles, les plus petites, ne possèdent pas de joint de grains.

### 1.2.1. Cylindrification d'une particule quasi-cylindrique fortement allongée

On propose d'examiner l'effet des différences de rayon de courbure entre différents points de l'interface d'une particule monocristalline non-cylindrique et très allongée selon la direction de laminage. On néglige dans un premier temps les extrémités qui représentent une fraction négligeable de la surface de la particule. La Figure IV.2 représente les sections longitudinales et transverses de la particule. Deux points quelconques situés à la surface d'une même section longitudinale de la particule possèdent un rayon de courbure secondaire infiniment grand, à l'image des points A et B représentés en Figure IV.2.(a). Les sections transverses qui passent par ces deux points permettent d'étudier les différences de rayon de courbure principal et sont représentées en Figure IV.2.(b). Le rayon de courbure principal ne diffère pas entre les points A et B. Cependant, une différence de rayon de courbure principal existe entre deux points situés sur une même section transverse, à l'image des points A et C, et est à l'origine d'un gradient de solubilité entre les côtés arrondis et les régions plus planes de la particule. En raison de ces gradients, le mécanisme de cylindrification proposé par Kampe *et al.* [42] prévoit que cette particule devienne cylindrique lors d'un recuit. Les gradients de solubilité sont supprimés lorsqu'une section circulaire est atteinte.

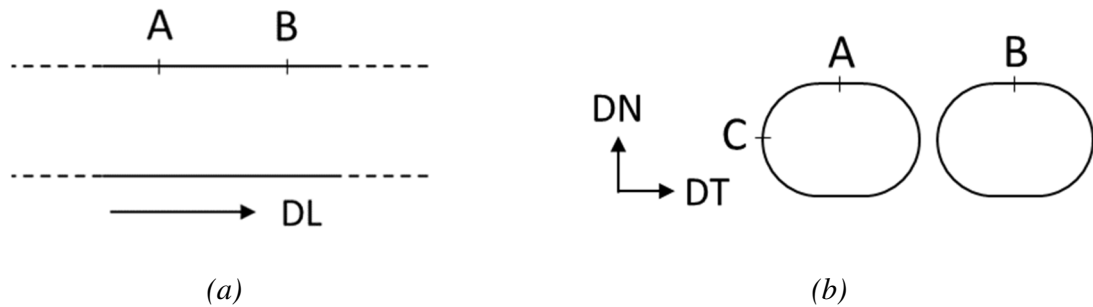


Figure IV.2 – Représentation en coupe d'une particule monocristalline quasi-cylindrique et très allongée selon la direction de laminage. (a) section longitudinale et (b) sections transversales. Les différences de rayon de courbure principal montrent que des gradients de solubilité existent au sein d'une même section transverse.

On souhaite vérifier que le modèle de champs de phases simule correctement les évolutions de morphologie dues aux différences de rayons de courbure. La Figure IV.3 représente le résultat de la simulation de l'évolution de la morphologie d'une particule monocristalline quasi-cylindrique. Chaque image est séparée par un nombre constant de pas de calcul et correspond à une évolution temporelle d'un système arbitraire, l'échelle de temps indiquée étant adimensionnelle et propre à cette simulation.

La morphologie initiale de la particule utilisée dans la simulation permet aisément de configurer un volume représentatif d'une particule de la microstructure réelle. Si celle-ci présente des arêtes au premier instant, elles sont remplacées par des interfaces arrondies dès l'image obtenue à  $t = 1$  sans que le facteur de forme de la particule ne soit significativement impacté. Dès 3 unités de temps de simulation, on observe que la particule a atteint une morphologie ellipsoïdale et assez proche de celle d'une petite particule d'un acier duplex à l'état recuit à 1060 °C sans maintien. L'évolution de sa morphologie aux durées de simulation plus longues peut donc être considérée comme représentative de l'évolution de la morphologie d'une particule monocristalline d'austénite. Pour  $t = 3$ , la particule possède toujours une largeur plus grande que son épaisseur. Avec la durée de recuit, cette différence tend à se réduire et la particule atteint une morphologie possédant une section circulaire.

L'augmentation rapide du rayon de courbure de l'interface au niveau d'une arête de  $t = 0$  à 1 est une conséquence des forces de capillarité. L'évolution du rayon de courbure ralentit avec la durée de modélisation, ce qui illustre la cinétique des mécanismes de coalescence qui prévoit une évolution du rayon de courbure moyen en fonction de  $t^{1/n}$ , avec  $n = 3$  ou 4 selon le mécanisme de transport (voir §I.2.2.3.a).

Ce modèle permet de simuler les évolutions de la microstructure sous l'effet des forces de capillarité dans le cas de particules isolées. Cependant, l'équilibre des phases n'est pas conservé et le modèle conduit à terme à la dissolution de la particule de phase entourée. La dissolution permet en effet de réduire la surface de joint de phases, et de joint de grains dans le cas d'une particule polycristalline. Dans ce chapitre, seules les évolutions morphologiques survenant aux durées courtes de modélisation seront donc exploitées pour l'analyse des mécanismes d'évolution microstructurale.

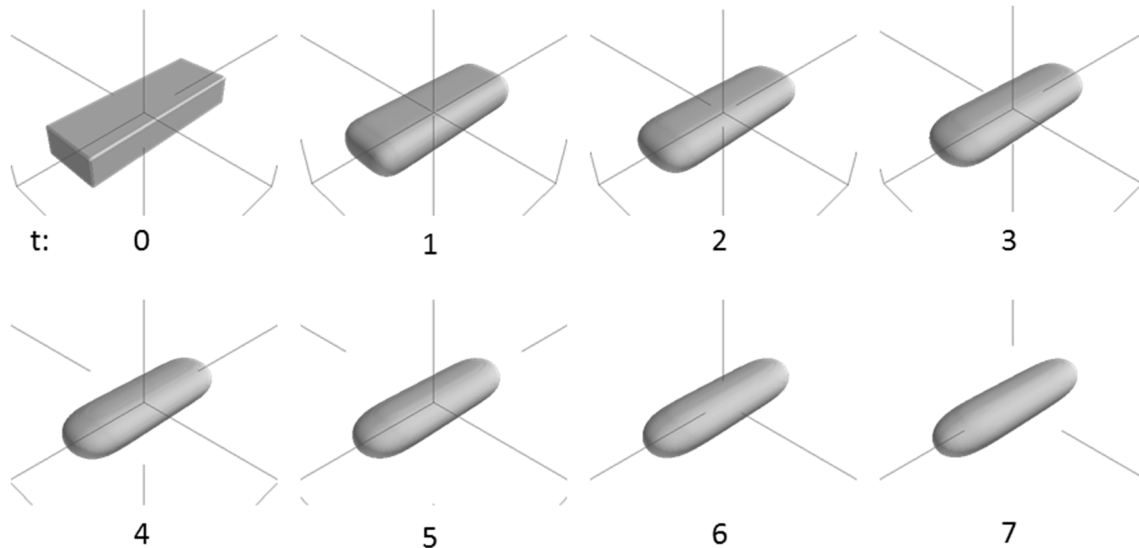


Figure IV.3 – Evolution de la morphologie d'une particule monocristalline vers une forme cylindrique sous l'effet des forces de capillarité. La particule est initialisée sous la forme d'un pavé mais atteint une morphologie comparable à celle des structures observées expérimentalement dès  $t = 3$ . La taille du champ de vue diminue avec la durée de recuit pour palier à la dissolution de la particule. Les paramètres  $m = 1,0 \cdot 10^{+7} \text{ J.m}^{-3}$ ,  $\kappa = 2,4679 \cdot 10^{-7} \text{ J.m}^{-1}$ ,  $\gamma = 0,8881$  ont été utilisés pour obtenir une énergie d'interface de  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  et une épaisseur d'interface égale à  $0,60 \mu\text{m}$ . Dimensions de la cellule de simulation :  $112 \times 112 \times 112$  nœuds. Epaisseur initiale de la particule :  $3,2 \mu\text{m}$ .

### 1.2.2. Sphéroïdisation d'une particule allongée de longueur finie

Pour une particule monocristalline allongée de longueur finie, les extrémités représentent une fraction de la surface de la particule plus grande et leur influence sur l'évolution de la morphologie de la particule lors d'un recuit est plus importante. On suppose que cette particule a atteint une forme cylindrique pour simplifier l'analyse des rayons de courbure.

En section longitudinale, Figure IV.4.(a), seuls les points situés aux extrémités de la particule possèdent un rayon de courbure secondaire fini (point D). Les sections transverses passant par les points A, B et D sont circulaires, et sont représentées en Figure IV.4.(b). Le rayon de courbure principal de l'interface est plus petit et la solubilité plus élevée en D qu'en A et B. Lors d'un traitement thermique, un flux net de diffusion se met en place entre les extrémités (point D) et l'interface plane la plus proche (point A) et induit le raccourcissement et l'épaississement de la particule. Il n'existe pas de différence de solubilité entre les points A et B au début du recuit, mais l'épaississement crée une courbure en A et le flux se propage vers B jusqu'à ce que la particule atteigne la forme d'une sphère.

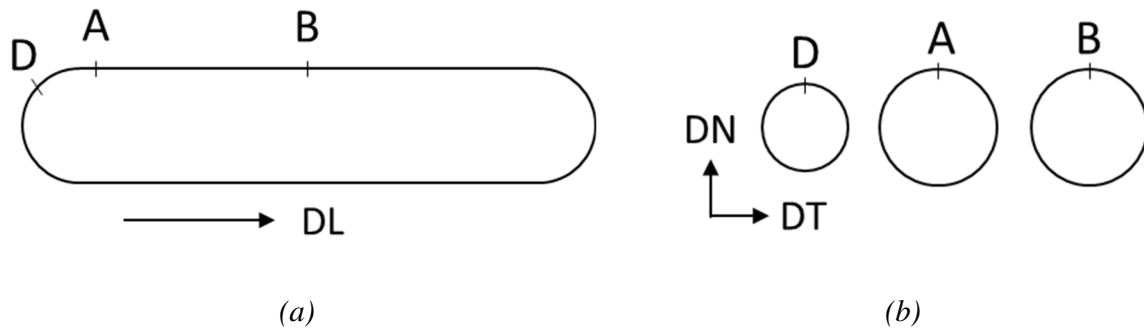


Figure IV.4 – Représentation en coupe d’une particule monocristalline de section circulaire dont les extrémités sont proches au regard des distances de diffusion. (a) section longitudinale et (b) sections transversales. Les différences de rayons de courbure principal et secondaire montrent que des gradients de solubilité existent entre les extrémités et le corps de la particule.

Pour les particules très allongées, la distance entre les extrémités peut être grande par rapport aux distances caractéristiques de diffusion de la matière. De plus, la force motrice responsable de la diffusion de matière est la différence de solubilité, qui diminue à mesure que la particule devient sphérique. Ainsi la durée de recuit nécessaire à la sphéroïdisation peut être importante pour une particule très allongée.

La prolongation de la simulation présentée en Figure IV.3 pendant une durée plus longue conduit à la dissolution de la particule (non représentée). Comme la particule possède une faible taille initiale et que les proportions volumiques des phases ne sont pas conservées dans le modèle, le modèle prédit la dissolution de la particule avant qu’elle n’atteigne une morphologie sphérique.

### 1.3. Influence d’un joint de grains émergeant à la surface d’une particule

Au cours d’un recuit isotherme à une température supérieure à 1060 °C, les particules et bandes d’austénite développent des amincissements locaux au niveau des joints de grains de haute énergie. Le mouillage des joints de grains est décrit par le modèle de gravure thermique de sillons. Les différences énergétiques entre les joints de grains n’ont cependant pas permis d’expliquer certaines des évolutions morphologiques. On propose maintenant d’étudier de manière plus approfondie l’effet de la gravure d’un joint de grains sur l’évolution de la morphologie d’une particule.

#### 1.3.1. Effet d’un joint de grains sur la courbure d’une interface plane

Le modèle de la gravure thermique d’un sillon proposé par Mullins décrit la transformation morphologique d’une interface plane au niveau de laquelle un joint de grains plan émerge (voir §I.2.2.2.a). La Figure IV.5.(a) représente une interface plane en trois dimensions entre la ferrite et l’austénite, où émerge un joint de grains austénitique (aire hachurée). L’intersection du joint de grains et de l’interface forme une droite (ligne en traits pointillés).

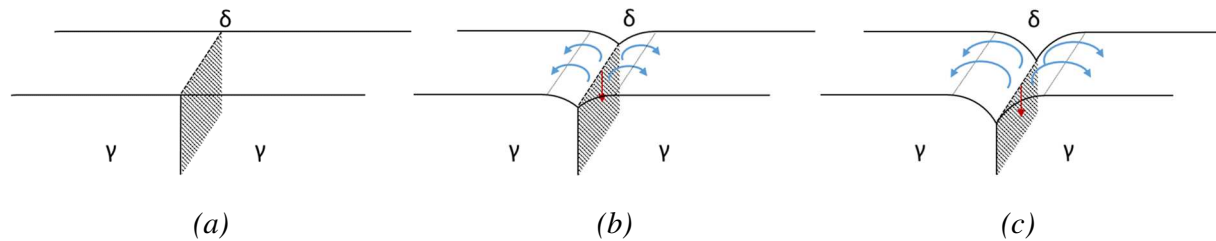


Figure IV.5 – (a) Représentation schématique d'une interface austénite/ferrite plane intersectée par un joint de grains perpendiculaire et plan. (b) Mouillage du joint de grains et création de courbure finie au sein de l'interface plane. (c) Progression de la gravure et répartition de la courbure sur une surface croissante d'interface.

Lors du recuit, l'équilibrage des tensions de surface se traduit par le mouillage du joint de grains austénitique, Figure IV.5.(b). Les points de l'interface situés de part et d'autre du joint triple adoptent un rayon de courbure fini et positif. Un flux de diffusion se met en place avec un transport net de matière allant du point triple vers l'interface plane la plus proche, c'est-à-dire dans la direction perpendiculaire au plan du joint de grains. Ces flux de diffusion sont représentés par des flèches sur la Figure IV.5.(b).

Par la progression du mouillage, la valeur de l'angle opposé au joint de grains diminue et peut localement atteindre sa valeur d'équilibre. Cependant, les flux de diffusion emmènent la matière à distance de l'interface et augmentent la valeur de cet angle. Placé hors équilibre, le mouillage du joint de grains progresse de nouveau. Dans le cas modèle d'une interface infiniment plane, la courbure se répartit perpétuellement sur une surface croissante d'interface (voir Figure IV.5.(c)), et le mouillage du joint de grains se perpétue sans que l'interface n'atteigne de configuration stable. La cinétique de migration d'un joint triple lors du mouillage d'un joint de grains est décrite dans le modèle de gravure thermique de sillons [31,49]. Le déplacement d'un joint triple est une fonction de  $t^{1/n}$ , avec  $n = 3$  ou  $4$  selon le mécanisme de transport, ce qui signifie que la vitesse de gravure d'un joint de grains diminue avec la durée de recuit.

### 1.3.2. Emergence d'un joint de grains longitudinal sur deux faces d'une particule

#### 1.3.2.a. Joint de grains austénitique dans une particule de facteur de forme élevé

En section DT-DN, les particules de facteur de forme élevé sont en général polycristallines au sein de l'alliage superduplex. Les joints de grains qui les composent traversent les particules de part en part à l'issue de la croissance de grains confinée au sein des bandes. A l'issue d'un recuit court, le mouillage des joints de grains sur ses deux faces planes survient simultanément comme l'illustre la Figure IV.6. Lorsque les joints triples se rejoignent, la particule se fractionne par le mécanisme de *fractionnement induit par un joint de grains*, qui a été notamment observé par Keichel *et al.* [19] lors du recuit d'un alliage duplex similaire à l'alliage superduplex modèle (voir §I.2.2.2.c).

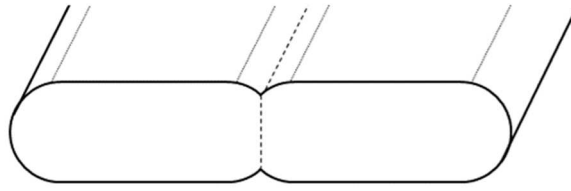


Figure IV.6 - Schéma d'une particule d'austénite de facteur de forme élevé observée en section transverse et traversée par un joint de grains. La gravure du joint de grains modifie la morphologie des deux faces initialement planes de la particule.

L'aptitude du modèle de champs de phases à simuler le fractionnement d'une bande induit par un joint de grains peut être étudiée. Pour cela, on modélise en deux dimensions l'évolution d'une lamelle bi-cristalline de section transverse supposée infiniment longue dans la direction longitudinale. La Figure IV.7.(a) représente l'état initial du système modélisé pour lequel trois champs de phases numérotés de  $\eta_1$  à  $\eta_3$  sont définis. Les champs  $\eta_2$  et  $\eta_3$  définissent deux grains, séparés par une interface d'énergie  $0,8 \text{ J.m}^{-2}$  symbolisant un joint de grains. L'interface qui sépare ces deux champs du champ  $\eta_1$  possède une énergie de  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  correspondant à l'énergie d'un joint de phases austénite/ferrite. On suppose ainsi que les champs  $\eta_2$  et  $\eta_3$  forment deux grains d'une même phase, l'austénite, entourés du champ  $\eta_1$  qui constitue un grain de matrice ferritique. La particule d'austénite ainsi définie possède des arêtes, mais qui seront émoussées par les forces de capillarité dès les premiers instants de la simulation (voir §IV.1.2.1).

L'évolution simulée de la morphologie de cette particule avec le recuit est représentée en Figure IV.7.(b). Dès les premiers instants, le mouillage du joint de grains survient de part et d'autre de la particule. La surface du joint de grains est réduite jusqu'à disparaître totalement après trois unités de temps, instant qui marque le fractionnement de la particule. Au-delà de  $t = 3$ , les deux particules issues du fractionnement évoluent vers une forme cylindrique.

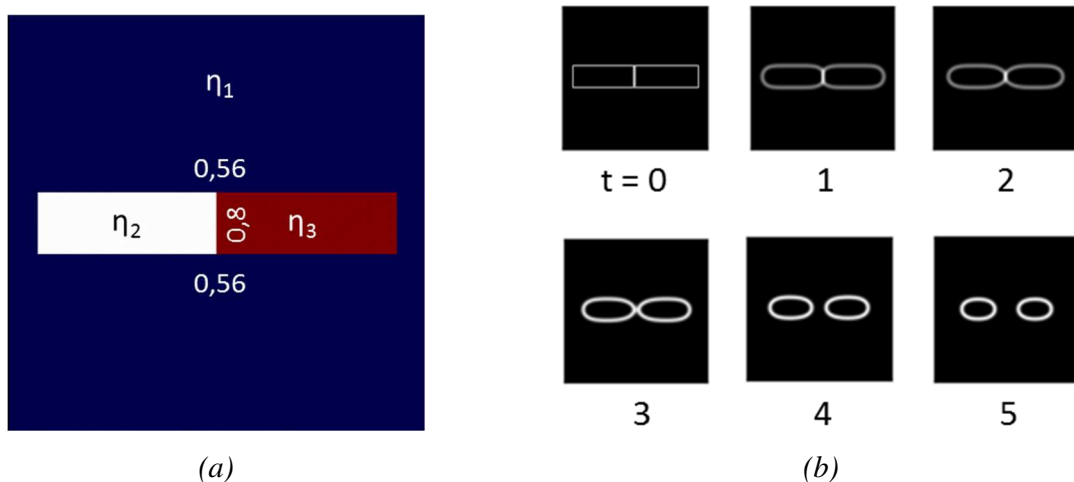


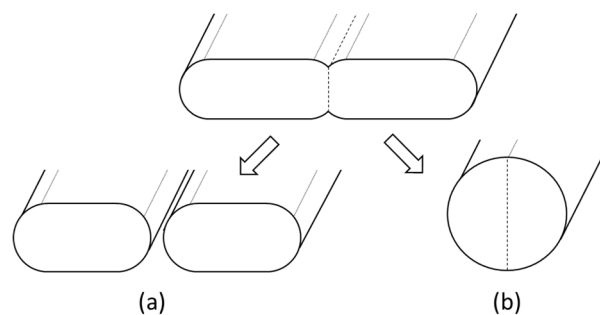
Figure IV.7 – Simulation numérique de l'évolution d'une particule polycristalline de facteur de forme égal à 6 en section transverse (modélisation 2D). La particule se grave au niveau du joint de grains puis se fractionne. Les paramètres  $m = 1,0 \cdot 10^{+7} \text{ J.m}^{-3}$ ,  $\kappa = 3,4722 \cdot 10^{-7} \text{ J.m}^{-1}$ ,  $\gamma_{1,2} = \gamma_{1,3} = 0,7569$  ont été utilisés pour obtenir une interface austénite/ferrite d'énergie  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,82 \mu\text{m}$ , et la valeur  $\gamma_{2,3} = 1,1665$  a permis de simuler un joint de grains d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,60 \mu\text{m}$ . Epaisseur initiale de la particule :  $3,2 \mu\text{m}$ .

La gravure d'un joint de grains traversant une particule de part en part peut entraîner son fractionnement avant que la cylindrisation ne conduise à une particule plus équiaxe. La durée nécessaire à la cylindrisation simultanée des deux plus petites particules est alors plus faible que celle requise pour la cylindrisation totale de la particule initiale en l'absence de joint de grains.

Dans le cas où les deux particules issues du fractionnement sont de tailles différentes, les différences de rayons de courbure existant entre leurs interfaces peuvent être à l'origine de la dissolution de la plus petite au profit de la plus grosse par coalescence. Cependant ce phénomène met en jeu l'équilibre thermodynamique des fractions de phases qui n'est pas pris en compte dans la simulation. Les transformations morphologiques liées à des mécanismes de coalescence entre particules distinctes seront discutées dans le §IV.3.2

#### 1.3.2.b. Effet d'un joint de grains de faible énergie sur la morphologie d'une particule de faible facteur de forme

Lorsque la distance entre les extrémités d'une lamelle et un joint de grains devient de l'ordre des distances de diffusion, les mécanismes de gravure thermique de sillons et la cylindrisation des extrémités peuvent entrer en compétition. Kampe *et al.* [42] ont décrit cette compétition dans le cas d'une lamelle infinie et dotée d'un joint de grains en direction longitudinale (voir §I.2.2.4.b). Le facteur de forme de la particule et le rapport des énergies de joint de grains/joint de phases sont deux paramètres qui déterminent si une lamelle devient cylindrique ou se fractionne sous l'effet de la gravure. La Figure IV.8 représente les deux issues possibles.



*Figure IV.8 – Représentation schématique des deux évolutions morphologiques possibles pour une lamelle de faible facteur de forme traversée par un joint de grains longitudinal. (a) fractionnement par gravure des deux extrémités du joint de grains traversant la bande (b) cylindrisation par réduction des différences de rayons de courbure le long d'une interface. La cylindrisation requiert une augmentation de la surface du joint de grains.*

Pour une particule de facteur de forme donné, un joint de grains très énergétique peut conduire au fractionnement (situation (a) de la Figure IV.8) de manière similaire au cas étudié dans le paragraphe IV.1.3.2.a. Pour un joint de grains d'énergie plus faible, la cylindrisation survient avant le fractionnement. Cependant, contrairement à une particule monocristalline, la cylindrisation d'une particule traversée d'un joint de grains nécessite l'augmentation de la surface du joint de grains contenu dans la particule comme l'illustre la transformation (b) de la Figure IV.8.



Kampe *et al.* suggèrent que la particule adopte une morphologie stable de section elliptique en raison de la tension de surface du joint de grains appliquée aux deux joints triples [42]. L'effet d'un joint de grains peu énergétique sur la morphologie stable d'une particule peut être vérifié par la simulation numérique d'une lamelle en deux dimensions. L'évolution est comparée à la cylindrisation d'une lamelle monocristalline de facteur de forme identique. La simulation est comparable à celle effectuée dans le paragraphe IV.1.3.2.a pour un joint de grains plus énergétique. Dans les simulations représentées en Figure IV.9, une énergie de joint de grains de  $0,20 \text{ J.m}^{-2}$  a été définie dans le cas (b), tandis qu'une lamelle constituée d'un seul champ de phases représentant un unique grain a été définie dans le cas (a). L'énergie d'interface a été fixée à  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  dans les deux cas. On observe pour les deux situations modélisées une diminution de l'allongement de la lamelle. Dans le cas (a) la particule tend vers une forme cylindrique pendant toute la durée de la simulation. Dans le cas (b), une morphologie ellipsoïdale stable est atteinte dès  $t = 4$ . La gravure du joint de grains faiblement énergétique n'entraîne pas le fractionnement, mais affecte la morphologie de la particule.

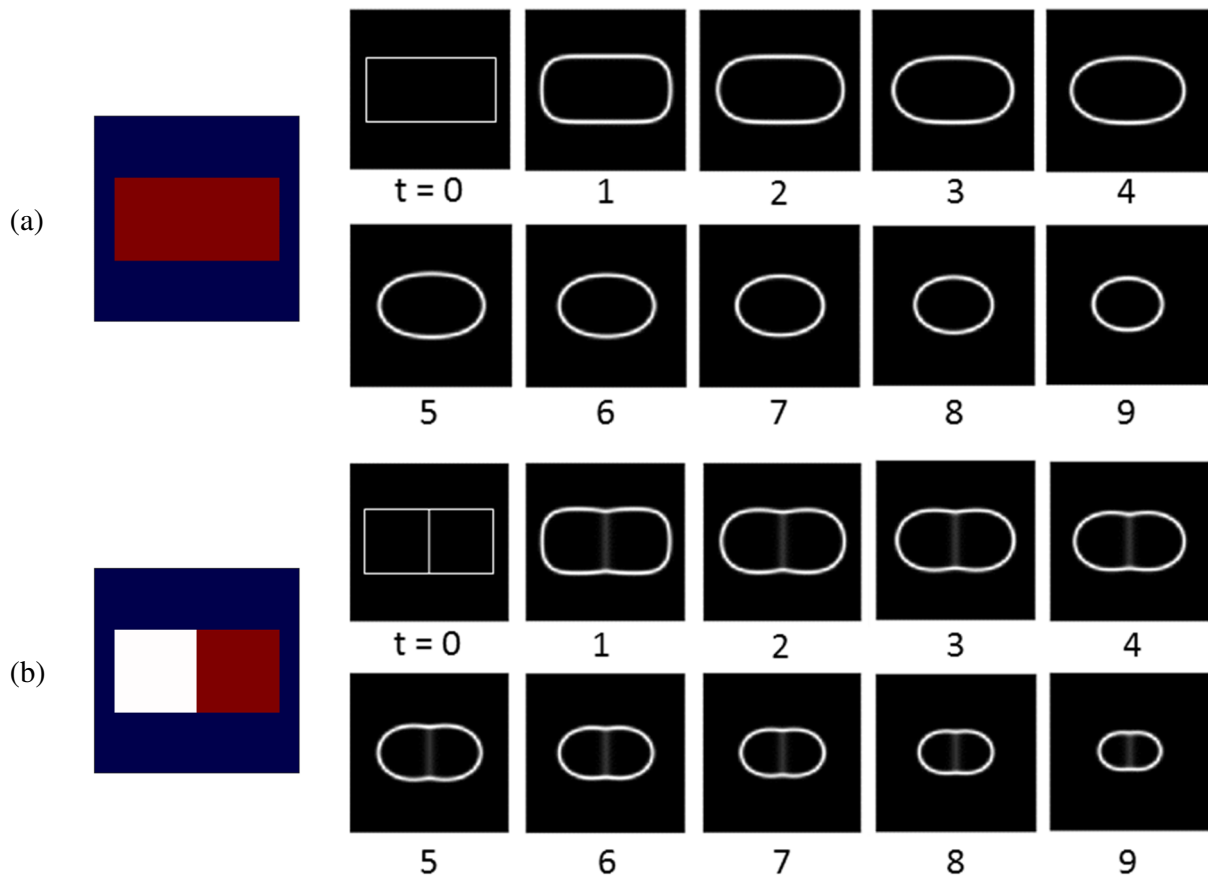


Figure IV.9 - Simulation numérique de l'évolution d'une particule polycristalline de facteur de forme égal à 2 en section transverse (modélisation 2D). Les paramètres  $m = 1,0 \cdot 10^{+7} \text{ J.m}^{-3}$ ,  $\kappa = 2,4679 \cdot 10^{-7} \text{ J.m}^{-1}$ ,  $\gamma_{1,2} = \gamma_{1,3} = 0,8881$  ont été utilisés pour obtenir une interface austénite/ferrite d'énergie  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,60 \mu\text{m}$ , et dans le cas (a), la valeur  $\gamma_{2,3} = 0,5590$  a permis de simuler un joint de grains d'énergie  $0,25 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $1,33 \mu\text{m}$ . Epaisseur initiale de la particule :  $6,4 \mu\text{m}$ .

L'étude de ces particules de géométrie relativement simple, lamelle et fibre mono- ou bi-cristalline, permet de comprendre l'importance des joints de grains dans la génération de courbure aux interfaces et leur rôle dans l'évolution de la morphologie de ces particules lors d'un recuit. Les phases d'un acier inoxydable duplex ont cependant une microstructure moins idéale. En particulier, plusieurs joints de grains sont présents dans les particules et bandes d'austénite, ainsi que dans la matrice ferritique. L'interaction du réseau de joints de grains et des mécanismes de coalescence sera étudiée plus en détails dans le cas de morphologies plus complexes observées au sein de l'alliage superduplex modèle dans les parties IV.2 et IV.3.

## 2. Effet de la morphologie initiale des particules sur le mouillage des joints de grains

### 2.1. Mouillage des joints de grains aux extrémités latérales des particules

La théorie de la gravure thermique de sillons ne prévoit pas de différences de vitesse de gravure entre deux joints de grains qui émergent au niveau d'une interface plane à une température identique et pour lesquelles le mécanisme de transport de matière prépondérant est identique. Cependant, les interfaces présentes dans les alliages réels ne sont pas infiniment planes au début du recuit. Le mouillage des joints de grains aux extrémités latérales des particules sera étudié dans cette partie à partir d'observations en coupe dans le plan de laminage et de la simulation numérique.

#### 2.1.1. Dimensions et morphologie des particules austénitiques dans le plan longitudinal

La Figure IV.10.(a) représente une cartographie des phases de l'alliage par analyse EBSD observées en section DL-DT après recuit de 300 s à 1060 °C. On observe tout d'abord que les deux populations d'austénite identifiées dans le Chapitre III peuvent également être distinguées dans cette section.

##### 2.1.1.a. Grandes bandes d'austénite

L'austénite est majoritairement présente sous forme de bandes allongées selon la direction de laminage sur plusieurs centaines de micromètres. Les plus larges mesurent jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres en direction transverse, à l'image de la bande représentée sur la droite de la Figure IV.10.(a). Certaines de ces bandes ont des interfaces particulièrement marquées et orientées selon la direction de laminage, à l'image de l'interface reliée par les flèches n°1. Les contours de certaines autres bandes sont moins bien définis, et il est parfois difficile de déterminer si deux bandes voisines ne font qu'une. La bande de ferrite qui est reliée par les flèches n°2 sépare en effet deux bandes d'austénite relativement proches qui pourraient être reliées entre elles dans une section DL-DT voisine de quelques micromètres. Loin des interfaces, les bandes les plus larges sont constituées de grains équiaxes, et les joints de grains qui les constituent forment des joints de grains triples. Ces derniers doivent être distingués des *joints triples* formés à l'intersection des joints de grains avec les joints de phases.

La Figure IV.10.(b) est un agrandissement de la zone encadrée située sur la gauche de la Figure IV.10.(a). Elle permet d'étudier en détails la morphologie des joints de phases alignés selon la direction de laminage qui délimitent une large bande d'austénite de la ferrite. On observe que les interfaces austénite/ferrite sont mouillées dans la direction transverse, là où des joints de grains austénitiques émergent (flèches horizontales). Les joints de grains ferritiques qui émergent au niveau de ces interfaces sont également mouillés mais leur nombre est moindre par rapport aux joints de grains austénitiques. On observe un point où un joint de grains de chacune des deux phases émerge, au niveau duquel l'interface n'est pas gravée (cercle en traits pointillés).

De plus, les extrémités longitudinales des bandes sont mouillées (voir flèches verticales). Le nombre de sites gravés selon cette direction est faible car les particules sont moins étendues selon la direction transverse.

#### 2.1.1.a. Particules dispersées

On observe des régions où l'austénite est plus minoritaire et répartie sous la forme de particules monocristallines ou bi-cristallines, majoritairement interconnectées par un réseau de joints de grains de ferrite. La Figure IV.10.(c) est un agrandissement de la zone encadrée située au milieu de la Figure IV.10.(a). Les particules d'austénite présentes sont allongées selon la direction de laminage tout comme les bandes plus larges. L'anisotropie de la morphologie des particules les plus petites avait en effet déjà été observée en section transverse dans le Chapitre III. Les particules qui sont polycristallines comportent des joints de grains également gravés selon la direction transversale, et selon les deux côtés des particules (voir flèches). Ces particules ont une forme lenticulaire en raison des joints de grains de ferrite sur lesquels elles sont situées.

Des particules d'austénite monocristallines incluses dans un grain de ferrite peuvent également être observées (cercles en traits pointillés). Elles possèdent une forme circulaire ou ovale.

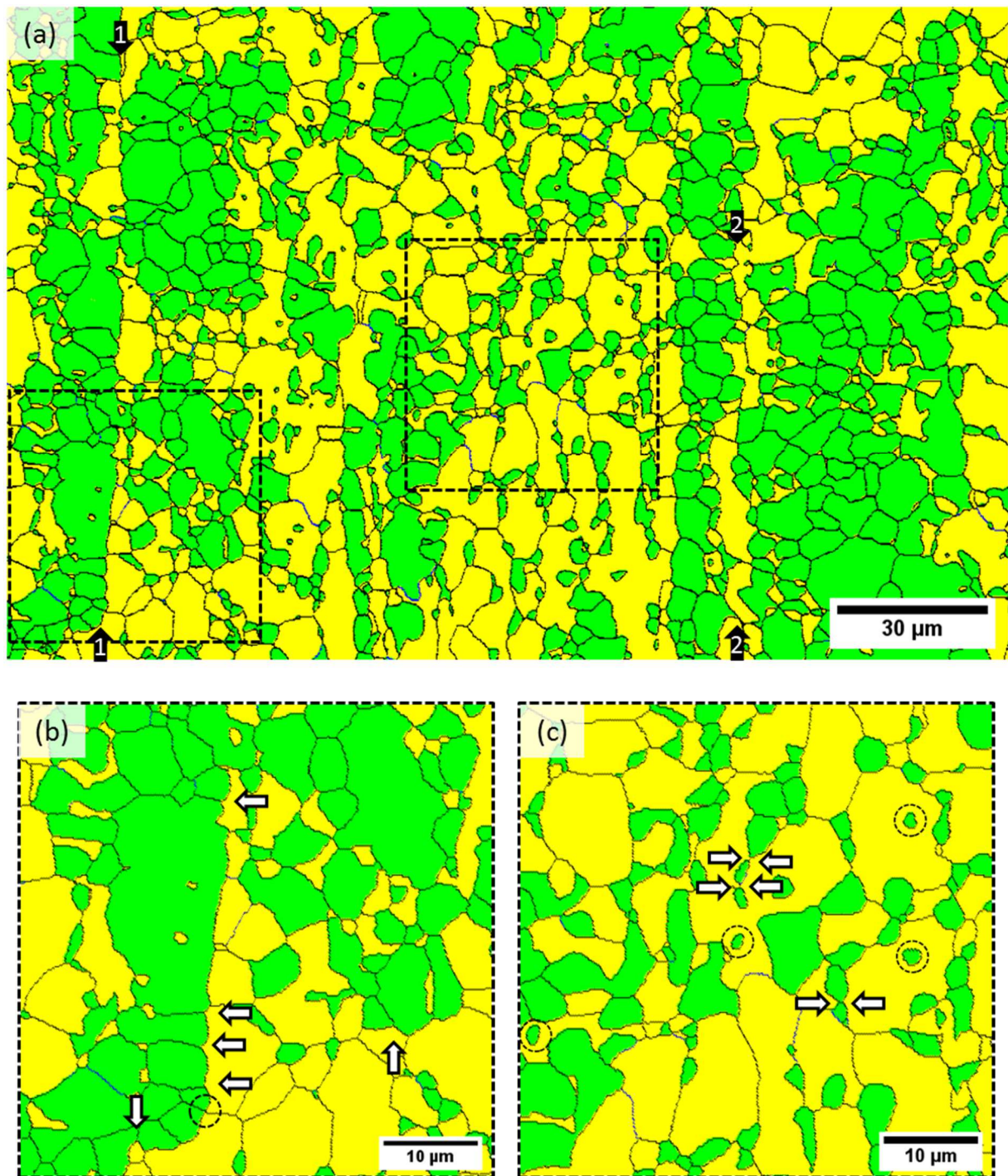


Figure IV.10 - Cartographie EBSD des phases d'une section DL-DT de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) recuit 300 s à 1060 °C.

### 2.1.2. Effet de la courbure initiale de l'interface sur la cinétique de mouillage

On propose d'étudier l'évolution de la morphologie d'une particule cylindrique bi-cristalline par une analyse des sections longitudinale et transverse, de manière analogue à celle employée pour une fibre monocristalline en partie IV.1.2.

En section longitudinale, Figure IV.11.(a), le mouillage du joint de grains transversal (traits pointillés) survient en début de recuit sur toute la circonférence de la particule. La Figure IV.11.(b) représente les sections transversales passant par les points A, B et D. La section passant par A possède un rayon de courbure principal supérieur aux sections passant par B et D.

Deux rayons de courbure positifs et perpendiculaires entre eux contribuent donc à l'augmentation de la solubilité à proximité de l'interface gravée. Cette situation diffère du cas plan pour lequel le rayon de courbure parallèle au joint de grains conserve une longueur infinie et où un seul rayon de courbure perpendiculaire au joint de grains contribue à la coalescence.

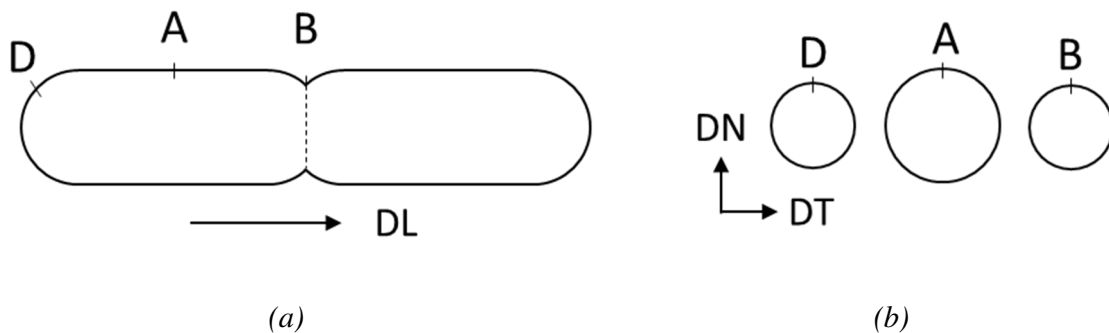


Figure IV.11 – Représentation en coupe d'une particule bi-cristalline de section circulaire pour laquelle un recuit a entraîné la gravure du joint de grains transversal. (a) section longitudinale et (b) sections transversales. Les différences de rayons de courbure principal et secondaire illustrent la contribution des deux rayons de courbure à l'élévation de la solubilité à proximité de l'interface gravée.

La gravure d'un joint de grains transversal présent au sein d'une fibre est une transformation décrite dans la littérature qui peut conduire au fractionnement selon la direction longitudinale [42] (voir §I.2.2.2.c). Ces auteurs précisent le ratio des énergies du joint de grains sur joint de phases doit être suffisamment grand pour que ce mécanisme survienne avant que des perturbations ne se développent et n'entraînent le fractionnement de la fibre selon la théorie des instabilités de Rayleigh [46] (voir §I.2.2.1.a).

Cette différence a un effet direct sur la solubilité à proximité du joint triple et sur la cinétique de gravure. La simulation numérique en trois dimensions est employée pour comparer l'évolution de la morphologie d'une lamelle à celle d'une fibre lors d'un recuit, toutes deux de même épaisseur initiale et comportant un joint de grains plan occupant toute une section transverse.

La Figure IV.12 représente les sections transverse et longitudinale des deux morphologies initialisées (austénite en bleu). La lamelle possède une section de facteur de forme égal à 6 qui est comparable à la section de la lamelle modélisée en partie IV.1.3.2.a. La fibre possède un facteur de forme égal à 1. Les champs  $\eta_2$  et  $\eta_3$  définissent deux grains dans chacune des particules en section longitudinale, et le champ  $\eta_1$  définit un grain de matrice. L'énergie entre la matrice et les particules est fixée à  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  et l'énergie de joint de grains austénitique à  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$ . La lamelle est supposée infiniment longue dans la direction longitudinale tandis que la particule est moins allongée et possède des extrémités.

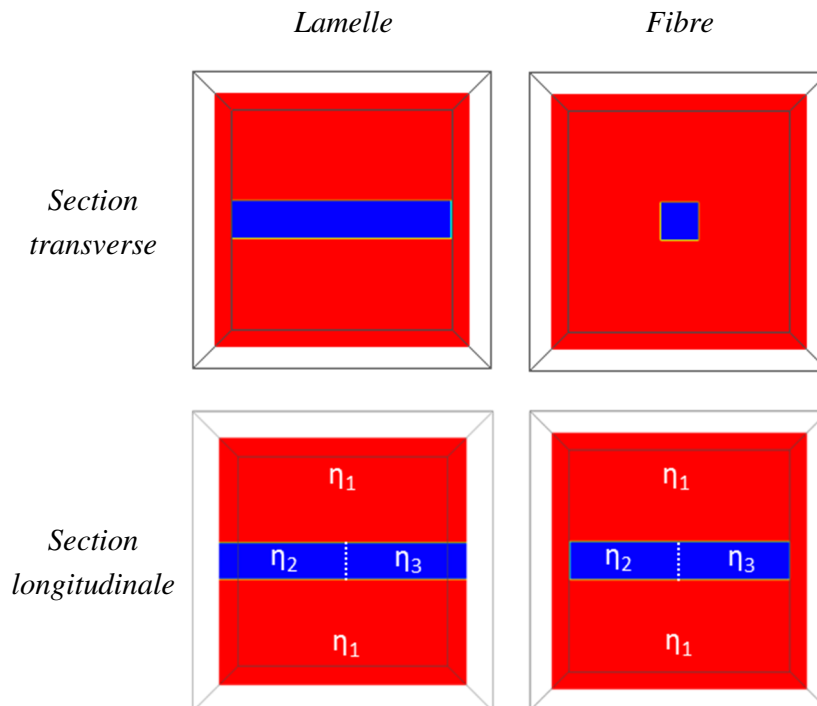


Figure IV.12 – Sections longitudinales et transverses des morphologies initialisées pour modéliser l'évolution d'une lamelle et d'une fibre polycristallines en trois dimensions. Le résultat de la simulation est donné en Figure IV.13. Les paramètres  $m = 1,0 \cdot 10^{+7} \text{ J.m}^{-3}$ ,  $\kappa = 3,4722 \cdot 10^{-7} \text{ J.m}^{-1}$ ,  $\gamma_{1,2} = \gamma_{1,3} = 0,7569$  ont été utilisés pour obtenir les interfaces austénite/ferrite d'énergie  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,82 \mu\text{m}$ , et la valeur  $\gamma_{2,3} = 1,1665$  a permis de simuler un joint de grains d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,60 \mu\text{m}$ . Epaisseur initiale des particules :  $3,2 \mu\text{m}$ .

La simulation numérique présentée en Figure IV.13 permet de comparer les évolutions des champs définis en Figure IV.12. Dans les deux cas, un même pas de temps a été utilisé afin de pouvoir effectuer une étude comparative. A l'état initial, la position du joint de grains ne peut pas être identifiée car la gravure thermique n'a pas débuté. Après 1 unité de temps, la position du joint de grains peut aisément être identifiée car elle entraîne la gravure de l'interface où émerge le joint de grains. Pour la lamelle, Figure IV.13.(a), la gravure survient selon une direction normale aux faces planes ainsi qu'aux deux extrémités. Le fractionnement en deux particules ne survient qu'après 7 unités de temps. Pour la fibre, Figure IV.13.(b), la gravure survient dans une direction normale à l'interface en tout point du joint triple. Le fractionnement survient après 3 unités de temps.



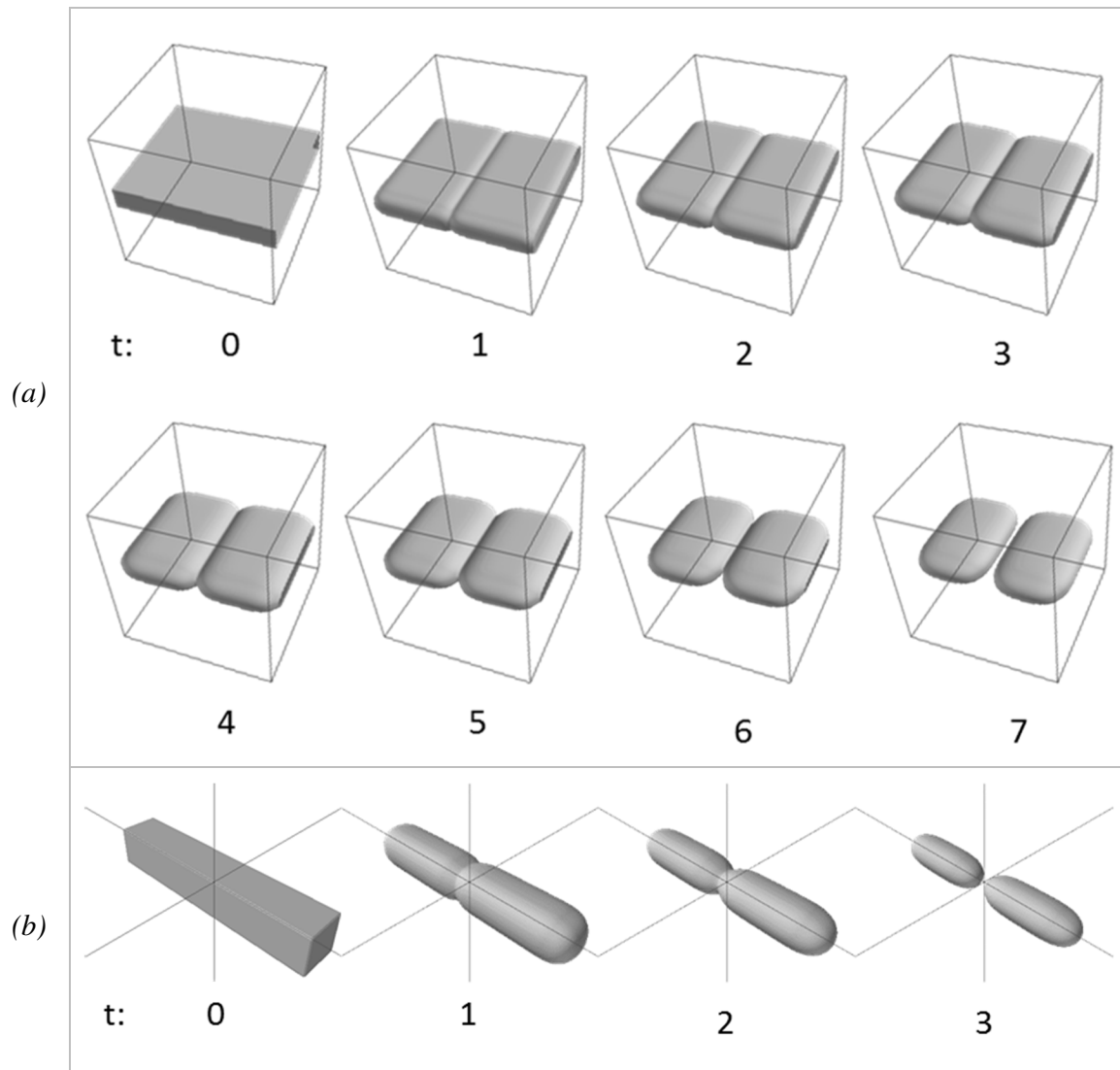


Figure IV.13 – Evolution de la morphologie (a) d'une lamelle polycristalline de facteur de forme égal à 6 et, (b) d'une fibre polycristalline. L'unité de temps (arbitraire) est la même pour les deux simulations. Les deux particules sont gravées au niveau du joint de grains transversal, mais le fractionnement de la fibre est atteint plus rapidement.

La gravure thermique de sillons survient sur toute la circonférence d'une lamelle à la surface de laquelle émerge un joint de grains. Pour des lamelles de facteur de forme élevé, la longueur de joint de grains émergeant aux extrémités ne représente qu'une fraction faible de la totalité de joint triple, qui occupe principalement les faces planes de la lamelle. Le fractionnement survient au milieu de la lamelle après que les joints triples aient migré selon la direction normale aux interfaces planes. La gravure des extrémités contribue à la réduction de la surface de joint de grains, mais n'influe donc pas sur la durée après laquelle la lamelle se fractionne par le mécanisme de gravure induit par la présence d'un joint de grains longitudinal étudié dans la partie IV.1.3.2.a.

Dans le cas d'une fibre cylindrique, le fractionnement survient par la migration concentrique du joint triple. Il nécessite près de deux fois moins de temps que pour le fractionnement d'une lamelle de même épaisseur initiale. La gravure concentrique d'un joint de grains est plus rapide que la gravure unidirectionnelle d'une lamelle, résultat cohérent avec l'analyse des rayons de courbure effectuée ci-dessus. En effet, le rayon de courbure principal de la fibre s'ajoute au rayon de courbure secondaire dans l'origine de la différence de solubilité, et les flux nets de diffusion de matière sont modifiés. L'augmentation de solubilité entraînée par le rayon de courbure principal influe donc de manière significative sur la durée de fractionnement.

Cette conclusion signifie que la cinétique de migration d'un joint triple lors de la gravure d'une interface plane n'est pas applicable à une interface courbe. La présence d'une interface initialement plane est l'une des conditions émises par Mullins pour établir la cinétique de gravure d'un joint de grains pour différents mécanismes de transport [31,49].

Au sein de l'acier superduplex modèle, il est possible que cet effet accélère la gravure et le fractionnement des particules polycristallines fibreuses allongées selon la direction de laminage (voir flèches sur la Figure IV.10.(c)).

## 2.2. Intersection de joints de grains présents dans une bande

### 2.2.1. Grandes bandes d'austénite

La Figure IV.14 est centrée sur une bande large d'austénite. A l'abord des points triples formés à l'intersection des joints de grains, les angles qui séparent deux-à-deux les joints de grains ont une valeur proche de  $120^\circ$ , valeur de d'équilibre pour des joints de grains de même énergie (cercles en traits pointillés). Ces joints triples constituent des points singuliers à l'intersection avec l'interface austénite-ferrite à la surface la bande. Leur influence sur la morphologie d'une bande peut être étudiée plus en détails.

On propose d'étudier l'évolution de la morphologie d'une interface aux abords de l'intersection de joints de grains grâce à la simulation numérique. Comme ces points d'intersection sont éloignés des extrémités des bandes, on modélise l'évolution d'une partie seulement d'une lamelle plane comportant quatre joints de grains sécants en Figure IV.15. Cinq champs ont été nécessaires pour effectuer cette simulation, un champ  $\eta_1$  représentant la matrice ferritique séparé par un joint de phases d'énergie  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  de quatre champs  $\eta_2$  à  $\eta_5$  représentant quatre grains austénitiques. Ces derniers sont séparés par des joints de grains d'énergie de  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  qui traversent la lamelle modélisée.



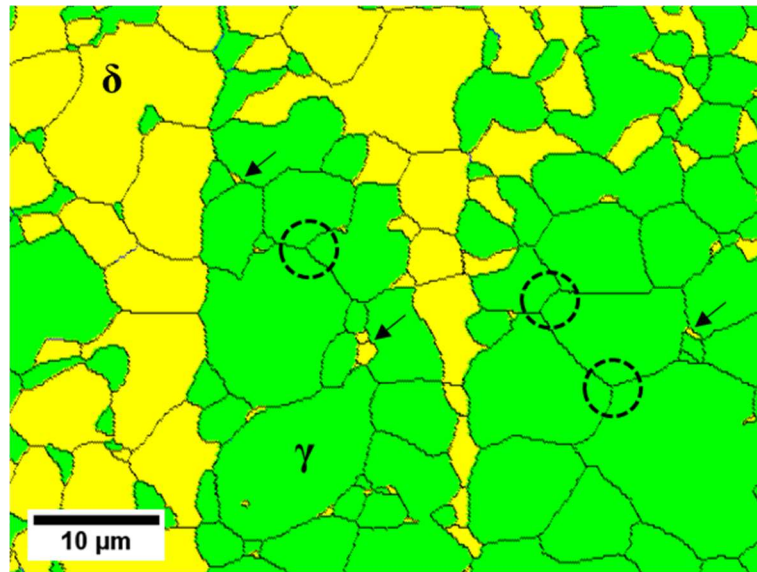


Figure IV.14 – Cartographie des phases de l'alliage superduplex modèle (DXM) dans la direction DL-DT après recuit isotherme de 300 s à 1060 °C.

On observe aux premiers temps de recuit que la gravure survient de part et d'autre des joints de grains qui émergent à la surface indépendamment de leur orientation. Aux durées de recuit plus longues, on observe que la lamelle se perforé au niveau du point d'intersection des joints de grains après une durée comprise entre 4 et 6 unités de temps. Une fois perforée, les contours de la cavité forment des extrémités latérales qui constituent des interfaces de solubilité augmentée. On observe que la taille de la cavité augmente avec la durée de recuit en raison de la gravure du joint de grains dans le plan de la lamelle, qui s'additionne à la gravure normale au plan de la lamelle. La croissance des cavités entraîne le fractionnement après 12 unités de temps, lorsque deux cavités se rejoignent.

Lors de la gravure d'un joint de grains sur une interface plane, seul le rayon de courbure perpendiculaire au plan du joint de grains adopte une valeur finie. Au niveau du point d'intersection de deux joints de grains, deux rayons de courbure perpendiculaires adoptent une valeur finie. L'augmentation de solubilité est alors plus importante au voisinage du point d'intersection des joints de grains qu'au voisinage d'un seul joint de grains lors de la gravure. La force motrice de coalescence est donc plus élevée en ces points et la diffusion des éléments entraîne donc une gravure plus rapide et la perforation de la lamelle à l'aplomb de ces points. La poursuite du traitement thermique entraîne le fractionnement des grains de la lamelle selon les deux directions par gravure thermique de sillons comme étudié en partie IV.1.3.2.

Il est raisonnable de supposer que la cinétique de gravure au niveau d'un joint de grains triple est intermédiaire aux cas du joint simple et du joint quadruple. Ainsi, la perforation des bandes d'austénite par la ferrite au sein de l'alliage superduplex modèle est possible. On observe la présence de grains de ferrite à l'intersection de trois joints de grains au sein d'une bande d'austénite sur la Figure IV.14 (au niveau des flèches). Cependant, ces particules peuvent être issues de cette transformation, ou d'une variation locale d'épaisseur d'une autre origine, et il est difficile d'identifier ce mécanisme à partir d'une seule section longitudinale. Une observation de l'interface en trois dimensions est nécessaire pour pouvoir conclure.

La gravure de deux joints de grains sécants est accélérée à leur intersection par la présence de deux rayons de courbure perpendiculaires de valeur finie. L'origine de l'amincissement accéléré en ce point est donc identique à celle entraînant la gravure et le fractionnement accéléré d'une fibre traversée par un joint de grains (voir §IV.2.1.2).

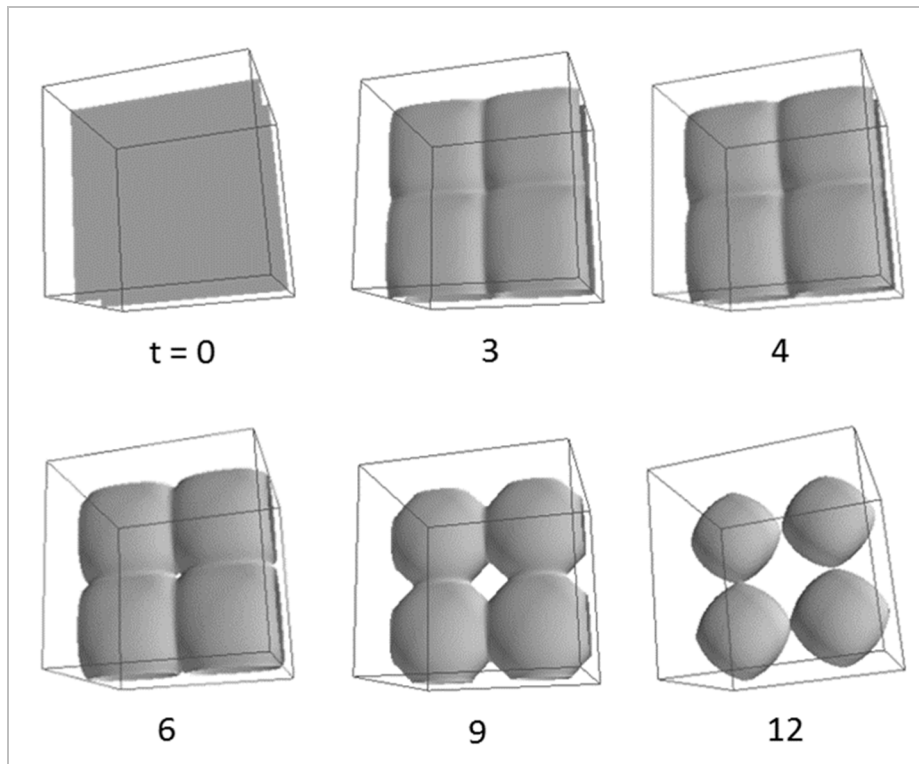


Figure IV.15 – Simulation numérique de l'évolution d'une lamelle traversée de deux joints de grains sécants. La particule se grave plus rapidement au point d'intersection des deux joints de grains et se perfore. Les paramètres  $m = 1,0 \cdot 10^{+7} \text{ J.m}^{-3}$ ,  $\kappa = 3,4722 \cdot 10^{-7} \text{ J.m}^{-1}$ ,  $\gamma_{1,j} = 0,7569$  ont été utilisés pour modéliser les interfaces austénite/ferrite avec une énergie de  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  et une épaisseur de  $0,82 \mu\text{m}$ . La valeur  $\gamma_{i,j} = 1,1665$  ( $i \neq j \neq 1$ ) a permis de modéliser les joints de grains d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,60 \mu\text{m}$ . Epaisseur initiale de la lamelle :  $4,8 \mu\text{m}$ .

### 2.2.2. Particules allongées

La Figure IV.16 modélise la gravure de deux joints de grains sécants pour une lamelle de facteur de forme plus faible. Pour cette lamelle, à la gravure accélérée au point quadruple s'ajoute la gravure des extrémités du joint de grains transversal. Le fractionnement induit par gravure du joint de grains transversal survient entre 3 et 4 unités de temps tandis que le fractionnement survient au niveau du joint de grains longitudinal entre 6 et 7 unités de temps.

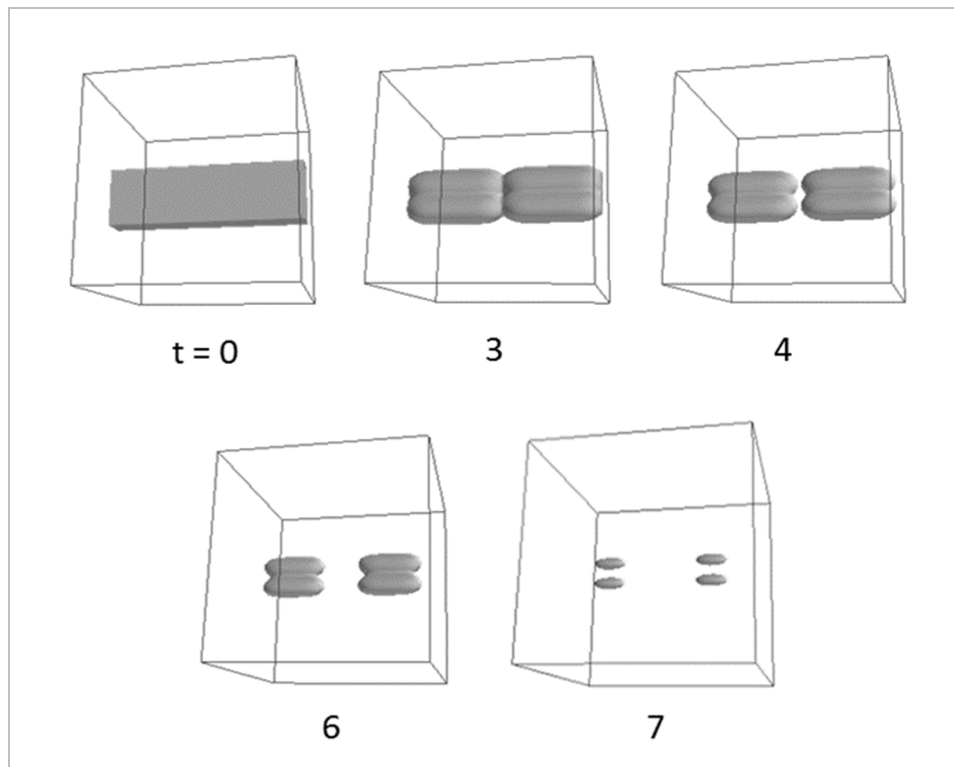


Figure IV.16 – Simulation numérique de l'évolution d'une lamelle de facteur de forme égal à 1 traversée de deux joints de grains sécants. La particule se grave et se fractionne plus rapidement en section transverse qu'en section longitudinale. L'épaisseur initiale de la lamelle ( $4,8 \mu\text{m}$ ) et les paramètres utilisés sont identiques à ceux utilisés pour obtenir la Figure IV.15.

### 3. Effets du mouillage des joints de grains sur les évolutions par coalescence

#### 3.1. Evolution de la morphologie d'une interface initialement plane

##### 3.1.1. Stabilisation locale par suppression des différences de rayons de courbure

On s'intéresse dans cette partie à la morphologie des bandes planes d'austénite. Elles constituent en effet la majorité de la phase austénitique. Afin d'étudier l'évolution de la morphologie d'interfaces planes, un second alliage superduplex modèle (PDX) composé d'une alternance de bandes d'austénite et de ferrite étendues dans le plan a été conçu. Le procédé de fabrication de cet alliage est détaillé dans l'Annexe A. Les phases qui le constituent ne sont composées que des cinq éléments Fe-Cr-Ni-Mo-N, dans des proportions comparables à celles de l'alliage superduplex modèle produit conventionnellement (DXM).

La Figure IV.17 représente les phases observées en section DL-DN de l'alliage superduplex modèle PDX après un recuit isotherme de 1 h à 1180 °C. Lors de ce recuit, les phénomènes de restauration, de recristallisation et de croissance de grains conduisent d'abord à la formation d'une structure bambou similaire à celle observée au sein de l'alliage superduplex modèle DXM. On observe ensuite que les points triples, qui sont situés aux discontinuités des interfaces, ont migré et ont modifié la morphologie des bandes austénite/ferrite. Les joints de grains austénitiques sont tracés par des traits pointillés pour l'austénite sur les zones agrandies n°1 et 2. Sur la zone agrandie n°1, on observe que l'interface supérieure de la bande d'austénite est composée d'une succession de segments presque droits inclinés par rapport à la direction de laminage. L'interface inférieure du grain situé au milieu a pour sa part la forme d'un arc de cercle.

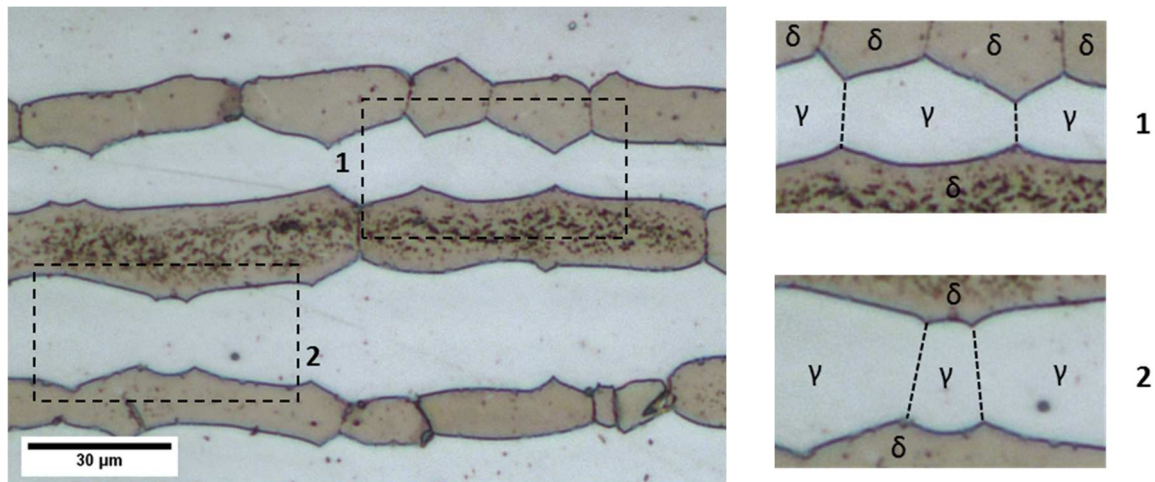


Figure IV.17 – Micrographie optique de l'alliage superduplex modèle Fe-Cr-Ni-Mo-N (PDX) observé en section transverse après recuit isotherme d'1 h. Cet alliage a été produit par compression isostatique à chaud pour obtenir une alternance de bandes très étendues dans le plan longitudinal. Les interfaces qui séparent la ferrite (en marron) de l'austénite (en blanc) peuvent prendre la forme d'un arc de cercle, la forme d'une droite ou une forme plus quelconque entre deux joints triples.

Ces morphologies sont semblables à celles qu'adoptent les interfaces d'un alliage eutectique déformé Al-CuAl<sub>2</sub> lors d'un recuit isotherme [41] (voir §I.2.2.2.b). Ho et Weatherly expliquent que ces morphologies minimisent les différences de rayons de courbure d'une interface et correspondent à une forme localement stabilisée face aux mécanismes de coalescence. La morphologie de ces interfaces est dictée par la position des joints de grains situés de part et d'autre de l'interface. On propose d'étudier la stabilité de ces deux morphologies remarquables grâce à la simulation numérique.

### 3.1.1.a. Polygonisation d'une interface entre des joints de grains appartenant à deux phases distinctes

La Figure IV.18 modélise l'évolution d'une interface plane à mi-hauteur de l'image séparant deux bandes polycristallines lors d'un recuit. Des joints de grains sont répartis de part et d'autre de l'interface à égale distance les uns des autres et de manière alternée entre austénite et ferrite. Quatre variables de champs allant de  $\eta_1$  à  $\eta_4$  définissent quatre grains en deux dimensions. Cette structure est similaire à celle utilisée pour valider l'équilibre des tensions de surface aux joints triples (voir §II.3.2.2), à l'exception des énergies attribuées aux interfaces. Les champs  $\eta_1$  et  $\eta_2$  correspondent à deux grains d'une même phase séparés par un joint de grains d'énergie égale à  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$ . Ils sont séparés des champs  $\eta_3$  et  $\eta_4$  par un joint de phases d'énergie  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$ . Les deux champs  $\eta_3$  et  $\eta_4$  constituent deux grains de la seconde phase et sont séparés par un joint de grains d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$ .

Après 1 unité de temps de modélisation, on observe le mouillage des joints de grains d'un côté et de l'autre du joint de phases. Le processus augmente dans un premier temps la courbure de l'interface. A partir de  $t = 3$ , les effets de deux joints de grains voisins se rejoignent et il n'existe plus de portion de l'interface encore orientée selon la direction horizontale. Les extrémités des segments qui relient les joints triples sont toujours courbées.

Au temps de recuit plus longs, les angles opposés aux joints triples atteignent la valeur d'équilibre. L'interface continue de s'incliner pour réduire les différences de rayon de courbure, mais ne place pas l'angle hors équilibre contrairement au cas de la gravure d'une interface plane. On observe sur la Figure IV.18.(b) que la microstructure n'évolue plus entre 10 et 20 unités de temps de modélisation, en effet la structure atteint une configuration stable lorsque le segment devient droit. Les valeurs des angles entre les interfaces sont mesurées et reportées à  $t = 20$  sur la Figure IV.18.(b). Elles sont égales aux angles d'équilibre calculés pour le rapport d'énergies  $0,80/0,56$  à partir de l'équation (I.21) (voir p.61).

Une même portion de joint de phases qui sépare deux joints triples voisins est affectée par ce mécanisme lorsque les joints de grains sont suffisamment rapprochés. Pour une configuration régulière comme représentée en Figure IV.18, les angles d'équilibre peuvent être atteints simultanément au niveau de deux points triples, et l'interface qui les sépare devient alors droite.

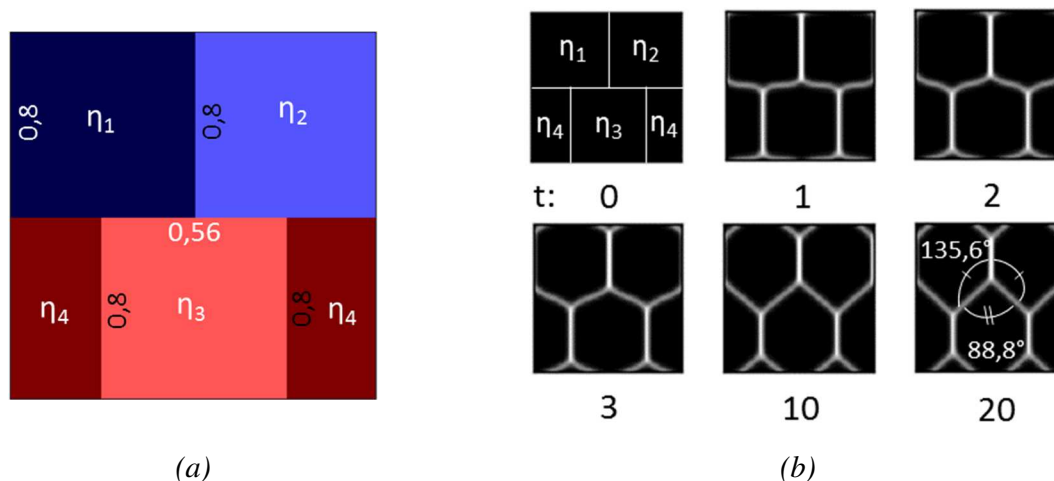


Figure IV.18 - Simulation numérique de l'évolution d'une interface séparant deux bandes polycristallines en section transverse (modélisation 2D). Les joints de grains des deux phases émergent régulièrement et de manière alternée et conduisent à la stabilisation de la microstructure. Les paramètres  $m = 1,0 \cdot 10^{+7} \text{ J.m}^{-3}$ ,  $\kappa = 3,4722 \cdot 10^{-7} \text{ J.m}^{-1}$ ,  $\gamma_{1,3} = \gamma_{1,4} = \gamma_{2,3} = \gamma_{2,4} = 0,7569$  ont été utilisés pour obtenir des interfaces austénite/ferrite d'énergie  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,82 \mu\text{m}$ , et les valeurs  $\gamma_{1,2} = \gamma_{3,4} = 1,1665$  ont permis d'obtenir des joints de grains d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,60 \mu\text{m}$ . Dimensions de la cellule de simulation :  $12,8 \times 12,8 \mu\text{m}^2$ .

### 3.1.1.b. Uniformisation de la courbure entre deux joints de grains d'une même phase

La Figure IV.19 représente l'évolution d'une interface plane séparant une bande polycristalline d'une bande monocristalline pendant un recuit isotherme. Trois champs de phases numérotés de  $\eta_1$  à  $\eta_3$  ont été définis dans une cellule en deux dimensions. Comme le domaine de simulation admet des conditions aux limites périodiques, les champs  $\eta_2$  et  $\eta_3$  sont en contact à leurs deux extrémités gauches et droites. Ces deux champs définissent deux grains à mi-hauteur de l'image séparés par des interfaces d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  symbolisant des joints de grains austénitiques. Le champ  $\eta_1$  représente un grain de ferrite ne comportant pas de joint de grains ferritique. Les deux interfaces horizontales qui le séparent des champs  $\eta_2$  et  $\eta_3$  représentent des joints de phases austénite/ferrite d'énergie égale à  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$ .

On observe dès  $t = 1$  que le mouillage des joints de grains entraîne une diminution du rayon de courbure des interfaces sur une distance croissante de part et d'autre des joints triples. Avant  $t = 10$ , même si l'équilibre des angles est localement atteint au joint triple, la gravure du joint de grains est entretenue par la diffusion induite par les différences de rayons de courbure. Lorsque les effets de la gravure de deux joints de grains voisins sur la courbure d'une interface se rejoignent, les portions planes disparaissent, puis l'interface adopte la forme d'un arc de cercle de rayon de courbure constante. A  $t = 10$ , la migration des joints de triples s'interrompt et la morphologie qu'atteint l'interface est invariante.

La région n°1 de la Figure IV.17 comprend une bande polycristalline d'austénite au contact d'un unique grain ferritique situé au-dessous. L'interface est épinglée à chaque point triple formé à l'émergence d'un joint de grain austénitique, et possède une forme presque stabilisée proche de celle d'un arc de cercle.

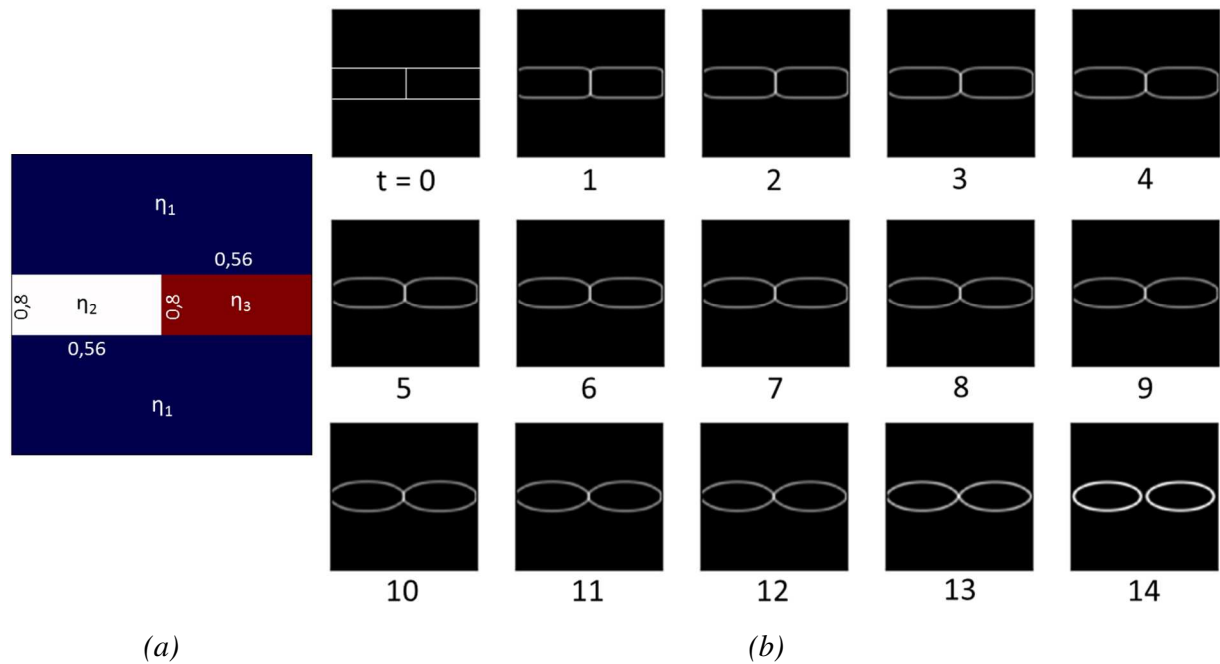


Figure IV.19 – Simulation numérique de l'évolution d'une bande d'austénite polycristalline en section transverse (modélisation 2D). La bande se grave au niveau des joints de grains puis les interfaces austénite/ferrite se stabilisent en adoptant une courbure constante. Les paramètres  $m = 1,0.10^{+7} \text{ J.m}^{-3}$ ,  $\kappa = 3,4722.10^{-7} \text{ J.m}^{-1}$ ,  $\gamma_{1,2} = \gamma_{1,3} = 0,7569$  ont été utilisés pour obtenir des interfaces austénite/ferrite d'énergie  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,82 \mu\text{m}$ , et la valeur  $\gamma_{2,3} = 1,1665$  a permis d'obtenir un joint de grains d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,60 \mu\text{m}$ . Epaisseur initiale de la bande d'austénite :  $6,4 \mu\text{m}$ .

La simulation mène au fractionnement de la bande d'austénite à  $t = 14$  alors que les interfaces ont adopté une morphologie localement stabilisée face à la gravure des joints de grains. Ce comportement n'est pas représentatif de l'évolution de la microstructure réelle de l'alliage superduplex, pour lequel la morphologie de la bande cesserait d'évoluer dès  $t = 10$ . Le fractionnement observé est dû au modèle utilisé qui ne prend pas en compte les équilibres thermodynamiques.

### 3.1.2. Gravure d'une particule possédant un espacement irrégulier des joints de grains

La Figure IV.20 représente une cartographie des phases de l'alliage superduplex modèle recuit à  $1060 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant  $300 \text{ s}$  observé en section DL-DN. De manière similaire à l'alliage superduplex modèle PDX, les interfaces adoptent une morphologie remarquable. Pour l'interface n°1, de gauche à droite se succèdent une portion de courbure quelconque, une portion droite, une portion en arc de cercle, et une portion quasiment droite.

La bande d'austénite présente dans la région n°2 illustre l'effet de l'existence de portions d'interfaces droites sur la stabilité d'une bande face au fractionnement. En effet, l'alignement des particules selon la direction de laminage laisse supposer qu'une bande d'austénite continue s'est fractionnée par un mécanisme de gravure de joints de grains aux points indiqués par les flèches. On observe que cette bande n'est cependant pas fractionnée là où les interfaces ont pris la forme de segments droits, formés grâce à l'existence de joints de grains de ferrite (à l'intérieur de l'ellipse).



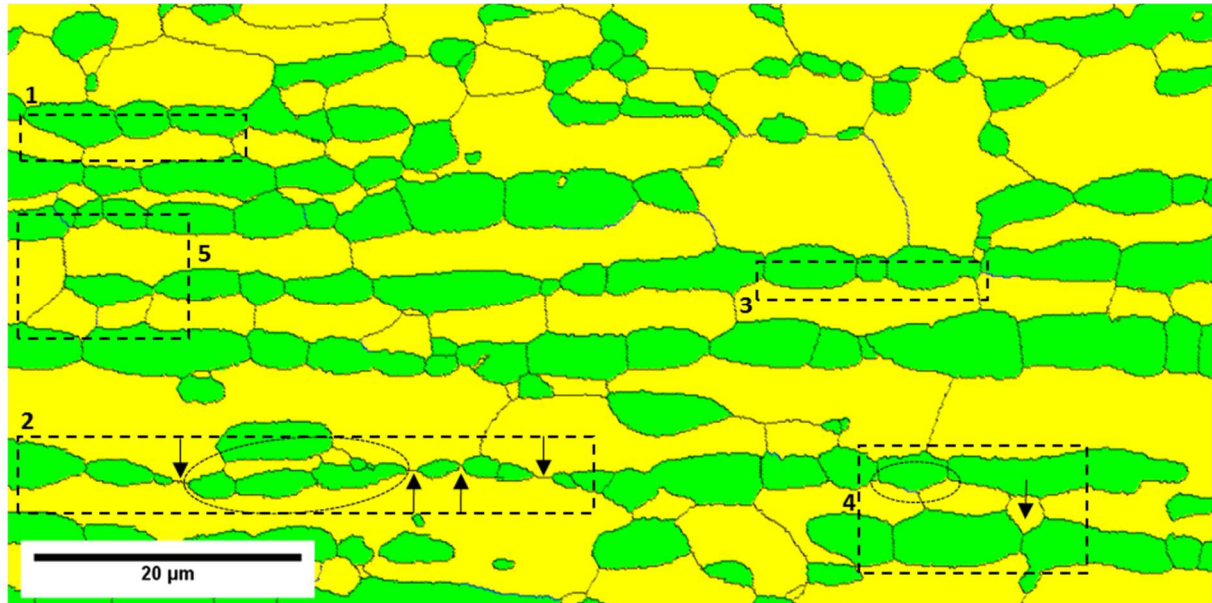


Figure IV.20 - Cartographie des phases de l'alliage superduplex modèle (DXM) dans la section DL-DN après recuit isotherme de 300 s à 1060 °C.

L'interface n°3 de la Figure IV.20 représente l'interface d'une bande d'austénite composée d'un petit grain entouré de deux grains plus allongés. Le petit grain possède une interface de courbure constante, mais on observe que la bande d'austénite est moins épaisse au niveau de ce grain. La simulation de l'évolution d'une bande composée de grains non uniformes permet d'étudier la formation de cette microstructure.

La Figure IV.21.(a) représente une bande polycristalline possédant une épaisseur homogène et traversée de joints de grains de même énergie et d'espacement variable. Les deux grains périphériques mesurent deux fois la longueur du grain du milieu. Quatre champs sont définis de manière comparable à la modélisation réalisée dans le §IV.3.1.1.b. Les champs  $\eta_2$  à  $\eta_4$  représentent des grains d'austénite séparés de joints de grains d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$ . Ils sont séparés du champ  $\eta_1$  représentant la ferrite par une interface d'énergie  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  assimilée à un joint de phases.

Par symétrie du système, l'évolution du profil de l'une des deux interfaces horizontales peut être décrite seule. Lors de la simulation, la distance parcourue par les deux joints triples est identique par rapport à leur position initiale. A partir de  $t = 4$ , la portion d'interface qui délimite le plus petit grain adopte la forme d'un arc de cercle tandis que les autres portions de l'interface possèdent encore une partie plane. Un rayon de courbure constant n'est atteint que d'un seul côté de chaque joint triple, et la gravure des joints de grains se poursuit. L'épaisseur maximale du plus petit grain diminue alors que celle des grains voisins reste égale à l'épaisseur initiale.

A partir de  $t = 11$ , les deux grains périphériques adoptent une courbure constante et la bande n'est alors composée que d'interfaces localement stabilisées. Cependant, les rayons de courbure des arcs sont différents et un flux net de matière allant du plus petit grain vers les deux grains périphériques a pour conséquence de réduire la taille du plus petit grain. Ce flux amplifie les différences de rayon de courbure et peut conduire au fractionnement de la bande.



Cette morphologie est temporairement stabilisée face à la gravure des joints de grains, mais la différence de longueur de grains dès l'état initial permet l'évolution de la microstructure par coalescence.

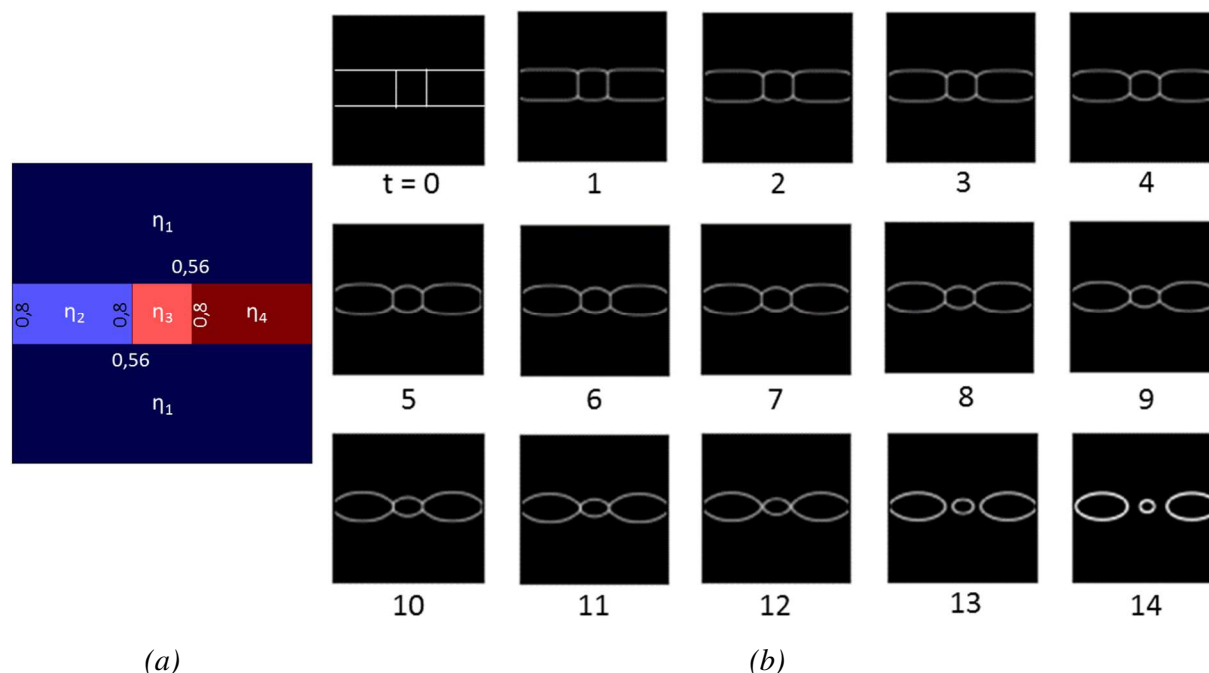


Figure IV.21 - Simulation numérique de l'évolution d'une bande d'austénite polycristalline en section transversale composée de grains de longueur différente (modélisation 2D). Les interfaces adoptent la forme d'un arc de cercle, mais ne se stabilisent pas. Une épaisseur initiale de bande d'austénite ( $6,4 \mu\text{m}$ ) et des paramètres identiques à ceux utilisés pour obtenir la Figure IV.19 ont été utilisés. L'unité de temps (arbitraire) est la même qu'en Figure IV.19.

### 3.1.3. Espacement des joints de grains et profondeur de gravure avant stabilisation

#### 3.1.3.a. Cas des segments de droites

La Figure IV.22.(a) représente une interface austénite/ferrite plane séparant deux bandes polycristallines. La longueur d'un des grains d'austénite est multipliée par 1,5 par rapport au cas régulier modélisé en Figure IV.18, au détriment de son voisin de gauche. Dans la structure schématisée, les deux joints de grains d'austénite émergent au milieu de deux grains de ferrite. Tous les joints de grains sont supposés avoir une énergie de  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  et l'interface une énergie de  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$ , ce qui définit un angle d'équilibre opposé au joint de grains égal à  $88,8^\circ$ .

La Figure IV.22.(b) schématise l'évolution de la microstructure après un recuit. Le recuit est supposé suffisamment long pour que les points triples formés par les joints de grains ferritiques aient migré jusqu'à atteindre une configuration stable. L'effet des interfaces courbes situées entre deux points triples issus de joints de grains austénitiques est négligé. La ligne en traits pointillés représente la position initiale de l'interface. Lorsque les angles d'équilibre aux joints triples sont respectés et les interfaces qui les entourent sont droites, la profondeur de gravure du joint de grains ferritique qui émerge au niveau du grain d'austénite le plus long est plus grande, pour des raisons géométriques. La durée nécessaire à la stabilisation de l'interface est donc plus importante au niveau du joint de grains ferritique émergeant au sein du grain d'austénite le plus long.

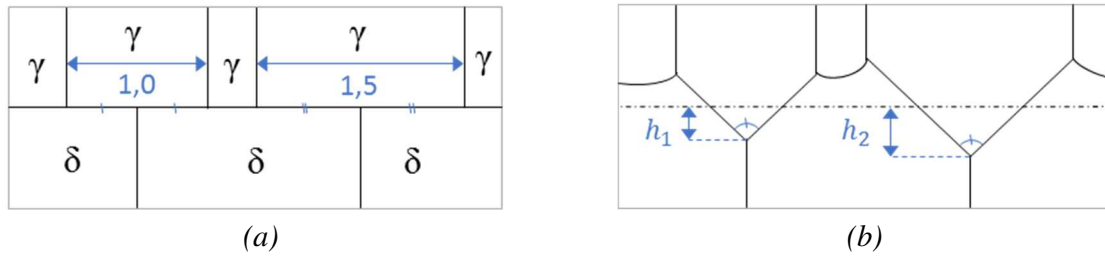


Figure IV.22 – Représentation schématique de l'évolution d'une interface entre deux bandes polycristallines de taille de grains non régulière.

Au sein de la région n°4 de la Figure IV.20, on observe la formation d'interfaces avec une morphologie en dents de scie entre des joints de grains alternés entre les deux phases. Pour l'interface entourée en traits pointillés dans la région étudiée, les angles d'équilibre ne sont pas encore atteints mais l'inclinaison des segments permet la diminution des différences de rayon de courbure et le ralentissement de la gravure des joints de grains. Pour le grain indiqué par une flèche, l'inclinaison de l'interface est particulièrement prononcée en raison de la position rapprochée de deux joints de grains ferritiques qui le délimitent. La variation d'épaisseur de bande est soudaine au niveau de ce grain, tandis qu'elle est répartie sur une longueur plus grande au niveau de l'ellipse.

### 3.1.3.b. Cas des arcs de cercle

La Figure IV.23 représente une bande de même épaisseur que celle modélisée en Figure IV.19, mais comportant quatre grains moins allongés. La bande est traversée de deux joints de grains supplémentaires qui sont ainsi plus rapprochés les uns des autres.

Une morphologie d'interface invariante est atteinte pour une durée de simulation plus courte, dès environ  $t = 4$ , contre  $t = 10$  pour le cas modélisé en Figure IV.19. Ainsi, la stabilisation de l'interface intervient pour une profondeur gravée plus faible et pour une durée de recuit plus courte que pour des joints de grains plus espacés.

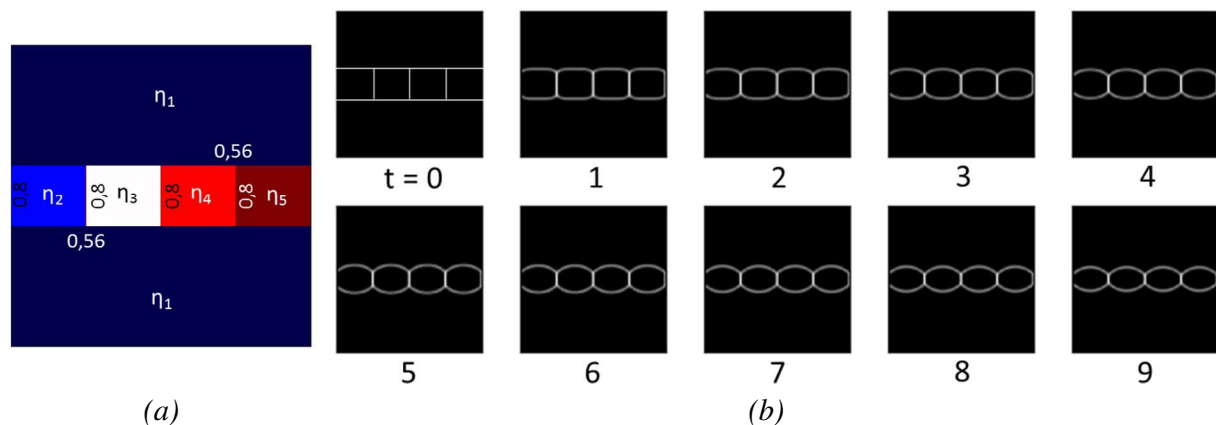
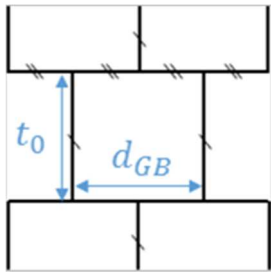
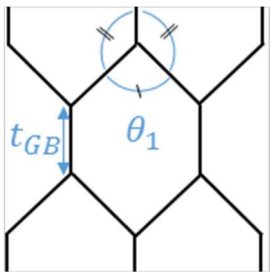
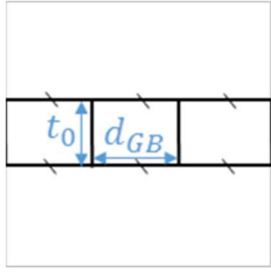
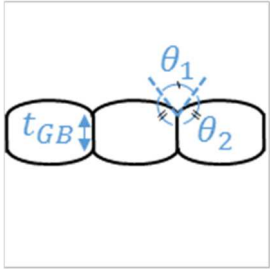


Figure IV.23 – Simulation numérique de l'évolution d'une bande d'austénite polycristalline en section transverse (modélisation 2D). Deux joints de grains d'énergie homogène ont été ajoutés dans la bande d'austénite par rapport à la modélisation effectuée en Figure IV.19, tandis que l'épaisseur initiale de la bande ( $6,4 \mu\text{m}$ ) et les paramètres de simulation ont été conservés. L'unité de temps est la même qu'en Figure IV.19. Les interfaces austénite/ferrite adoptent une morphologie stable pour une durée de simulation plus courte qu'en l'absence de ces deux joints de grains.

3.1.3.c. Critères de stabilisation pour un espacement régulier

La durée après laquelle l'interface adopte une morphologie stable dépend de l'espacement des joints de grains, auquel une épaisseur de bande minimale peut être attribuée. En dessous de cette valeur seuil, la bande se fractionne avant d'avoir une morphologie stable. Un critère géométrique de stabilité est défini, il porte sur le rapport épaisseur initiale de bande sur longueur de grain. Le Tableau IV.1 présente les valeurs seuils pour les deux morphologies stabilisées.

Tableau IV.1 – Critère de stabilisation d'une bande face à la gravure de joints de grains répartis régulièrement. A un espacement entre joints de grains correspond une épaisseur de bande seuil en-dessous de laquelle la bande se fractionne avant d'atteindre une morphologie stable.

Etat initial	Etat stable	Critère de stabilisation	
		$\frac{t_0}{d_{GB}} > \frac{1}{\tan \frac{\theta_1}{2}}$	(IV.1)
		$\frac{t_0}{d_{GB}} > 1 + \tan^2 \theta_2 + \tan \theta_2$	(IV.2)

3.1.4. Effet des joints de grains ferritiques sur la morphologie des particules isolées

L'étude de la Figure IV.20 révèle la présence de nombreuses particules monocristallines d'austénite après un recuit à 1060 °C pendant 300 s. Ces particules également observées en section DL-DN sont isolées dans la matrice ferritique. La plupart de ces particules sont connectées entre elles par un réseau de joints de grains ferritiques, qui leur confère une forme polygonale. Pour l'expliquer, on propose d'étudier la morphologie qu'adopte une particule monocristalline non équiaxe disposée le long d'un joint de grains par rapport à une seconde incluse au sein d'un grain de ferrite. On suppose pour cela que ces particules sont issues de la gravure et du fractionnement d'une bande polycristalline séparant dans un cas deux grains distincts, et dans l'autre cas un unique grain relié dans la troisième direction. On effectue la simulation en deux dimensions sur une lamelle polycristalline grande dans la troisième direction, mais les conclusions peuvent être étendues à une fibre polycristalline pour laquelle la gravure conduit aussi au fractionnement.

La Figure IV.24.(a) représente la structure initialisée pour les deux simulations. Elle est identique à la différence de l'énergie de joint de grains  $\sigma_{1,4}$  qui sépare les champs  $\eta_1$  et  $\eta_4$  qui prend dans un cas une valeur de  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  et dans l'autre cas une valeur<sup>3</sup> nulle.

La Figure IV.24.(b) représente le résultat des deux simulations. L'évolution du système obtenue pour les 8 premiers pas de temps est identique dans les deux cas et n'a été représentée qu'une seule fois. A partir de  $t = 10$ , les deux cas sont distingués. On observe que la lamelle est gravée le long du joint de grains et se fractionne de manière identique à la lamelle modélisée en partie IV.1.3.2. Pour le cas où  $\sigma_{1,4} = 0,80 \text{ J.m}^{-2}$ , le fractionnement résulte en la formation d'un nouveau joint de grains, et la forme des particules issues du fractionnement n'évolue pas. Les particules se dissolvent par la réduction d'énergie globale du système (pas de conservation de la fraction de phase austénitique dans le modèle). Pour le cas où  $\sigma_{1,4} = 0 \text{ J.m}^{-2}$ , les particules ne sont pas reliées par un joint de grains à l'issue du fractionnement et deviennent plus cylindriques lors de la poursuite de la simulation. Elles se dissolvent pour la même raison que la première simulation.

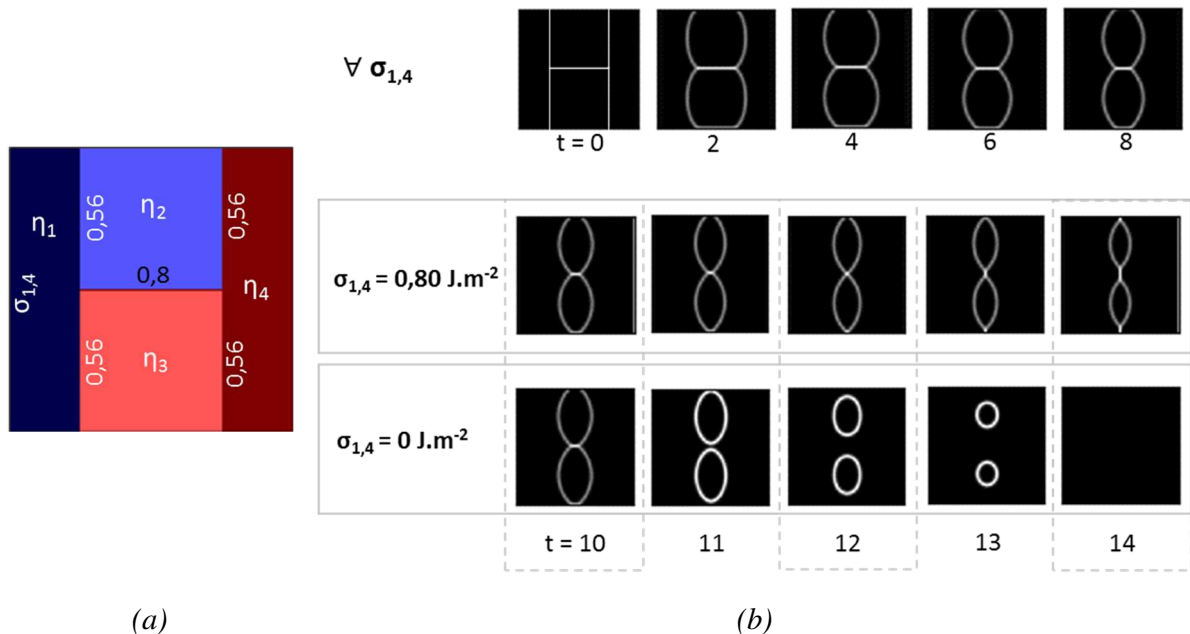


Figure IV.24 - Simulation numérique de l'évolution de la morphologie de particules d'austénite reliées par un joint de grains d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  ou incluses dans un unique grain de ferrite (modélisation en section 2D). Les particules prennent une forme allongée en présence d'un joint de grains tandis que les particules incluses dans le grain de ferrite adoptent une section circulaire. Les paramètres  $m = 1,0 \cdot 10^{+7} \text{ J.m}^{-3}$ ,  $\kappa = 3,4722 \cdot 10^{-7} \text{ J.m}^{-1}$ ,  $\gamma_{1,2} = \gamma_{1,3} = \gamma_{2,4} = \gamma_{3,4} = 0,7569$  ont été utilisés pour obtenir des interfaces austénite/ferrite d'énergie  $0,56 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,82 \mu\text{m}$ , et la valeur  $\gamma_{1,4} = \gamma_{2,3} = 1,1665$  ont permis d'obtenir des joints de grains ferritique et austénitique d'énergie  $0,80 \text{ J.m}^{-2}$  et d'épaisseur  $0,60 \mu\text{m}$ . Épaisseur initiale de la bande d'austénite :  $9,6 \mu\text{m}$ .

<sup>3</sup> En pratique, la modélisation du cas pour lequel  $\sigma_{1,4} = 0 \text{ J.m}^{-2}$  a nécessité la définition de trois champs uniquement. Elle a été effectuée en initialisant le champ  $\eta_1 = 1$  à la place de  $\eta_4$ .

La formation d'un nouveau joint de grains entre deux particules entraîne une modification de leur morphologie. L'équilibre des angles doit en effet être respecté au point triple formé avec ce nouveau joint de grains. L'énergie de joints de phases de ces particules est minimisée pour une forme circulaire, mais la cylindrisation nécessite l'augmentation de la longueur du joint de grains qui relie les deux particules et qui possède une énergie élevée. Les particules conservent donc une forme lenticulaire. L'absence de ce joint de grains supprime les contraintes d'équilibre au joint triple, et les particules deviennent alors circulaires sans création de nouveau joint de grains. Cette simulation permet donc d'expliquer la forme polygonale des particules d'austénite au niveau desquelles des joints de grains ferritiques émergent, et la forme plus circulaire des particules d'austénite complètement incluses dans les grains ferritiques.

### 3.2. Transferts de matière entre particules et bandes d'austénite voisines

En observant la microstructure représentée en Figure IV.25.(a), on observe que la distance qui sépare deux bandes ou particules d'austénite entre elles est très réduite en début de recuit. La mesure des épaisseurs moyennes de bandes de ferrite réalisée en Chapitre III donne une estimation de la distance moyenne qui sépare deux bandes entre elles. A l'état recuit 0 s à 1060 °C, l'épaisseur moyenne des bandes de ferrite selon la direction normale est de 2,1 µm. Après 300 s de recuit à cette température, elle est égale à 3,2 µm.

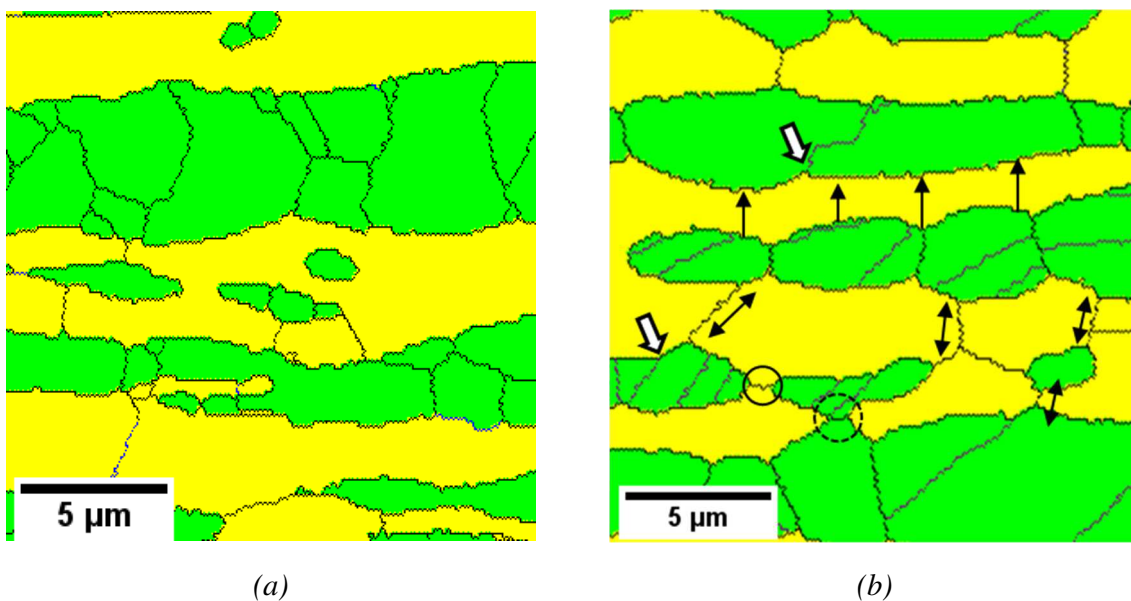


Figure IV.25 - Cartographie des phases de l'alliage superduplex modèle (DXM) dans la section DL-DN après recuit isotherme 1060 °C de (a) 0 s (recuit flash) et (b) 300 s.

### 3.2.1. Différences de rayons de courbure entre particules d'austénite voisines

Après un recuit de 300 s à 1060 °C, la gravure a progressé au niveau des points triples, voir Figure IV.25.(b). Certaines interfaces ont une morphologie proche de celle d'un arc de cercle et sont localement stabilisées, par exemple celles qui délimitent la bande d'austénite située à mi-hauteur de l'image. Néanmoins ces interfaces possèdent une solubilité plus élevée qu'une interface plane. Par ailleurs, on observe que la bande d'austénite située au-dessus est composée d'un grain très allongé dont la surface inférieure est très plane. Un gradient de solubilité existe donc entre les interfaces de ces deux bandes d'austénite. Elles sont séparées par une bande de ferrite de 2 µm environ et il est possible qu'un flux net de matière de phase austénitique allant de la bande inférieure à la bande supérieure s'établisse au travers de la bande de ferrite étant donné les différences de potentiel. Ces potentiels flux sont représentés par des flèches verticales entre ces deux bandes. Il est possible que de telles différences de rayon de courbure entraînent la diffusion de matière entre l'ensemble des bandes voisines de rayons de courbure différents.

La valeur du rayon de courbure parallèle au plan du joint de grains peut également être à l'origine d'une différence de solubilité. Une différence peut notamment exister entre une particule plate (rayon de courbure infini) et une autre plus cylindrique (rayon de courbure fini).

Les transferts de matière entre deux particules voisines ont pour effet d'accroître les différences de rayon de courbure, à l'image de la coalescence de deux particules sphériques. Ils entraînent l'amincissement de la particule dont le rayon de courbure est le plus faible, et peuvent conduire à son fractionnement en priorité au niveau des joints de grains gravés où son épaisseur est plus faible. Les particules qui en résultent évoluent à leur tour par coalescence, ce qui sera discuté dans le paragraphe IV.3.2.3.

### 3.2.2. Influence des joints de grains ferritiques sur les mécanismes de coalescence

En observant cette fois-ci l'interface inférieure de la bande d'austénite située à mi-hauteur de la Figure IV.25.(b), on observe qu'elle est ponctuellement reliée à la bande d'austénite située au-dessous par des joints de grains ferritiques. Les joints de grains constituent des chemins où la diffusion est plus rapide qu'en volume à cette température de recuit pour la ferrite [28]. Un flux net de matière peut donc être transporté à des distances plus grandes par la diffusion aux joints de grains que par la diffusion en volume pour une même durée à une température donnée. Les flux de diffusion potentiels sont représentés par des doubles-flèches le long de ces joints de grains.

Une différence de solubilité en phase austénitique existe entre deux particules reliées si la courbure des interfaces reliées par le joint de grains est différente. Deux rayons de courbure perpendiculaires affectent la solubilité et le sens des flux de matière est difficile à déterminer à partir d'une section de la microstructure. En effet, la morphologie initiale des particules ainsi que la morphologie qu'adopte l'interface de part et d'autre du point triple lors de la gravure doivent être considérées.

Par ailleurs, le sens de diffusion n'est pas le même pour tous les éléments. En effet, les éléments gammagènes (Ni, N) diffusent de l'interface la plus courbée vers l'interface la moins courbée, tandis que les éléments alphagènes (Cr, Mo) diffusent dans le sens opposé. Le croisement de ces flux le long des joints de grains peut affecter la cinétique de diffusion.

Pour les particules d'austénite de taille plus petite que les bandes voisines, la diffusion au sein de la matrice peut être à l'origine de leur dissolution. On observe de plus que la particule située dans la partie inférieure droite de la Figure IV.25.(b) est reliée aux autres particules par des joints de grains ferritiques, courts-circuits de diffusion par rapport à la diffusion en volume. Par ailleurs, les observations réalisées sur les microstructures recuites pendant 300 s dans le Chapitre III ont révélé qu'une bande d'austénite, lorsqu'elle se fractionne, laisse à sa place un joint de grains ferritique. Ce dernier apparaît lors de la rencontre des deux grains de ferrite mis en jeu dans la gravure. Il constitue un chemin de diffusion préférentiel entre les deux nouvelles extrémités qu'il relie si des différences de solubilité apparaissent. Un exemple est indiqué par un cercle en trait plein sur la Figure IV.25.(b).

L'exemple inverse d'une bande de ferrite séparée par deux grains d'austénite est indiqué par un cercle en traits pointillés sur la Figure IV.25.(b). Il illustre aussi l'existence de chemins de diffusion préférentiels au sein de l'austénite pour les transports de matière liés à la migration de la phase ferritique.

### 3.2.3. Evolution de la population de particules d'austénite isolées

A l'état recuit 0 s, de nombreuses particules d'austénite isolées sont présentes autour des bandes plus épaisses d'austénite, voir Figure IV.25.(a). Ces particules sont allongées avec la direction de laminage, mais cet allongement diminue lors d'un recuit. A 1060 °C, la fraction de ferrite varie de moins de 3 %mas, et on peut émettre l'hypothèse que l'austénite qui compose les plus petites particules est thermodynamiquement stable.

A 1180 °C, la fraction de ferrite augmente d'une amplitude plus importante au cours des 30 premières secondes de recuit, et il est possible que la dissolution des particules les plus petites soit en partie liée à la transformation d'austénite en ferrite.

Au cours d'un recuit prolongé, les particules polycristallines les plus fines peuvent se fractionner par le mécanisme de gravure thermique de sillons, voir partie IV.1.3.2. De plus, la courbure générée par le mouillage des joints triples contribue à la dissolution des bandes les plus courbées au profit des bandes voisines moins courbées par coalescence et peut favoriser le fractionnement au niveau des régions les moins épaisses, voir paragraphe IV.3.2.1.

Ces particules évoluent sous l'effet des forces de capillarité par un mécanisme de coalescence. D'une part, une particule allongée considérée indépendamment des autres particules devient plus cylindrique et ses extrémités se sphéroïdisent. Les mécanismes de cylindrisation et de sphéroïdisation conduisent en effet à une diminution d'anisotropie morphologique des particules monocristallines (voir §IV.1.2). D'autre part, des transports de matière surviennent entre les particules faiblement éloignées les unes des autres. Pour deux particules voisines de taille différente, la plus petite se dissout au profit de la croissance de la plus grosse dont rayon de courbure moyen est plus important. Ces dernières constituent une partie des particules qui subsistent après 300 s de recuit, qui possèdent un rayon de courbure moyen plus grand qu'à l'état initial. Ces particules se dissolvent de manière identique lorsqu'elles sont à proximité d'une bande d'austénite présentant un joint d'interphase plus plan, de solubilité moindre.

### 3.2.4. Influence des joints de macles sur la morphologie des bandes

Un examen approfondi de la Figure IV.25.(b) révèle que la morphologie des interfaces est affectée par les joints de macles  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle$ ,  $60^\circ$ ) de l'austénite. Ces joints de grains ne sont pas atteints par la gravure (voir §III.4.2). Sur la Figure IV.25.(b), on observe que ces joints de macles ont la faculté d'épingler les interfaces (voir flèches de couleur blanche). Sur la partie haute de l'image, une interface est épinglée au niveau de l'un de ces joints de macles. Sur la partie inférieure gauche, on observe que le joint de macles a permis à l'interface de s'incliner et de prendre la forme d'un segment droit. Ces joints de macles pourraient s'avérer intéressants pour stabiliser la microstructure. L'influence d'un joint de grain de faible énergie sur la morphologie d'une particule a par ailleurs été étudiée dans ces travaux (voir §IV.1.3.2.b), et un effet similaire sur la morphologie des phases de l'alliage superduplex pourrait être envisagé.

## 4. Conclusion du chapitre

### *i. Amincissement et fractionnement d'une particule isolée*

Les mécanismes de cylindrification et de sphéroïdisation ont pour effet d'augmenter le rayon de courbure moyen d'une particule de petite taille et correspondent à une évolution par coalescence. Le mouillage d'un joint de grains a pour effet inverse de diminuer localement le rayon de courbure d'une interface. Les différences de rayon de courbure engendrées le long de l'interface entre le joint triple et les régions plus éloignées restées planes sont alors réduites par un mécanisme de coalescence. Pour une interface plane infinie, la gravure se perpétue continuellement selon le mécanisme de gravure thermique de sillons proposé par Mullins [31,49]. Néanmoins, la vitesse de déplacement du joint triple diminue avec la durée de recuit.

Pour un joint de grains traversant une lamelle de part en part, la gravure survient aux deux extrémités émergentes du joint de grains et peut conduire au fractionnement des particules les plus fines lorsque les deux joints triples se rencontrent. Le fractionnement induit par la gravure d'un joint de grains est un mécanisme documenté dans la littérature pour une lamelle dans la direction longitudinale et d'une fibre dans une section transversale [42].

### *ii. Effet du second rayon de courbure sur la gravure de joints de grains*

La simulation numérique a révélé que le fractionnement d'une particule cylindrique survient plus rapidement que celui d'une particule plate. En effet, le rayon de courbure du cylindre contribue à l'élévation de la solubilité à proximité du joint triple, ce qui accélère la gravure par rapport au cas d'une interface plane. Au sein de la microstructure de l'alliage superduplex modèle, ce phénomène peut expliquer le fractionnement rapide des bandes cylindriques les plus fines. Un mécanisme de gravure thermique de sillons dont la cinétique est accélérée par le rayon de courbure initial de l'interface n'a, à la connaissance de l'auteur, pas été rapporté dans la littérature.



Pour les particules de facteur de forme plus élevé, les extrémités ne représentent qu'une fraction négligeable de la surface de la particule. Le fractionnement total de la particule reste dépendant de la gravure unidirectionnelle normale au plan de laminage. Cependant, aux joints de grains triples formés à l'intersection de trois joints de grains, une cinétique de gravure différente a été mise en évidence par la simulation numérique. Cette différence s'explique par la contribution des deux rayons de courbure à l'augmentation de la solubilité à proximité du joint de grains triple, tandis qu'un seul rayon a cet effet dans le cas de la gravure d'un simple joint de grains. Ce phénomène peut conduire à la perforation d'une particule, mais il n'est pas possible de conclure de l'existence de cet effet au sein de l'alliage superduplex sans observation en trois dimensions.

### *iii. Augmentation du rayon de courbure moyen et interaction de joints de grains voisins*

La diminution locale de rayon de courbure engendrée par le mouillage de joints de grains induit des différences de solubilité qui sont motrices de la coalescence. De part et d'autre d'un joint de grains, le rayon de courbure moyen de l'interface augmente, et la courbure s'étend à une distance croissante du joint triple avec la durée de recuit. Cependant, lorsque deux joints de grains sont rapprochés le long d'une même interface, la portion d'interface qui les sépare peut adopter un rayon de courbure constant. Deux morphologies distinctes ont été identifiées à partir d'observations réalisées sur un second alliage modèle comportant des interfaces initialement planes.

Dans le cas où les deux joints de grains sont situés du même côté de l'interface, par exemple du côté austénitique, la portion d'interface qui les sépare adopte une forme d'arc de cercle. Si les joints de grains sont situés de part et d'autre de l'interface, c'est-à-dire un joint de grains ferritique puis un joint de grains austénitique, la portion d'interface s'incline et prend la forme d'un segment de droite. Une fois qu'elle est atteinte, la configuration d'équilibre au joint triple n'est plus perturbée par les mécanismes de coalescence et le mouillage des joints de grains s'interrompt. Dans les deux cas, l'interface adopte une morphologie stabilisée face à la gravure thermique de sillons, observation qui a été confirmée par la simulation numérique. Ces deux configurations ont été rapportées au sein d'alliages Al-CuAl<sub>2</sub> [41], mais est observée pour la première fois dans un alliage superduplex.

La distance entre les joints de grains joue un rôle prépondérant dans le mécanisme de stabilisation. Plus l'espacement entre deux joints de grains est faible, plus la profondeur de gravure et la durée avant stabilisation sont faibles. Un critère définissant l'épaisseur minimale d'une bande pour que la stabilisation survienne avant le fractionnement a été proposé, il est fonction de l'espacement des joints de grains. De plus, la régularité de l'espacement entre les joints de grains est également nécessaire à la stabilisation. Une répartition non régulière conduit en effet à des interfaces localement stabilisées par leur forme droite ou en arc de cercle, voisines de portions non stabilisées. La coexistence de portions voisines possédant des rayons de courbure différents annule les bénéfices d'interfaces localement stabilisées.

Au sein de l'alliage superduplex, les joints de grains ne sont pas espacés d'une distance constante. En effet, une interface quelconque est, en général, intersectée par davantage de joints de grains austénitiques que de joints de grains ferritiques. En diminuant la longueur des grains de ferrite, davantage de segments droits et une stabilité améliorée de la microstructure peuvent être obtenus. De plus, en réduisant la longueur des grains des deux phases, la profondeur de gravure nécessaire à

la stabilisation est réduite et davantage de bandes fines peuvent alors adopter une morphologie stabilisée. Par ailleurs, l'espacement des joints de grains varie au sein d'une même bande d'austénite, et un espacement plus régulier peut permettre l'amélioration de la stabilité de la microstructure.

Les joints de macles  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle$ ,  $60^\circ$ ) de l'austénite se sont révélés d'un intérêt particulier. En effet, ils n'entraînent pas la gravure des joints de grains en raison de leur faible énergie, mais celle-ci est suffisante pour épingler les interfaces, et notamment permettre l'adoption d'une forme localement stabilisée. En plus de la population de joints de grains existante, l'augmentation du nombre de joints de ces macles dans l'austénite pourrait permettre de retarder le fractionnement des bandes.

#### *iv. Coalescence entre particules et bandes voisines*

A l'état recuit 0 s, les interfaces des bandes sont majoritairement planes et seules leurs extrémités sont susceptibles d'évoluer selon un mécanisme similaire à la théorie de migration des défauts (voir §I.2.2.3.b). La courbure générée par la gravure des joints de grains engendre une augmentation locale de la solubilité à proximité des joints triples. La distance qui sépare deux bandes d'austénite voisines est de l'ordre des distances de diffusion mises en jeu dans les mécanismes d'évolution des interfaces des particules isolées. De plus, la disposition des joints de grains n'est pas régulière, et les régions gravées d'une bande font souvent face à des régions planes. Ainsi, un gradient de solubilité existe entre les interfaces de deux bandes voisines et engendre des flux nets de matière.

Par ailleurs, le rayon de courbure initial d'une particule contribue à l'augmentation de la solubilité à proximité de sa surface. La solubilité à proximité d'une particule cylindrique est plus élevée qu'à proximité d'une particule plate. Un gradient de solubilité existe donc entre deux particules voisines de rayon de courbure initial différent, auquel peut s'ajouter celui induit par la gravure d'un joint de grains lors d'un recuit.

La matière diffuse des interfaces les plus courbées vers les interfaces les plus planes. Les interfaces les plus courbées sont celles qui délimitent les particules d'austénite les plus petites, ou bien celles pour lesquelles le mouillage des joints de grains est le plus avancé. Si l'on considère la surface de la phase particulaire, l'austénite, un flux net d'éléments gammagènes (Ni, N) part des joints triples et des particules les plus petites pour atteindre les interfaces plus planes des particules moins gravées, ou plus grosses. Les flux d'éléments alphagènes (Cr, Mo) sont orientés dans le sens contraire à ceux d'éléments gammagènes. L'ensemble de ces flux de matière peut conduire au fractionnement des particules les plus petites au niveau des joints de grains gravés.

Les particules qui résultent du fractionnement peuvent également évoluer selon un mécanisme de coalescence qui, d'une part, les rend plus équiaxes, et d'autre part, entraîne la dissolution des plus petites au profit des plus grosses.

L'effet des joints de grains ferritiques sur l'évolution de la morphologie par coalescence est multiple. D'abord, ils constituent un court-circuit de diffusion entre les deux bandes d'austénite qu'ils relient. Ensuite, ils génèrent également de la courbure aux interfaces austénite/ferrite, moteur de la coalescence. Enfin, la morphologie stable des particules isolées situées sur un joint de grains ferritique est lenticulaire en raison des tensions de surface aux joints triples.



# Conclusions et Perspectives

## Conclusions

Un recuit de recristallisation est nécessaire pour conférer à un acier inoxydable superduplex laminé à froid une formabilité suffisante pour être mis en forme. Ce recuit, à une température comprise dans le domaine où coexistent l'austénite et la ferrite en proportions égales, entraîne cependant une diminution des propriétés mécaniques d'usage de l'alliage. Un examen de la microstructure a révélé des modifications rapides et majeures de la morphologie des phases et de l'épaisseur de la structure en bandes lors du recuit.

Un examen qualitatif et une analyse quantitative de la microstructure d'un alliage superduplex de composition modèle ont d'abord été entrepris. Une campagne de recuits isothermes de l'alliage laminé à froid a été effectuée pour une gamme de températures comprises entre 1060 et 1180 °C et une durée allant jusqu'à 300 s. La stabilisation rapide des fractions de phases à une valeur proche de l'équilibre thermodynamique a été observée après quelques dizaines de secondes de recuit et a renforcé l'intérêt pour les mécanismes d'évolution microstructurale pilotés par les forces de capillarité. L'amincissement des bandes par mouillage des joints de grains a mis en évidence le rôle prépondérant des joints de grains émergeant au niveau des interfaces séparant l'austénite de la ferrite dans l'évolution de la morphologie de la structure en bandes. Ce phénomène conduit au fractionnement des bandes d'austénite les plus fines qui a été observé au sein de l'alliage superduplex. Le mouillage des joints et l'évolution du profil des interfaces austénite/ferrite initialement planes sont correctement décrits par le modèle de gravure thermique de sillons. Le modèle souligne l'importance du rapport de l'énergie du joint de grains sur celle du joint de phases dans le contrôle de la cinétique de déplacement de l'interface.

La diminution d'anisotropie et l'épaississement moyen de la structure en bandes ont été corrélés à une réduction significative de la densité de joints de phases austénite/ferrite qui révèle l'occurrence d'une évolution des interfaces par coalescence. La génération de courbure au sein d'interfaces initialement planes par le mouillage des joints de grains a alors suggéré une interaction forte entre ce phénomène et les mécanismes de coalescence dont la force motrice est la diminution des différences de rayon de courbure. La cinétique d'épaississement moyen de la microstructure a été quantifiée et reliée à la durée de recuit correspondant à un fractionnement significatif des bandes d'austénite dans la gamme de températures étudiées : une relation empirique a été proposée pour prédire le temps qui conduit aux premiers événements de fractionnement, en fonction de l'épaisseur initiale des bandes.

Afin de pouvoir interpréter les microstructures observées expérimentalement, ainsi qu'explorer l'évolution de morphologies d'interfaces plus diverses, une simulation par champs de phases de l'évolution microstructurale des interfaces de polycristaux a été mise en place dans le cadre d'une

collaboration. Le modèle utilisé a permis de modéliser l'effet des forces de capillarité sur la morphologie des interfaces conformément à l'évolution des particules et bandes d'austénite d'un acier inoxydable superduplex mesurée expérimentalement au cours d'un recuit isotherme. Ce modèle ne prend cependant pas en compte l'énergie chimique des phases en l'état actuel de développement, et les simulations ont été effectuées sans conservation des proportions relatives des phases : les flux de diffusion de matière ne sont pas pris en compte et la cinétique de déplacement des interfaces n'est pas représentative de l'évolution réelle de la microstructure des aciers superduplex.

L'interaction des mécanismes de capillarité au sein de la microstructure a également été étudiée d'un point de vue plus fondamental. L'analyse de la courbure locale des interfaces a permis d'identifier les gradients de solubilité présents à la surface de particules de diverses morphologies. Combinée à la simulation numérique, cette analyse a permis de montrer l'influence d'un joint de grains sur l'évolution de morphologie d'une particule. Dans le cas d'une lamelle traversée d'un joint de grains de part en part, le mouillage des deux extrémités du joint de grains peut conduire au fractionnement des particules les plus fines.

Pour une particule cylindrique, la cinétique de gravure par un joint de grains transversal est accélérée, par rapport à la gravure d'une particule plate, en raison d'une solubilité plus élevée à proximité de l'interface. La contribution de deux rayons de courbure perpendiculaires à l'accélération de la gravure a également été mise en évidence au niveau des joints de grains triples qui composent les particules d'austénite de facteur de forme plus élevé. Cette évolution correspond à un mécanisme accéléré de gravure thermique de sillons par la courbure initiale de la particule, qui n'a pas été rapporté dans la littérature à la connaissance de l'auteur. Des particules dont l'évolution de la morphologie est compatible avec ce phénomène ont été observées au sein de la microstructure. Cependant, cet effet reste difficilement observable en section en deux dimensions en raison de l'aspect tridimensionnel de la transformation.

Une étude plus approfondie de l'évolution de la morphologie des interfaces planes d'un second alliage modèle a permis d'identifier des configurations pour lesquelles ces interfaces sont localement stabilisées face à la gravure thermique de sillons. La stabilisation d'une interface est rendue possible par l'adoption d'une morphologie de courbure constante entre deux joints de grains. Ce phénomène contribue à la stabilisation de la microstructure en bandes allongées des aciers inoxydables superduplex, et n'a pas été rapporté dans la littérature pour ces alliages à la connaissance de l'auteur. Une épaisseur de bande seuil au-delà de laquelle la stabilisation d'une interface est possible a été proposée, sa valeur dépend de l'espacement entre les joints de grains. L'hétérogénéité initiale de la microstructure conduit cependant à une évolution des phases par coalescence. En effet, les hétérogénéités de tailles de grains conduisent à des situations pour lesquelles la microstructure peut évoluer malgré la stabilisation locale d'interfaces adoptant une courbure constante. D'après ces conclusions, la stabilité d'une microstructure face au fractionnement induit par le mouillage des joints de grains peut être améliorée en augmentant la densité des joints de grains dans les deux phases et en modifiant leur répartition.

Par ailleurs, l'élévation de la solubilité générée par la gravure de joints de grains est à l'origine de gradients importants de solubilités entre bandes voisines. Ces gradients conduisent à la dissolution

locale des particules de rayon de courbure faible et l'épaississement des bandes et particules voisines plus planes. Ce mécanisme conduit aussi au fractionnement des bandes puis à la dissolution des plus petites particules issues du fractionnement au profit de la croissance des plus grosses. Les transformations liées aux flux de diffusion dans la matrice d'une particule à une autre n'ont pas été modélisées dans cette thèse en raison de l'état actuel de développement du modèle.

Les transformations identifiées au sein de l'alliage superduplex modèle sont majoritairement dues aux forces de capillarité. Les mécanismes identifiés dépendent de l'énergie et de la morphologie des interfaces. Pour ces raisons, les conclusions émises pour l'alliage modèle DXM peuvent être étendues aux nuances superduplex commerciales produites par laminage dont la morphologie initiale des phases est similaire. Les variations de composition chimiques entre ces nuances affectent les cinétiques d'évolution, mais n'impactent pas les conclusions mécanistiques.

Les effets conjoints de la gravure thermique de sillons dans la génération de courbure aux interfaces, et de la coalescence dans l'augmentation du rayon de courbure moyen des interfaces peuvent ainsi expliquer les évolutions rapides des dimensions caractéristiques de la microstructure en bandes des aciers superduplex et de la réduction de l'anisotropie morphologique des particules d'austénite.

## Perspectives industrielles

L'une des conclusions de ces travaux de thèse est l'existence de configurations d'équilibre des interfaces face au fractionnement des bandes induit par les joints de grains : les bandes sont stabilisées et les propriétés mécaniques conservées. Une modification de la longueur des grains permettrait de favoriser la stabilisation des interfaces. Pour cela, la densité de germes doit être augmentée lors de la recristallisation. Une modification du procédé thermomécanique précédant le traitement de recuit final peut être envisagée. Industriellement, le laminage à froid est effectué en deux séries de passes séparées d'un recuit intermédiaire. Tout en conservant le même nombre total de passes, un recuit intermédiaire effectué après un plus faible nombre de passes pourrait permettre d'augmenter la quantité de déformation stockée à l'issue de la seconde série de passes, et favoriser la germination de nouveaux grains lors du recuit final. Une homogénéisation de la longueur des joints de grains entre les deux phases est cependant difficile à obtenir car la germination de nouveaux grains est plus facile dans l'austénite. Une étude plus approfondie de la recristallisation de l'alliage en fonction du programme de laminage peut être envisagée.

Par ailleurs, l'examen de la microstructure semble indiquer une relation entre la longueur moyenne des grains austénitiques obtenus à l'issue de la croissance de grains, et l'épaisseur moyenne de la bande à laquelle ils appartiennent. Or, une corrélation existe entre l'épaisseur finale obtenue à l'issue du laminage à froid et l'épaisseur des bandes. En conservant un même taux de réduction total, il n'est pas certain que la densité de joints de grains austénitiques puisse être augmentée. Une modification du taux de réduction d'épaisseur à froid peut être envisagée, mais cette solution représente d'importantes contraintes industrielles, et affecte l'épaisseur finale et les propriétés d'usage du produit.

De plus, le gain de stabilité des bandes face à la gravure de joints de grains par l'augmentation de la densité de joints de grains doit être étudié au regard de l'évolution de la cinétique d'épaississement moyen de la microstructure. En effet, une densité de joints de grains plus importante correspond d'une part à un nombre plus élevé d'interfaces courbées par le mouillage des joints de grains, et d'autre part à un plus grand nombre de courts-circuits pour la diffusion des éléments substitutionnels d'une bande à une autre.

Enfin, en modifiant les conditions de déformation au cours du laminage à froid, il est possible de favoriser la formation de joints de macles  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle$ ,  $60^\circ$ ). Le rôle de ces joints spéciaux dans le retardement du fractionnement des bandes d'austénite pourrait être exploré plus en détails.

## Perspectives de recherche

La finalisation de ces travaux de thèse a montré que certains points auraient pu être approfondis.

D'abord, nous avons principalement étudié la valeur d'énergie de joints de grains non-spéciaux et de joints de macles, mais nous ne nous sommes pas intéressés aux situations particulières de relation d'orientation austénite/ferrite. En effet, des relations d'orientation telles que celle de Kurdjumov-Sachs ou de Nishiyama-Wassermann abaissent l'énergie de joint de phases, et peuvent modifier les angles d'équilibre aux joints triples. Un axe de poursuite de l'étude serait d'identifier ces interfaces au niveau expérimental, et de quantifier les effets.

Ensuite, les critères de stabilisation pourraient être vérifiés en réalisant des mesures d'angles d'équilibre et d'espacement entre les joints de grains au sein des microstructures. En particulier, l'alliage superduplex modèle possédant des phases planes à l'état initial pourrait permettre cette étude après avoir réalisé des traitements thermiques de durée prolongée.

Les flux de diffusion mis en jeu aux interfaces pourraient être étudiés plus en détails en réalisant de nouvelles mesures de composition chimique, en particulier au niveau des joints triples en cours de gravure. Ces résultats permettraient de conforter les mesures de cinétique de déplacement des interfaces entamées dans ces travaux lors de l'exploitation des données de sonde atomique tomographique.

L'ensemble des considérations ont été réalisées à partir d'observations et de mesures en deux dimensions. La description d'une transformation microstructurale requiert des précautions d'analyse, qui peuvent être contournées par la conduite de mesures tridimensionnelles. Une collaboration a été entreprise pour analyser la microstructure en trois dimensions grâce aux techniques de FIB-imagerie et FIB-EBSD. Des mesures ont été effectuées, mesures dont les conditions opératoires sont précisées en Annexe E, mais les données obtenues n'ont pas pu être exploitées au cours de cette thèse.

La cinétique d'évolution de la microstructure est un aspect qui a peu été traité dans ces travaux. Au vu des transformations microstructurales survenant lors d'un recuit, une analyse de l'évolution tridimensionnelle *in-situ* de la morphologie aurait été souhaitable. Une attention importante a été

portée à conduire de telles mesures, en particulier par l'écriture de plusieurs *proposals* dont le dernier a donné accès à une ligne de lumière de synchrotron. Malgré un investissement important dans la mise au point de l'essai, dans le développement d'un four permettant la réalisation de recuits courts sous atmosphère inerte à haute température, et dans la conduite et l'analyse des mesures, l'expérience n'a pas apporté de résultat satisfaisant en raison de contraintes techniques. Ces mesures sont à réitérer à l'avenir dans de meilleures conditions, pour cela le protocole de préparation de pointes adaptées à l'analyse par tomographie est donné en Annexe F.

La mise en œuvre d'une simulation par un modèle de champs de phases a permis d'étudier l'effet des joints de grains sur la morphologie des phases d'un acier inoxydable superduplex au cours d'un recuit isotherme. Un autre axe majeur de poursuite de l'étude est l'intégration de la composition chimique des phases au sein du modèle. Ce développement nécessite une actualisation du code de calcul qui, une fois réalisée, permettra la modélisation d'alliages superduplex biphasés à l'équilibre thermodynamique et l'étude de la cinétique d'évolution de la microstructure.





## Références bibliographiques

- [1] Charles J. « Duplex families and applications: a review. Part 1: From Duplex Pioneers up to 1991 ». *Stainless Steel World* [en ligne]. 2015. p. 1-5. Disponible sur : [https://www.stainless-steel-world.net/pdf/Duplex\\_families\\_and\\_applications\\_A\\_review\\_Part\\_1.pdf](https://www.stainless-steel-world.net/pdf/Duplex_families_and_applications_A_review_Part_1.pdf)
- [2] Alvarez-Armas I., Degallaix-Moreuil S. *Les aciers inoxydables duplex*. Paris : Hermès Science publications-Lavoisier, avril 2012. ISBN : 978-2-7462-2457-5.
- [3] Prudhomme C. *Optimization of the mechanical properties of a cold rolled Super Duplex Stainless Steel 2507*. [Rapport de stage M2]. Isbergues : APERAM, 2015.
- [4] Saïed M. *Experimental and numerical modeling of the dissolution of  $\delta$ -ferrite in the Fe-Cr-Ni system: Application to austenitic stainless steels*. [Thèse en ligne]. Grenoble : Université Grenoble Alpes, 24 mai 2016. 208 p. Format PDF. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01337983> (réf. du 27 juin 2016).
- [5] « Labex CEMAM: Center of Excellence of Multifunctional Architected Materials ». Disponible sur : <http://cemam.grenoble-inp.fr/> (consulté le 16 octobre 2019).
- [6] Cunat J.-P. « Aciers inoxydables - Critère de choix et structure ». 10 mars 2000. vol. MB3, n°M4540, p. 1-17. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-conception-et-production-tiagc/archive-1/aciers-inoxydables-m4540/>
- [7] Charles J. « Duplex Stainless Steels - a Review after DSS '07 held in Grado ». *Steel Research International* [en ligne]. juin 2008. vol. 79, n°6, p. 455-465. Disponible sur : <https://doi.org/10.1002/srin.200806153>
- [8] Pohl M., Storz O., Glogowski T. « Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel ». *Materials Characterization* [en ligne]. janvier 2007. vol. 58, n°1, p. 65-71. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>
- [9] Cunat J.-P. « Aciers inoxydables - Fabrication ». *Techniques de l'ingénieur* [en ligne]. 10 décembre 2000. n°M4543 V1,. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/aciers-inoxydables-aciers-refractaires-et-aciers-resistant-au-fluage-42346210/aciers-inoxydables-m4543/>
- [10] Nilsson J.-O. « Super duplex stainless steels ». *Materials Science and Technology* [en ligne]. août 1992. vol. 8, n°8, p. 685-700. Disponible sur : <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685>
- [11] Gunn R. *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications*. Woodhead Publishing, 21 octobre 1997. 216 p. ISBN : 978-1-84569-877-5.
- [12] Ohmori Y. *et al.* « Mechanism of Widmanstätten Austenite Formation in a Delta/Gamma Duplex Phase Stainless-Steel ». *ISIJ International* [en ligne]. 1995. vol. 35, n°8, p. 969-975. Disponible sur : <https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.969>

- [13] Duprez L., De Cooman B. C., Akdut N. « Deformation behaviour of duplex stainless steel during industrial hot rolling ». *Steel Research* [en ligne]. décembre 2002. vol. 73, n°12, p. 531-538. Disponible sur : <https://doi.org/10.1002/srin.200200024>
- [14] Liu J. M. *et al.* « Effect of Solution Treatment on Microstructure and Properties of the SAF2507 Super Duplex Stainless Steel ». *Materials Science Forum* [en ligne]. juin 2012. vol. 724, p. 3-6. Disponible sur : <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.724.3>
- [15] Guo L. Q. *et al.* « Annealing effects on the microstructure and magnetic domain structures of duplex stainless steel studied by in situ technique ». *Applied Surface Science* [en ligne]. 15 octobre 2012. vol. 259, p. 213-218. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.021>
- [16] Reick W., Pohl M., Padilha A. F. « Determination of stacking fault energy of austenite in a duplex stainless steel ». *Steel Research* [en ligne]. juin 1996. vol. 67, n°6, p. 253-256. Disponible sur : <https://doi.org/10.1002/srin.199605486>
- [17] Aperam Stainless Europe. « Manufacturing Process ». juin 2018. Disponible sur : [https://www.aperam.com/sites/default/files/documents/2018-07/Manufacturing%20Process%20Gobal\\_en.pdf](https://www.aperam.com/sites/default/files/documents/2018-07/Manufacturing%20Process%20Gobal_en.pdf) (consulté le 22 juillet 2019).
- [18] Keichel J., Foct J., Gottstein G. « Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part I: Rolling ». *ISIJ International* [en ligne]. 2003. vol. 43, n°11, p. 1781–1787. Disponible sur : <https://doi.org/https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.1781>
- [19] Keichel J., Foct J., Gottstein G. « Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part II: Annealing ». *ISIJ International* [en ligne]. 2003. vol. 43, n°11, p. 1788–1794. Disponible sur : <https://doi.org/https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.1788>
- [20] Ryś J., Witkowska M., Matusiewicz P. « The effect of solution treatment and nitrogen addition on phase composition of duplex steels ». *Archives of Metallurgy and Materials* [en ligne]. 2008. vol. 53, n°1, p. 229-236. Disponible sur : <http://www.imim.pl/archives/volume-53-issue-1-2008>
- [21] Ahmed M. Z., Bhattacharjee P. P. « Microstructure, Texture, and Tensile Properties of a Severely Warm-Rolled and Annealed Duplex Stainless Steel ». *Steel Research International* [en ligne]. 1 avril 2016. vol. 87, n°4, p. 472-483. Disponible sur : <https://doi.org/10.1002/srin.201500107>
- [22] Haghdadi N. *et al.* « Effect of ferrite-to-austenite phase transformation path on the interface crystallographic character distributions in a duplex stainless steel ». *Acta Materialia* [en ligne]. février 2018. vol. 145, p. 196-209. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.057>
- [23] Wessman S. *et al.* « An Experimental and Theoretical Evaluation of Microstructure Coarsening in Duplex Stainless Steels ». *Steel Research International* [en ligne]. novembre 2013. vol. 84, n°11, p. 1126-1137. Disponible sur : <https://doi.org/10.1002/srin.201200323>
- [24] Abe M. *et al.* « Grain Growth in Duplex Stainless Steels ». *The Iron and Steel Institute of Japan* [en ligne]. 1984. vol. 70, n°15, p. 2025-2032. Disponible sur : [https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.70.15\\_2025](https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.70.15_2025)

- [25] Woollin P., Gregori A. « Avoiding Hydrogen Embrittlement Stress Cracking of Ferritic Austenitic Stainless Steels Under Cathodic Protection ». Dans : *Conference Proceedings* [en ligne]. *23rd International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*. Vancouver, BC, Canada : American Society of Mechanical Engineers, juin 2004. vol. 2. p. 777-784. Disponible sur : <https://doi.org/10.1115/OMAE2004-51203> ISBN : 0-7918-3744-0.
- [26] Lifshitz I. M., Slyozov V. V. « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [en ligne]. avril 1961. vol. 19, n°1, p. 35-50. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)
- [27] Wagner C. « Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung) ». *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* [en ligne]. septembre 1961. vol. 65, n°7-8, p. 581-591. Disponible sur : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbpc.19610650704>
- [28] Martin J. W., Doherty R. D., Cantor B. *Stability of microstructure in metallic systems*. 2<sup>e</sup> éd. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1997. 426 p. ISBN : 978-0-521-42316-8.
- [29] Voorhees P. W. « The theory of Ostwald ripening ». *Journal of Statistical Physics* [en ligne]. janvier 1985. vol. 38, n°1-2, p. 231-252. Disponible sur : <https://doi.org/10.1007/BF01017860>
- [30] Bailey G. L. J., Watkins H. C. « Surface Tensions in the System Solid Copper-Molten Lead ». *Proceedings of the Physical Society. Section B* [en ligne]. 1 mai 1950. vol. 63, n°5, p. 350-358. Disponible sur : <https://doi.org/10.1088/0370-1301/63/5/306>
- [31] Mullins W. W. « Theory of Thermal Grooving ». *Journal of Applied Physics* [en ligne]. mars 1957. vol. 28, n°3, p. 333-339. Disponible sur : <https://doi.org/10.1063/1.1722742>
- [32] Purdy G. R. « Widmanstätten Precipitation from Non-Ideal Solid Solution:  $\alpha/\beta$ -CuZn ». *Metal Science Journal* [en ligne]. 1971. vol. 5, n°1, p. 81-85. Disponible sur : <https://doi.org/10.1179/030634571790439685>
- [33] Chojnowski E. A., Tegart W. J. McG. « Accelerated Spheroidization of Pearlite ». *Metal Science Journal* [en ligne]. 1968. vol. 2, n°1, p. 14-18. Disponible sur : <https://doi.org/10.1179/030634568790443585>
- [34] Harrigan M. J., Sherby O. D. « Kinetics of spheroidization of a eutectoid composition steel as influenced by concurrent straining ». *Materials Science and Engineering* [en ligne]. avril 1971. vol. 7, n°4, p. 177-189. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(71\)90144-3](https://doi.org/10.1016/0025-5416(71)90144-3)
- [35] Paqueton H., Pineau A. « Acceleration of pearlite spheroidization by thermomechanical treatment ». *Journal of the Iron and Steel Institute*. décembre 1971. vol. 209, p. 991-999.
- [36] Köstler H. J. « Mathematische Beschreibung der Bildung von globularem Zementit in Stahl Cq 35 in Abhängigkeit von Kaltverformung, Glüh Temperatur und Glühdauer ». *Archiv für das Eisenhüttenwesen* [en ligne]. mars 1975. vol. 46, n°3, p. 229-233. Disponible sur : <https://doi.org/10.1002/srin.197504011>
- [37] Ho E., Weatherly G. C. « The spheroidization of pearlite ». *Metal Science* [en ligne]. avril 1977. vol. 11, n°4, p. 141. Disponible sur : <https://doi.org/10.1179/msc.1977.11.4.141>
- [38] Tian Y. L., Kraft R. W. « Mechanisms of Pearlite Spheroidization ». *Metallurgical Transactions A* [en ligne]. août 1987. vol. 18, n°8, p. 1403-1414. Disponible sur : <https://doi.org/10.1007/BF02646654>

- [39] Werner E. « The growth of holes in plates of cementite ». *Materials Science and Engineering: A* [en ligne]. février 1991. vol. 132, p. 213-223. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90377-Y](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90377-Y)
- [40] Graham L. D., Kraft R. W. « Coarsening of eutectic microstructures at elevated temperatures ». *Transactions of the metallurgical society of A.I.M.E.* janvier 1966. vol. 236, p. 94-102.
- [41] Ho E., Weatherly G. C. « The thermal stability of deformed Al-CuAl<sub>2</sub> eutectic ». *Metal Science* [en ligne]. avril 1977. vol. 11, n°4, p. 109-116. Disponible sur : <https://doi.org/10.1179/msc.1977.11.4.109>
- [42] Kampe J. C. M., Courtney T. H., Leng Y. « Shape instabilities of plate-like structures—I. Experimental observations in heavily cold worked in situ composites ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. juillet 1989. vol. 37, n°7, p. 1735-1745. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90059-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90059-X)
- [43] Courtney T. H., Kampe J. C. M. « Shape instabilities of plate-like structures—II. Analysis ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. juillet 1989. vol. 37, n°7, p. 1747-1758. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90060-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90060-6)
- [44] Nakagawa Y. G., Weatherly G. C. « The thermal stability of the rod Al<sub>3</sub>Ni-Al eutectic ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. mars 1972. vol. 20, n°3, p. 345-350. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(72\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(72)90027-2)
- [45] Werner E. « Thermal shape instabilities of lamellar structures ». *Zeitschrift für Metallkunde*. 1990. vol. 81, n°11, p. 790-798.
- [46] Rayleigh, Lord. « On The Instability Of Jets ». *Proceedings of the London Mathematical Society* [en ligne]. novembre 1878. vol. s1-10, n°1, p. 4-13. Disponible sur : <https://doi.org/10.1112/plms/s1-10.1.4>
- [47] Nichols F. A., Mullins W. W. « Surface- (Interface-) and Volume-Diffusion Contributions to Morphological Changes Driven by Capillarity ». *Transactions of the metallurgical society of AIME* [en ligne]. octobre 1965. vol. 233, p. 1840-1848. Disponible sur : <http://www.aimehq.org/doclibrary-assets/search/docs/Volume%20233/233-350.pdf>
- [48] Mullins W. W. « Flattening of a Nearly Plane Solid Surface due to Capillarity ». *Journal of Applied Physics* [en ligne]. janvier 1959. vol. 30, n°1, p. 77-83. Disponible sur : <https://doi.org/10.1063/1.1734979>
- [49] Mullins W. W. « Grain boundary grooving by volume diffusion ». *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. avril 1960. vol. 218, p. 354-361.
- [50] Ostwald W. Z. « Blocking of Ostwald ripening allowing long-term stabilization ». *Phys. Chem.* 1901. vol. 37, p. 385.
- [51] Ostwald W. « Analytische Chemie ». *Engelmann, Leipzig*. 1901.
- [52] Ardell A. J. « The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. janvier 1972. vol. 20, n°1, p. 61-71. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(72\)90114-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(72)90114-9)

- [53] Voorhees P. W., Glicksman M. E. « Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to oswald ripening—II. Computer simulations ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. novembre 1984. vol. 32, n°11, p. 2013-2030. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90181-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90181-0)
- [54] Greenwood G. W. « Particle coarsening ». Dans : *Proceedings of an International Symposium* [en ligne]. *The mechanism of phase transformations in crystalline solids*. University of Manchester : The Institute of Metals, 1969. vol. 33. p. 103-110. Disponible sur : [https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2008/MPT/Part\\_3.pdf](https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2008/MPT/Part_3.pdf)
- [55] Kirchner H. O. K. « Coarsening of grain-boundary precipitates ». *Metallurgical Transactions* [en ligne]. octobre 1971. vol. 2, n°10, p. 2861-2864. Disponible sur : <https://doi.org/10.1007/BF02813264>
- [56] Xu L., Wu H. « Microstructural evolution and mechanical property optimization under solution treatment of an ultra-low carbon Fe-Mn-Al duplex steel ». *Materials Science and Engineering: A* [en ligne]. décembre 2018. vol. 738, p.163-173. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.097>
- [57] Ardell A. J. « On the coarsening of grain boundary precipitates ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. avril 1972. vol. 20, n°4, p. 601-609. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(72\)90015-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(72)90015-6)
- [58] Smith C. S., Guttman L. « Measurement of Internal Boundaries in Three-Dimensional Structures By Random Sectioning ». *JOM* [en ligne]. janvier 1953. vol. 5, n°1, p. 81-87. Disponible sur : <https://doi.org/10.1007/BF03397456>
- [59] Nakagawa Y. G., Weatherly G. C., Ho E. « Coarsening of Lamellar Structures at Elevated Temperatures ». *Transactions of the Japan Institute of Metals* [en ligne]. 1974. vol. 15, n°2, p. 114-120. Disponible sur : <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.15.114>
- [60] Cline H. E. « Shape instabilities of eutectic composites at elevated temperatures ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. juin 1971. vol. 19, n°6, p. 481-490. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90002-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90002-2)
- [61] Keh A. S. « Imperfections and plastic deformation of cementite in steel ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. septembre 1963. vol. 11, n°9, p. 1101-1103. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90201-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90201-3)
- [62] Komenda J., Sandström R. « Assessment of pearlite banding using automatic image analysis: application to hydrogen-induced cracking ». *Materials Characterization* [en ligne]. octobre 1993. vol. 31, n°3, p. 143-153. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(93\)90055-Z](https://doi.org/10.1016/1044-5803(93)90055-Z)
- [63] McGarrity K. S., Sietsma J., Jongbloed G. « Characterisation and quantification of microstructural banding in dual phase steels Part 1 – General 2D study ». *Materials Science and Technology* [en ligne]. août 2012. vol. 28, n°8, p. 895-902. Disponible sur : <https://doi.org/10.1179/1743284712Y.0000000004>
- [64] *ASTM E1268-01(2016), Standard Practice for Assessing the Degree of Banding or Orientation of Microstructures*. ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org) : 2016. Disponible sur : <https://doi.org/10.1520/E1268-01R16>

- [65] Krebs B. *Caractérisation et prévision des structures en bandes dans les aciers Dual-Phase : lien avec les propriétés d'endommagement*. [Thèse en ligne]. Metz : Université Paul Verlaine, 22 octobre 2009. 168 p. Format PDF. Disponible sur : <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752922> (réf. du 29 mars 2018).
- [66] Serra J. *Image Analysis and Mathematical Morphology*. Orlando, FL, USA : Academic Press, 1982. vol. 1.610 p. ISBN : 978-0-12-637240-3.
- [67] Moelans N., Blanpain B., Wollants P. « An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution ». *Calphad* [en ligne]. juin 2008. vol. 32, n°2, p. 268-294. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.11.003>
- [68] Moelans N., Blanpain B., Wollants P. « Quantitative analysis of grain boundary properties in a generalized phase field model for grain growth in anisotropic systems ». *PHYSICAL REVIEW B* [en ligne]. 16 juillet 2008. vol. 78, n°024113, p. 1-23. Disponible sur : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.024113>
- [69] Hillert M., Hoglund L. « Mobility of  $\alpha/\gamma$  phase interfaces in Fe alloys ». *Scripta Materialia* [en ligne]. avril 2006. vol. 54, n°7, p. 1259-1263. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.12.023>
- [70] Dantzig J. A., Rappaz M. *Solidification*. 2nd Edition-Revised & Expanded. EPFL Press, 18 novembre 2016. 740 p. ISBN : 978-2-940222-97-1.
- [71] Fan D., Chen L.-Q. « Computer simulation of grain growth using a continuum field model ». *Acta Materialia* [en ligne]. 1997. vol. 45, n°2, p. 611-622. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00200-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00200-5)
- [72] Allen S. M., Cahn J. W. « A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. juin 1979. vol. 27, n°6, p. 1085-1095. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90196-2)
- [73] Dynamic Systems Incorporated. « Gleeble® 3500-GTC System ». 2019. Disponible sur : <https://gleeble.com/products/gleeble-systems/gleeble-3500.html> (consulté le 17 mai 2019).
- [74] Vander Voort G. F. (éd.). « Color Metallography ». Dans : *Metallography and Microstructures* [en ligne]. ASM International, 2004. vol. 9. p. 493-512. Disponible sur : <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.a0003752> (réf. du 1 novembre 2004). ISBN : 978-1-62708-177-1.
- [75] Merinov P. E., Korneev A. E., Tsikunov N. S. « Standardization of control of the content of ferrite phase in chromium-nickel austenitic and austenitic-ferritic steels by magnetic method ». *Metal Science and Heat Treatment* [en ligne]. juillet 2006. vol. 48, n°7-8, p. 328-334. Disponible sur : <https://doi.org/10.1007/s11041-006-0094-y>
- [76] SETARAM Instrumentation. « Brochure Sigmameter ». mai 2005. Disponible sur : <https://www.setaram.fr/wp-content/uploads/2015/01/Sigmameter-A.pdf> (consulté le 19 juin 2017).
- [77] Prewitt J. M. S., Mendelsohn M. L. « The Analysis of Cell Images\* ». *Annals of the New York Academy of Sciences* [en ligne]. janvier 1966. vol. 128, n°3, p. 1035-1053. Disponible sur : <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1965.tb11715.x>

- [78] ASTM E1245-03(2016), *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*. ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org) : 2016. Disponible sur : <https://doi.org/10.1520/E1245-03R16>
- [79] Henrie B. L., Mason T. A., Hansen B. L. « A semiautomated electron backscatter diffraction technique for extracting reliable twin statistics ». *Metallurgical and Materials Transactions A* [en ligne]. décembre 2004. vol. 35, n°12, p. 3745-3751. Disponible sur : <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0280-8>
- [80] Wright S. I., Larsen R. J. « Extracting twins from orientation imaging microscopy scan data ». *Journal of Microscopy* [en ligne]. mars 2002. vol. 205, n°3, p. 245-252. Disponible sur : <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2002.00992.x>
- [81] Chang K., Moelans N. « Effect of grain boundary energy anisotropy on highly textured grain structures studied by phase-field simulations ». *Acta Materialia* [en ligne]. février 2014. vol. 64, p. 443-454. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.058>
- [82] Van Landeghem H. P. *et al.* « Investigation of solute/interphase interaction during ferrite growth ». *Acta Materialia* [en ligne]. 1 février 2017. vol. 124, p. 536-543. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.035>
- [83] Langelier B. *et al.* « Interface Segregation and Nitrogen Measurement in Fe–Mn–N Steel by Atom Probe Tomography ». *Microscopy and Microanalysis* [en ligne]. avril 2017. vol. 23, n°2, p. 385-395. Disponible sur : <https://doi.org/10.1017/S1431927617000150>
- [84] Cahn R. W., Haasen P. *Physical metallurgy*. 4<sup>e</sup> éd. Amsterdam : North-Holland, 1996. vol. 3. ISBN : 978-0-444-89875-3.
- [85] Mullins W. W. « The effect of thermal grooving on grain boundary motion ». *Acta Metallurgica* [en ligne]. juin 1958. vol. 6, n°6, p. 414-427. Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(58\)90020-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(58)90020-8)
- [86] Moré J. J. « The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory ». Dans : Watson GA (éd.). *Numerical Analysis* [en ligne]. (Lecture Notes in Mathematics). Berlin, Heidelberg : Springer, 1978. vol. 630. p. 105-116. Disponible sur : <https://doi.org/10.1007/BFb0067700> (réf. du 29 octobre 2019). ISBN : 978-3-540-08538-6.
- [87] Mason J. K., Schuh C. A. « The generalized Mackenzie distribution: Disorientation angle distributions for arbitrary textures ». *Acta Materialia* [en ligne]. août 2009. vol. 57, n°14, p. 4186-4197. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.05.016>
- [88] Ratanaphan S. *et al.* « Grain boundary energies in body-centered cubic metals ». *Acta Materialia* [en ligne]. 15 avril 2015. vol. 88, p. 346-354. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.069>
- [89] Read W. T., Shockley W. « Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries ». *Physical Review* [en ligne]. 1 mai 1950. vol. 78, n°3, p. 275-289. Disponible sur : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.275>
- [90] Olmsted D. L., Foiles S. M., Holm E. A. « Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals: I. Grain boundary energy ». *Acta Materialia* [en ligne]. août 2009. vol. 57, n°13, p. 3694-3703. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.007>



- [91] Bouquet N. *Etude de la formation des joints soudés par diffusion : application aux échangeurs de chaleur compacts*. [Thèse en ligne]. Dijon : Université de Bourgogne, 7 novembre 2014. 180 p. Format PDF. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01393689> (réf. du 14 mars 2017).
- [92] Petzow G. *Metallographic Etching*. 2nd Edition: Techniques for Metallography, Ceramography, Plastography. ASM International, 1999. 240 p. ISBN : 978-1-61503-220-4.

## **Annexes**



# Annexe A

## Etapas de fabrication de l'acier inoxydable superduplex modèle (PDX)

Dans cette annexe, les choix de conception et étapes du procédé de fabrication du second alliage superduplex modèle (PDX) sont détaillées.

### 1. Fabrication des nuances monophasées modèles

#### 1.1. Elaboration, coulée et mise en forme

Pour fabriquer l'alliage superduplex 2507 modèle par CIC, deux alliages monophasés ferritique et austénitique doivent être élaborés. Les compositions des phases de l'alliage superduplex industriel 2507 ont été calculées à 1100 °C grâce à Thermo-Calc à partir de sa composition moyenne (voir §II.1.1) et ont été utilisées comme référence. Les teneurs d'équilibre en éléments Cr-Ni-Mo-N des deux phases sont reportées dans le Tableau 0.1 et constituent un système simplifié. Pour l'élaboration de la nuance ferritique modèle, la composition cible a été choisie égale à la composition d'équilibre du système simplifié. Pour la nuance austénitique modèle, un taux d'azote plus bas a été préféré. En effet, la solubilité en azote de la nuance austénitique simplifiée est de 0,52 %mas à 1100 °C mais diminue avec la température. Une coulée à pression atmosphérique ne permet pas d'obtenir un taux d'azote aussi élevé, et la composition cible en azote a donc été ajustée à 0,30 %mas. Celle en nickel a également été modifiée à 9,2 %mas afin d'augmenter la stabilité de l'austénite. En regard des mécanismes étudiés, des fractions de phases proches de 50 % sont plus importantes que le respect de la composition de la composition chimique.

Les compositions cibles sont données en Tableau 0.1.

*Tableau 0.1 – Composition chimique à l'équilibre à 1100 °C des phases d'un acier inoxydable superduplex de composition 26Cr-7,0Ni-3,8Mo-0,27N, et compositions cibles pour l'élaboration des nuances monophasées modèles (%mas). Base de données Thermo-Calc TCFE5.*

Elément d'alliage	Cr	Ni	Mo	N
Composition d'équilibre simplifiée ferrite d'un acier superduplex 2507	27,4	5,4	4,6	0,04
Composition cible coulée de composition ferritique	27,4	5,4	4,6	0,04
Composition d'équilibre simplifiée austénite d'un acier superduplex 2507	24,4	<b>8,8</b>	2,9	<b>0,53</b>
Composition cible coulée de composition austénitique	24,4	<b>9,2</b>	2,9	<b>0,30</b>

Les deux alliages distincts ont été coulés en lingots de 50 kg, puis laminés à chaud, recuits à 1100 °C pendant 2 min, décapés et laminés à froid afin d’obtenir des largets d’épaisseur la plus faible possible atteignable par ce procédé. La coulée de composition austénitique définit l’épaisseur minimale limitante car l’austénite durcit davantage que la ferrite lors de sa déformation à froid [16]. Une épaisseur minimale de 0,67 mm a été atteinte pour les largets de composition austénitique. Les largets de composition ferritique ont donc également été laminés à une épaisseur de 0,67 mm.

Tout comme l’alliage superduplex modèle (DXM), les coulées ont été réalisées au centre de recherche APERAM Alloys, et les étapes de laminage à chaud et à froid ont été réalisées au centre de recherche OCAS.

Les compositions chimiques obtenues à l’état laminé à froid sont données en Tableau 0.2. L’élaboration n’a pas permis d’obtenir une teneur en azote plus élevée que 0,20 %mas dans la coulée de composition austénitique. En raison du faible taux d’azote, un alliage biphasé austénite-26 %vol de ferrite a été obtenu, comme l’illustre la Figure A.1. Le manganèse, le silicium et le carbone ne sont présents que sous la forme de traces.

Tableau 0.2 – Composition chimique des largets modèles de composition ferritique et austénitique laminés à froid (%mas).

Elément d’alliage	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	C
Composition obtenue alliage de composition ferritique	27,2	5,5	4,7	0,04	0,03	0,01	< 0,01
Composition obtenue alliage de composition austénitique	24,4	9,3	2,9	<b>0,20</b>	0,02	0,02	< 0,01

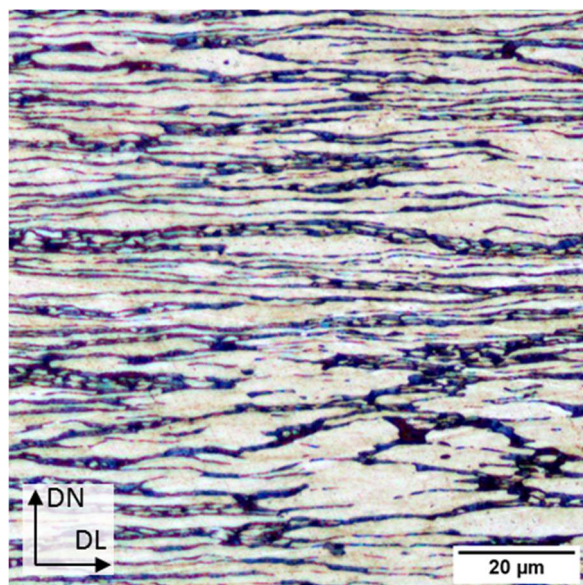


Figure A.1 – Micrographie optique en coupe longitudinale d’une tôle laminée à froid de la nuance austénitique. L’alliage n’est pas monophasé austénitique en raison de sa plus faible teneur en azote que la phase austénitique d’équilibre d’un acier superduplex 2507.

## 1.2. Traitement de nitruration

Un traitement de nitruration de la nuance de composition austénitique a été mise en œuvre après l'étape de laminage à froid. L'enrichissement de l'alliage en azote avait pour objectif de tendre vers la composition d'équilibre déterminée pour l'austénite de l'acier superduplex industriel, voir paragraphe 1.1 de cette annexe. Ce traitement doit permettre une augmentation de la teneur en azote jusqu'au solvus pour lequel toute la ferrite se transforme en austénite. L'obtention d'une nuance monophasée est essentielle pour l'étude de la morphologie des phases à laquelle l'alliage est destiné.

La solubilité de la tôle en azote dépend de la composition et de l'activité de l'azote en surface. Dans des conditions pour lesquelles cette activité est élevée, l'azote diffuse des deux faces de la tôle vers le cœur. Un traitement prolongé avec une activité constante est nécessaire pour atteindre un profil de composition homogène selon l'épaisseur.

La mise au point des conditions et la campagne de traitements de nitruration ont été effectués grâce à un four tubulaire horizontal de laboratoire de modèle Carbolite® TZF 15. Ce four est doté d'un tube en alumine de diamètre interne de 70 mm et de trois zones de chauffe résistives.

### 1.2.1. Conditions de traitement et montage expérimental

La température choisie pour le traitement est de 1100 °C et résulte d'un compromis. A une température plus faible, la diffusion de l'azote est plus lente. A plus haute température, la teneur en azote nécessaire pour avoir un alliage monophasé austénitique est plus élevée, comme le montre le solvus séparant le domaine biphasé  $\delta+\gamma$  du domaine monophasé  $\gamma$  sur le diagramme de phases présenté en Figure A.2.

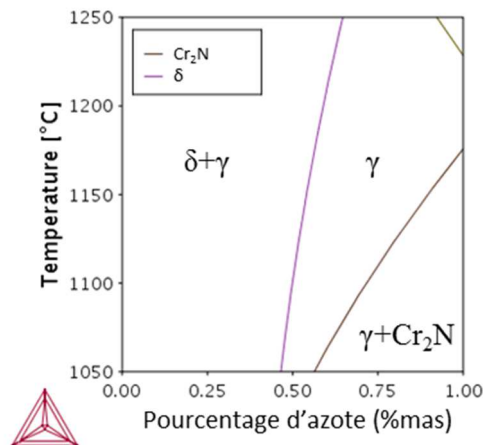


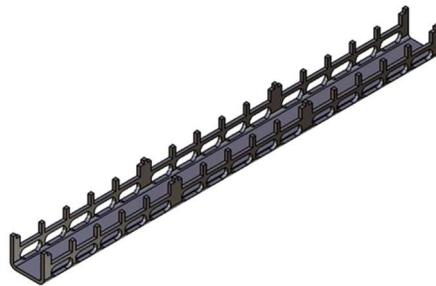
Figure A.2 – Diagramme de phases pseudo-binaire Fe-N de l'alliage à composition austénitique. Calculs effectués avec la base de données Thermo-Calc TCFE9. La teneur en azote nécessaire pour obtenir un alliage monophasé austénitique est de 0,52 %mas à 1100 °C et augmente avec la température.

Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple de type K placé dans le tube à proximité des tôles au cours d'un traitement de nitruration. Le four dispose d'une zone de chauffe homogène d'une longueur de 33 cm. Une atmosphère nitrurante composée d'un mélange de 18 %vol de diazote, 79 %vol d'argon et de 3 %vol de dihydrogène est utilisée avec un débit total de gaz de 2500 sccm, soit environ un renouvellement de l'atmosphère du tube toutes les deux minutes. Un taux de renouvellement élevé du gaz à la surface de la tôle est choisi afin d'obtenir une homogénéité en azote de l'atmosphère nitrurante dans le plan de la tôle. Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques. Le dihydrogène ainsi qu'un piège à oxygène placé sur l'arrivée d'argon sont utilisés pour purifier l'atmosphère en oxygène et réduire l'oxydation de la surface des tôles.

### 1.2.2. Mise en place des échantillons et conduite d'un traitement

Le traitement est réalisé sur des tôles de dimensions 82 (DL) x 62 (DT) mm<sup>2</sup> prélevées dans les largets laminés à froid à 0,67 mm de la nuance de composition austénitique. Les tôles sont dégraissées au savon et rincées à l'éthanol avant un traitement. Afin d'éviter la déformation par fluage, les tôles sont placées horizontalement et à plat sur un support en acier réfractaire. La Figure A.3.(a) est un schéma du support qui a été conçu spécialement pour minimiser sa surface de contact avec la surface des tôles. Pour éviter le confinement de la partie inférieure et assurer un taux de renouvellement suffisant, le support a été ajouré au maximum.

Au début d'un traitement, les tôles sont introduites four chaud et flux de gaz ouvert par l'extrémité du tube où le gaz est sortant. Ainsi, elles montent rapidement à la température de traitement tout en étant balayées par le flux de gaz afin de limiter leur oxydation. Les deux arêtes longues des tôles reposent sur les parois internes du tube en alumine. L'extrémité du tube est refermée et l'atmosphère est renouvelée en 2 min environ. A la fin du traitement, le four est à nouveau ouvert et les tôles sont trempées à l'eau en une dizaine de secondes.



*Figure A.3 – Support en acier réfractaire conçu pour accueillir trois tôles de dimensions 82 x 62 mm<sup>2</sup>. Les arêtes longitudinales des tôles reposent sur les parois intérieures du tube pour éviter une déformation par fluage lors du traitement d'un traitement de nitruration.*

### 1.2.3. Contrôle de la teneur et de l'homogénéité de la composition en azote

Le traitement a été mis au point par une série d'essais à l'issue desquels la composition de la tôle était déterminée par des mesures destructives. La composition en azote dans l'épaisseur de la tôle a été contrôlée par des mesures quantitatives grâce à une microsonde de Castaing. Les détails de la procédure mise en œuvre pour réaliser cette mesure sont donnés dans la partie II.2.6.2. Une durée de traitement de 10 h s'est avérée suffisante pour que le profil de composition en azote soit constant jusqu'à cœur. L'homogénéité de la composition en azote dans le plan de la tôle a également été contrôlée par des mesures de microsonde de Castaing sur des échantillons prélevés dans différentes zones d'une tôle. Elles ont permis d'identifier que la composition en azote était homogène à une distance d'environ 15 mm des bords de la tôle. Ce résultat a été jugé satisfaisant car l'alliage est destiné à un recuit qui se concentre sur le milieu d'éprouvettes prélevées dans la largeur du larget issu du laminage à froid (voir §II.2.1).

La teneur moyenne en azote a été mesurée par analyse chimique moyenne d'échantillons prélevés dans différentes zones d'une tôle. Les détails de la technique d'analyse utilisée sont donnés en partie II.2.6.1. Les mesures réalisées ont permis de déterminer la composition du mélange de gaz nécessaire pour atteindre la composition visée.

### 1.2.4. Campagne de traitement et contrôle non-destructif

Le support a été conçu pour accueillir trois tôles, mais seule une tôle a été traitée à la fois lors de la campagne de traitements pour des raisons d'hétérogénéités de composition en azote entre tôles voisines. Selon qu'un traitement était réalisé de jour ou de nuit, sa durée variait de 10 à 15 h.

A l'issue d'un traitement, la trempe entraîne un léger flambement des tôles. De plus, malgré les précautions prises pour éviter l'oxydation, une fine couche d'oxyde adhérente est présente à la surface des tôles après traitement.

Un contrôle non destructif systématique de la quantité résiduelle de ferrite dans la tôle a été mis en place à l'issue d'un traitement. Un mesureur de taux de ferrite Förster équipé d'une sonde permettant de mesurer la teneur locale en ferrite ( $\approx 1$  mm) d'une tôle a été utilisé pour écarter les tôles non conformes. Cet équipement est sensible au ferromagnétisme de la ferrite et ne permet cependant pas d'identifier les éventuelles tôles dont la teneur en azote serait trop élevée. La précipitation de nitrures de chrome est possible à 1100 °C pour une teneur en azote excédant 0,75 %mas et n'est pas souhaitable (voir Figure A.2).



## 2. Assemblage des nuances monophasées par Compression Isostatique à Chaud

### 2.1. Principe

Le soudage diffusion par Compression Isostatique à Chaud (CIC) est une technique d'assemblage qui permet de souder des pièces de nature hétérogène sur de grandes surfaces à l'état solide, sans passer par une fusion locale au niveau de l'interface. Elle n'induit pas de déformation importante et permet de garder les interfaces soudées planes. Pour ces raisons, cette technique a été choisie pour assembler l'alternance de tôles modèles ferritiques et austénitiques. De plus, la technique a déjà été utilisée avec succès pour assembler un empilement similaire de tôles d'austénite et de ferrite [4].

Le soudage d'une interface par CIC est le résultat de l'application d'une importante pression isostatique à haute température. Les surfaces des deux pièces sont mises en contact et l'interface est assemblée en plusieurs étapes :

- L'accostage rapide des deux surfaces. A l'échelle microstructurale, la rugosité ne permet pas un contact parfait des deux surfaces et seuls les points hauts sont en contact. La contrainte mécanique en ces points est élevée et la matière se déforme plastiquement. La contrainte diminue lorsque la surface de contact entre les deux pièces augmente, puis cesse lorsque la contrainte atteint la limite élastique. Des cavités restent cependant présentes à l'interface. Cette déformation survient au début de l'assemblage.
- La résorption lente des cavités. Sous l'effet de la température et de la pression, la déformation viscoplastique permet de refermer une grande partie des cavités. La vitesse de fermeture dépend des valeurs de pression et de température. Ce mécanisme survient majoritairement après la déformation plastique. Des mécanismes diffusifs permettent la fermeture des dernières cavités.
- La croissance des grains. En l'absence de cavités et d'inclusions au niveau du plan de contact au niveau de la nouvelle interface, des grains de chacune des pièces peuvent franchir cette interface et croître dans l'autre pièce. Il n'est pas nécessaire que le franchissement de l'interface soit total pour que les propriétés mécaniques de l'interface soient comparables à celles du matériau massif, et il a été montré qu'un franchissement limité d'une interface était pour cela suffisant à condition que celui-ci ne soit pas causé par un phénomène de traînage, c'est-à-dire d'épinglage de joint de grains au niveau d'inclusions ou de précipités [91]. La croissance de grains intervient dans l'ensemble de la pièce car elle est chauffée dans sa totalité, et permet d'obtenir des microstructures homogènes.

La résistance mécanique d'une soudure dépend donc fortement de la qualité de la mise en contact des deux pièces et de la propreté des surfaces. Ces deux points doivent faire l'objet d'une attention particulière lors de la mise en œuvre de cette technique.

## 2.2. Mise en œuvre

L'encapsulation, le nettoyage des tôles ainsi que le traitement de soudage diffusion par CIC ont été réalisés au sein du Laboratoire de Conception et Assemblages (LITEN, CEA de Grenoble).

### 2.2.1. Etat de surface et planéité

La surface des tôles à souder doit être de faible rugosité et doit être dépourvue d'oxydes qui, s'ils étaient présents, se retrouveraient piégés au niveau de la future interface. Les tôles issues de la nuance ferritique proviennent du laminage à froid et l'état de surface obtenu à cet état n'a pas nécessité de décapage supplémentaire. Au contraire, les tôles austénitiques se sont oxydées en surface lors du traitement de nitruration et ont nécessité la mise en œuvre d'un décapage mécanique (sablage).

Ensuite, un laminage à froid a été réalisé afin de réaplanir les tôles austénitiques s'étant courbées lors de la nitruration à l'aide d'un laminoir de laboratoire, sans appliquer une réduction d'épaisseur significative.

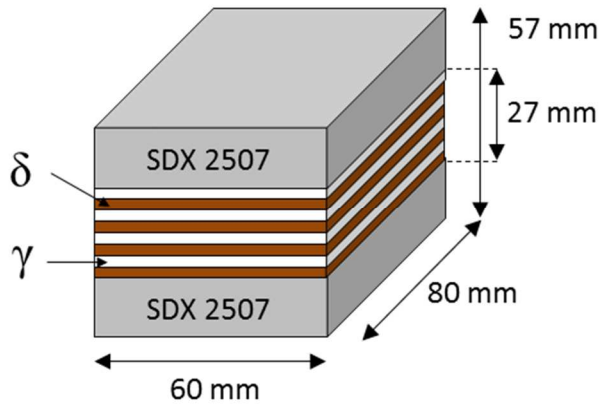
### 2.2.2. Encapsulation de l'empilement de tôles et traitement de diffusion

L'empilement consistait en une alternance de tôles de ferrite et d'austénite modèles présentes dans les mêmes proportions, de manière à obtenir un alliage multicouches comportant une fraction de ferrite de 50 %vol. L'empilement de tôles modèles mesurait une épaisseur d'environ 27 mm. Des tôles d'un acier superduplex 2507 commercial ont été placées de part et d'autre des tôles modèles afin d'augmenter l'épaisseur totale de l'empilement, qui atteignait alors 57 mm. Un schéma de l'empilement réalisé est représenté en Figure A.4.(a).

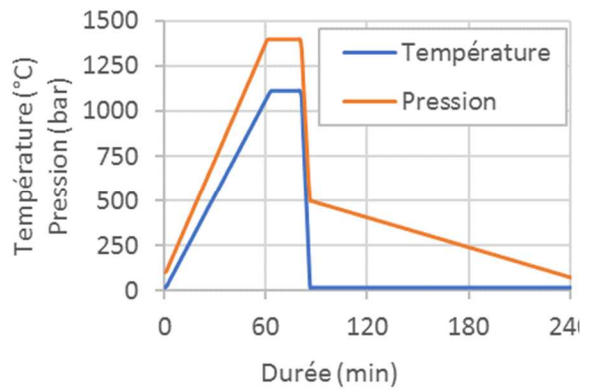
Le traitement de soudage par CIC applique une forte pression de gaz inerte (argon) à la surface de l'empilement de tôles à assembler. Cependant, il est essentiel qu'il n'y ait pas de molécules de gaz présentes aux interfaces. Dans le cas contraire, du gaz se retrouverait piégé dans des cavités fermées et ces dernières seraient difficiles à refermer. Un conteneur en acier inoxydable austénitique 304L fabriqué sur mesure est utilisé pour encapsuler et mettre sous vide l'empilement de tôles.

Les tôles doivent avoir une surface de dimensions égales avec une tolérance faible pour éviter un mauvais ajustement aux dimensions du conteneur. Les tôles ont donc été usinées précisément au préalable par fraisage aux dimensions  $79,75 \text{ (DL)} \times 59,75 \text{ (DT)} \pm 0,25 \text{ mm}^2$ .

Les tôles ont été nettoyées à l'aide de solvants avant d'être placées dans le conteneur. Une fois mis sous vide et scellé hermétiquement, l'empilement est alors apte à subir le traitement de CIC. Le cycle de soudage mis en œuvre est représenté en Figure A.4.(b). Il comprend un palier de 20 min à  $1115 \pm 10 \text{ °C}$  à une pression de  $1400 \pm 10 \text{ bar}$ .



(a)



(b)

Figure A.4 – (a) Schéma général de l'empilement de tôles avant encapsulation et (b) Cycles de température et de pression pendant le traitement de Compression Isostatique à Chaud. L'empilement de tôles est assemblé à l'état solide sous l'effet de la température et de la pression isostatique.

A la suite du cycle de CIC, les six faces du conteneur ont été retirées par usinage et découpe. Les dimensions finales du lopin étaient de 71 x 59 x 57 mm<sup>3</sup>. Une photographie du lopin est présentée en Figure A.5.

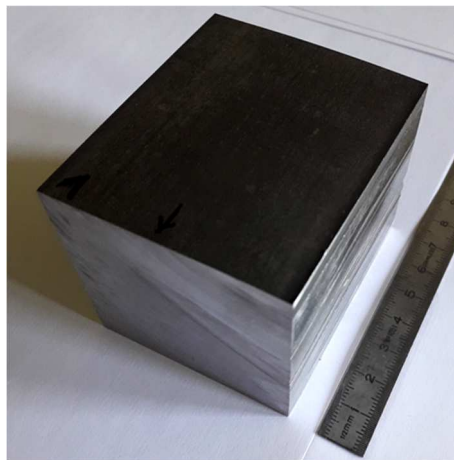


Figure A.5 – Photographie du lopin assemblé par soudage diffusion par CIC après retrait du conteneur

### 3. Laminage de l'empilement de phases

Au sein du lopin, une tôle de nuance monophasée d'une épaisseur initiale de 0,67 mm constituera après étapes de laminage une phase allongée de l'alliage superduplex modèle. Afin de pouvoir étudier les mécanismes de transformation microstructurale avec une cinétique du même ordre que celle des nuances d'aciers superduplex de cette étude, les phases empilées constituant l'alliage modèle doivent donc mesurer au maximum quelques dizaines de micromètres après le laminage.

Le lopin obtenu après soudage diffusion a d'abord été laminé à chaud. La plage de température disponible pour le laminage à chaud s'est révélée assez restreinte par rapport à la température perdue par un larget au cours de chaque passe (estimée à 30 °C). En effet, le lopin ne doit pas être chauffé au-delà de la température de 1140 °C après laquelle la ferrite pourrait germer dans les bandes austénitiques. Identiquement, il ne doit pas descendre à une température en dessous de 1050 °C afin d'éviter que de l'austénite ne germe dans les bandes ferritiques.

Le lopin a donc été réchauffé à une température de 1130 °C pendant 45 min. Le laminage a été planifié en sept passes allant de 26 à 30 % de déformation par passe. Pour éviter de sortir de l'intervalle de température fixé, il était prévu de réchauffer le larget pendant 5 à 10 minutes à 1130 °C après chaque paire de passes, sauf pour la septième passe devant être suivie par une trempe à l'eau à partir d'une température d'environ 1100 °C. Le plan de laminage prévu n'a cependant pas pu être respecté car le lopin n'a pas résisté aux première et seconde passes. En effet, l'empilement a cédé sous l'effet de la déformation des rouleaux au niveau de deux interfaces hétérogènes précédemment assemblées par soudage diffusion. La Figure A.6 (a) est une photo du larget observé sur la tranche longitudinale après les deux premières passes.

La Figure A.6 (b) montre une interface entre une tôle ferritique, à gauche, et une tôle austénitique, à droite, soudée par CIC. On observe un nombre important d'inclusions alignées au niveau de cette interface, qui sera l'une de celles cédant lors du laminage à chaud subséquent. S'agissant des anciennes surfaces des tôles, il s'agit d'oxydes résiduels résultant d'un décapage insuffisant avant assemblage. Comme décrit précédemment, la présence de ces inclusions a pu ralentir le franchissement d'interface lors du soudage-diffusion et l'obtention de propriétés mécaniques plus faibles qu'attendues. On peut en effet observer sur la Figure A.6 (b) l'épinglage de l'interface en croissance dans la ferrite au niveau des inclusions. La sollicitation mécanique subie lors du laminage, combiné à une température de réchauffage relativement peu élevée pour un laminage à chaud (1130 °C) et un taux de déformation par passe élevé (>25 %) pourraient expliquer la rupture inopinée du lopin.



(a)

(b)

Figure A.6 – (a) Photographie de l'empilement après deux passes de laminage à froid. L'assemblage a cédé au niveau de deux interfaces hétérogènes, et (b) micrographie optique d'une interface observée en coupe de l'assemblage après le soudage-diffusion (attaque électro-soude).

Néanmoins, la partie centrale (numérotée 2) a été séparée des deux parties externes et laminée à chaud jusqu'à une épaisseur de 1 mm. Avec sept passes additionnelles, la déformation totale subie par cette zone à chaud a été de 95 %.

Le larget obtenu a ensuite été découpé, recuit à 1120 °C pendant 4 min puis décapé chimiquement et mécaniquement avant d'être laminé à froid jusqu'à une épaisseur de 0,45 mm, soit 55 % de déformation à froid.

# Annexe B

## Protocoles de préparation métallographique pour microscopie optique

### 1. Protocole de polissage

Tableau 0.3 – Protocole de polissage pour l'observation d'aciers inoxydables en section transverse

Etape	Disque	Taille moyenne particules ( $\mu\text{m}$ )	Lubrifiant	Durée de polissage	Vitesse plateau (tr/min)	Vitesse de la tête (tr/min)	Sens de rotation tête/plateau	Pression (DaN)
Pré-polissage	P320	46	Eau	40 sec env.	150	Polissage manuel		
	P600	26	Eau	40 sec env.	150			
	P1200	15	Eau	40 sec env.	150			
	P2400	9	Eau	2 x 4 min env.	150			
Polissage de finition	Drap tissé	3	Solution diamantée 3 $\mu\text{m}$	8 min	200	20	Inverse	1,5
	Drap floqué	1	Solution diamantée 1 $\mu\text{m}$	10 min	200	20	Inverse	1,2

Un contrôle de l'état de surface doit être effectué par microscopie optique entre chaque étape, et la durée d'une étape peut être prolongée si nécessaire. Un nettoyage à l'éthanol doit être effectué avant chaque étape de finition. Après la dernière étape, un nettoyage à l'éthanol dans un bain à ultrasons puis un séchage léger avec du coton et un léger souffle d'air sont nécessaires.

## 2. Attaque chimique Beraha I

L'attaque colorante Beraha I permet de distinguer visuellement la ferrite de l'austénite [74]. Au contact des alliages d'aciers inoxydables superduplex, un film est déposé préférentiellement sur la ferrite et qui est colorée en marron fonçant avec le temps d'immersion. Le film est déposé moins vite sur l'austénite et, en pratique, la ferrite est suffisamment colorée avant que l'austénite ne commence à changer de couleur.

Les étapes de polissage de finition doivent être réalisées dans les quelques heures précédant la réalisation de l'attaque chimique. De plus, la solution n'est plus active au-delà de deux heures [92]. L'expérience montre qu'il est conseillé de préparer la solution environ une heure avant d'effectuer l'attaque.

La solution est constituée de [74]:

- 100 mL d'eau distillée
- 20 mL d'acide chlorhydrique à 37 %
- 0,25 g de  $K_2S_2O_5$

Elle doit être activée avant d'effectuer une première attaque par l'immersion d'un échantillon sacrificiel d'acier pendant environ 45 s. Un échantillon d'acier inoxydable superduplex 2507 de dimensions 28 x 20 x 1,5 mm<sup>3</sup> préalablement nettoyé à l'éthanol a été utilisé. Une pince en bois ou en plastique est à privilégier, une pince en métal ayant pour effet d'appauvrir en ions la solution.

Immerger un échantillon en l'agitant dans un premier temps afin d'éviter la présence de bulles à la surface. Un pré-mouillage de sa surface à l'eau distillée permet d'obtenir de meilleurs résultats [74]. Maintenir ensuite l'échantillon sans agitation jusqu'à l'amorçage de la coloration après 20 à 30 s. Attendre encore 20 à 30 s pour obtenir une coloration prononcée de la ferrite. Emerger l'échantillon, le rincer immédiatement et abondamment à l'eau. Une fois l'échantillon émergé, il n'est plus possible de prolonger l'attaque. Le sécher et le stocker dans une boîte qui le protège des projections pouvant survenir lors de l'attaque des échantillons suivants. La solution peut être utilisée pour plusieurs échantillons à la suite mais perdra un peu plus en efficacité après chaque échantillon

# Annexe C

## Caractérisations microstructurales de l'alliage DXM à 1180 °C

Dans cette annexe, les résultats des analyses quantitatives réalisées à l'issue de recuits à 1180 °C sur l'alliage superduplex modèle DXM sont présentés.

### 1. Densités d'interfaces

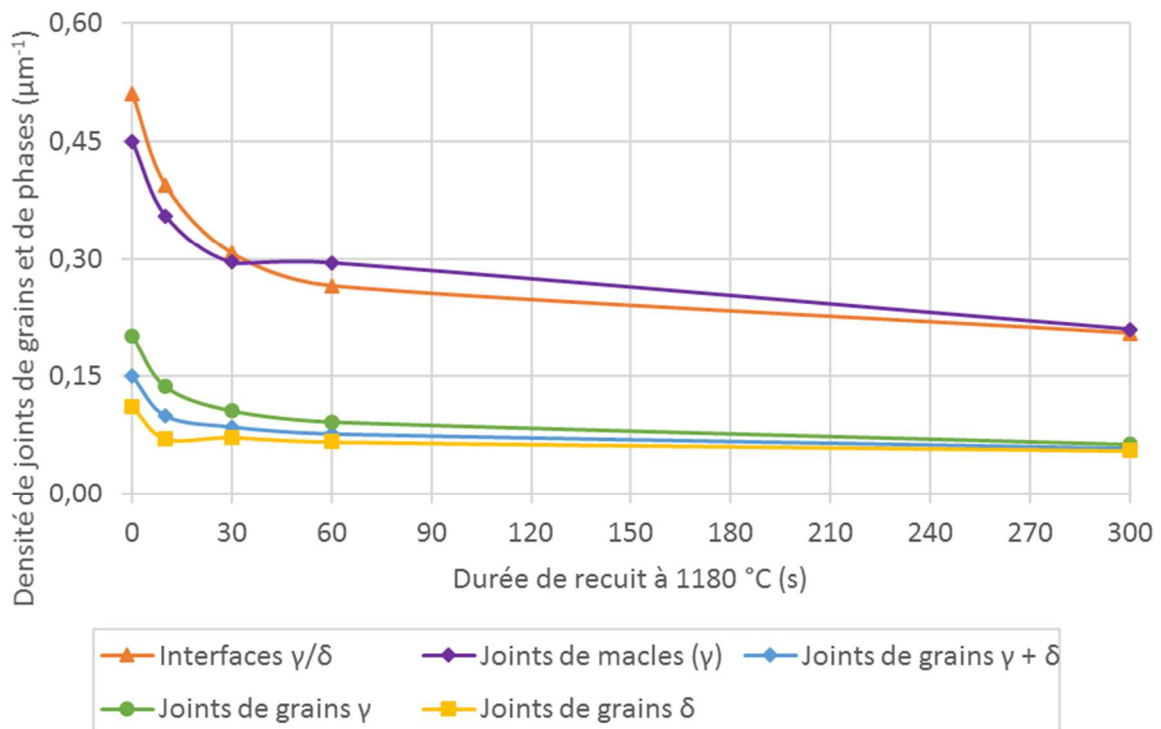


Figure A.7 - Evolution de la densité de joints de phases, de joints de grains moyenne, et spécifique à la ferrite et l'austénite en fonction de la durée de maintien à 1180 °C.



## 2. Fractions en longueur d'interfaces selon l'angle de désorientation

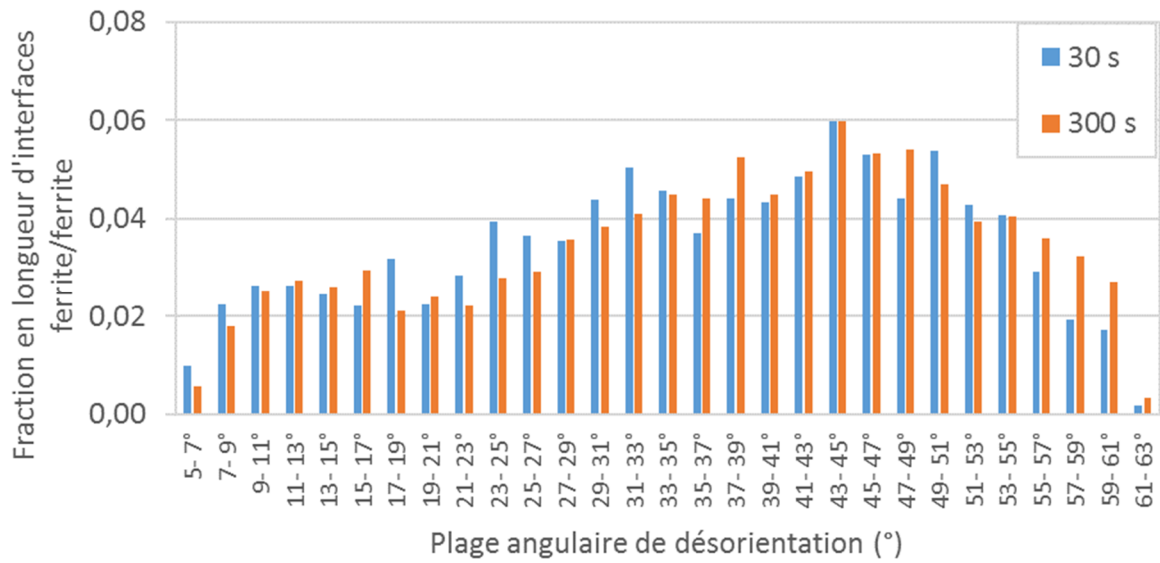


Figure A.8 - Fraction en longueur d'interfaces ferrite/ferrite en fonction de leur angle de désorientation pour des recuits de différentes durées à 1180 °C.

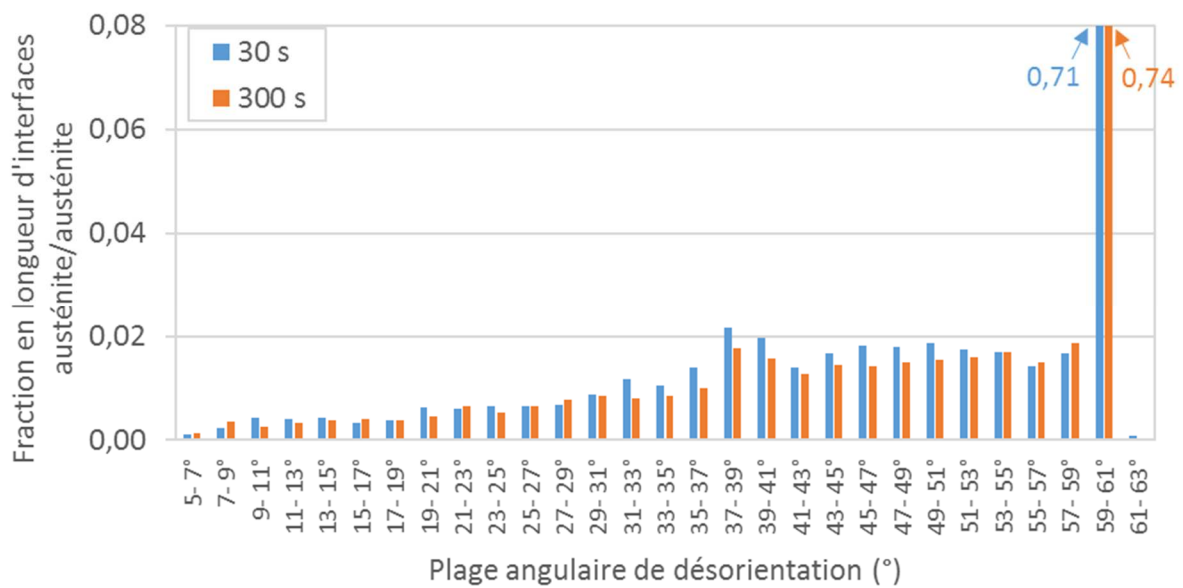


Figure A.9 - Fraction en longueur d'interfaces austénite/austénite en fonction de leur angle de désorientation pour des recuits de différentes durées à 1180 °C.

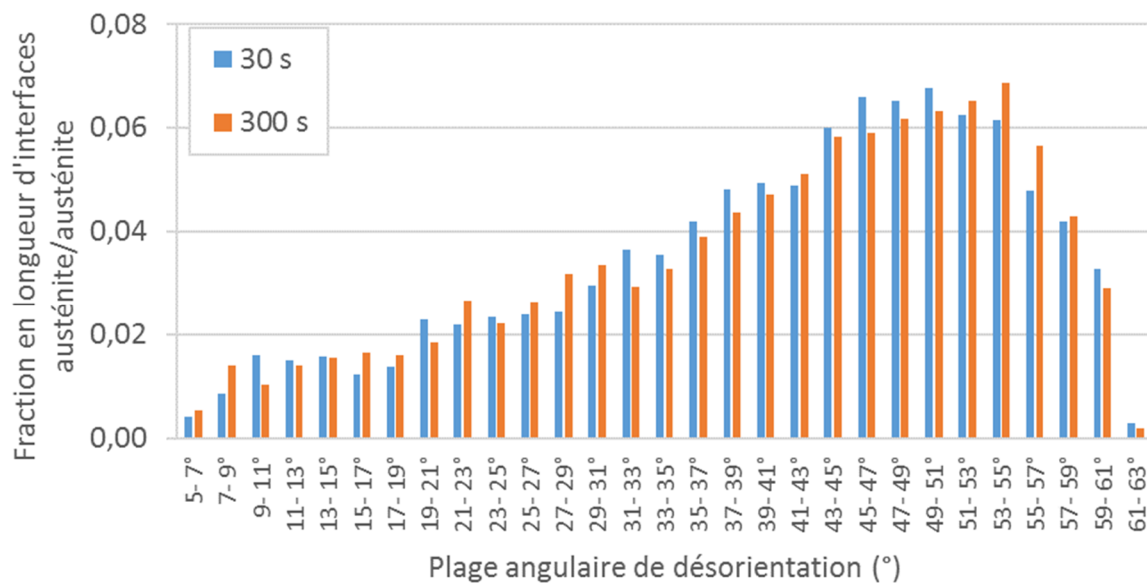


Figure A.10 - Fraction en longueur d'interfaces austénite/austénite en fonction de leur angle de désorientation pour des recuits de différentes durées à 1180 °C. Les longueurs de joints de macles ont été soustraites de la distribution.

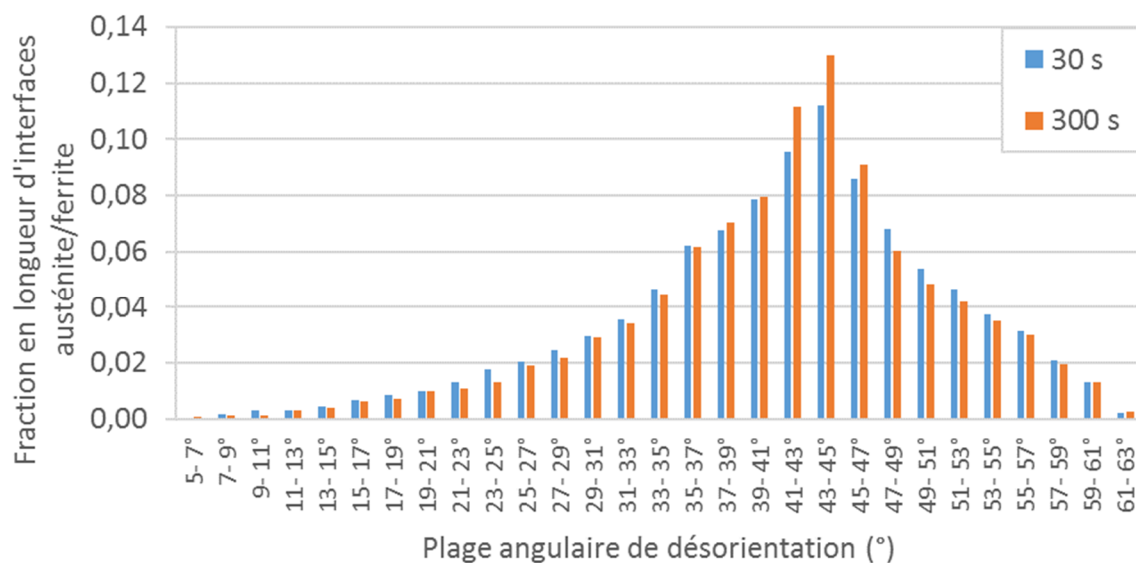
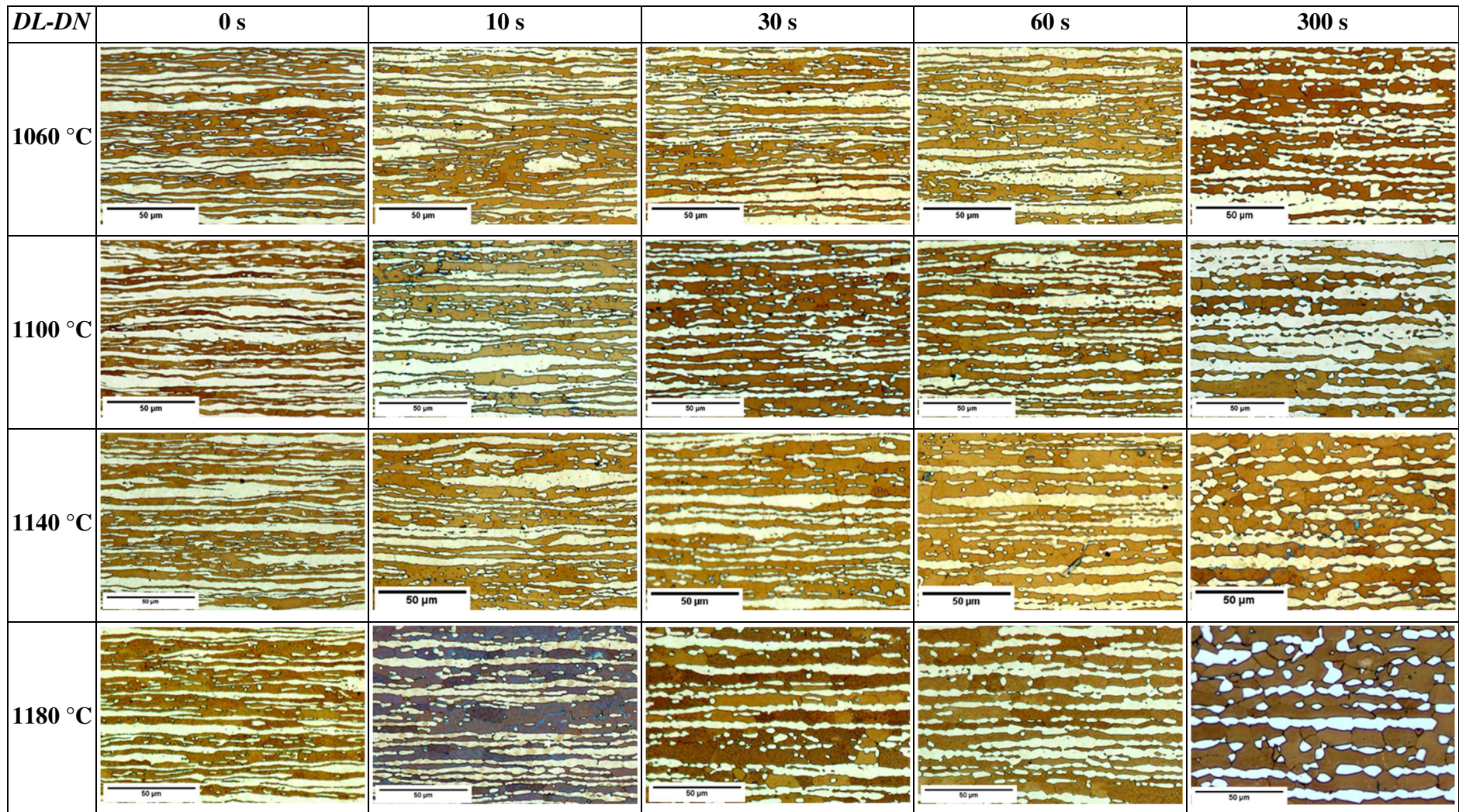


Figure A.11 - Fraction en longueur d'interfaces austénite/ferrite en fonction de leur angle de désorientation pour des recuits de différentes durées à 1180 °C.

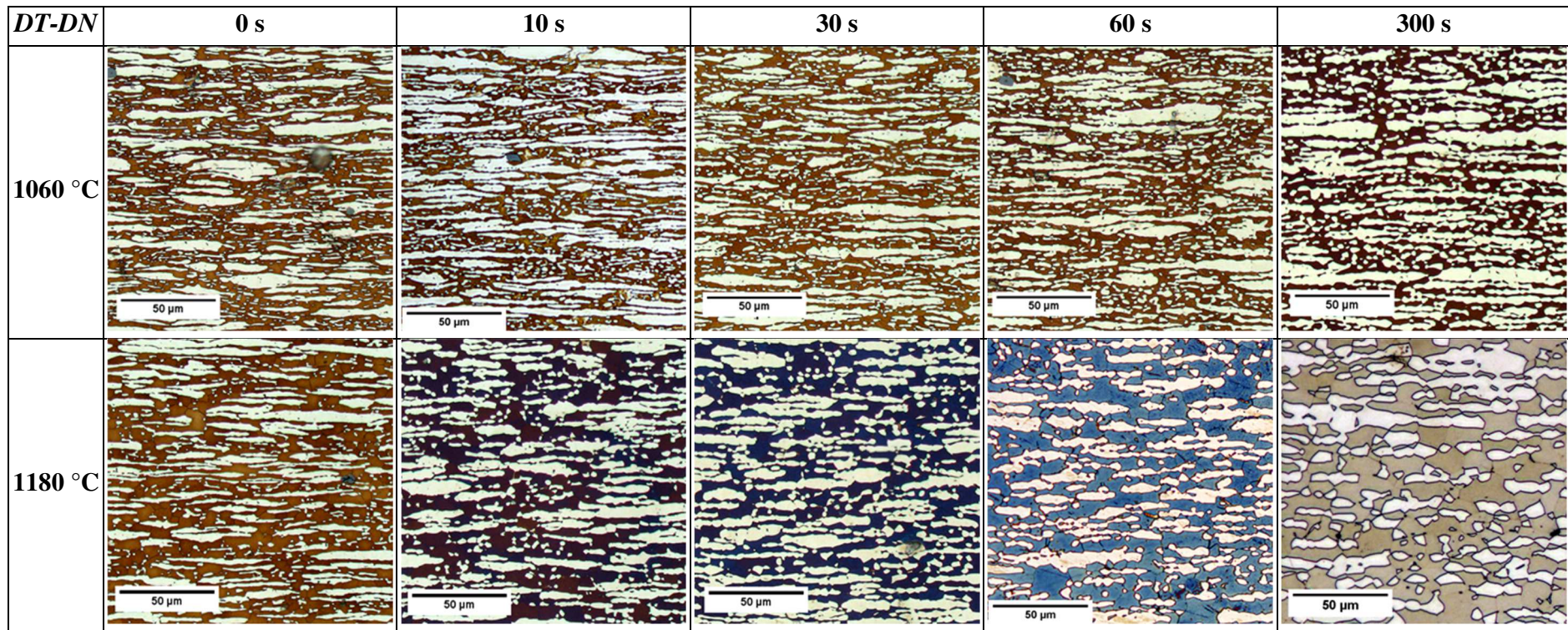


## Annexe D Micrographies optiques de l'alliage DXM pour différents états recuits











# **Annexe E**

## **Imagerie 3D de la microstructure (FIB-imagerie/FIB-EBSD)**

Dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LEM3, la microstructure de l'acier inoxydable superduplex modèle (DXM) a été caractérisée en trois dimensions par des analyses FIB-imagerie et FIB-EBSD. Les résultats n'ont pas été exploités dans le cadre de ces travaux de thèse, cependant les protocoles de préparation des échantillons et les conditions d'analyses sont donnés dans cette annexe.

La morphologie des grains a été étudiée en trois dimensions à partir de coupes sériées réalisées grâce à un MEB-FIB Zeiss Auriga 40 équipé du système ATLAS 3D®. Cet instrument permet de découper des sections de matière d'une épaisseur donnée avec un faisceau d'ions gallium et d'acquérir une image électronique de la section révélée par la découpe. L'alignement des images acquises lors de chaque coupe permet de reconstruire un volume 3D.

Pour cette analyse, les échantillons ont été prélevés dans des éprouvettes d'acier superduplex modèle (DXM) de 1 mm et avaient pour dimensions 10 (DT) mm par 5 à 15 (DL) mm. Les images ont été acquises dans le plan DL-DN et l'une des deux faces de l'échantillon a été polie jusqu'à une taille de grains de 1  $\mu\text{m}$  pour faciliter le démarrage de la découpe au FIB. Une des faces DT-DN requiert un état de surface sans rugosité afin d'effectuer un dépôt à sa surface qui sert de marqueur lors de l'alignement des images. Cette face a donc été amincie jusqu'à  $\frac{1}{4}$  épaisseur, soit 0,75 mm, selon le protocole de polissage identique à celui employé pour préparer des pointes pour l'analyse de tomographie (voir Annexe F). La surface a été polie jusqu'à obtenir une finition de qualité EBSD.

Lors de l'analyse, le faisceau d'ions de tension d'accélération de 30 kV et de courant de sonde de 4 nA se déplaçait de 30 nm selon la direction DT entre chaque coupe, fixant une taille de voxel cubique de 30 nm de côté. Pour chaque échantillon, un champ de vue d'environ 50 (DL) x 20 (DN)  $\mu\text{m}^2$  a été reconstruit sur un total de 747 coupes, soit environ 22  $\mu\text{m}$  selon DT.

Les images électroniques ont été acquises à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires placé dans la colonne (InLens) avec un faisceau d'électrons à basse tension d'accélération de 2 kV et un courant de sonde de 400 nA. L'acquisition a été réalisée avec un temps de 100 ns par point pour lesquels 185 mesures ont été effectuées ligne par ligne (option *line averaging*). Un contraste d'orientation cristallographique a été obtenu et permet de distinguer les grains les uns des autres ainsi que les macles présentes dans les grains austénitiques.

Les images acquises ont été alignées grâce aux marqueurs en surface, recoupées puis filtrées afin de retirer l'effet rideau provoqué par le faisceau d'ions lorsqu'il intercepte un joint de grains.





# **Annexe F**

## **Protocole de préparation de pointes pour tomographie**

Les expériences de tomographie par contraste de phases réalisées sur des alliages d'aciers inoxydables sur une ligne de lumière synchrotron requièrent des échantillons respectant les contraintes géométriques suivantes :

- une symétrie axiale, pour conserver une géométrie constante en rotation d'un angle de  $180^\circ$  lors d'un scan
- une épaisseur la plus grande possible pour tenter d'obtenir des données statistiques
- une épaisseur maximale entre 30 et 60  $\mu\text{m}$  selon la technique employée, limitée par l'absorption du faisceau par l'alliage de fer plutôt dense et absorbant
- une longueur suffisamment grande pour qu'une partie soit suffisamment éloignée du support et puisse être placée dans l'axe du faisceau.

Des pointes cylindriques ou coniques permettent de remplir toutes ces conditions et ont été préparées par le protocole suivant.

### **1. Amincissement d'un échantillon plat à quart épaisseur**

Un échantillon de tôle de dimensions 15 (DL) x 12 (DT)  $\text{mm}^2$  est d'abord enrobé à chaud à plat dans une résine époxy ayant une dureté élevée de sorte à pouvoir le polir sans effet d'arrondissement des bords. Il est aminci sur une première face DL-DT par polissage aux papiers SiC P320, P600 et P1200 jusqu'à la profondeur voulue. L'utilisation d'un palpeur permet, d'une part, de contrôler le retrait homogène de matière, et d'autre part, de retirer suffisamment de matière pour supprimer l'érouissage induit par chaque étape.

Pour un prélèvement à cœur, l'échantillon est ensuite dés-enrobé et réenrobé à l'envers dans la même résine afin de polir de la même manière la seconde face dans le plan DL-DT. En prenant comme exemple le polissage d'une tôle de 1,0 mm, on retirera 150  $\mu\text{m}$  d'une face et 650  $\mu\text{m}$  de la seconde face pour conserver 200  $\mu\text{m}$  à quart épaisseur.

### **2. Découpe de tiges de base carrée**

A l'aide d'une microtrancheuse, l'échantillon est partiellement découpé selon la direction DL et prend la forme d'un peigne possédant des tiges de base carrée, voir Figure A.12.(a). La découpe de tiges de base carrée est essentielle car seule cette forme pourra assurer la circularité des pointes à la fin de la préparation. La découpe de tiges à base rectangulaire produit en effet des pointes de section ovales moins adaptées à l'expérience de tomographie. Pour reprendre l'exemple donné dans le paragraphe 1. de cette annexe, les tiges possèdent une section de 200 x 200  $\mu\text{m}^2$  sur une longueur de 10 à 15 mm.

### 3. Amincissement en pointes par polissage électrolytique

Une solution d'acides acétique-perchlorique 90-10 (180 mL CH<sub>3</sub>COOH, 20 mL HClO<sub>4</sub>) est utilisée pour produire les pointes. Une contre-électrode cylindrique en acier inoxydable est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension continue tandis que l'échantillon joue le rôle d'anode et est reliée au pôle positif. Un balayage en tension préalable à l'amincissement sur ce même matériau a permis d'établir la courbe de polarisation du système et d'identifier la tension de  $8,0 \pm 0,5$  V pour effectuer le polissage électrolytique. Une photographie du montage est donnée en Figure A.12.(b).

L'échantillon, suspendu par son côté non entaillé à l'extrémité d'une pince conductrice, est partiellement plongé dans la solution tiges vers le bas, voir Figure A.12.(c). Au démarrage du générateur, les tiges sont polies préférentiellement sur les arrêtes et deviennent cylindriques. De plus, leur section s'amincit homogènement sauf au niveau de la surface où la vitesse d'amincissement est plus élevée. Chacune des pointes est amincie jusqu'à son sectionnement au niveau de la surface, instant où elle tombe au fond du bécher et sort du circuit électrique. Il s'agit de la partie conservée pour la tomographie et la longueur immergée du peigne correspond donc approximativement à la longueur obtenue pour les pointes. Pour reprendre l'exemple donné dans le §I de cette annexe, le polissage d'une tige de section  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  nécessitera quelques minutes dans ces conditions et donnera une pointe cylindrique de diamètre d'environ  $40 \mu\text{m}$ , valeur empirique issue de l'expérience.

Pour amincir davantage l'extrémité d'une pointe, cette dernière peut être plongée quelques dizaines de secondes supplémentaires dans la solution à l'aide du même montage. Pour ne pas sectionner à nouveau la pointe au niveau de la surface, il est nécessaire de faire monter et descendre l'échantillon au cours de ce ré-amincissement afin de déplacer la position de la surface sur cet échantillon.

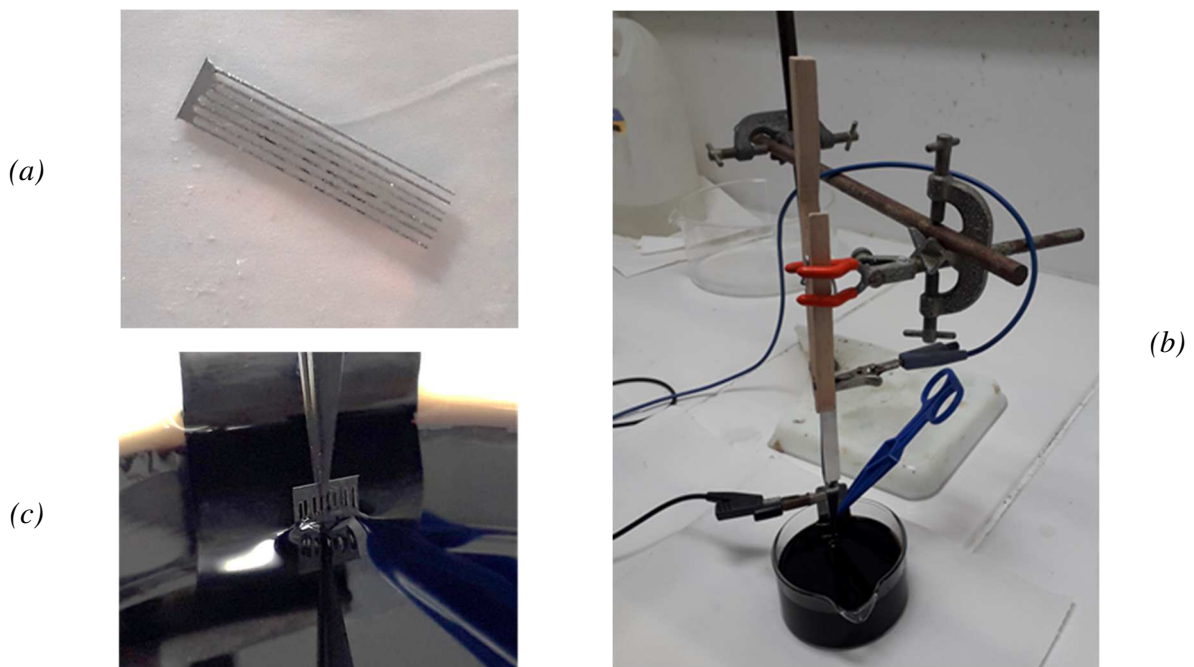


Figure A.12 – Photographies réalisées au cours de la préparation de pointes d'acier inoxydable superduplex pour l'analyse par tomographie.





Les aciers inoxydables superduplex sont des alliages à hautes performances qui combinent de hautes propriétés mécaniques à une excellente résistance à la corrosion par piqûres et sous contraintes. La conception de nouvelles nuances aux propriétés améliorées nécessite le contrôle de la microstructure et des transformations de phases survenant au cours du procédé de fabrication. En particulier, une succession d'étapes de déformation par laminage donnent aux phases la morphologie typique des aciers duplex laminés, une alternance de bandes de ferrite ( $\delta$ ) et d'austénite ( $\gamma$ ). A l'issue du laminage à froid, un recuit à une température de l'ordre de 1100 °C confère à l'alliage les propriétés recherchées. A cette température, les deux phases sont en proportions équivalentes, mais la microstructure en bandes évolue en une structure plus équiaxe et plus épaisse en quelques dizaines de secondes. Les mécanismes entraînant ces évolutions microstructurales lors d'un recuit ont été étudiés dans ces travaux de thèse. Un acier inoxydable superduplex modèle Fe-Cr-Ni-Mo-N a été produit par un procédé semi-industriel et fourni sous la forme de tôles laminées à froid. Sa microstructure a été étudiée à l'issue de recuits isothermes effectués à une température comprise entre 1060 et 1180 °C jusqu'à 300 s. L'équilibre thermodynamique des fractions des phases est atteint au cours des premières dizaines de secondes de maintien en température. Un épaississement global de la microstructure et un amincissement local des bandes ont été mis en évidence. Ces amincissements sont induits par le mouillage des joints de grains émergeant aux interfaces austénite/ferrite similairement à la théorie de gravure thermique de sillons et peuvent conduire au fractionnement. La coalescence de la microstructure a également été identifiée par une analyse quantitative. Ces modèles décrivent l'évolution de morphologies idéales sous l'effet de forces de capillarité. La morphologie complexe des phases de l'alliage superduplex donne lieu à des hétérogénéités morphologiques lors du recuit. Les joints de macles  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle$ , 60 °) présents dans l'austénite sont faiblement énergétiques et sont peu affectés par la gravure thermique de sillons. Cependant, les différences d'énergie entre joints de grains n'expliquent pas l'ensemble des hétérogénéités observées, et la morphologie des interfaces à l'état initial s'est révélée prépondérante. Grâce à une collaboration, un outil de simulation numérique par champs de phases a été actualisé pour modéliser l'évolution d'interfaces austénite/ferrite de diverses morphologies au cours d'un recuit. D'une part, le fractionnement d'une particule cylindrique par le mouillage d'un joint de grains est plus rapide que celui d'une particule plate. D'autre part, le mouillage d'un joint de grains crée de nouvelles interfaces courbes sujettes à une évolution par coalescence. La double interaction du mouillage des joints de grains et de la coalescence entraîne une évolution rapide de la microstructure. L'interaction de joints de grains voisins rend possible la stabilisation locale d'une interface, mais la coalescence de la microstructure se poursuit en raison des différences de courbure qui existent entre les interfaces d'une même bande, et celles de bandes voisines.

Superduplex stainless steels are high-performance stainless-steel grades that combine great specific mechanical properties with an excellent resistance to pitting and stress corrosion cracking. The design of new grades with improved properties requires the control of the microstructure and phase transformations occurring during the manufacturing process. Particularly, the rolling steps impart to the alloy the so-called duplex structure, a fine layered microstructure made of two phases, ferrite ( $\delta$ ) and austenite ( $\gamma$ ). After the cold-rolling step, an annealing treatment performed at a temperature close to 1100 °C gives the alloy desired properties. At this temperature, both phases are present in comparable proportions in the alloy, however the layered microstructure evolves towards a more equiaxed and thicker structure within a few tens of seconds. The mechanisms leading to these microstructural evolutions during annealing was studied in this work. A model Fe-Cr-Ni-Mo-N superduplex stainless steel was produced by a semi-industrial process and supplied in the form of cold-rolled sheets. Its microstructure was studied after isothermal annealing treatments performed within a temperature range of 1060-1180 °C up to 300 s. The phase fractions reached the thermodynamic equilibrium during the first tens of seconds of the temperature steady state. A global thickening of the microstructure and a local thinning of the bands were identified. The local thinning was found located at the grain boundaries emerging at austenite/ferrite interfaces similarly to the thermal grain boundary grooving theory, it may also induce fractioning of the phases. Microstructure coarsening was also evidenced by a quantitative analysis. These two models describe the evolution of ideal morphologies due to capillarity. However, the complex morphology of the phases of the superduplex alloy give rise to morphological heterogeneities during annealing. The low energetic austenitic twin boundaries  $\Sigma 3$  ( $\langle 111 \rangle$ , 60 °) are not affected by thermal grooving. However, differences in grain boundary energy do not explain all the observed heterogeneities, and the morphology of the interfaces in their initial state has proved to be predominant. Through a collaboration, a phase field numerical simulation tool was upgraded to model the evolution of austenitic/ferritic interfaces of various morphologies during annealing. On the one hand, the splitting of a cylindrical particle by grain boundary grooving was found faster than the one of a plate. On the other hand, the grain boundary grooving creates additional curved interfaces subject to coarsening. The double interaction of grain boundary grooving and coarsening leads to a rapid evolution of the microstructure. The interaction of neighboring grain boundaries can locally stabilize an interface, but the microstructure coarsening continues due to the curvature differences that exist between interfaces of a same band and those of adjacent bands.