



HAL
open science

Influence de l'austénite et des impuretés sur le vieillissement thermique de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques

Jeoffrey Renaux

► **To cite this version:**

Jeoffrey Renaux. Influence de l'austénite et des impuretés sur le vieillissement thermique de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques. Autre [cond-mat.other]. Normandie Université, 2024. Français. NNT : 2024NORMR026 . tel-04683389

HAL Id: tel-04683389

<https://theses.hal.science/tel-04683389v1>

Submitted on 2 Sep 2024

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

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



Normandie Université



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

Influence de l'austénite et des impuretés sur le vieillissement thermique de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques

Présentée et soutenue par

JEFFREY RENAUX

Thèse soutenue le 19/06/2024

devant le jury composé de :

MME CRISTELLE PAREIGE	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. DAVID SIMEONE	Directeur de Recherche - UNIVERSITE PARIS-SACLAY	Président du jury
MME CHARLOTTE BECQUART	Professeur des Universités - UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIE	Membre du jury
M. SAMUEL JOUEN	Maître de Conférences - Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. SÉBASTIEN SAILLET	Ingénieur de Recherche -	Membre du jury
M. SEBASTIEN ALLAIN	Professeur des Universités - Université de Lorraine	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **CRISTELLE PAREIGE** (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX)





Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

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

Influence de l'austénite et des impuretés sur le vieillissement thermique de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques

Présentée par
Jeffrey Renaux

Thèse soutenue publiquement le 19 Juin 2024
devant le jury composé de

M. David Siméone	Directeur de recherche / CEA - Saclay	Rapporteur
M. Sébastien Allain	Professeur des Universités / Mines de Nancy – Université de Lorraine	Rapporteur
Mme. Charlotte Becquart	Professeur des Universités / UMET – Université de Lille	Examinatrice
M. Sébastien Sallet	Ingénieur de recherche / EDF R&D	Examineur
M. Samuel Jouen	Maître de conférences / GPM – Université de Rouen Normandie	Co-encadrant
Mme. Cristelle Pareige	Professeur des Universités / GPM – Université de Rouen Normandie	Directrice de thèse

Thèse dirigée par Pr. Cristelle Pareige, co-encadrée par Dr. Samuel Jouen
Groupe de physique des matériaux
UMR 6634 CNRS - Université de Rouen Normandie



Remerciements

Je remercie en premier lieu Monsieur Phillipe Pareige, l'ancien directeur du Groupe de Physique des Matériaux, ainsi que Monsieur Xavier Sauvage, directeur du Groupe de Physique des Matériaux, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire d'excellence.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Cristelle Pareige, Professeure des universités de l'Université de Rouen Normandie et directrice de cette thèse, pour la confiance qu'elle m'a accordée. Au-delà de sa grande gentillesse et de sa rigueur, elle m'a offert l'opportunité de progresser tout au long de ce travail. Sa maîtrise du sujet, ses connaissances et son savoir-faire ont été une source d'inspiration pour moi et m'ont incité à continuer à me dépasser.

Je remercie également Samuel Jouen, maître de conférences de l'Université de Rouen Normandie, d'avoir accepté de co-encadrer cette thèse et de m'avoir accompagné au cours de ce travail. Ses connaissances sur le sujet et expertise expérimentale m'ont permis de m'améliorer sur cet aspect de mon sujet.

Je remercie également Sébastien Saillet, Romain Badyka, Frédérique Delabrouille, ainsi que Christophe Domain, ingénieurs de recherche dans le centre R&D d'EDF à la Renardières, pour leur esprit d'équipe et leur bonne humeur, qui ont rendu cette collaboration agréable et particulièrement enrichissante pour moi. Leurs compétences et leur professionnalisme ont permis l'aboutissement de ce projet.

Je remercie Raphaël Pesci, du LEM3 de Metz, d'avoir accepté de rejoindre cette collaboration. Sa maîtrise de l'étude expérimentale des contraintes résiduelles ainsi que sa disponibilité ont été un atout pour le bon déroulement de l'étude et la qualité des résultats obtenus.

Je remercie Sébastien Allain, Professeure des universités aux Mines de Nancy et David Simeone Directeur de recherche au CEA de Saclay, d'avoir accepté de rapporter cette thèse.

Je n'oublie pas Frédérique Danoix, Charlotte Becquard, Auriane Etienne, Benjamin Klaes, Dacosta Gerald, Ronan Henry, Fabien Cuvilly, ainsi qu'Alexis Graux, X qui ont apporté des avis constructifs ainsi que certaines contributions expérimentales.

Je remercie enfin l'ensemble du personnel du GPM pour leur accueil et leur convivialité, en ayant une pensée particulière pour Sonia, Joséphine, Mohamad, Morgane et Eva.



Sommaire général

INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART	13
I-1 Introduction	14
I-2 Métallurgie des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés	16
I-2.1 Conception des pièces moulées	16
I-2.2 Effet des éléments d'alliage	17
I-3 Théorie classique de germination	20
I-3.1 Concepts de base	20
I-3.2 Décomposition spinodale – Théorie cinétique	25
I-4 Formation de l'austénite Widmanstätten et des contraintes résiduelles	30
I-4.1 Austénite Widmanstätten	30
I-4.2 Contraintes résiduelles	33
I-5 Transformation de phases de la ferrite des aciers austéno-ferritiques	38
I-5.1 Formation de la décomposition spinodale	38
I-5.2 Formation de la phase G	43
I-6 Points principaux	48
BIBLIOGRAPHIE	49
CHAPITRE II : TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION ...	57
II-1 Introduction	58
II-2 Principe de la sonde atomique tomographique	59
II-2.1 L'évaporation par effet de champ	59
II-2.2 Spectrométrie de masse à temps de vol et reconstruction 3D	62
II-2.3 Reconstruction du volume de sonde atomique	67
II-2.4 Phénomènes de biais pour la mesure de composition	71
II-3 Traitement des données de sonde atomique	76
II-3.1 Mesure de la composition	76
II-3.2 Identification des phases	78
II-3.3 Caractérisation des nanoparticules de phase G	81
II-3.4 Caractérisation de la décomposition spinodale	85
II-4 Introduction du microscope électronique en transmission	89
II-5 Caractérisation par DRX des contraintes résiduelles initiales avec la méthode d'analyse monocristalline	
92	
II-5.1 Méthode des $\sin^2\psi$	92
II-5.2 Méthode d'analyse monocristalline	95
BIBLIOGRAPHIE	99
CHAPITRE III : PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX ET MÉTHODE DE DISSOLUTION	
SÉLECTIVE DE L'AUSTÉNITE	103
III-1 Introduction	104
III-2 Présentation des alliages étudiés	105

III-2.1 Composition nominale et microstructure	105
III-2.2 Origine des échantillons.....	107
III-2.3 Protocole de préparations et d'analyses.....	108
III-3 Dissolution sélective d'une phase par attaque électrochimique	109
III-3.1 Courbe de polarisation d'un métal monophasé passivable.....	109
III-3.2 Courbe de polarisation d'un alliage biphasé passivable	111
III-4 Dissolution sélective de l'austénite des échantillons d'alliages J et C	115
III-4.1 Description du matériel électrochimique	115
III-4.2 Dissolution sélective de l'austénite de l'alliage J	116
III-4.3 Dissolution sélective de l'austénite de l'alliage C	125
III-5 Conclusion et perspectives.....	133
BIBLIOGRAPHIE.....	134
CHAPITRE IV : ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONTRAINTE RÉSIDUELLE INDUITE PAR L'AUSTÉNITE SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA FERRITE	
137	
IV-1 Introduction.....	138
IV-2 Caractérisation des contraintes résiduelles au sein de la ferrite avant et après dissolution de l'austénite	
139	
IV-2.1 Présentation du grain analysé par DRX.....	139
IV-2.2 Caractérisation des contraintes résiduelles avant dissolution sélective.....	142
IV-2.3 Mesure de la contrainte après dissolution sélective.....	145
IV-3 Microstructure des ferrites avec et sans austénite avant le vieillissement thermique des alliages J et C	
147	
IV-3.1 Caractérisation du cœur de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage J avant vieillissement thermique.....	148
IV-3.2 Caractérisation des fins couloirs de ferrite avec et sans austénite de l'alliage J avant vieillissement thermique.....	150
IV-3.3 Caractérisation de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage C avant vieillissement	153
IV-4 Évolution microstructurale des ferrites avec et sans austénite	156
IV-4.1 Caractérisation du cœur de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.....	156
IV-4.2 Caractérisation des couloirs fins de l'alliage J et de la ferrite de l'alliage C après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.....	162
IV-5 Impact de l'austénite sur le vieillissement de la ferrite - Discussion	166
IV-6 Conclusion et perspectives.....	174
BIBLIOGRAPHIE.....	175
CHAPITRE V : ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU GRADIENT DE COMPOSITION CHIMIQUE ET DES IMPURETÉS SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA FERRITE	
179	
V-1 Introduction	180
V-2 Effet du gradient de composition chimique sur l'évolution nanostructurale de la ferrite de l'alliage J. 181	
V-2.1 Caractérisation SAT du gradient de concentration Cr/Ni avant vieillissement thermique des ferrites avec et sans austénite	181
V-2.2 Caractérisation MET du gradient de composition vers une interface α/γ après vieillissement	183

V-2.3 Effet du gradient de composition sur l'évolution nanostructurale de la ferrite de l'alliage J.....	185
V-2.4 Gradient de composition Cr/Ni dans l'alliage C.....	191
V-2.5 Discussion.....	192
V-3 Influence des impuretés sur la cinétique de précipitation de la phase G.....	193
V-3.1 Échantillon purement ferritique I_{rec}	193
V-3.2 Résultats de la caractérisation en sonde atomique de l'alliage purement ferritique I_{rec}	195
V-3.3 Discussion sur les différences de cinétique de transformation de phase de l'alliage ferritique par rapport aux alliages austéno-ferritiques.....	200
V-4 Conclusion et perspectives.....	208
BIBLIOGRAPHIE.....	209
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	211
ANNEXE.....	217
➤ Annexe A : Électropolissage et lift-out MEB/FIB.....	217
➤ Annexe B : Détermination du paramètre δz pour la reconstruction des volumes de SAT.....	219
➤ Annexe C : Résumé du protocole de préparation des échantillons et matériel électrochimique utilisé.....	220
➤ Annexe D : Composition de l'austénite des alliages J et C.....	221
➤ Annexe E : Images MEB d'aciers inoxydables austéno-ferritiques après dissolution sélective de l'austénite.....	222
➤ Annexe F : Cartographies EBSD pour la ferrite de l'échantillon J.EBSD.....	225
➤ Annexe G : Cartographies EBSD pour l'austénite de l'échantillon J.EBSD.....	227
➤ Annexe H : Distributions du rayon des nanoparticules au cœur de la ferrite de l'alliage J.....	229
➤ Annexe I : Distribution du rayon des nanoparticules de phase G des différents volumes de sonde atomique de l'alliage J vieilli 1 000 h à 400 °C.....	231
➤ Annexe J : Spectre de masse du volume de ferrite I_{rec} avant vieillissement.....	233
➤ Annexe K : Pic d'impuretés des spectres de masses de l'alliage J.....	234
➤ Annexe L : Équivalence Temps-Température.....	235



Introduction générale

Aujourd'hui, notre planète connaît d'importants bouleversements provoqués par l'activité humaine. L'exploitation intensive des ressources naturelles engendre une pollution irréversible et exige une consommation énergétique considérable, entraînant ainsi une augmentation des gaz à effet de serre. La réduction de ces émissions constitue un défi majeur touchant toutes les sphères de l'activité humaine. La transition vers une consommation entièrement électrique implique l'amélioration du rendement de la production d'électricité. L'énergie nucléaire représente ainsi un moyen de transition permettant une production stable d'électricité pour compenser le caractère intermittent d'autres sources d'énergie, tout en contribuant à leur déploiement avec un impact minimal sur le réchauffement climatique.

La France a opté pour l'énergie nucléaire afin d'assurer son indépendance énergétique, étant donné que le pays dispose de peu de ressources en combustibles fossiles tels que le gaz et le pétrole. En 2023, la part de l'électricité d'origine nucléaire en France représentait environ 65 % de la production totale, comme l'a annoncé le Réseau de Transport d'Électricité (RTE). Cependant, le parc nucléaire français n'est pas récent, son expansion ayant débuté dans les années 70 avec la construction soutenue de réacteurs sur une courte période. Diverses initiatives sont actuellement en cours pour moderniser le parc nucléaire. En plus du développement de futurs réacteurs visant à consommer moins d'uranium et à produire moins de déchets radioactifs, un plan de prolongation de la durée de vie des centrales existantes est également en place. Cette approche vise à assurer le temps nécessaire à la construction des nouveaux réacteurs, tout en répondant aux besoins énergétiques du pays.

L'une des problématiques concerne les aciers austéno-ferritiques employés dans la conception de certaines pièces du circuit primaire, telles que les robinets ou bien les volutes de pompes. Ces aciers présentent une bonne résistance à la corrosion et de bonnes propriétés mécaniques qui répondent aux exigences du cahier des charges des centrales nucléaires. Toutefois, ces alliages constitués de deux phases, alliant la ferrite et l'austénite, vieillissent avec les températures de fonctionnement de la centrale comprises entre 285 et 325 °C. Les études menées depuis les années 70 [1–6] montrent que la ferrite est la phase fragilisante de ces aciers qui va évoluer sous l'effet de la température. La fragilisation de la ferrite est due à un durcissement structural causé par deux transformations de phase qui se développent dans la ferrite. D'une part, la séparation du Fe et du Cr se produit selon un mécanisme de décomposition spinodale pour les aciers à haute concentration de Cr, ce qui entraîne la formation d'une phase α qui est riche en Fe et d'une phase α' qui est riche en Cr. D'autre part, les éléments d'alliages, comprenant le Ni, le Si, le Mn et le Mo, forment une phase

intermétallique dénommée phase G. Cette phase précipite par germination hétérogène aux joints de grain et sous la forme de nanoparticules aux interdomaines α et α' .

Les aciers contenant du Mo sont connus pour vieillir plus rapidement que les aciers sans Mo [6,7]. La plus forte concentration d'éléments Ggènes (Ni, Si, Mn et Mo) permet la formation d'une plus grande densité de nanoparticules de phase G, qui contribue fortement au durcissement de la ferrite, et à une décomposition spinodale généralement légèrement plus développées [6,7]. Toutefois, des observations au cours des travaux de recherche de Badyka [7] ont montré qu'un alliage purement ferritique, avec une composition similaire à celle de la ferrite d'un acier au Mo étudié par Novy [4,8], vieillissait beaucoup moins vite. La raison était principalement liée à l'absence de nanoparticules de phase G dans l'échantillon purement ferritique. Brown et al. [9] avaient eux aussi observé un vieillissement moins important de la ferrite d'un acier purement ferritique par rapport à son homologue austéno-ferritique. L'hypothèse avancée pour expliquer cette différence de vieillissement serait celle de la présence de l'austénite qui induirait une contrainte résiduelle sur la ferrite, ce qui accélérerait son vieillissement.

Cette thèse a donc pour objectif d'étudier l'influence que peut avoir l'austénite sur le vieillissement de la ferrite et de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes d'évolution microstructurale de la ferrite. L'étude consiste à utiliser une méthode de préparation électrochimique pour parvenir à une dissolution sélective de l'austénite tout en préservant le squelette de la ferrite [10]. Ainsi, les échantillons obtenus présentent une ferrite sans austénite, ayant la même composition, la même morphologie et la même histoire thermomécanique que la ferrite en présence de l'austénite. La mise au four des échantillons permet de faire vieillir la ferrite pour pouvoir l'étudier avec la sonde atomique tomographique. La comparaison des caractéristiques d'évolution microstructurale des deux types de ferrites permet d'évaluer quelle est l'influence qu'a l'austénite sur le vieillissement de la ferrite. Pour compléter l'étude, une collaboration avec le LEM3 de Metz a été mise en place pour quantifier les contraintes résiduelles initiales de la ferrite avant et après dissolution de l'austénite.

Ce manuscrit se divise en 5 chapitres, le **Chapitre I** reprenant les différentes notions nécessaires à la compréhension de cette étude. Le chapitre débute par la description du contexte de l'étude, puis la description de la fabrication de pièces moulées en aciers inoxydables. Les notions de thermodynamique sont rappelées pour comprendre d'une part, la formation de l'austénite et d'autre part, l'évolution microstructurale de la ferrite qui intervient au cours du vieillissement. L'origine des contraintes résiduelles à l'état initial est également décrite. Pour finir, les différents effets chimiques et mécaniques sur la formation de la décomposition spinodale et de la phase G seront revues.

Le **Chapitre II** est consacré à la description des différentes techniques de caractérisation expérimentale comprenant la sonde atomique, le MET et l'analyse monocristalline en DRX, utilisées pour ce travail.

Le **Chapitre III** présente les deux alliages étudiés ainsi que le détail de la préparation des échantillons. Ce chapitre contient toute la partie électrochimique, avec la description de la dissolution sélective de l'austénite et l'ensemble des résultats obtenus.

Le **Chapitre IV** est entièrement dédié à l'effet de la contrainte résiduelle initiale sur l'évolution microstructurale de la ferrite. Les résultats DRX sur la caractérisation de l'état de contrainte initiale de la ferrite sont présentés pour avoir connaissance de la nature des contraintes induites dans la ferrite et vérifier si la dissolution sélective de l'austénite conduit à la relaxation de la ferrite. Les résultats de sonde atomique obtenus pour la ferrite avec austénite sont comparés à ceux obtenus pour la ferrite sans austénite afin de mettre en évidence ou non l'impact des contraintes résiduelles initiales sur le vieillissement de la ferrite.

Le **Chapitre V** s'intéresse aux effets de la composition chimique sur le vieillissement de la ferrite. Le chapitre est divisé en deux parties. La première est dédiée à l'effet d'un gradient de composition Cr/Ni présent à proximité des interfaces α/γ dans l'un des alliages étudiés [11]. La seconde partie est consacrée à l'étude de l'acier purement ferritique. Les données sont comparées à celles obtenues dans la ferrite d'aciers austéno-ferritiques. La différence de pureté des différents alliages permet d'ouvrir une nouvelle piste sur l'influence des impuretés dans la formation de la phase G.

Bibliographie :

- [1] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and single ferritic stainless steels, *Acta Metallurgica* 26 (1978) 429–442. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90169-4).
- [2] H.M. Chung, Aging and Life Prediction of Cast Duplex Stainless Steel Components, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 50 (1992) 179–213. [https://doi.org/10.1016/0308-0161\(92\)90037-G](https://doi.org/10.1016/0308-0161(92)90037-G).
- [3] H.M. Chung, T.R. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8 and CF8M duplex stainless steels, *Materials Science* 6 (1990) 249–262. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.249>.
- [4] C. Pareige, S. Novy, S. SAILLET, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years),

-
- Journal of Nuclear Materials 411 (2011) 90–96.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.036>.
- [5] C. Pareige, J. Emo, S. SAILLET, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015) 383–389.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.017>.
- [6] R. Badyka, G. Monnet, S. SAILLET, C. Domain, C. Pareige, Quantification of hardening contribution of G-Phase precipitation and spinodal decomposition in aged duplex stainless steel: APT analysis and micro-hardness measurements, *Journal of Nuclear Materials* 514 (2019) 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.002>.
- [7] R. Badyka, Influence des éléments d’alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d’aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2018.
- [8] S. Novy, Mécanisme de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austéno-ferritiques, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2009.
- [9] J.E. Brown, G.D.W. Smith, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surface Science* 246 (1991) 285–291.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90428-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90428-U).
- [10] J. Champredonde, Étude et comparaison des méthodes de dosage de la ferrite dans les aciers inoxydables biphasés de type austéno-ferritique, Conservatoire National des arts et métiers, Paris, 1990.
- [11] L. Devillers-Guerville, Rupture d’aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, fragilisés par vieillissement à 350-400°C : Aspects microstructuraux - Simulation numérique de la dispersion et des effets d’échelle, Thèse, École nationale supérieure des mines de Paris, 1998.

Chapitre I : État de l'art

Sommaire

I-1 INTRODUCTION	14
I-2 MÉTALLURGIE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNO-FERRITIQUES MOULÉS	16
I-2.1 Conception des pièces moulées	16
I-2.2 Effet des éléments d'alliage.....	17
I-2.2.a Contrôle du ratio ferrite/austénite	17
I-2.2.b Effet des éléments d'alliage	18
I-3 THÉORIE CLASSIQUE DE GERMINATION	20
I-3.1 Concepts de base.....	20
I-3.1.a Thermodynamique des solutions solides.....	20
I-3.1.b Germination homogène et hétérogène	23
I-3.2 Décomposition spinodale – Théorie cinétique.....	25
I-4 FORMATION DE L'AUSTÉNITE WIDMANSTÄTTEN ET DES CONTRAINTES RÉSIDUELLES	30
I-4.1 Austénite Widmanstätten.....	30
I-4.2 Contraintes résiduelles.....	33
I-4.2.a Les contraintes résiduelles : classifications et origine	33
I-4.2.b Formation d'une contrainte par effet d'un gradient thermique.....	34
I-4.2.c Contraintes de transformation de phases.....	35
I-5 TRANSFORMATION DE PHASES DE LA FERRITE DES ACIERS AUSTÉNO-FERRITIQUES . 38	
I-5.1 Formation de la décomposition spinodale	38
I-5.1.a Influence de la composition chimique sur la cinétique de formation de la décomposition spinodale	39
I-5.1.b Influence d'une contrainte sur la cinétique de décomposition spinodale	39
I-5.2 Formation de la phase G	43
I-5.2.a Effet de la composition chimique sur la précipitation de phase G.....	45
I-5.2.b Effet des interfaces α/γ	46
I-6 POINTS PRINCIPAUX	48
BIBLIOGRAPHIE	49

I-1 Introduction

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont utilisés dans la conception de certaines pièces de structure moulées, telles que les volutes de pompe, pour le circuit primaire principal des centrales nucléaires. La **Figure 1** illustre le fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée. Le principe consiste à chauffer de l'eau circulant dans le circuit primaire (fermé), à partir de l'énergie engendrée par les réactions nucléaires à l'intérieur de la cuve. La chaleur du premier circuit est transférée dans un second circuit qui est également fermé pour former de la vapeur d'eau. Cette vapeur va entraîner la rotation d'une turbine couplée à un générateur pour produire l'électricité injectée dans le réseau de consommation. La condensation de la vapeur après son passage va renouveler le cycle. Lors du fonctionnement, le circuit primaire ainsi que les différents composants (pompe, valve, etc.) sont soumis à une température comprise entre 285 °C et 325 °C sous une pression de 155 bars. L'utilisation des aciers inoxydables austéno-ferritiques pour fabriquer ces pièces se justifie par leur bonne résistance à la corrosion et aux contraintes thermomécaniques. De plus, ces alliages présentent de bonnes caractéristiques de fonderie pour permettre l'élaboration de pièces moulées avec un minimum de défauts de coulée, telles que les retassures ou les criques de solidification.

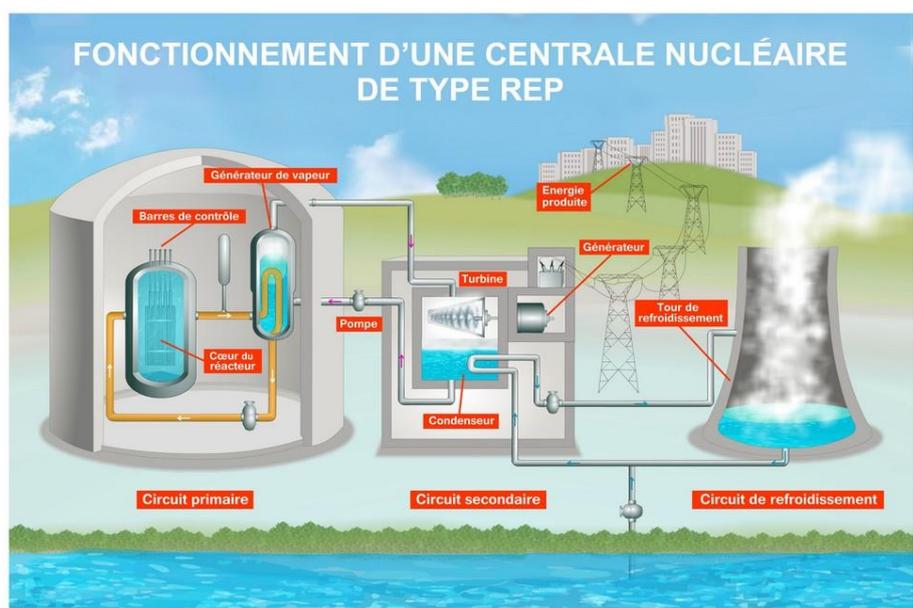


Figure 1 : Schéma d'une centrale nucléaire à eau pressurisée [1].

Le caractère inoxydable de ces aciers provient de la présence du chrome (Cr), dont la concentration est supérieure à 12 %at.. La réaction très vive du Cr avec l'oxygène (O) à la surface du matériau conduit à la formation d'une couche de chromine Cr_2O_3 très protectrice vis-à-vis d'un milieu corrosif.

L'ajustement du ratio α/γ de la microstructure biphasée de ces aciers, associant la ferrite α et l'austénite γ , peut être réalisé au moyen de l'ajout d'éléments d'alliage (nickel (Ni), silicium (Si), manganèse (Mn), molybdène (Mo), etc.) et/ou de traitements thermiques spécifiques. L'austénite, de structure cubique à faces centrées, contribue à l'apport d'une bonne ductilité, résilience et ténacité. La ferrite, de structure cubique centrée, contribue à l'augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance à la corrosion. Sa présence permet également de minimiser les défauts de coulée lors du moulage de la pièce [2]. La **Figure 2** présente un exemple de micrographie typique d'un acier austéno-ferritique.

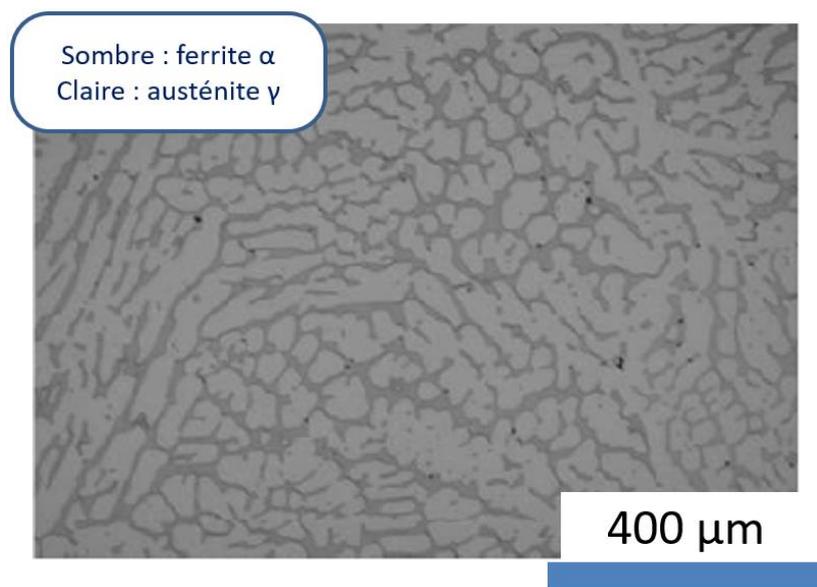


Figure 2 : Micrographie d'un acier austéno-ferritique [3].

Le vieillissement de ces aciers au cours du fonctionnement de la centrale se traduit par leur durcissement, entraînant ainsi une réduction de leur résilience [4,5]. L'évolution de leurs propriétés mécaniques est due à deux transformations de phases qui surviennent au sein de la ferrite. D'une part, le fer (Fe) et le Cr se séparent par un mécanisme de décomposition spinodale en domaines α (riches en Fe) et α' (riches en Cr). D'autre part, les éléments d'alliage Ni, Si, Mn et Mo précipitent en une phase intermétallique connue sous le nom de phase G. Cette dernière apparaît sous la forme de nanoparticules au niveau des interdomaines α/α' , ainsi que sur les dislocations préexistantes [6].

Bien que l'influence de la décomposition spinodale et de la phase G sur la fragilisation de la ferrite soit maintenant bien comprise [4,7], le vieillissement plus rapide d'une ferrite d'aciers austéno-ferritiques par rapport à une ferrite d'aciers purement ferritiques, observé par certains auteurs, n'est pas expliqué [8,9]. L'objectif de cette étude est précisément de

comprendre si la présence de l'austénite joue un rôle sur le vieillissement de la ferrite en renforçant la cinétique de la décomposition spinodale et/ou la formation de la phase G. L'hypothèse avancée serait l'action d'une contrainte résiduelle induite par l'austénite sur la ferrite à l'état initial. Les transformations de phases étant sensibles à la composition chimique, l'effet potentiel des éléments chimiques et de la nature des impuretés présentes n'est pas exclu.

I-2 Métallurgie des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés

I-2.1 Conception des pièces moulées

L'utilisation d'un procédé de moulage permet la fabrication de pièces austéno-ferritiques complexes et volumineuses pour une centrale nucléaire. Au cours du moulage, la microstructure de l'alliage évolue à plusieurs reprises avec la formation de différentes phases durant le refroidissement. Les diagrammes de phases FeCrNi, avec un exemple sur la **Figure 3 a)**, sont suffisamment représentatifs pour anticiper la microstructure de l'acier.

La **Figure 3 b)** schématise le cycle thermique suivi par une pièce moulée. L'alliage porté à fusion, pour une température supérieure à 1 500 °C, est versé dans un moule en sable et refroidi à l'air dans le moule. Lors du refroidissement, en dessous de 1 500 °C, l'acier se solidifie sous la forme de grains millimétriques de ferrite δ . Lorsque la température atteint 1 200 °C, l'austénite se forme principalement aux joints de grains de la ferrite δ . Au cours du refroidissement, jusqu'à la température ambiante, différentes phases intermétalliques peuvent se former selon la composition de l'alliage, comme les phases σ ou χ [2,10,11]. Ces phases secondaires se forment préférentiellement aux joints de grains ou sur les dislocations. Leur présence dans l'acier pose problème en provoquant une sévère dégradation de ses propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion.

L'application d'un traitement thermique de qualité, réalisé à une température comprise entre 1 050 °C et 1 150 °C, permet de dissoudre ces phases supplémentaires. Ce traitement de qualité contribue également à stabiliser la teneur en austénite recherchée. La formation de l'austénite au sein des grains de ferrite adopte généralement une morphologie singulière désignée comme « austénite Widmanstätten », du nom de son découvreur [12]. À l'issue de ce traitement thermique, la pièce est trempée à l'eau.

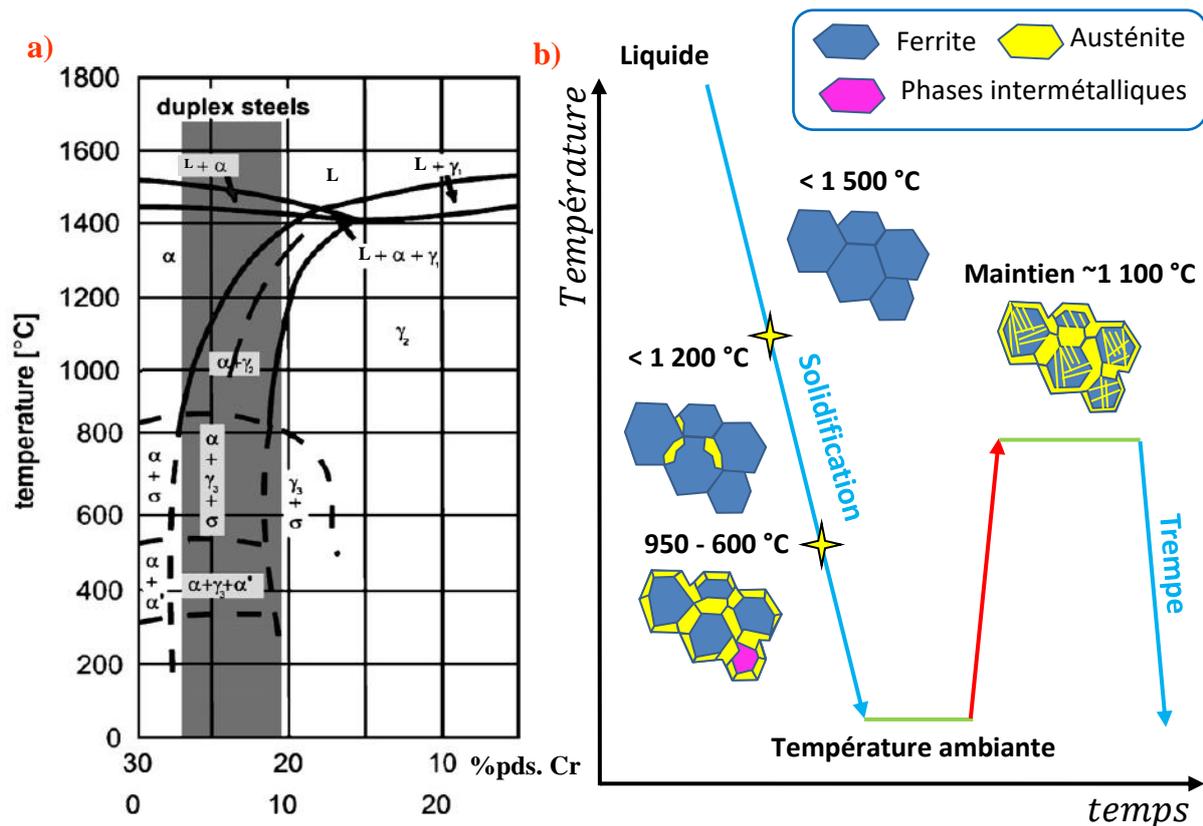


Figure 3 : a) Diagramme de phase pseudo-binaire Fe – Cr – Ni dans une section à 70 % de Fe [13] ; b) Schéma d'un cycle thermique des pièces austéno-ferritiques moulées.

I-2.2 Effet des éléments d'alliage

I-2.2.a Contrôle du ratio ferrite/austénite

Les aciers inoxydables présentent une variété de propriétés mécaniques et électrochimiques qui dépendent de la composition chimique de l'alliage. Selon la concentration en éléments d'addition, ces aciers présenteront différentes microstructures : (1) ferritique, (2) austénitique, (3) martensitique, (4) austéno-ferritique et (5) durci par précipitation d'oxydes. Les différents éléments d'alliage peuvent soit favoriser la formation de la ferrite, appelés éléments alphas, soit la formation de l'austénite, appelés éléments gammas.

- $\alpha_{\text{gène}}$: Cr, Mo, Nb, V, W, Si, Ti, Al
- $\gamma_{\text{gène}}$: C, N, Ni, Mn, Cu, Co

Une formule empirique, baptisée EMA et proposée par Bonnet et al. [4], permet d'estimer la teneur de ferrite, notée δ , de l'alliage à partir de sa composition chimique et de la température T du traitement de qualité.

La formule EMA s'exprime :

$$(1) \quad \delta(\%) = (21,8R^2 - 5,96R + 3,39) \frac{400}{1500 - T(^{\circ}C)}$$

Avec R défini comme :

$$(2) \quad R = \frac{[Cr] + [Mo] + 0,65[Si] - 17,6}{[Ni] + 20[C] + 8,3[N] + 0,08[Mn] - 5,18}$$

Dans l'expression R , les éléments alphagènes sont au numérateur, tandis que les éléments gammagènes sont au dénominateur. Les concentrations dans cette équation sont en pourcentage massique [%pds.].

I-2.2.b Effet des éléments d'alliage

Les nuances d'aciers austéno-ferritiques sont classées en lean- ; standard- ; super- ; hyper- duplex selon leur pouvoir de résistance à la corrosion par piqûre. Le **Tableau 1** présente quelques exemples de composition chimique.

Tableau 1 : Exemple de composition nominale en [%pds.] pour différents types d'aciers austéno-ferritiques [14].

Type	Uns No.	Nom générique	Fe	C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Mn
Lean Duplex	S32304	2304	Bal	0,03	23	4,8	0,3	0,1	-	-	1,5
Duplex	S23205	2205	Bal	0,03	22	5	3,2	0,17	-	-	1
Super Duplex	S32760	Z100	Bal	0,03	25	7	3,5	0,25	0,7	0,7	0,7
Hyper Duplex	S32707	2707	Bal	0,03	27	6,5	4,8	0,4	-	-	1,4

Les différentes technologies et procédés de fabrication ont pour premier objectif de réduire la quantité d'impuretés naturellement présentes dans les minerais ou introduites lors de la réduction du métal. L'alliage subit une opération de décarburation pour contrôler la concentration de carbone en injectant de l'oxygène à une température de 1 800 °C à 1 900 °C, où le carbone s'oxyde préférentiellement [15]. L'excès d'oxygène introduit est ensuite éliminé lors d'une étape de désoxydation. Sa présence pose problème en entraînant un appauvrissement en Cr de l'alliage, avec la formation d'oxydes perdus dans le laitier (mélange d'oxydes divers qui surnagent dans le bain de fusion). Le soufre (S) est également un élément à supprimer, car la formation de sulfures nuit à la résistance à la corrosion par piqûre de l'acier [15]. De plus, le phosphore (P) est minimisé dans l'alliage pour atteindre une concentration inférieure à 0,05 %pds., car sa présence augmente la dureté et diminue la résilience et peut potentiellement avoir un effet de décohéation des joints de grains, favorisant ainsi des ruptures intergranulaires [16].

Les alliages inoxydables présentent une grande variété de nuances où les éléments chimiques ont un effet sur la microstructure finale et les propriétés du matériau. Quelques exemples de cas généraux :

- La concentration de C dans les aciers inoxydables est limitée à 0,05 %pds.. Une concentration plus élevée favorise la formation de carbures aux joints de grains. Ces carbures diminuent la résilience de l'alliage et favorisent la corrosion par piqûre en raison d'un appauvrissement local en Cr. Cependant, le C permet d'augmenter le domaine de formation de l'austénite [17] et, en solution solide interstitielle, d'améliorer les propriétés de traction [2] ;
- Le Mo améliore la résistance à la corrosion caverneuse et par piqûre dans les environnements chlorés. Sa présence, même à faible concentration, améliore la trempabilité de l'acier (aptitude à prendre la trempe ou à durcir en profondeur). Le potentiel problème concerne son effet stabilisateur de la phase σ , qui est une phase nuisible, et sa capacité à former des carbures [17] ;
- L'azote (N), élément gammagène, réduit la formation de phases intermétalliques telles que σ ou χ . Sa présence en solution solide interstitielle permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques du matériau ainsi que la résistance à la corrosion par piqûre et caverneuse, renforcée en synergie avec le Mo [17] ;
- L'utilisation du Cr permet la formation de la ferrite, mais surtout d'apporter les propriétés de résistance à la corrosion de l'acier avec la formation d'une couche protectrice de chromine à la surface [17,18] ;
- Le Ni est ajouté pour contrebalancer l'effet de stabilisation de la ferrite du Cr et du Mo, afin de favoriser la formation de l'austénite. Son ajout permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de l'alliage [17,19] ;
- Le Mn, qui est gammagène, permet d'augmenter les propriétés de traction sans perte de ductilité et contribue également à accroître la solubilité de l'azote en solution solide. Cependant, son ajout peut entraîner une augmentation de la température de formation de la phase σ [17] ;
- Le Si améliore la résistance à l'oxydation à hautes températures et la résistance à la corrosion sous contrainte. Cependant, le Si est généralement considéré comme

favorisant la formation de la phase σ , ce qui limite son ajout à 1 %pds. [17,18]. L'utilisation du Si permet d'améliorer la coulabilité de l'alliage lors de la fabrication des pièces [15] ;

- Le Cu réduit la cinétique de corrosion de l'austénite, mais a une très faible solubilité à basse température. La formation de précipités de Cu conduit à un effet de durcissement structural [17,18] ;
- Le W améliore la résistance à la corrosion par piqûre, ainsi que la corrosion cavernueuse dans les solutions chlorées chauffées. Son ajout améliore la trempabilité de l'acier, mais prolonge le délai de restauration de l'acier et génère un durcissement secondaire. Le W agit comme stabilisateur de la phase σ et forme des carbures [17,18] ;
- Le Nb, le Ti, le Ta et le Zr augmentent la résistance à la corrosion à haute température et affinent les grains avec la formation de carbures, qui peuvent être fragilisants [18].

I-3 Théorie classique de germination

L'austénite se forme dans la ferrite par un mécanisme de germination hétérogène à partir des joints de grains de la ferrite. La formation des phases α et α' dans la ferrite s'effectue par un mécanisme de décomposition spinodale, tandis que la phase G se forme par germination hétérogène sur les dislocations ou aux interfaces α/α' .

I-3.1 Concepts de base

I-3.1.a Thermodynamique des solutions solides

La description d'une solution solide est nécessaire pour comprendre les mécanismes de transformation de phase. En considérant un système binaire d'une mole composée d'espèces chimiques A et B de même nature cristallographique et mélangées aléatoirement, l'enthalpie libre molaire s'exprime comme suit :

$$(3) \quad G = X_A G_A^0 + X_B G_B^0 + \Delta G_m$$

Avec X_A et X_B représentant les concentrations des espèces chimiques A et B du système, G_A^0 et G_B^0 étant l'enthalpie libre des corps purs A et B, et ΔG_m l'enthalpie de mélange [$J \cdot mol^{-1}$].

L'enthalpie libre de mélange ΔG_m s'exprime comme :

$$(4) \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

ΔH_m correspond à l'enthalpie de mélange, T à la température et ΔS_m à l'entropie de configuration du mélange des atomes A et B.

ΔH_m représente les interactions entre atomes premiers voisins et s'exprime :

$$(5) \quad \Delta H_m = NZ\omega X_A X_B$$

Où N correspond au nombre de sites atomiques, Z à la coordinence et l'énergie d'ordre $\omega = \xi_{AB} - \frac{\xi_{AA} + \xi_{BB}}{2}$, où ξ_{ii} est l'énergie de liaison entre atomes $i = A, B$. L'énergie d'ordre est positive dans le cas de la démixtion. Lorsque l'énergie d'ordre est nulle, les espèces chimiques A et B forment alors une solution solide idéale.

L'entropie de mélange s'exprime en fonction de X_A et X_B comme :

$$(6) \quad \Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Avec R la constante des gaz parfaits.

Par ailleurs, l'enthalpie libre molaire s'exprime :

$$(7) \quad G = X_A \mu_A + X_B \mu_B$$

Avec : (8) $\mu_i = G_i^0 + NZ\omega(1 - X_i)^2 + RT \ln X_i ; i = A, B$

À basse température, dans le cas où ces espèces ne seraient pas parfaitement solubles, une compétition s'instaure entre les termes enthalpique et entropique. La courbe d'enthalpie libre présente donc deux minimums correspondant à une phase α riche en atomes A et une phase β riche en atomes B, comme schématisé sur la **Figure 4 a)**. Lorsque la solution solide α est sursaturée en atomes B, la phase β précipite pour minimiser l'enthalpie libre du système. Divers régimes de décomposition α/β peuvent se produire à partir de la solution solide pour atteindre l'équilibre, comme par exemple, pour une température T_x sur la **Figure 4 b)** :

- Pour $P_1 < X_B < S_1$: Le système est métastable. Les fluctuations de concentration, égales à X_B^β , vont permettre la formation de précipités de phase β dans une matrice α appauvrie en atomes B. Le système se sépare par Germination-Croissance (G-C).

- Pour $S_2 < X_B < P_2$: Le système est métastable. Les fluctuations de concentration, égales à X_B^α , vont permettre la formation de précipités de phase α dans une matrice β appauvrie en atomes A. Le système se sépare par Germination-Croissance (G-C).
- Pour $S_1 < X_B < S_2$: Le système est instable. Les fluctuations de concentrations se développent spontanément pour atteindre la composition d'équilibre de la phase β pour les zones enrichies en B et α pour les zones appauvries en B. La solution solide se sépare par décomposition spinodale.

La frontière entre les domaines de germination-croissance et de décomposition spinodale, désignée comme « la ligne spinodale », ne correspond pas à une ligne précise. Le passage du régime de G-C au régime spinodale est progressif dans la réalité. C'est une délimitation théorique classiquement décrite par la théorie linéaire de Cahn-Hilliard [20], dans laquelle la ligne correspond aux points d'inflexion de la courbe d'enthalpie libre.

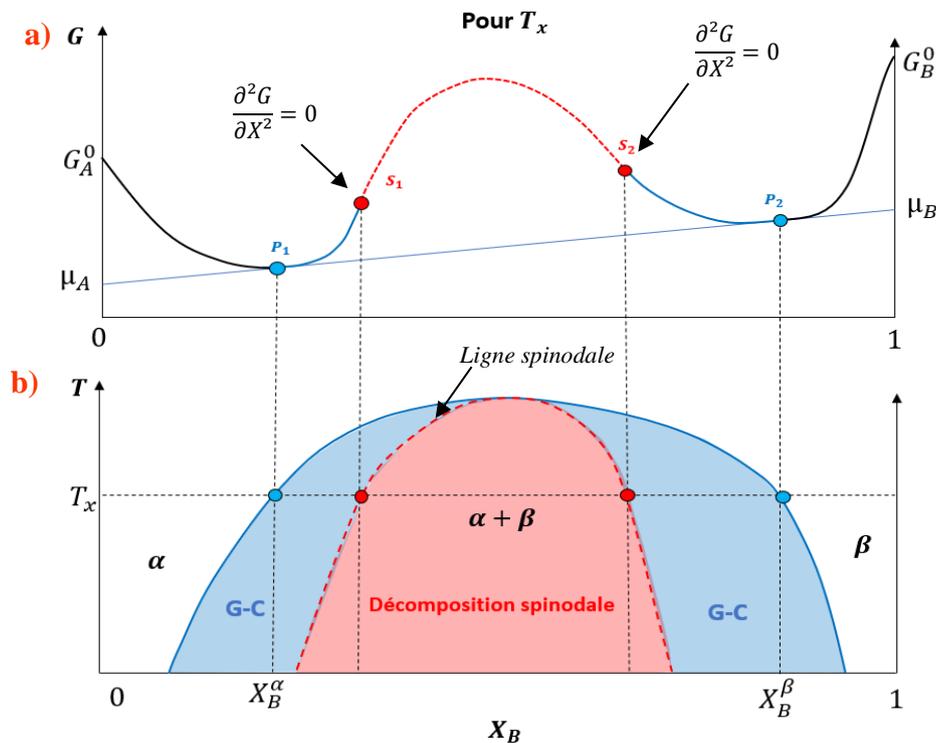


Figure 4 : a) Courbe d'enthalpie libre molaire schématisée pour un système AB non miscible, où μ_i est le potentiel chimique et X_B la concentration de l'espèce B ; b) Diagramme de phase associé montrant une lacune de miscibilité.

I-3.1.b Germination homogène et hétérogène

❖ Germination homogène

La théorie classique de germination d'une phase a pour origine les travaux de Völmer et Werber [21,22] ainsi que ceux de Becker et Döring [23]. Dans l'hypothèse d'un alliage binaire A-B en solution solide et sursaturé en B, des germes sphériques d'une nouvelle phase β , avec une concentration d'équilibre X_B^β , vont se former et croître dans la matrice α , comme schématisé sur la **Figure 5**.

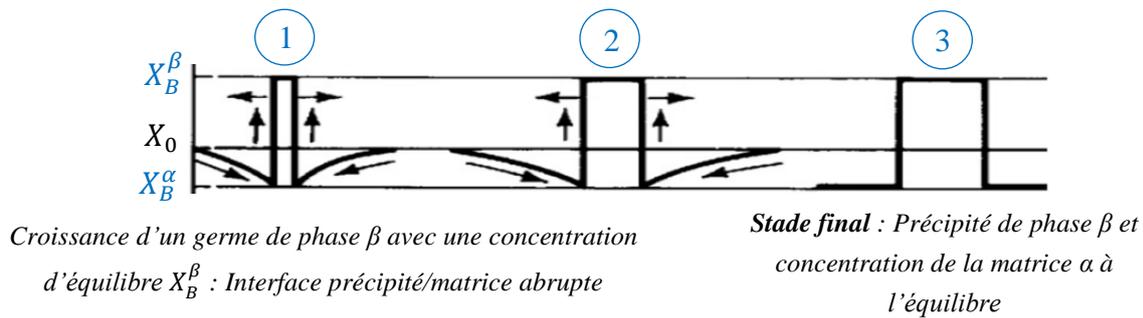


Figure 5 : Évolution du profil de concentration d'un germe avec une concentration d'équilibre de l'espèce B à différentes étapes de croissance, d'après [20].

Différentes hypothèses sont utilisées pour exprimer la variation d'enthalpie libre de formation d'un germe dans une matrice. D'une part, la densité de germes est considérée comme faible, afin de négliger les interactions qui pourraient se produire entre eux. D'autre part, la variation de la concentration d'atomes B de la matrice α est négligeable si la quantité d'espèce B prélevée par le germe est faible. Cela signifie que la concentration de la matrice est considérée constante, avec une concentration égale à X_0 . À partir de ces hypothèses, la variation d'enthalpie libre de la formation d'un germe sphérique s'exprime :

$$(9) \quad \Delta G_{formation} = \Delta G_{vol} + \Delta G_{surf} = \frac{4}{3}\pi R^3(\Delta g_{chimique} + \Delta g_{elastique}) + 4\pi R^2\sigma$$

La germination du germe est pilotée par des contributions volumiques ΔG_{vol} et surfacique ΔG_{surf} . La force motrice chimique de germination, $\Delta g_{chimique} < 0$ favorise la formation du germe. Le terme d'énergie élastique, $\Delta g_{elastique} > 0$, dû à la déformation cohérente du réseau cristallin résultant de la différence des paramètres de maille entre les phases α et β , et le terme surfacique ΔG_{surf} , proportionnel à R^2 , s'opposent à la formation des germes. σ représente l'énergie interfaciale liée à la création de l'interface précipité/matrice.

La compétition entre les termes volumique et surfacique lors de la formation du germe conduit à un maximum de la variation d'enthalpie libre de formation, noté ΔG^* , comme illustré sur la **Figure 6**. Ce maximum constitue une barrière pour la croissance d'un germe de phase β dans la matrice α . Les germes doivent donc avoir un volume suffisant pour surmonter les contributions surfacique et élastique, et ainsi dépasser un rayon critique R_C donné par :

$$(10) \quad R_C = \frac{-2\sigma}{\Delta g_{chimique} + \Delta g_{elastique}}$$

La barrière d'énergie associée au rayon critique est définie par :

$$(11) \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_{chimique} + \Delta g_{elastique})^2}$$

Seuls les germes ayant un rayon supérieur à R_C pourront croître. En revanche, les germes ayant un rayon inférieur à R_C vont se dissoudre dans la solution solide.

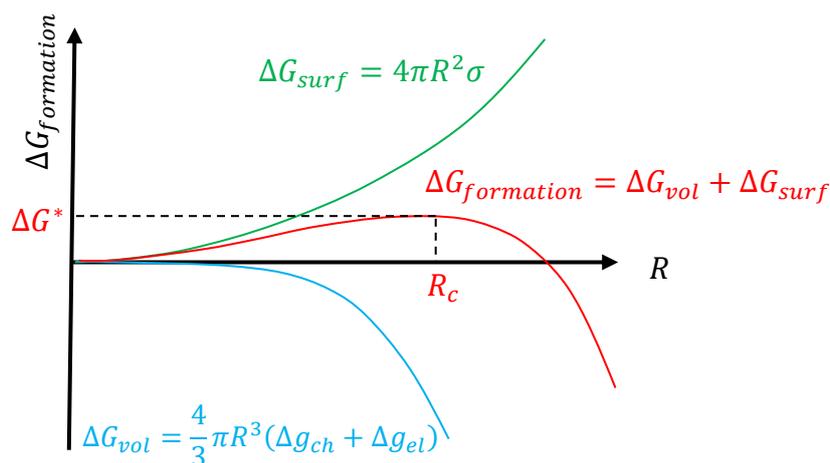


Figure 6 : Courbe schématique de l'évolution des contributions volumique et surfacique de $\Delta G_{formation}$ lors de la formation d'un germe de rayon R .

❖ Germination hétérogène

Les aciers contiennent divers défauts tels que les joints de grains, les dislocations ou les interfaces. Ces défauts coûtent beaucoup en énergie. La formation d'un germe de phase d'équilibre β par germination hétérogène sur le défaut conduit à une diminution de l'énergie du système et facilite la germination de la phase β .

La **Figure 7 a)** schématise le cas d'une germination de phase β sur un joint de grains α/α . En considérant la formation du germe comme deux calottes sphériques de chaque côté du joint de grain, un équilibre entre les tensions interfaciales se produit au niveau du point triple, tel que :

$$(12) \quad \sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta}\cos\theta$$

Avec $\sigma_{\alpha\alpha}$ la tension interfaciale du joint de grains α/α , $\sigma_{\alpha\beta}$ la tension interfaciale entre le germe β et la matrice α , et θ l'angle de mouillage $\leq \frac{\pi}{2}$.

L'enthalpie libre de formation hétérogène s'exprime :

$$(13) \quad \Delta G_{\text{hétérogène}} = \Delta G_{\text{homogène}} \cdot S(\theta) ; \text{ avec } S(\theta) = \frac{1}{2}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$$

Avec $S(\theta) < 1$.

Le rayon critique de la calotte sphérique est identique au rayon critique obtenu dans le cas de la germination homogène :

$$(14) \quad R_C = \frac{-2\sigma_{\alpha\beta}}{\Delta g_{\text{chimique}} + \Delta g_{\text{élastique}}}$$

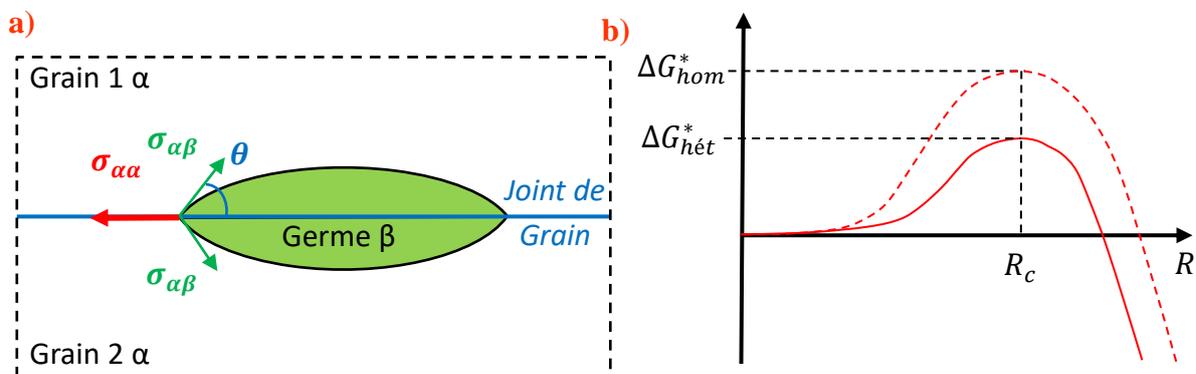


Figure 7 : a) Schéma d'une germination hétérogène de la phase β sur un joint de grain α/α ; b) Courbe schématique de l'enthalpie libre de formation d'un précipité de phase β dans la matrice α en fonction du rayon pour les cas homogène et hétérogène.

I-3.2 Décomposition spinodale – Théorie cinétique

À la différence de la germination classique, pour laquelle des germes de composition d'équilibre peuvent croître, dans le cas de la décomposition spinodale, ce sont des fluctuations

La mobilité M , n'étant jamais négative, le coefficient de diffusion D prend le signe de $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}$, qui est négatif dans le cas de la décomposition spinodale. Les atomes de même nature auront alors tendance à remonter le gradient de composition. Cependant, la formation de la seconde phase peut générer des contraintes élastiques liées aux écarts du paramètre de maille entre les deux phases. Les phases α et α' sont toutes deux de structure cubique centrée mais avec des paramètres de maille légèrement différents correspondant à $a_\alpha = 2,885 \text{ \AA}$ pour le Fe pur et $a_{\alpha'} = 2,866 \text{ \AA}$ pour le Cr pur [10].

La version linéarisée de l'équation (15), en tenant compte des contraintes élastiques s'exprime comme suit :

$$(18) \quad \frac{\partial \delta c(x,t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left[\frac{\partial^2 G(c)}{\partial c^2} \delta c(x,t) - 2K \delta c(x,t) + 2\eta^2 Y \delta c(x,t) \right]$$

Où Y est le module de Young E réduit par le coefficient de Poisson ν , s'exprimant pour un solide isotrope comme $Y = \frac{E}{1-\nu}$. η exprime la variation relative du paramètre de maille a avec la concentration, définie comme $\eta = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c}$.

Les effets de contrainte élastique réduisent donc le domaine d'existence de la décomposition spinodale. Sur la **Figure 9**, le domaine de la décomposition spinodale chimique (sans contrainte élastique) se réduit donc au domaine de décomposition spinodale cohérente (avec contrainte élastique).

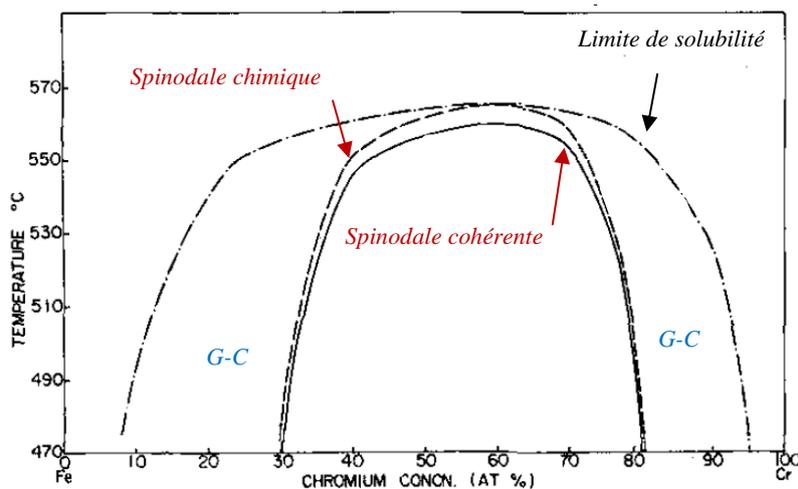


Figure 9 : Lacune de miscibilité Fe-Cr avec la représentation de la ligne spinodale chimique (sans contrainte élastique) et de la ligne spinodale cohérente (avec contrainte élastique) [27].

Aux premiers stades de la décomposition spinodale, les fluctuations de composition sont considérées comme symétriques autour de la concentration nominale c_0 , d'où $c(x, t) = c_0 + \delta c(x, t)$. L'équation (18) admet donc des solutions de la forme :

$$(19) \quad \delta c(x, t) = e^{R(\beta)t} \cos(\beta x)$$

Avec le vecteur d'onde $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Par substitution de la solution (19) dans l'équation de diffusion (18), la fonction $R(\beta)$ s'exprime :

$$(20) \quad R(\beta) = -M\beta^2 \left[\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} + 2K\beta^2 + 2\eta^2\gamma \right]$$

Lorsque T est inférieure à la température critique de la spinodale cohérente T_c , la décomposition spinodale peut se développer seulement si $R(\beta) > 0$. Les termes liés au gradient de composition, $2K\beta^2$, et à l'énergie élastique, $2\eta^2\gamma$, doivent être inférieurs à $-\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}$. Cela signifie qu'une condition limite existe en termes de longueur d'onde et de température. Seules les fluctuations de longueurs d'onde supérieures à λ_c pourront se développer et conduire à une diminution de l'énergie du système. La longueur d'onde critique s'exprime comme :

$$(21) \quad \lambda_c = \sqrt{\frac{8\pi^2 K}{-\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} - 2\eta^2\gamma}}$$

Si λ_c correspond à une limite à dépasser pour que les fluctuations de concentration se développent, celles ayant des longueurs d'onde trop importantes mettront un temps infini pour évoluer. En effet, lorsque $\lambda \rightarrow \infty$, le vecteur d'onde $\beta \rightarrow 0$, d'où un temps de relaxation $\tau(\beta)$ infini selon l'expression :

$$(22) \quad \tau(\beta) = \frac{1}{R(\beta)}$$

Le domaine de longueur d'onde pour lequel les fluctuations de concentration vont se développer préférentiellement est centré sur $\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_c$.

Cette théorie comporte des problèmes pour décrire l'évolution de la longueur d'onde λ en raison des effets non linéaires. La **Figure 10** présente des spectres de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) obtenus lors de l'étude de la cinétique de décomposition d'un alliage Au-60%Pt [28]. Les spectres DNPA en fonction du temps de vieillissement des échantillons

montrent une évolution de la longueur d'onde qui augmente contrairement à la théorie de Cahn-Hilliard où la longueur d'onde ne varie pas.

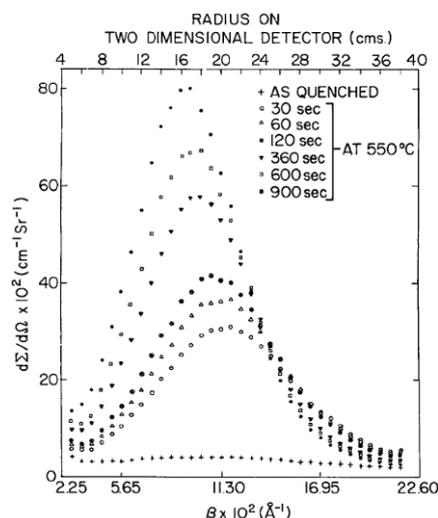


Figure 10 : Spectres DNPA d'un alliage Au - 60 %Pt vieilli à 550 °C [28].

Expérimentalement, des fluctuations de concentration thermiques existent dans la solution solide. Or ces fluctuations de concentration ne sont pas prises en compte par la théorie linéaire. Pour résoudre cette limite, Cook [29] propose de considérer ces fluctuations thermiques provenant du mouvement brownien. Un terme de bruit est donc ajouté à l'expression (18) :

$$(23) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \left[\frac{\partial^2 G(c)}{\partial c^2} \delta c(x, t) - 2K \delta c(x, t) + 2\eta^2 \gamma \delta c(x, t) \right] + \eta_T$$

η_T est la contribution des fluctuations thermiques.

D'autres modèles ont été développés, tels que celui de Langer, Bar-on et Miller [30], qui emprunte une autre approche théorique pour décrire des cas en dehors du domaine de validité de la théorie Cahn-Hilliard-Cook. Dans ce modèle, la concentration est une distribution de fréquence et permet la description de stades plus avancés de la décomposition spinodale sans pour autant atteindre le régime de coalescence.

I-4 Formation de l'austénite Widmanstätten et des contraintes résiduelles

I-4.1 Austénite Widmanstätten

Les échantillons étudiés dans cette thèse présentent une structure dite de Widmanstätten [12], comme illustré sur la **Figure 11**.

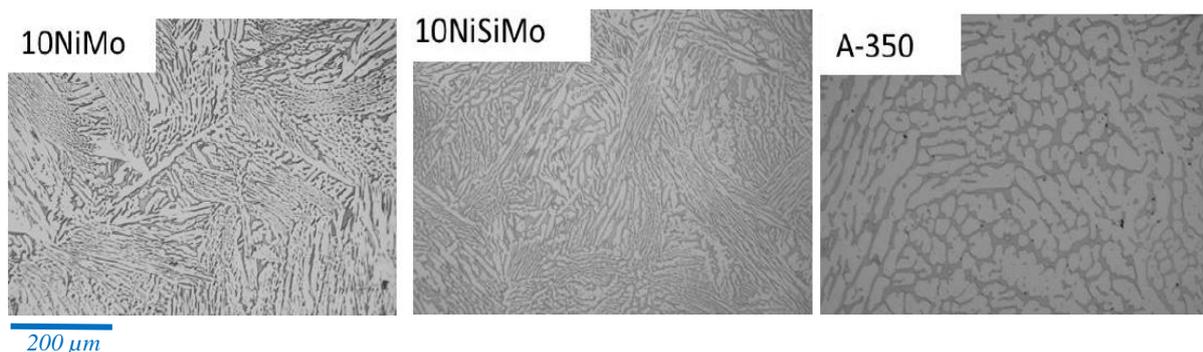


Figure 11 : Micrographies de différents alliages modèles. Les parties claires correspondent à l'austénite et les parties foncées à la ferrite [8].

La formation de l'austénite dans la ferrite se fait préférentiellement par un mécanisme de germination hétérogène. D'une part, l'austénite se forme sur les joints de grains de ferrite [31-35], adoptant la forme d'un film entre les grains qui n'est généralement pas facetté, d'où une dénomination d'allotriomorphe. D'autre part, des germes se forment au sein des grains de ferrite, préférentiellement sur les défauts tels que les dislocations, comme illustrés sur la **Figure 12 a**).

Dans le cas des aciers inoxydables austéno-ferritiques, les paramètres de maille des deux phases dépendent de la composition chimique. La ferrite présente une structure Cubique Centrée (CC) avec un paramètre de maille de l'ordre de $a_{\alpha} = 2,86 \text{ \AA}$ et l'austénite, une structure Cubique à Face Centrées (CFC) avec un paramètre de l'ordre de $a_{\gamma} = 3,58 \text{ \AA}$ [10]. La différence de structure cristalline conduit ces phases à adopter des orientations cristallographiques spécifiques, répertoriées dans le **Tableau 2**, pour permettre une adaptation entre les réseaux. Ces relations d'orientations consistent en la mise en commun de certaines familles de plans de chaque phase et d'une rotation. Les orientations les plus fréquentes que l'austénite adopte avec la ferrite vont être celles de Kurdjumov-Sachs (KS) [36], ou bien de Nishiyama-Wasserman (NW) [32,37]. Ces orientations sont schématisées sur la **Figure 12 b**).

Tableau 2 : Relations d'orientation entre une structure cubique centrée et une structure cubique à faces centrées [38].

Relation d'orientation	Plan parallèle	Direction parallèle	Variants	$\langle u,v,w \rangle \omega_{min}$
Bain [B]	$\{100\}_\alpha // \{100\}_\gamma$	$\langle 110 \rangle_\alpha // \langle 100 \rangle_\gamma$	3	$\langle 100 \rangle 45$
Nishiyama-Wasserman [N-W]	$\{110\}_\alpha // \{111\}_\gamma$	$\langle 110 \rangle_\alpha // \langle 112 \rangle_\gamma$	12	$\langle 0,97 \ 0,18 \ 0,18 \rangle 42,85$
Kurdjumov-Sachs [K-S]	$\{110\}_\alpha // \{111\}_\gamma$	$\langle 111 \rangle_\alpha // \langle 110 \rangle_\gamma$	24	$\langle 0,98 \ 0,08 \ 0,20 \rangle 45,98$
Pitsch [P]	$\{110\}_\alpha // \{100\}_\gamma$	$\langle 111 \rangle_\alpha // \langle 110 \rangle_\gamma$	24	$\langle 0,08 \ 0,20 \ 0,98 \rangle 45,98$
Greninger-Toriano [G-T]	$\{110\}_\alpha // \{111\}_\gamma$	$\langle 133 \rangle_\alpha // \langle 123 \rangle_\gamma$	24	$\langle 0,97 \ 0,19 \ 0,13 \rangle 44,23$
Greninger-Toriano' [G-T']	$\{111\}_\alpha // \{110\}_\gamma$	$\langle 123 \rangle_\alpha // \langle 133 \rangle_\gamma$	24	$\langle 0,19 \ 0,97 \ 0,13 \rangle 44,23$

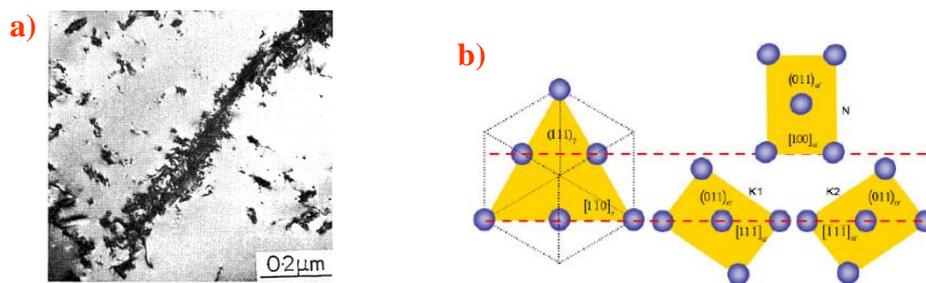


Figure 12 : a) Image de microscopie électronique en transmission de précipités d'austénite formés sur une dislocation dans la matrice de ferrite après un vieillissement de 30 s à 800 °C [31] ; b) Illustration schématique des relations d'orientation K-S et N-W [39].

L'austénite formée au joint de grain ou dans le grain va croître en prenant une morphologie d'aiguilles ou de lattes, comme schématisé sur la **Figure 13 a)**. Les interfaces entre l'austénite et la ferrite sont semi-cohérentes, ce qui conduit au développement d'un réseau de dislocations d'accommodation.

Les relations d'orientation adoptées par l'austénite permettent d'obtenir une direction avec une déformation moins importante des mailles cristallines. Cette direction est désignée comme une ligne invariante [12,40]. La **Figure 13 b)** schématise les plans denses des structures cubiques centrées (CC) et cubique à faces centrées (CFC) : plan $\{110\}$ du CC (cercles vides) et $\{111\}$ du CFC (cercles pleins). L'application de deux contraintes suivant x et y permet de passer d'un réseau à l'autre. Cependant, cela induit une désorientation de 5.26° entre les directions denses des deux réseaux. Une rotation d'un des deux réseaux de 5.26° permet d'amener les directions denses en coïncidence (**Figure 13 c)**). Cette rotation diminue la symétrie de l'arrangement atomique en supprimant les deux plans miroirs perpendiculaires aux axes des contraintes. Cependant, lors de cette transformation, une ligne invariante apparaît (pas de modification d'orientation ni de distance). Cette ligne correspond à la rangée d'atomes pour laquelle les atomes des deux structures sont superposés. Elle est située à l'interface entre le précipité et la matrice.

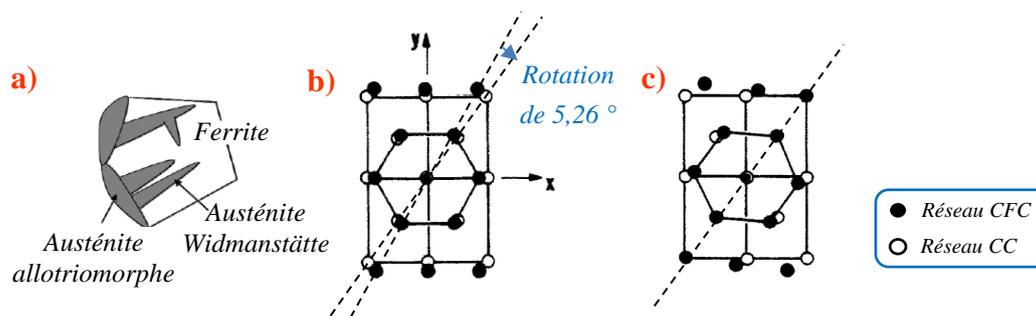


Figure 13 : a) Schéma montrant la morphologie de l'austénite [10] ; Schéma de superposition des plans {110} d'un cristal cubique centré et {111} d'un cristal cubique à faces centrées [40] ; b) Sans rotation ; c) Avec rotation.

La Figure 14 a) présente une image MET obtenue par Ameyama et al. [33] d'une coupe transversale d'austénite avec une relation d'orientation K-S par rapport à la ferrite. Les réseaux de dislocations, visibles en blanc, sont parallèles à la direction de croissance du précipité d'austénite. L'image de la Figure 14 b) montre une aiguille ou latte d'austénite formée le long d'une ligne invariante. Southwick et al. [31] estiment, à partir d'un acier 26%Cr-5%Ni-1,3%Mo-0,7%Mn-0,6%Si, que la croissance de l'austénite formée à haute température est contrôlée par un effet intermédiaire de diffusion volumique et surfacique. Une interdiffusion entre les éléments d'alliage alphagènes et gammagènes a lieu au niveau de l'interface α/γ , principalement pour le Cr qui est plus concentré dans la ferrite et le Ni qui est plus concentré dans l'austénite.

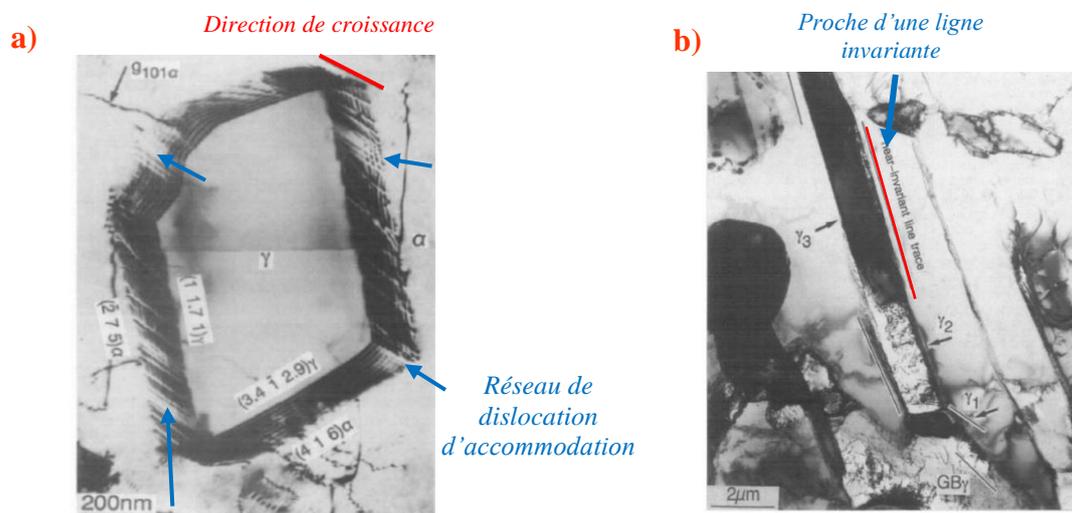


Figure 14 : a) Images de microscopie en transmission d'une vue selon la coupe transversale d'une latte d'austénite proche d'une relation K-S [33]; b) Croissance de l'austénite Widmanstätten selon une ligne invariante [33].

I-4.2 Contraintes résiduelles

I-4.2.a Les contraintes résiduelles : classifications et origine

La formation d'austénite dans la ferrite et l'application d'une trempe sont des facteurs potentiels dans la formation de contraintes résiduelles. Par définition, les contraintes résiduelles sont des contraintes multiaxiales statiques présentes dans un système isolé avec une température uniforme et sans charge extérieure, formant un champ autoéquilibré [41–44]. Les contraintes résiduelles résultent de défauts d'adaptation entre différentes régions du matériau. Les déformations à l'origine des contraintes existent sur une large gamme d'échelles spatiales, allant d'une taille macroscopique pour une pièce volumineuse et une taille nanométrique pour les défauts cristallins. Trois ordres de grandeur permettent de classer ces contraintes : σ^I , σ^{II} et σ^{III} , comme illustré sur la **Figure 15**.

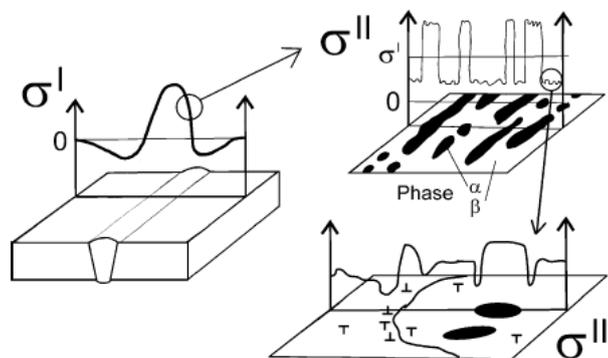


Figure 15 : Représentation schématique des trois ordres de contraintes résiduelles [45].

- **Ordre I** : contraintes macroscopiques à l'échelle de la structure. Leur origine est principalement attribuable aux procédés de fabrication de la pièce.
- **Ordre II** : contraintes microscopiques homogènes à l'échelle d'un grain ou d'une portion de grain. Ces contraintes résultent d'une désorientation cristalline entre différents grains voisins ou des différences de propriétés entre les phases.
- **Ordre III** : contraintes microscopiques hétérogènes s'étendant sur plusieurs distances interatomiques au voisinage de défauts cristallins et d'interfaces.

Pour une pièce moulée en acier austéno-ferritique, les contraintes résiduelles étudiées sont principalement d'origine thermique [46]. Différentes contributions peuvent être à l'origine des contraintes résiduelles telles que l'effet d'un gradient de température, des propriétés thermiques différentes entre α et γ ou encore des changements de volume lors de transformation de phases $\alpha \rightarrow \gamma$.

Lors du maintien à une température de l'ordre de 1100 °C où l'austénite se forme, la transformation de phase de la ferrite de structure cubique centrée, en austénite de structure cubique à faces centrées, nécessite une adaptation entre les réseaux. Les interfaces cohérentes ou semi-cohérentes constituent une source de contrainte dans la structure du matériau. S'ajoute également une différence de volume molaire entre les phases [44].

Pendant le processus de trempe, la variation brusque de la température conduit à la formation de contraintes résiduelles d'ordre I et II [42,44,46-48]. À l'échelle de la pièce moulée, la vitesse de refroidissement au niveau de la peau externe est plus rapide qu'au cœur, conduisant à des variations de volume spécifiques entre les deux régions. Cela peut introduire des déformations plastiques irréversibles et générer un champ de contraintes résiduelles [42]. Une autre contribution réside dans un aspect similaire, mais entre les phases. Leurs propriétés physiques différentes, et donc leurs réponses thermiques différentes, en particulier le coefficient de dilatation, conduisent à la formation de contraintes résiduelles [44,46-49].

I-4.2.b Formation d'une contrainte par effet d'un gradient thermique

Les contraintes résiduelles d'origine thermique se forment au cours de l'opération de la trempe. La chute brutale de la température, localisée à la surface d'une pièce, crée un écart de température avec la zone centrale, comme illustré avec les courbes de refroidissement de la **Figure 16 a)**. La différence de température entre les deux régions entraîne des déformations au sein du matériau. Les courbes de la contrainte thermique pour le cœur et la surface de la pièce, présentées sur la **Figure 16 b)**, montrent leur évolution au cours du refroidissement. La matière au niveau de la surface de la pièce se contracte brusquement sous l'effet de la trempe, par rapport au cœur qui est encore chaud. L'écart de contraction entre la surface et le cœur entraîne une déformation, qui augmente jusqu'à un maximum pour un temps t_M , avec un passage du régime élastique à plastique. La **Figure 16 c)** présente l'état hypothétique de la déformation des deux régions qui seraient indépendantes l'une de l'autre, d'où une appellation d'une déformation « libre ». La contraction thermique de la surface est partiellement contrée par la zone centrale qui est plus dilatée. Ainsi, la surface sera mise dans un état de traction tandis que le cœur sera dans un état de compression, les contraintes thermiques formant un système autoéquilibré. Lorsque la contrainte en surface atteint la limite élastique, la surface se déforme plastiquement. Au cours du refroidissement du cœur, le signe des contraintes thermiques s'inverse alors à un temps t_0 . Lorsque le refroidissement est terminé, comme indiqué sur les **Figure 16 d)** et **Figure 16 e)**, le cœur est en traction et la surface en compression.

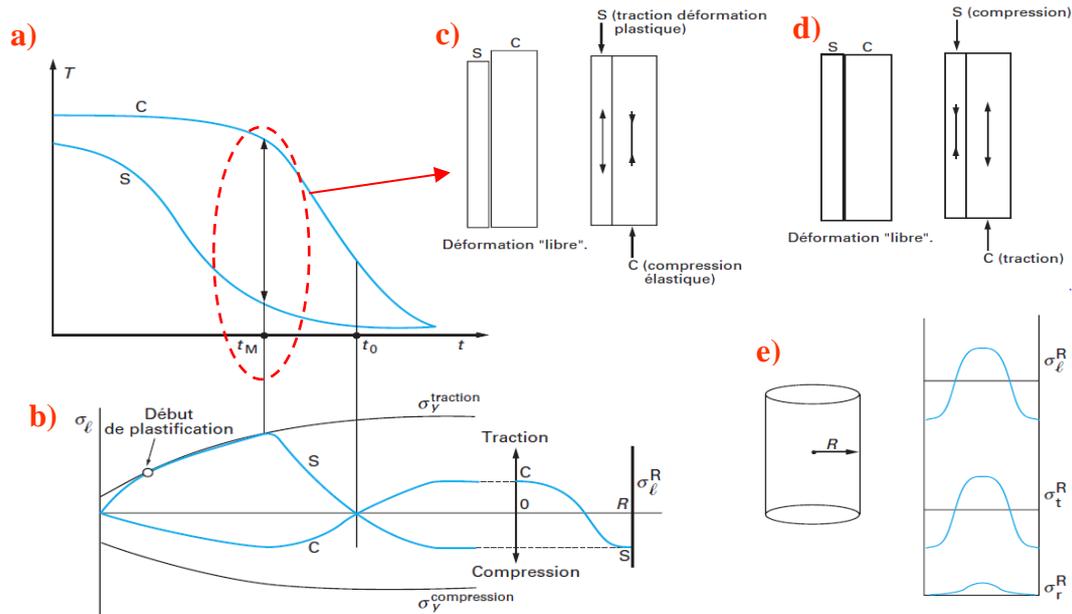


Figure 16 : Schéma de la genèse des contraintes résiduelles d'origine thermique lors de la trempe d'une pièce d'un matériau sans transformation de phase [42] : **a)** Courbes de refroidissement au cœur (C) et à la surface (S) de la pièce ; **b)** Évolution des contraintes thermiques et de l'état des contraintes résiduelles au cours du refroidissement ; **c)** Contraintes thermiques maximales à t_M ; **d)** État final ; **e)** Distribution des contraintes résiduelles thermiques pour un cylindre.

I-4.2.c Contraintes de transformation de phases

La formation de l'austénite s'accompagne de l'adaptation avec le réseau de ferrite selon des relations d'orientations spécifiques et de l'apparition de dislocations qui génèrent des contraintes. La différence de volume molaire entre la ferrite et l'austénite ajoute une contribution à la contrainte. En effet, la densité de l'austénite est plus importante que celle de la ferrite. Dans le cas du fer pur, la transformation allotropique de la structure cubique centrée à cubique à faces centrées à 912 °C conduit à une augmentation de la densité du matériau, de 7,560 g.cm⁻³ pour la ferrite à 7,638 g.cm⁻³ pour l'austénite [50].

De plus, la différence du coefficient de dilatation thermique entre les deux phases conduit à augmenter la contrainte lors d'une variation de température. Avec un coefficient de dilatation thermique, de l'ordre de $1,18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [44] pour la ferrite et de $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [44] pour l'austénite, cette différence entraîne la formation de déformations plastiques dans les phases au cours de la trempe [44,46–49].

La **Figure 17** schématise en 1D la variation des volumes des phases au cours du refroidissement. D'après Mcirdi [46], à haute température, l'écart de volume spécifique est faible. Cependant, au fur et à mesure du refroidissement, la contraction de l'austénite est plus importante que celle de la ferrite. Dans le cas d'une déformation libre, l'austénite a un volume

spécifique moins élevé que celui de la ferrite. Pour que les phases s'accommodent, l'austénite doit être sous traction et la ferrite sous compression.

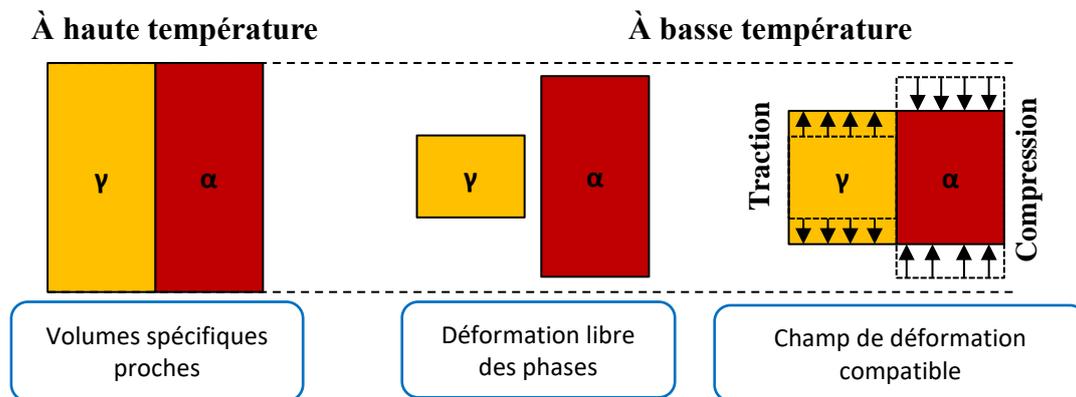


Figure 17 : Schéma 1D de la genèse des contraintes résiduelles thermiques pour un acier biphasé au cours du refroidissement [46].

Siegmund et al. [47] ont réalisé une expérimentation sur l'effet d'une charge thermique sur un acier austéno-ferritique d'une teneur α de 53 % et γ de 47 %, un acier austénitique et un acier ferritique. La méthode a consisté à partir d'un cylindre de 10 mm de long et 5 mm de diamètre de matériau, de suivre par dilatométrie les variations du volume spécifique sous l'effet d'un cycle thermique de 20-900-20 °C. Le laminage de l'acier austéno-ferritique produit une microstructure où l'austénite est orientée dans la longueur du cylindre, comme illustré sur les images de la **Figure 18 a)** et **b)**.

Les auteurs constatent que le cylindre d'aciers duplex présente des déformations irréversibles en raison de variations rapides de température induites par les cycles thermiques. Le cylindre d'acier duplex s'allonge dans la direction longitudinale et se contracte dans la direction transverse, comme le montrent les courbes de la déformation en fonction du nombre de cycles thermiques de la **Figure 18 c)**. En revanche, dans le cas des aciers monophasés, que ce soit pour le cylindre austénitique ou celui ferritique, les courbes de la **Figure 18 c)** montrent que seules les premières étapes du cycle thermique déforment légèrement les cylindres. La déformation n'évolue plus au-delà du 4^{ème} cycle.

L'étude numérique que les auteurs ont menée indique que la ferrite et l'austénite vont se déformer mutuellement sous l'effet des variations de température. Dans le cas d'une montée brutale, c'est la ferrite qui va se déformer plastiquement, tandis que pour une chute brutale de la température, c'est l'austénite qui se déforme plastiquement. L'impact de la morphologie de la microstructure, avec une orientation préférentielle des couloirs, conduit à une déformation anisotrope du matériau.

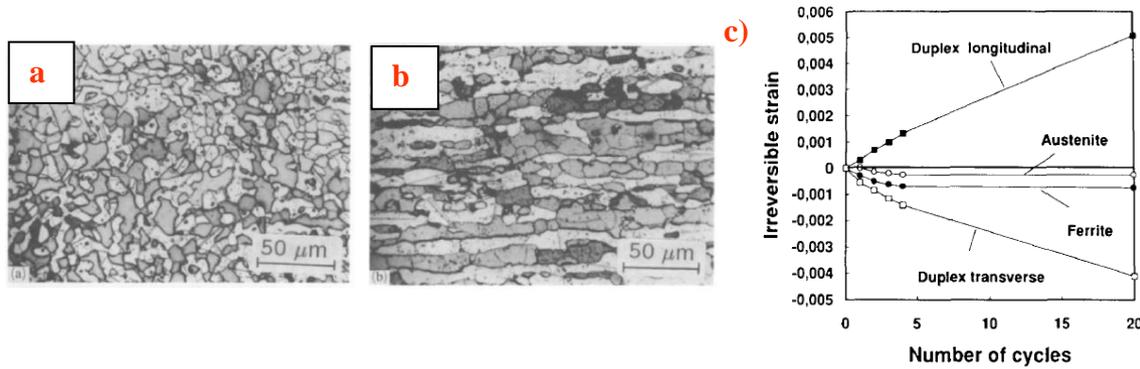


Figure 18 : Microstructure de l'échantillon duplex selon : a) La section transverse et b) Le long du cylindre ; c) Courbe dilatométrique selon le nombre de cycles thermiques 20-900-20 °C [47].

Shiekelsouk et al. [48] ont quant à eux analysé l'état de contrainte d'origine thermique de la ferrite et de l'austénite à l'état initial. Leurs travaux portent sur quatre nuances d'aciers austéno-ferritiques présentant des teneurs différentes en austénite, comme présenté dans le **Tableau 3**. Pour mesurer les contraintes thermiques initiales des matériaux, l'opération a consisté à mesurer par analyse monocristalline en DRX les contraintes après différentes étapes d'électropolissage afin d'évaluer l'épaisseur écrouie par le polissage. Chaque étape d'électropolissage est réalisée pour retirer une couche de 15 μm d'épaisseur, et la profondeur pour laquelle les contraintes n'évoluent plus est désignée par d_m . Le polissage mécanique des échantillons n'a donc plus d'influence au-delà de d_m , la mesure correspond alors aux contraintes résiduelles initiales d'origine thermique des échantillons.

Leurs résultats montrent que la ferrite se trouve dans un état de compression, tandis que l'austénite est dans un état de traction. Avec l'augmentation de la teneur en austénite, les contraintes résiduelles initiales dans la ferrite augmentent. Les sommes \sum_i correspondent aux contraintes macroscopiques selon une loi de mélange qui s'exprime comme suit :

$$(24) \quad \sum_i = f^\alpha \sigma_i^\alpha + f^\gamma \sigma_i^\gamma$$

Avec f^α et f^γ les fractions volumiques de ferrite et d'austénite.

Tableau 3 : Tableau des contraintes résiduelles longitudinales et transversales pour les quatre nuances dans l'austénite et la ferrite ; avec d_m la profondeur à laquelle les contraintes n'évoluent plus et \sum_1 et \sum_2 les sommes des contraintes selon une loi de mélange [48].

Nuance	f^γ [%]	d_m [μm]	Contrainte longitudinale [MPa]			Contrainte transversale [MPa]		
			σ_1^α	σ_1^γ	\sum_1	σ_2^α	σ_2^γ	\sum_2
A	31	135	-55 ± 20	410 ± 23	89	-50 ± 15	225 ± 5	31,8
B	45	90	-250 ± 30	290 ± 10	-7	-150 ± 35	205 ± 15	9,75
C	52	75	-325 ± 20	205 ± 10	-49	-235 ± 20	125 ± 15	-47,8
D	61	30	-350 ± 30	195 ± 10	-17,5	-245 ± 25	105 ± 15	-31,5

La présence d'austénite dans la ferrite implique donc la formation d'une contrainte résiduelle permettant l'accommodation entre les phases pour former un système autoéquilibré.

I-5 Transformation de phases de la ferrite des aciers austéno-ferritiques

I-5.1 Formation de la décomposition spinodale

La première observation expérimentale de particules α' et de leur impact sur le durcissement de la ferrite remonte aux travaux de Fisher et al. [51] en 1953. Le diagramme de phase binaire Fe-Cr de la **Figure 19** est utilisé comme un système modèle de référence pour la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques. La construction d'un tel diagramme repose sur l'acquisition de données d'étude. Or, si l'analyse de l'évolution microstructurale ne pose pas de problème à haute température, ce n'est plus le cas à basse température (< 500 °C). En effet, la diffusion atomique est si lente que les temps de vieillissement nécessaires à ces températures sont extrêmement longs. Seule une extrapolation avec l'introduction d'un effet du magnétisme dans les relations des équations de Gibbs permet d'obtenir la partie basse température [52].

Dans le cas des aciers austéno-ferritiques utilisés dans les centrales, la condition de température est comprise entre 285 et 325 °C et la concentration en Cr de la ferrite est de l'ordre de 26 %at.. En se référant au cas d'un alliage binaire, la ferrite se situe dans la lacune de miscibilité entre le Fe et le Cr. La démixtion du Fe et du Cr pour la ferrite des aciers austéno-ferritiques opère selon un mécanisme de décomposition spinodale [5,7,8,53–55].

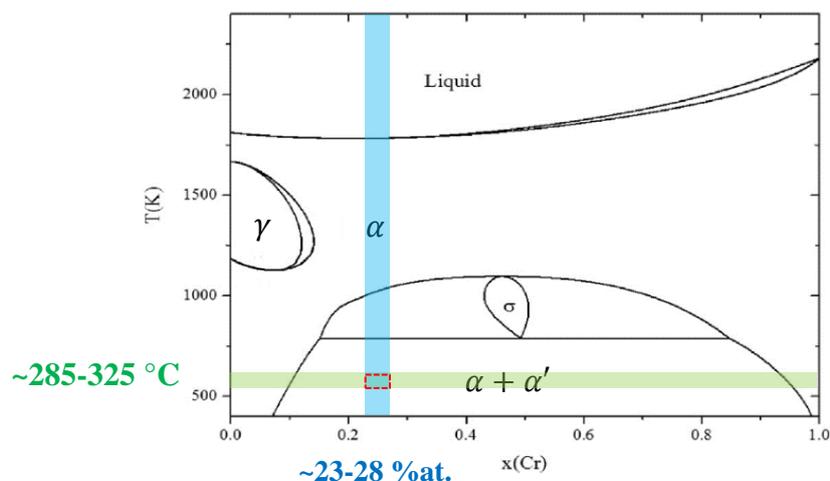


Figure 19 : Diagramme binaire Fe-Cr construit par la méthode Calphad [56], $x(Cr)$ en %at..

I-5.1.a Influence de la composition chimique sur la cinétique de formation de la décomposition spinodale

Parmi les différents éléments d'addition, le Ni se distingue comme l'élément ayant un fort impact sur la cinétique de formation de la décomposition spinodale. Diverses études menées sur le vieillissement d'aciers ferritiques et austéno-ferritiques montrent que le Ni accélère la cinétique de la décomposition spinodale [8,53,57–59]. Hayes et Hetherington [60] démontrent, à partir de calculs thermodynamiques, que la concentration de Ni renforce la force motrice de démixtion à basse température.

Peu d'études se sont concentrées sur l'impact du Si et du Mn. L'acier purement ferritique étudié par Hedstrom [61], contenant 4,5 %at. de Mn, présente un renforcement de la décomposition spinodale. En revanche, Solomon et al. [57], ainsi que Badyka [3,8] montrent, pour des concentrations de Mn inférieures à 1 %at. dans la ferrite, que la cinétique de formation de la décomposition spinodale n'est pas influencée. De même, pour des concentrations de Si inférieure à 1 %at. dans la ferrite, la cinétique de la décomposition spinodale n'apparaît pas être impactée [3,57].

Dans le cas du Mo, Solomon et al. [57] ne relèvent aucune influence sur la décomposition spinodale pour des concentrations inférieures à 2 %at.. Cette observation a été confirmée par Badyka [3,8] à partir d'alliages modèles dont la concentration maximale de Mo dans la ferrite ne dépasse pas 2,15 %at.. En revanche, Lach et al. [62], qui ont étudié des aciers austénitiques contenant de la ferrite résiduelle avec une concentration de Mo de 3,7 %at., constatent un renforcement de l'amplitude de concentration en Cr ainsi que de la longueur d'onde.

I-5.1.b Influence d'une contrainte sur la cinétique de décomposition spinodale

L'effet d'une contrainte externe sur la cinétique de décomposition spinodale a été étudié par sonde atomique par Danoix et al. [63] sur de la martensite et des alliages modèles Fe-15Cr-5Ni. Les échantillons de cette étude ont été vieillis à 425 °C pendant 1 000 h et 5 000 h sous une traction uniaxiale, avec une charge de 800 MPa prévue pour correspondre à 80 % de la limite élastique du matériau non vieilli à température ambiante. Les volumes de sonde atomique présentés sur la **Figure 20 a)** et **b)** montrent une décomposition spinodale allongée. Toutefois, l'aspect allongé de la décomposition spinodale n'est pas observé systématiquement, comme le montrent d'autres volumes des mêmes échantillons sur la **Figure 20 c)** et **d)**. Cela semble indiquer que la répartition des contraintes dans le matériau n'est pas uniforme et dépend

des orientations cristallines des grains par rapport à la direction de la traction. La caractérisation de la décomposition spinodale avec la sonde atomique révèle une cinétique de formation plus rapide sous l'effet d'une charge et donc d'une contrainte.

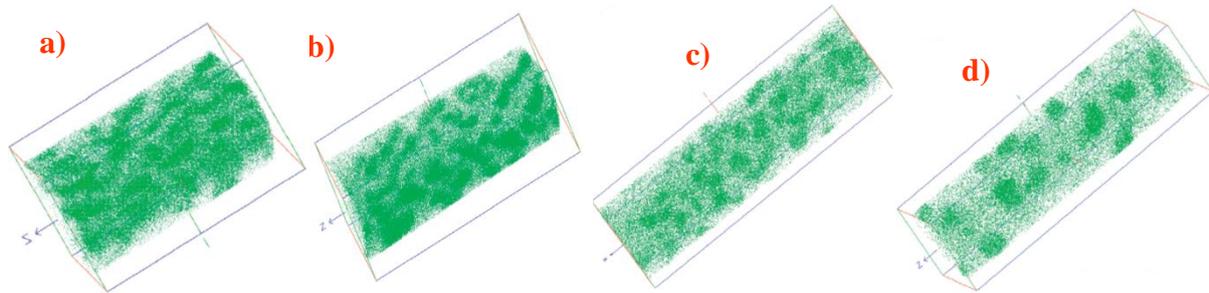


Figure 20 : Volumes de sonde atomique d'un alliage modèle FeCrNi vieilli à 425 °C, le vert représente le Cr : a) 1000 h sous traction uniaxiale, dimensions 20×20×40 nm³ ; b) 5000 h sous traction uniaxiale, dimensions 23×23×53 nm³ ; c) 1000 h sous traction uniaxiale, dimensions 15×15×50 nm³ ; d) 5000 h sous traction uniaxiale, dimensions 15×15×50 nm³ [63].

De même, Zhou et al. [64] ont étudié l'effet d'une contrainte externe sur la morphologie de la décomposition spinodale. L'étude s'est intéressée à la ferrite localisée dans une zone affectée thermiquement (ZAT) après soudure. La comparaison est réalisée avec la ferrite d'aciers austéno-ferritiques élaborés selon un traitement thermique adapté pour reproduire la microstructure typique des ZAT. Deux contraintes de traction ont été appliquées aux échantillons au cours du vieillissement thermique, la plus faible correspondant à 73 % de la limite élastique à température ambiante et 94 % pour la plus élevée.

Sur les fonctions de distribution radiale (RDF, voir **Chapitre II**) Cr-Cr présentées sur la **Figure 21 a)** et **c)**, l'ordonnée à l'origine des courbes correspond au rapport de la concentration moyenne en Cr des domaines α' , $C_{Cr}^{\alpha'}$, avec la concentration en Cr nominale, C_{Cr}^0 . Seule la ferrite provenant de la soudure et soumise à une forte contrainte présente une amplitude de concentration plus importante de la décomposition spinodale par rapport aux conditions sans contrainte et sous faible contrainte. L'observation au microscope électronique en transmission des échantillons, illustrée sur la **Figure 21 b)** et **d)**, révèle une forte densité de dislocations dans le cas de la soudure. Cela illustre une contrainte résiduelle dépassant la limite d'élasticité des deux phases. Le volume de sonde atomique pour la soudure sous forte contrainte, présenté sur la **Figure 21 e)**, montre une morphologie de la décomposition spinodale orientée perpendiculairement au sens de l'analyse.

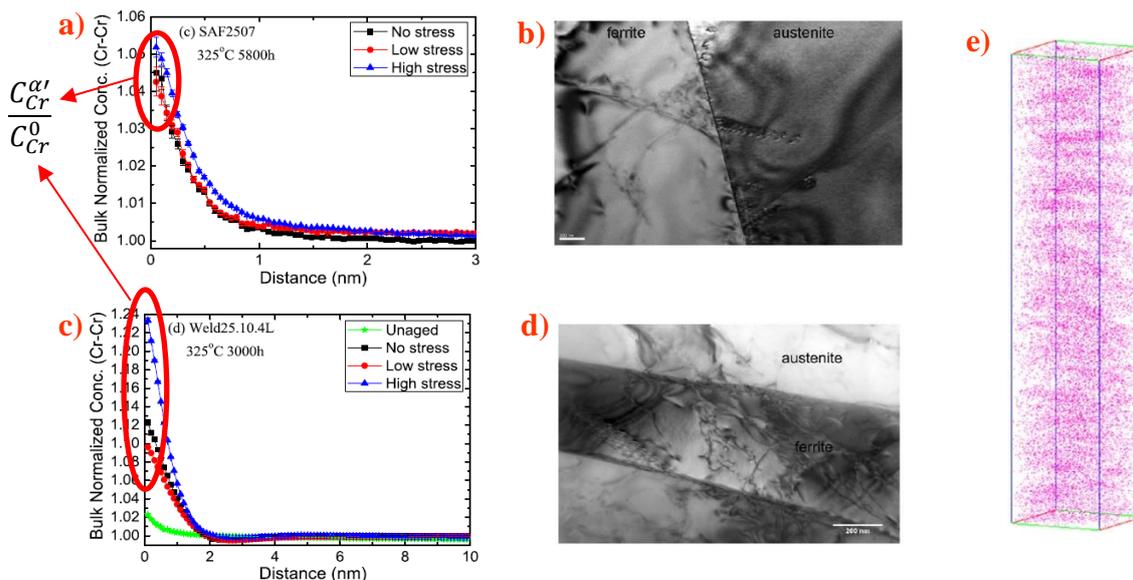


Figure 21 : a) Fonction de distribution radiale du Cr-Cr de SAF2570 vieilli 5 800 h à 325 °C ; b) Micrographie de microscopie électronique en transmission de SAF2570 vieilli 5 800 h à 325 °C sous traction de 397 MPa ; c) Fonction de distribution radiale du Cr-Cr de 25.10.4L vieilli 3 000 h à 325 °C ; d) Micrographie de microscopie électronique en transmission de 25.10.4L vieilli 3 000 h à 325 °C sous traction de 519 MPa ; e) Volume de sonde atomique ($V = 8 \times 8 \times 40 \text{ nm}^3$) de 25.10.4L vieilli 3 000 h à 325 °C sous traction de 519 MPa, le rose représente le Cr [64].

Dahlstöröm [65,66] a également étudié l'effet d'une contrainte externe sur un échantillon Fe-35Cr, à la fois expérimentalement et numériquement. L'étude expérimentale a été menée de manière à prendre en compte l'orientation des grains de ferrite par rapport à la direction de traction. En effet, selon la théorie de Cahn [67], la décomposition spinodale aurait une croissance favorable dans la direction cristallographique qui présente la plus faible énergie élastique. Les calculs ab initio ont montrés que, dans le cas du Fe, la direction $\langle 001 \rangle$ présente la résistance élastique la plus faible, tandis que la direction $\langle 111 \rangle$ la plus élevée. Les calculs réalisés pour le Cr montrent une situation inverse, où la direction $\langle 001 \rangle$ présente une plus grande rigidité et $\langle 111 \rangle$ la plus faible.

Comme le montrent les images des volumes de sonde obtenues par Dahlstöröm [65] sur la **Figure 22**, aucune orientation préférentielle n'est mise en évidence pour l'échantillon vieilli 96 h à 525 °C sous une traction de 235 MPa.

Les données mesurées par Dahlstöröm [65,66] pour différentes conditions de vieillissement sont reportées dans le **Tableau 4**. La comparaison des données montre que sous l'effet d'une traction de 150 MPa ou bien de 235 MPa, la longueur d'onde mesurée est plus importante que celle de l'échantillon vieilli sans l'application d'une contrainte, quelle que soit l'orientation du grain par rapport à la traction. Concernant la concentration en Cr des domaines

α' , celle-ci ne semble pas être impactée pour une traction de 150 MPa, contrairement à 235 MPa où une différence notable s'observe dans les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 101 \rangle$, avec une concentration en Cr d'environ 10 %at. plus élevée.

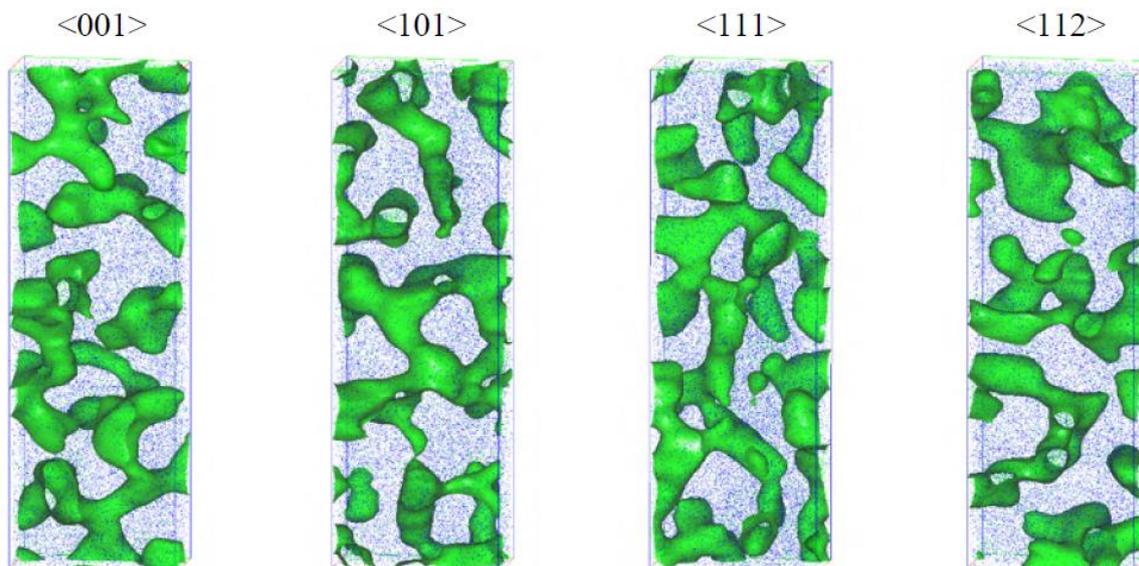


Figure 22 : Volumes de sonde atomique d'un échantillon Fe-35Cr vieilli à 525 °C pendant 96 h sous une traction de 235 MPa. La surface d'isoconcentration en vert correspond aux zones enrichies en Cr, ($V = 10 \times 20 \times 60 \text{ nm}^3$) [65].

Tableau 4 : Données de la concentration en Cr des domaines α' et de la longueur d'onde λ de la décomposition spinodale mesurées par sonde atomique, selon l'orientation cristallographique des grains de ferrite par rapport à l'axe de traction [65].

	Direction	Concentration α' [%at.]	λ par RDF [nm]	λ par AC [nm]
Fe-35Cr vieilli 100 h 525 °C	$\langle 101 \rangle$	$60,35 \pm 0,38$	$6,32 \pm 0,13$	$6,40 \pm 0,07$
	$\langle 111 \rangle$	$61,01 \pm 0,20$	$5,82 \pm 0,11$	$5,90 \pm 0,09$
Fe-35Cr vieilli 96 h 525 °C sous traction de 150 MPa	$\langle 101 \rangle$	$62,53 \pm 1,50$	$10,28 \pm 0,14$	-
	$\langle 111 \rangle$	$60,62 \pm 0,20$	$9,85 \pm 0,17$	-
Fe-35Cr vieilli 96 h 525 °C sous traction de 235 MPa	$\langle 001 \rangle$	$70,45 \pm 1,20$	$10,9 \pm 0,09$	$11,25 \pm 1,02$
	$\langle 101 \rangle$	$74,55 \pm 0,92$	$11,6 \pm 0,15$	$12,0 \pm 0,53$
	$\langle 111 \rangle$	$64,59 \pm 0,84$	$11,1 \pm 0,10$	$11,63 \pm 1,18$
	$\langle 112 \rangle$	$69,34 \pm 1,98$	$11,94 \pm 0,13$	$12,63 \pm 1,15$

Concernant la partie numérique, le modèle de simulation proposé par Dahlstöröm et al. [65,66], cherche à observer l'évolution de la décomposition spinodale en fonction de la contrainte appliquée. La **Figure 23** présente les volumes simulés pour différentes natures de contrainte et orientations cristallographiques sous traction. Ce modèle prévoit des évolutions différentes de la décomposition spinodale, notamment en ce qui concerne un chargement en compression, qui aurait un impact plus important sur la morphologie de la décomposition spinodale.

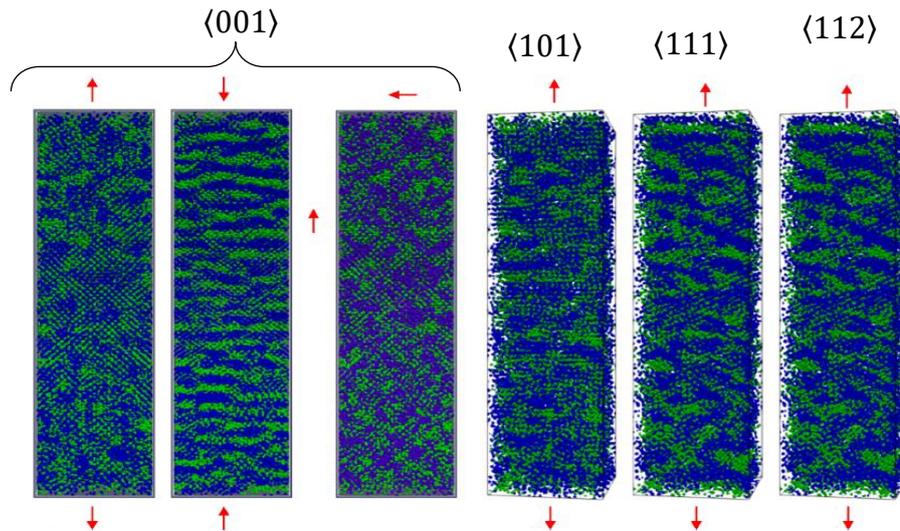


Figure 23 : Volumes simulés d'un échantillon Fe-35Cr vieilli à 565 °C sous contrainte : *a*) Traction de 231 MPa, *b*) Compression de 231 MPa, *c*) Cisaillement de 45° équivalent à 231 MPa, *d-f*) Traction de 231 MPa [66].

I-5.2 Formation de la phase G

La maille de la phase, qui appartient au groupe d'espace Fm3m, est composée de 116 atomes formant une structure cubique à faces centrées, avec un paramètre de 1,09 nm à 1,15 nm, équivalent à 4 fois celui de la maille cubique centrée α du Fe [68–70]. La phase G obéit à une relation d'orientation cube-cube avec la matrice de ferrite :

$$[220]_G // [110]_\alpha \text{ et } [001]_G // [001]_\alpha$$

La **Figure 24** regroupe quelques exemples de clichés de diffraction de la phase G dans une matrice de ferrite selon différentes orientations [69].

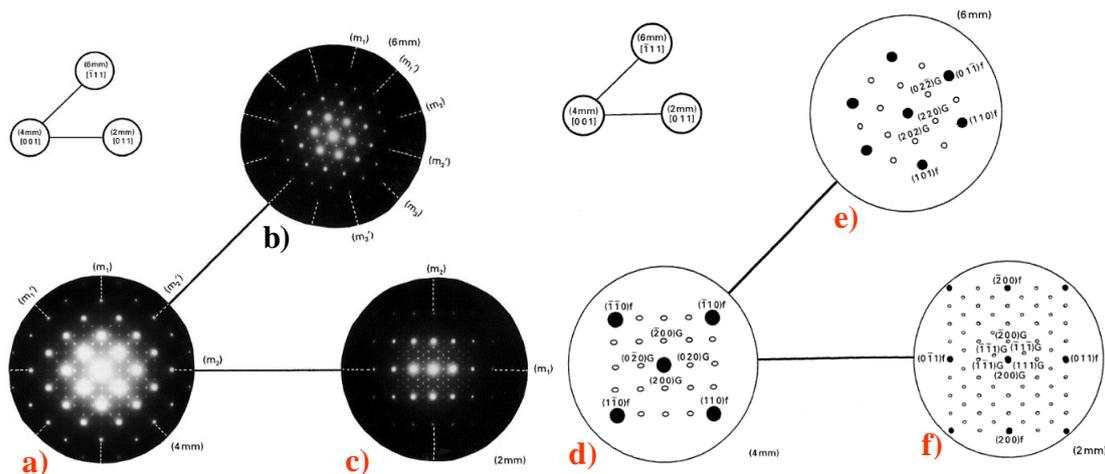


Figure 24 : Clichés de diffraction de la phase G et de la matrice de ferrite selon : *a*) Axe de zone $[001]_G // [001]_\alpha$; *b*) Axe de zone $[\bar{1}11]_G // [\bar{1}11]_\alpha$; *c*) Axe de zone $[011]_G // [011]_\alpha$; *d*) Indexation du cliché *a*) ; *e*) Indexation du cliché *b*) ; *f*) Indexation du cliché *c*) [69].

Les différentes observations de la phase G dans la ferrite montrent deux catégories de précipités différents. La première catégorie de précipités se forme sur les dislocations [68,69,71–73] et la seconde se forme aux interdomaines α/α' de la décomposition spinodale [3,6-8,54,55,72,74,75].

❖ Précipitation hétérogène le long des dislocations

Les dislocations sont des sites privilégiés dans la formation de la phase G. Effectivement, la précipitation sur ces défauts cristallins permet de réduire l'enthalpie libre du système. Les précipités formés sur les dislocations sont plus développés que ceux formés dans la matrice, ce qui s'explique par un effet de court-circuit de diffusion au niveau du cœur de la dislocation [76]. Aussi, cette phase G présente une composition plus enrichie en éléments Ggènes, comparée aux nanoparticules formées aux interdomaines α et α' , comme l'a observé Emo [77]. Le volume de sonde atomique de la **Figure 25** contient une dislocation qui est décorée de particules, dont l'une est particulièrement imposante par rapport au reste. Au niveau de cette dislocation, les particules sont enrichies en Ni et Si, atteignant environ 60 %at. Ni+Si à cœur.

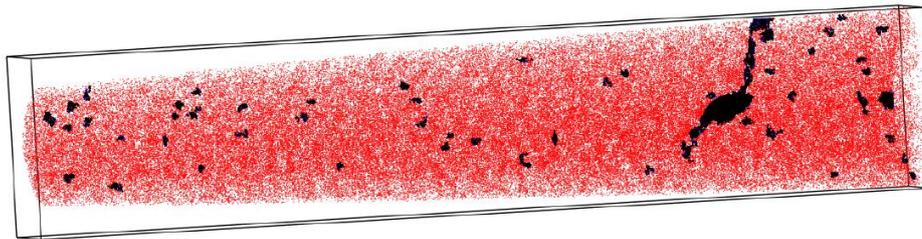


Figure 25 : Distribution des atomes de chrome (en rouge) et précipité de phase G (en noir) dans la ferrite d'un alliage austéno-ferritique vieilli 2 500 h à 350 °C après application d'un seuil $X_{Si+Ni} > 15\%at.$, ($V=34 \times 34 \times 168 \text{ nm}^3$) [77].

❖ Précipitation de la phase G aux interdomaines α/α'

La phase G forme aussi une population de nanoparticules aux interdomaines α/α' , comme présenté sur la **Figure 26 a)**. La formation de ces nanoparticules, moins développées que les précipités germant sur les dislocations préexistantes, débute au cours de la décomposition spinodale. Danoix et al. [54] ont montré, à partir d'analyses de sonde atomique, et Mateo et al. [69], à partir d'analyses EDS, que lorsque la décomposition spinodale est amorcée, le Si va être rejeté par les fluctuations α riches en Fe, tandis que le Ni est rejeté par les fluctuations α' riches en Cr, comme schématisé sur la **Figure 26 b)**. Les flux croisés de Ni et de Si provoquent donc un enrichissement de ces espèces au niveau des interdomaines, ce qui permet la germination de la phase G. En germant, la phase G rejette le Fe et le Cr vers les domaines α et α' .

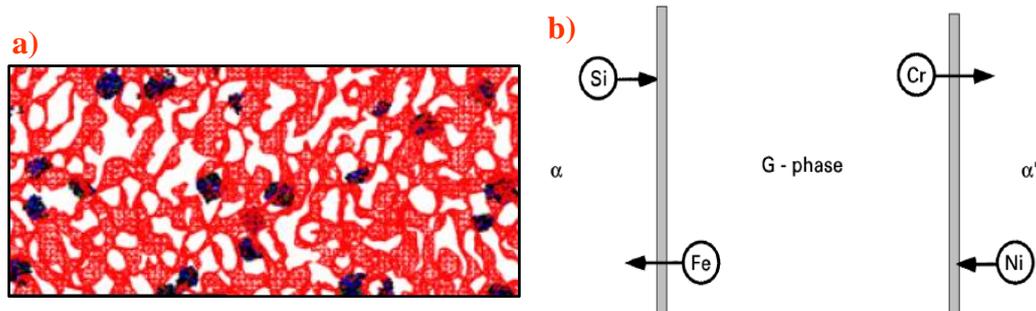


Figure 26 : a) Reconstruction 3D obtenue sur le produit d'alliage C pour différents temps de vieillissement à 350 °C. Les lignes rouges représentent des iso-surfaces calculées avec un seuil $X_{Cr} > 25\%$. Les points représentent les atomes appartenant aux précipités de phase G (seuil $X_{Si+Ni} > 15\%$). $V=40 \times 4 \times 100 \text{ nm}^3$ [77]; b) Représentation schématique du flux des éléments lors de la formation de la phase G et de la décomposition spinodale de la ferrite [69].

Les nanoparticules de phase G formées aux interdomaines, dont la taille est inférieure à 3 nm, ne présentent pas une composition correspondant à une stœchiométrie de $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ [3,77,78], même pour des vieillissements de 200 000 h à 350 °C. Leur enrichissement en éléments Ggènes s'opère avec leur croissance [72]. Ainsi certains auteurs ont observé en microscopie électronique en transmission [72,79,80] que les nanoparticules de phase G n'adoptent pas la structure cubique à faces centrées, qui est la structure à l'équilibre, mais une structure cubique centrée. Pour Matsuka et al. [80], le changement cristallographique pourrait s'opérer lorsque les nanoparticules ont atteint une composition seuil et un rayon critique. Pour leur alliage, les auteurs ont déterminé que le passage de la structure CC à CFC se produit pour une stœchiométrie $\text{Ni}_{16}\text{Si}_{3,5}(\text{Fe,Cr})_{3,5}\text{Mn}_6$ et un rayon de 2,6 nm. Cette évolution cristallographique pourrait être liée à l'observation de Badyka [3] suite à des traitements thermiques de restauration pour lesquels les nanoparticules les plus enrichies en éléments Ggène et donc les plus grosses, ne se dissolvaient pas.

I-5.2.a Effet de la composition chimique sur la précipitation de phase G

Le Ni est un des éléments principaux de la phase G. Celui-ci est connu pour augmenter la densité de nanoparticules, comme l'ont observé Miller et al. [76] et Danoix et al. [54].

Le Mo, pour sa part, enrichit les nanoparticules de phase G pour des temps de vieillissement plus longs, de l'ordre de 30 000 h à 300 °C [7,54,78] et après 1 500 h à 400 °C [62]. Cette observation suggère que cet élément diffuse plus lentement que les autres dans la ferrite. Les travaux de Badyka [3,8] indiquent que la présence de Mo, mais couplée à celle du Mn, renforce la précipitation, avec une sensibilité plus accrue pour le Mn. Danoix et al. [54] estiment que le Si a également un effet probable sur la précipitation de phase G.

Cependant, les éléments d'addition Ni, Si, Mn et Mo ne sont pas les seuls participants à la formation de phase G. En effet, Lach et al. [62] observent une forte participation du Cu à la formation de particules de phase G, comme le montrent les volumes de sonde atomique de la **Figure 27 a)**.

Yeli et al. [81] constatent également une précipitation de clusters riches en Cu, ainsi qu'une deuxième famille de clusters riches en Nb, dans une martensite composée de 2,51 %at. de Cu et 0,08 %at. de Nb, visibles sur les volumes de sonde de la **Figure 27 b) et c)**. Selon les auteurs, les germes de Cu et de Nb servent de sites de germination pour les nanoparticules de phases G. Leur forte immiscibilité dans le Fe- α fait que ces éléments sont les premiers à ségréger. Ce n'est qu'ensuite que le Ni, le Si et le Mn, qui sont plus lents, vont enrichir les germes, préférentiellement ceux de Nb. Ainsi la formation de la phase G sur les germes de Cu et de Nb permet de diminuer l'énergie d'interface des précipités ce qui correspond à un mécanisme de germination hétérogène.

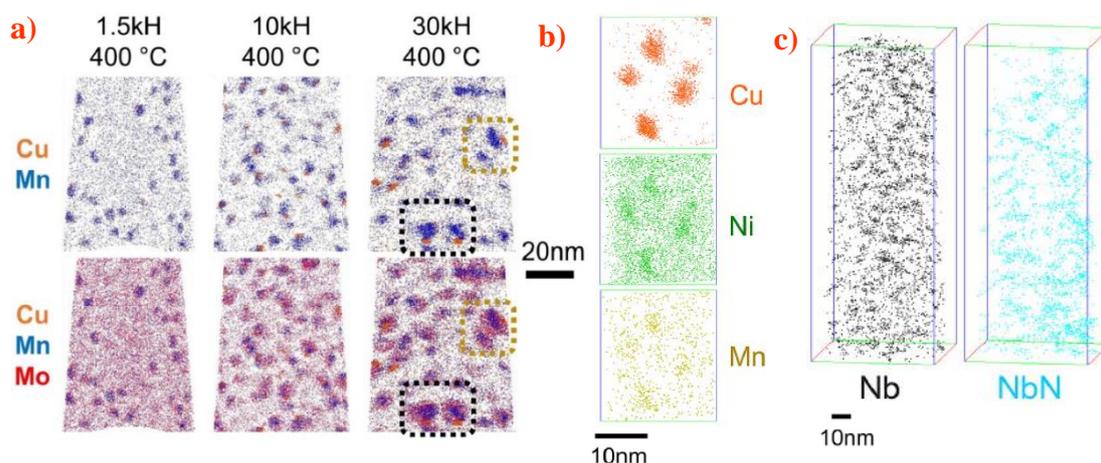


Figure 27 : a) Volume de sonde atomique pour le Cu, Mn et Mo d'une ferrite d'acier CF3M vieilli à 400 °C pendant 1500, 10 000 et 30 000 h (alliage A) [62]; Volume de sonde atomique d'une martensite d'alliage 17-4PH vieilli 2 h à 480 °C ; b) Coupe avec distribution Cu, Ni, Mn ; c) Distribution du Nb et NbN [81].

I-5.2.b Effet des interfaces α/γ

La précipitation de la phase G semble fortement impactée par les interfaces α/γ . C'est ce qu'ont constaté Hamaoka et al. [79] avec une diminution de la quantité de précipités vers l'interface α/γ , comme présenté sur la **Figure 28 a)**. Les auteurs mentionnent que cette diminution résulte d'un appauvrissement en éléments Ggènes. Badyka [3] a observé ce phénomène au microscope électronique en transmission pour un acier vieilli 30 000 h à 400 °C sur la **Figure 28 b)**. Aucun précipité n'est observable dans une zone de 0 à 50 μm , le long de l'interface. De plus, à 400 °C, les précipités de phase G apparaissent répartis de manière plus

hétérogène, ce qui justifie, selon Badyka [3], qu'une partie des volumes de sonde atomique de certains échantillons ne présentent pas de nanoparticules.

Zhang et al. [82] ont également étudié l'absence de nanoparticules au niveau des interfaces α/γ . Comme le montre le volume de sonde atomique de la **Figure 28 c**), aucun précipité de phase G ne semble se former à proximité de l'interface. Le profil de concentration à travers l'interface de la **Figure 28 d**) révèle un appauvrissement en Ni et en Si, qui serait donc la cause de l'absence de précipités de phase G. Une forte densité de nanoparticules se situe à l'interface, où, comme le montre le profil de concentration, les concentrations de Ni, Si, Mn et Mo sont plus élevées.

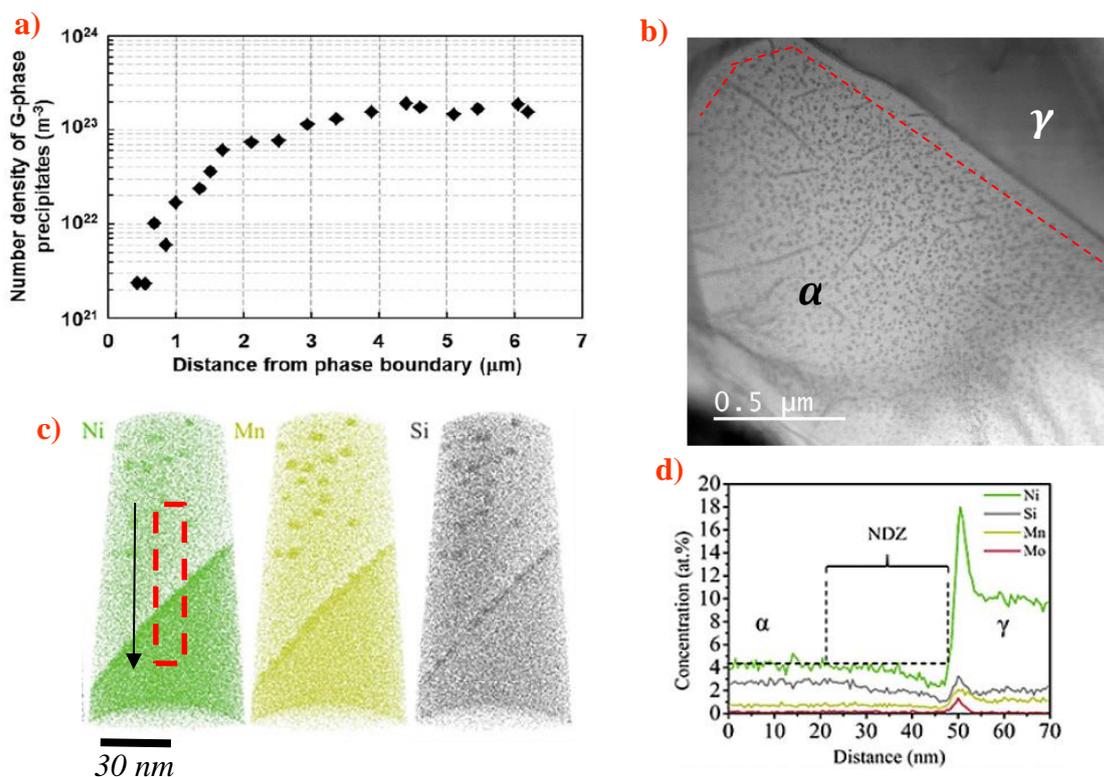


Figure 28 : a) Profil de la densité de particules de phase G selon la distance de l'interface α/γ [79] ; b) Image MET au niveau d'une interface α/γ d'un acier vieilli 30 000 h à 400 °C [3], les pointillés rouge délimite la zone sans précipités de phase G; c) Volume de sonde atomique pour le Ni, Si et Mn de la ferrite d'un acier vieilli 20 000 h à 400 °C [82] ; d) Profil de concentration de l'encadré en pointillés rouge sur le volume de Ni [82].

I-6 Points principaux

La formation de l'austénite au sein de la ferrite conduit à la génération de contraintes résiduelles, qui pourraient avoir un effet significatif sur l'évolution microstructurale de la ferrite au cours d'un vieillissement thermique. Cependant, l'effet de la composition chimique sur le vieillissement de la ferrite ne peut pas être ignoré et doit également être vérifié.

Ce chapitre permet de regrouper les éléments nécessaires à la compréhension des différents points étudiés dans cette thèse :

- ❖ Caractérisation de la contrainte résiduelle à l'état initial d'un grain de ferrite induite par l'austénite dans un acier de qualité industrielle moulé (**Chapitre IV**).
- ❖ Évaluer l'impact de l'austénite sur le vieillissement de la ferrite d'aciers austéno-ferritiques à partir des données de sonde atomique obtenues (**Chapitre IV**).
- ❖ Vérifier l'influence des gradients de concentration à proximité des interfaces α/γ sur la décomposition spinodale et la précipitation de phase G (**Chapitre V**).
- ❖ Rechercher la raison du vieillissement moins rapide de l'acier purement ferritique par rapport aux aciers austéno-ferritiques à partir des analyses de sonde atomique (**Chapitre V**).

Bibliographie

- [1] C. Beurtey, Fonctionnement d'une centrale nucléaire, 2015. <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-fonctionnement-reacteur-nucleaire-electrogene.aspx>.
- [2] M. Colombié, Aciers inoxydables, Techniques de l'ingénieur M320A v1 (1991). <https://doi-org.ezproxy.normandie-univ.fr/10.51257/a-v1-m320a>.
- [3] R. Badyka, Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2018.
- [4] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Relationship between evolution of Mechanical properties of various cast duplex stainless steels and Metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 221–229. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.221>.
- [5] H.M. Chung, T.R. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8 and CF8M duplex stainless steels, *Materials Science* 6 (1990) 249–262. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.249>.
- [6] T.R. Leax, S.S. Brenner, J.A. Spitznagel, Atom probe examination of thermally aged CF8M cast stainless steel, *Metallurgical Transactions A* 23 (1992) 2725–2736. <https://doi.org/10.1007/BF02651752>.
- [7] C. Pareige, S. Novy, S. SAILLET, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *Journal of Nuclear Materials* 411 (2011) 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.036>.
- [8] R. Badyka, G. Monnet, S. SAILLET, C. Domain, C. Pareige, Quantification of hardening contribution of G-Phase precipitation and spinodal decomposition in aged duplex stainless steel: APT analysis and micro-hardness measurements, *Journal of Nuclear Materials* 514 (2019) 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.002>.
- [9] J.E. Brown, G.D.W. Smith, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surface Science* 246 (1991) 285–291. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90428-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90428-U).
- [10] I. Alvarez-Armas, S. Degallaix-Moreuil, *Duplex Stainless Steels*, Wiley, 2009.
- [11] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, *Materials Sciences and Engineering R* 65 (2009) 39–104. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.03.001>.

-
- [12] G.R. Purdy, Widmanstätten Structures, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition) (2001) 9575–9578. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01732-0>.
- [13] M. Pohl, O. Storz, T. Glogowski, Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel, *Materials Characterization* 58 (2007) 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>.
- [14] R. Francis, G. Byrne, Duplex Stainless Steels—Alloys for the 21st Century, *Metals* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/met11050836>.
- [15] P.-J. Cunat, Aciers inoxydables - Fabrication, *Techniques de l'ingénieur M4543 V1* (2000). <https://doi.org/10.51257/a-v1-m4543>.
- [16] J. Le coze, Le phosphore dans les fers et aciers, Points de vue historiques et thermochimiques, *Matériaux et Techniques* 107 (2019). <https://doi.org/10.1051/mattech/2020003>.
- [17] R.N. Gunn, Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications, Abington publishing, 2003.
- [18] M. Durand-Charre, La microstructure des aciers et des fontes - Genèse et interprétation, EDP Sciences, 2012.
- [19] J. Sun, H. Tang, C. Wang, Z. Han, S. Li, Effects of Alloying Elements and Microstructure on Stainless Steel Corrosion: A Review, *Steel Research International* 93 (2022). <https://doi.org/10.1002/srin.202100450>.
- [20] J.W. Cahn, Spinodale decomposition, *Transaction of the Metallurgical Society of AIME* 242 (1968).
- [21] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 119 (1926) 277–301. <https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927>.
- [22] M. Volmer, Kinetics of phase formation, Defence Technical Information Center (1939). <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA800534>.
- [23] R. Becker, W. Döring, Einetische Behandlung der Eeimbildurzg in übersattdgtem Dampfem, *Annalen Der Physik* 416 (1935) 719–752. <https://doi.org/10.1002/andp.19354160806>.
- [24] J.W. Cahn, On spinodal decomposition, *Acta Metallurgica* 9 (1961) 795–801. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90182-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90182-1).
- [25] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *The Journal of Chemical Physics* 28 (1958). <https://doi.org/10.1063/1.1744102>.

-
- [26] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid, *The Journal of Chemical Physics* 31 (1959). <https://doi.org/10.1063/1.1730447>.
- [27] D. Chandra, L.H. Schwartz, Mössbauer Effect Study of the 475 °C decomposition of Fe-Cr, *Metallurgical Transactions* 2 (1971) 511–519. <https://doi.org/10.1007/BF02663342>.
- [28] S.P. Singhal, H. Herman, Kostorz, Neutron small-angle scattering study of phase decomposition in Au–Pt, *Journal of Applied Crystallography* 11 (1978) 572–577.
- [29] H.E. Cook, Brownian motion in spinodal decomposition, *Acta Metallurgica* 18 (1970) 297–306. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90144-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90144-6).
- [30] J.S. Langer, M. Bar-on, D. Miller, New computational method in the theory of spinodal decomposition, *Physical Review A* 11 (1975) 1417–1429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.11.1417>.
- [31] P.D. Southwick, W.K. Honeycombe, Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel, *Metal Science* 14 (1980) 253–261. <https://doi.org/10.1179/030634580790426418>.
- [32] N. Benfetima, L. Priester, Influence of the crystallographic parameters of the grain boundary/grains system on the intergranular precipitation of austenite in a ferritic iron-nickel alloy, *Revue de Physique Appliquée* 21 (1986) 109–120. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01986002102010900>.
- [33] K. Ameyama, G.C. Weatherly, K.T. Aust, A study of grain boundary nucleated Widmanstätten precipitates in a two-phase stainless steel, *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992) 1835–1846. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90170-J](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90170-J).
- [34] C.H. Shek, C. Dong, J.K.L. Lai, K.W. Wong, Early-Stage Widmanstätten Growth of the γ Phase in a Duplex Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 31A (2000) 15–19. <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0047-9>.
- [35] J.W. Abtibal Menezes, H. Abreu, S. Kundu, H.K.D.H. Bhadeshia, P.M. Kelly, Crystallography of Widmanstätten austenite in duplex stainless steel weld metal, *Science and Technology of Welding and Joining* 14 (2009) 4–10. <https://doi.org/10.1179/136217108X341166>.
- [36] G. Kurdjumow, G. Sachs, Über den Mechanismus der Stahlhärtung, *Zeitschrift Für Physik* 64 (1930) 325–343. <https://doi.org/10.1007/BF01397346>.
- [37] T.J. Headley, J.A. Brooks, A new Bcc-Fcc orientation relationship observed between ferrite and austenite in solidification structures of steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002) 5–15.

-
- [38] K. Verbeken, L. Barbé, D. Raabe, Evaluation of the Crystallographic Orientation Relationships between FCC and BCC Phases in TRIP Steels, *ISIJ International* 49 (2009) 1601–1609. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1601>.
- [39] J.W. Morris, C. Kinney, K. Pytlewski, y Adachi, Microstructure and cleavage in lath martensitic steels, *Science and Technology of Advanced Materials* 14 (2013). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/014208>.
- [40] U. Dahmen, Orientation relationships in precipitation systems, *Acta Metallurgica* 30 (1982) 63–73. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90045-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90045-1).
- [41] G.S. Schajer, *Practical residual stress measurement methods*, Wiley, 2013.
- [42] J. Barralis, L. Castex, G. Maeder, Précontraintes et traitements superficiels, *Techniques de l'ingénieur* (1999). <https://doi-org.ezproxy.normandie-univ.fr/10.51257/a-v2-m1180>.
- [43] P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia, Residual stress : Part 1 - Measurement techniques, *Materials Science and Technology* 17 (2001) 355–365. <https://doi.org/10.1179/026708301101509980>.
- [44] P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia, Residual stress. Part 2 – Nature and origins, *Materials Science and Technology* 17 (2001) 366–375. <https://doi.org/10.1179/026708301101510087>.
- [45] M. Lindgren, T. Lepistö, Relation between residual stress and Barkhausen noise in a duplex steel, *NDT & E International* 36 (2003) 279–288. [https://doi.org/10.1016/S0963-8695\(03\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S0963-8695(03)00002-1).
- [46] L. Mcirdi, Comportement et endommagement sous sollicitation mécanique d'un acier austéno-ferritique moulé vieilli, Thèse, Université de Lille, 2000.
- [47] T. Siegmund, E. Werner, F.D. Fischer, The irreversible deformation of a duplex stainless steel under thermal cycling, *Materials Science and Engineering: A* 169 (1993) 125–134. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90607-G](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90607-G).
- [48] M.N. Shiekhelsouk, V. Favier, K. Inal, S. Allain, O. Bouaziz, M. Cherkaoui, Residual and Internal Stress States in Duplex Steel with TWIP Effect, in: Berlin, 2006: pp. 833–838. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.524-525.833>.
- [49] S. Harjo, Y. Tomota, M. Ono, Measurements of thermal residual elastic strains in ferrite-austenite Fe-Cr-Ni Alloys by neutron and X-ray diffraction, *Acta Materialia* 47 (1998) 353–362. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00300-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00300-0).
- [50] L.-D. Lucat, Densité des principaux métaux et métalloïdes, *Techniques de l'ingénieur* M65 V1 (1984). <https://doi.org/10.51257/a-v1-m65>.

-
- [51] R. Fisher, E. Dulis, K. Carroll, Identification of the precipitate accompanying 885 °F embrittlement in chromium steels, *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 197 (1953) 690–695.
- [52] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander, Q. Chen, An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments, *Calphad* 35 (2011) 355–366. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.05.002>.
- [53] J.E. Brown, A. Cerezo, T.J. Godfrey, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, Quantitative atom probe analysis of spinodal reaction in ferrite phase of duplex stainless steel, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 293–300. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.293>.
- [54] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, An atom-probe investigation of some correlated phase transformations in Cr, Ni, Mo containing supersaturated ferrites, *Surface Science* 266 (1992) 364–369. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)91047-F](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)91047-F).
- [55] C. Pareige, J. Emo, S. SAILLET, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015) 383–389. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.017>.
- [56] A. Jacob, E. Povoden-Karadeniz, E. Kozeschnik, Revised thermodynamic description of the Fe-Cr system based on an improved sublattice model of the σ phase, *Calphad* 60 (2018) 16–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2017.10.002>.
- [57] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and single ferritic stainless steels, *Acta Metallurgica* 26 (1978) 429–442. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90169-4).
- [58] B. Trindale, R. Vilar, Influence of nickel on 475 °C embrittlement of Fe-Cr-Ni alloys: Mössbauer effect study, *Hyperfine Interactions* 66 (1991) 351–358. <https://doi.org/10.1007/BF02395885>.
- [59] M. Sakata, K. Kadoi, I. Hiroshige, Mechanism for enhanced age hardening of 22 % Cr duplex stainless steel weld metal fabricated with grade 2209 filler material, *Materials Today Communications* 33 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104201>.
- [60] F.H. Hayes, M.G. Hetherington, R.D. Longbottom, Thermodynamics of duplex stainless steels, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 263–272. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.263>.
- [61] P. Hedström, F. Huyan, J. Zhou, S. Wessman, M. Thuvander, J. Odqvist, The 475 °C embrittlement in Fe-Cr and Fe–20Cr–X (X=Ni, Cu, Mn) alloys studied by mechanical testing and atom probe tomography, *Materials Science and Engineering: A* 574 (2013) 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.03.016>.

-
- [62] T.G. Lach, D.A. Collins, T.S. Byun, Evolution of the role of molybdenum in duplex stainless steels during thermal aging: From enhancing spinodal decomposition to forming heterogeneous precipitates, *Journal of Nuclear Materials* 557 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153268>.
- [63] F. Danoix, J. Lacaze, A. Gibert, D. Mangelinck, K. Hoummada, E. Andrieu, Effect of external stress on the Fe–Cr phase separation in 15-5PH and Fe-15Cr-5Ni alloys, *Ultramicroscopy* 132 (2013) 193–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.12.004>.
- [64] J. Zhou, J. Odqvist, M. Thuvander, S. Hertzmann, P. Hedström, Concurrent phase separation and clustering in the ferrite phase during low temperature stress aging of duplex stainless steel weldments, *Acta Materialia* 60 (2012) 5818–5827. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.022>.
- [65] A. Dahlström, Influence d'une contrainte mécanique sur le vieillissement d'alliage Fe-Cr, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2019.
- [66] A. Dahlström, F. Danoix, P. Hedström, J. Odqvist, H. Zapolsky, Effect of stress on spinodal decomposition in binary alloys: Atomistic modeling and atom probe tomography, *Metallurgical and Materials Transactions A* 53 (2022) 39–49. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06467-3>.
- [67] J.W. Cahn, Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems, *The Journal of Chemical Physics* 42 (1965) 93–99. <https://doi.org/10.1063/1.1695731>.
- [68] J.M. Vitek, G-Phase Formation in Aged Type 308 Stainless Steel, *Metallurgical Transactions A* 18A (1987) 154–156. <https://doi.org/10.1007/BF02646233>.
- [69] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaïmia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 4533–4540. <https://doi.org/10.1023/A:1018669217124>.
- [70] X. Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, X. Xue, On the crystal structure of the Mn–Ni–Si G-phase, *Journal of Alloys and Compounds* 469 (2009) 152–155. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.142>.
- [71] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttmann, Atom probe and transmission electron microscopy study of aging of cast duplex stainless steels, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 301–313. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.301>.
- [72] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philosophical Magazine* 92 (2012) 4354–4357. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.707340>.

-
- [73] Y. Fan, T.G. Liu, L. Xin, Y.M. Han, Y.H. Lu, T. Shoji, Thermal aging behaviors of duplex stainless steels used in nuclear power plant: A review, *Journal of Nuclear Materials* 544 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152693>.
- [74] W. Guo, D.A. Garfinkel, J.D. Tucker, D. Haley, G.A. Young, J.D. Poplawsky, An atom probe perspective on phase separation and precipitation in duplex stainless steels, *Nanotechnology* 27 (2016). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/25/254004>.
- [75] T.G. Lach, A. Devaraj, K.J. Leonard, T. Sang Byun, Co-dependent microstructural evolution pathways in metastable δ -ferrite in cast austenitic stainless steels during thermal aging, *Journal of Nuclear Materials* 510 (2018) 382–395. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.038>.
- [76] M.K. Miller, J. Bentley, APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 285–292. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.285>.
- [77] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2014.
- [78] S. Novy, Mécanisme de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austéno-ferritiques, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2009.
- [79] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Accurate determination of the number density of G-phase precipitates in thermally aged duplex stainless steel, *Philosophical Magazine* 92 (2012) 2716–2732. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.674222>.
- [80] Y. Matsukawa, T. Takeuchi, T. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai, The two-step nucleation of G-phase in ferrite, *Acta Materialia* 116 (2016) 104–113.
- [81] G. Yeli, M.A. Auger, K. Wilford, G.D.W. Smith, P.A.J. Bagot, Sequential nucleation of phases in a 17-4PH steel Microstructural characterisation and mechanical properties, *Acta Materialia* 125 (2017) 38–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.052>.
- [82] B. Zhang, F. Xue, X.T. Wang, N.N. Liang, Y.H. Zhao, G. Sha, Non-uniform phase separation in ferrite of a duplex stainless steel, *Acta Materialia* 140 (2017) 388–397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.044>.

Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales de caractérisation

Sommaire

II-1 INTRODUCTION	58
II-2 PRINCIPE DE LA SONDE ATOMIQUE TOMOGRAPHIQUE.....	59
II-2.1 L'évaporation par effet de champ.....	59
II-2.2 Spectrométrie de masse à temps de vol et reconstruction 3D.....	62
II-2.2.a Spectrométrie de masse à temps de vol.....	62
II-2.2.b Spectre de masse.....	64
II-2.2.c Calcul de la position des ions	66
II-2.3 Reconstruction du volume de sonde atomique	67
II-2.4 Phénomènes de biais pour la mesure de composition.....	71
II-2.4.a Évaporation préférentielle.....	71
II-2.4.b Grandissement local.....	72
II-2.4.c Aberration chromatique.....	75
II-3 TRAITEMENT DES DONNÉES DE SONDE ATOMIQUE	76
II-3.1 Mesure de la composition.....	76
II-3.2 Identification des phases.....	78
II-3.2.a Cartographie de concentration.....	78
II-3.2.b Méthode d'Iso-concentration : identification des phases et séparation des particules	79
II-3.3 Caractérisation des nanoparticules de phase G.....	81
II-3.3.a Profil d'érosion.....	81
II-3.3.b Estimation de la taille du rayon moyen r_{moy} , de la fraction volumique F_v et de la densité numérique D_n des particules de phases G	83
II-3.4 Caractérisation de la décomposition spinodale.....	85
II-3.4.a Méthode d'Auto-corrélation	85
II-3.4.b Méthode de la fonction de distribution radiale.....	86
II-3.4.c Mesure de composition des domaines α et α' à partir du critère de Zhou.....	87
II-4 INTRODUCTION DU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....	89
II-5 CARACTÉRISATION PAR DRX DES CONTRAINTES RÉSIDUELLES INITIALES AVEC LA MÉTHODE D'ANALYSE MONOCRISTALLINE	92
II-5.1 Méthode des $\sin^2\psi$	92
II-5.2 Méthode d'analyse monocristalline	95
II-5.2.a Principe de la méthode	95
II-5.2.b Mise en œuvre de l'analyse monocristalline.....	96
II-5.2.c Résumé du protocole d'analyse DRX.....	98
BIBLIOGRAPHIE.....	99

II-1 Introduction

Ce chapitre, consacré aux méthodes expérimentales de caractérisation utilisées dans le cadre de la thèse, présente en premier lieu la Sonde Atomique Tomographique (SAT), qui est la technique principale utilisée pour étudier la ferrite. Grâce à son excellente résolution spatiale, cet instrument offre la possibilité de caractériser la décomposition spinodale ainsi que les nanoparticules de phase G qui se forment au sein de la ferrite à l'échelle atomique. Bien que les volumes pouvant être analysés soient limités, de l'ordre de $60 \times 60 \times 200 \text{ nm}^3$, ces données permettent la caractérisation tridimensionnelle et à haute résolution de la répartition des espèces chimiques dans la ferrite de ces aciers. Le traitement de ces données, qui est décrit en deuxième partie de ce chapitre, permet une quantification précise de la composition chimique de la ferrite et des différentes phases observées en son sein.

La troisième partie du chapitre introduit brièvement la microscopie électronique en transmission (MET), qui a été utilisée en complément de la sonde atomique tomographique. Cet instrument a été utilisé notamment pour l'observation d'une interface α/γ afin de caractériser l'évolution de la composition chimique à proximité d'une interface (**Chapitre V**). L'observation au MET a également permis d'explorer la microstructure à une échelle plus importante que celle de la sonde atomique.

La dernière partie du chapitre décrit la méthode de DRX, qui est utilisée pour caractériser la contrainte résiduelle initiale dans la ferrite afin de vérifier la présence et la nature de cette contrainte, mais également de vérifier qu'une relaxation de ces contraintes s'opère après la dissolution de l'austénite (**Chapitre IV**). Bien que la méthode du $\sin^2\psi$ soit introduite pour expliquer le principe de la mesure, c'est une méthode plus particulière, désignée sous le nom de méthode des monocristaux ou analyse monocristalline, qui a été utilisée pour l'étude d'un échantillon austéno-ferritique.

II-2 Principe de la sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique, décrite dans différents ouvrages spécialisés [1–4], prend toute sa pertinence dans l'étude des matériaux à l'échelle atomique. Sa résolution spatiale sub-nanométrique, inférieure à 0,1 nm en profondeur et de l'ordre de 0,85 nm latéralement [5], ainsi que sa capacité à identifier la nature chimique des atomes, quelle que soit leur masse atomique, en font un instrument très puissant. Son principe repose sur un phénomène physique connu sous le nom d'évaporation par effet de champ [6].

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ intense, les atomes de surface s'ionisent et sont repoussés par les forces électrostatiques. Grâce à l'exploitation de l'évaporation par effet de champ, et à l'emploi de dispositifs adaptés, les ions constituant un matériau peuvent être collectés et caractérisés avec une information spatiale et chimique. Ces données sont ensuite traitées à l'aide d'algorithmes pour permettre la reconstruction numérique d'un volume tridimensionnel représentatif du volume de matière analysé. La sonde atomique s'inscrit de facto dans la catégorie des méthodes d'analyse destructives.

L'utilisation d'un potentiel élevé pour atteindre un champ électrique suffisant afin d'évaporer par effet de champ les atomes a, dans un premier temps, restreint son utilisation aux métaux qui sont de très bons conducteurs électriques. L'implémentation d'un laser [7], qui permet d'obtenir l'évaporation des atomes par effet thermique, a élargi la gamme de matériaux analysables, tels que les semi-conducteurs [8], les oxydes [9] et certains polymères [10]. DE nos jours, la technologie continue d'évoluer pour améliorer toujours un peu plus les performances de la sonde atomique, ouvrant la voie à des domaines de recherche comme la géologie [11] ou encore l'étude de matières biologiques [12].

II-2.1 L'évaporation par effet de champ

Pour être capable d'arracher les atomes d'un matériau par effet de champ, l'intensité du champ électrique doit pouvoir atteindre plusieurs dizaines de $V.nm^{-1}$ [13]. Pour parvenir à atteindre une telle intensité, l'échantillon doit être préparé sous la forme d'une pointe dont le rayon de courbure à l'extrémité ne dépasse pas 100 nm. Cette préparation peut se faire selon deux méthodes : l'électropolissage ou l'usinage avec un Faisceau d'Ions Focalisé (FIB pour Focus Ion Beam en anglais) dans un Microscope Électronique à Balayage (MEB), comme décrit en **Annexe A**. Pour un métal, le champ électrique intense est localisé sur la première couche atomique de la surface.

Lorsque le potentiel électrique est appliqué à la pointe, le champ électrique résultant s'exprime :

$$(25) \quad E = \frac{V}{\beta R}$$

Où E est le champ électrique à la surface de la pointe, V le potentiel appliqué à la pointe, R le rayon de courbure de la pointe et β un facteur de forme compris entre 2 et 10. Ce facteur prend en compte le fait que la pointe n'est pas une sphère.

L'évaporation par effet de champ d'un atome correspond donc à la succession d'une ionisation, par la perte d'un électron, puis à sa désorption sous l'effet du champ intense, qui est répulsif, comme schématisé sur la **Figure 29 a)**. Des phénomènes de post-ionisation peuvent éventuellement intervenir aux premiers instants d'éloignement de l'ion, augmentant ainsi son état de charge par la perte d'électrons supplémentaires.

Cependant, à l'échelle de l'atome, la surface de la pointe présente une certaine rugosité, avec une variation locale du rayon de courbure, si bien que l'intensité du champ électrique à la surface de la pointe n'est pas homogène. Pour un matériau cristallin, la forme hémisphérique au niveau de l'extrémité de la pointe et l'empilement des plans cristallographiques dans les différentes directions, génèrent une succession de plans circulaires. Ces plans circulaires, qui forment un motif de cercles concentriques, sont appelées terrasses atomiques, comme représenté sur la **Figure 29 b)** avec une modélisation du champ électrique à la surface de la pointe. Chaque groupe de cercles concentriques représente un pôle cristallographique qui est d'autant plus large que la famille de plans est dense. La modélisation montre que les atomes au bord des terrasses atomiques sont soumis à un champ plus intense que les atomes constituant le centre des pôles.

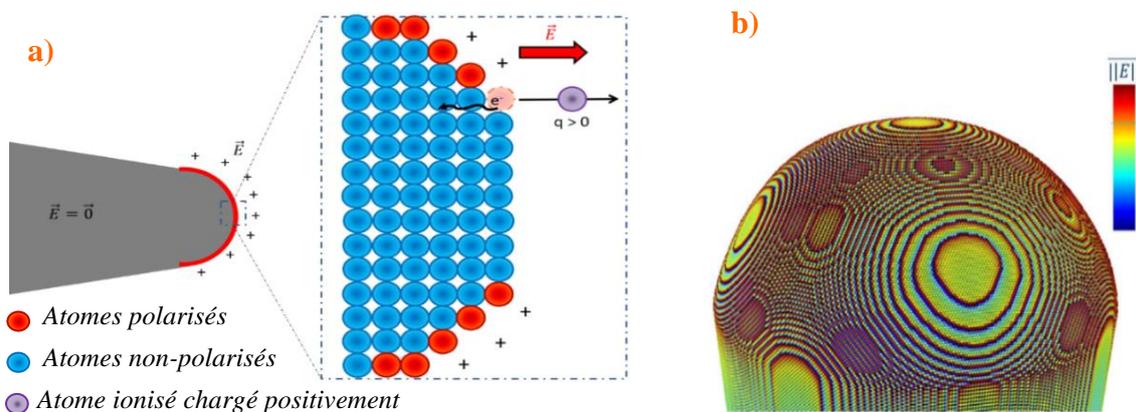


Figure 29 : a) Schéma d'une pointe sous tension et évaporation par effet de champ d'un atome de la surface ; b) Modélisation du champ électrique à la surface d'une pointe de matériau cristallin, les couleurs étant associées à l'intensité du champ électrique [1].

La **Figure 30 a)** représente les courbes d'énergie potentielle en fonction de la distance pour les cas où un atome est dans un état neutre, et dans un état ionisé sans champ électrique. L'énergie nécessaire pour arracher l'atome de la surface dans ce cas est la suivante :

$$(26) \quad Q_0 = \Lambda + \sum I_n - n\varphi_e$$

Où Λ est l'énergie de sublimation, qui est égale à l'énergie de liaison de l'atome neutre. La somme $\sum I_n$ est l'énergie à apporter à l'atome pour l'ioniser n fois. De plus, une énergie φ_e est restituée au métal pour chaque électron qui quitte l'atome.

L'application d'un champ électrique, représenté sur la **Figure 30 b)**, modifie la forme du potentiel de l'atome ionisé. Cela aura pour conséquence de réduire la barrière d'énergie de Q_0 à Q_n , désignée sous le nom de bosse de Schottky. L'abaissement de la barrière a pour effet de favoriser la libération de l'ion de la surface du métal, soit par effet tunnel, soit par agitation thermique. Ce modèle admet n ionisations, mais en général, les atomes du métal s'ionisent une seule fois. Bien qu'une fois ionisés, les atomes quittent la surface du métal extrêmement vite, la probabilité de perdre des électrons supplémentaires par effet tunnel n'est pas nulle au cours des premiers instants du déplacement. Cette post-ionisation entraîne donc de nouvelles ionisations, produisant des ions chargés deux, voire trois fois.

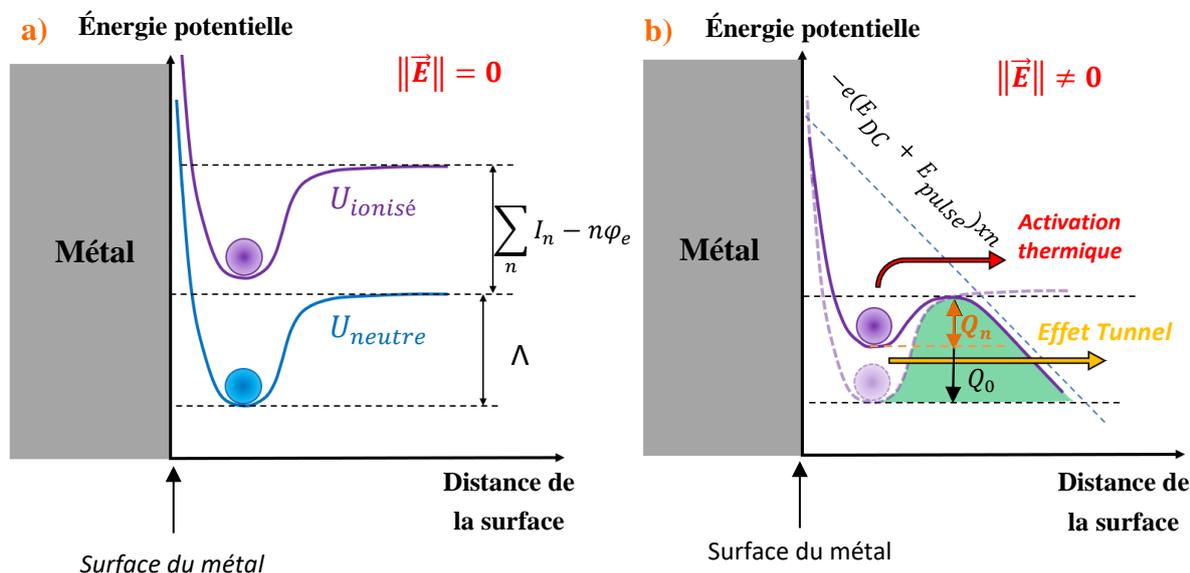


Figure 30 : a) Diagramme de potentiel pour un atome neutre et ionisé en l'absence d'un champ électrique ; b) Diagramme de potentiel d'un atome neutre et ionisé sous l'effet d'un champ électrique [14].

Les atomes émis depuis la surface de la pointe suivent les lignes de champ en direction du détecteur, qui est sensible aux positions d'impact. Lors d'une détection, le temps mis par l'atome pour atteindre le détecteur lors de son évaporation, plus communément appelé temps

de vol, est enregistré. Ce paramètre permet de déterminer la nature chimique de l'atome par spectrométrie de masse à temps de vol, comme décrit dans la partie **II-2.2.a** p.62. L'identification de la position de l'impact des différents ions sur le détecteur, ainsi que la nature chimique associée à chacun, permet la reconstruction d'un volume tridimensionnel numérique fidèle au volume de matière analysée.

Le signal émis par un unique atome est extrêmement faible, et nécessite donc une amplification. L'utilisation de galettes à micro-canaux, présentées sur la **Figure 31 a)**, qui sont placées devant le détecteur, permet la transformation de l'impact d'un ion, de charge $q = ne$ avec $n = 1, 2, 3, \dots$, en une charge de 10^7 électrons [15]. Lorsqu'un ion pénètre dans l'un des canaux, comme illustré sur la **Figure 31 b)**, son interaction avec la paroi produit une gerbe d'électrons en sortie qui peut être détectée. L'utilisation de ce dispositif a tout de même une conséquence lorsqu'un ion ne pénètre pas dans un canal, mais qui est intercepté par la partie pleine. L'ion n'est pas détecté, ce qui induit une perte d'information. Selon l'ouverture des canaux, le rendement de détection d'une sonde atomique, sans réflectron (décrit dans la partie **II-2.2.b** p.64), varie de 60 % à 80 %. Cependant, la perte de rendement de détection n'introduit pas de biais sur les mesures de composition car l'ensemble des atomes est affecté de la même manière, indépendamment de leur nature chimique.

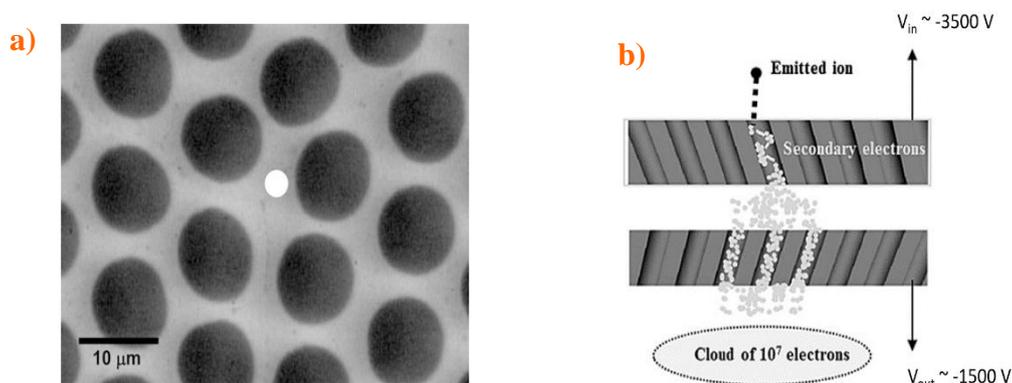


Figure 31 : a) Image MEB d'une galette à micro-canaux. En noir : micro-canaux, en gris : partie pleine [3]. b) Illustration d'une gerbe d'électrons produite par le passage d'un ion dans le canal [1].

II-2.2 Spectrométrie de masse à temps de vol et reconstruction 3D

II-2.2.a Spectrométrie de masse à temps de vol

Pour identifier la nature chimique des atomes, la technique doit être capable de mesurer le temps de parcours effectué entre la surface de la pointe et le détecteur. L'usage consiste à ajouter une brève tension pulsée à la tension continue appliquée à la pointe. En maintenant une

tension continue proche de la condition d'évaporation, le pulse électrique, appliqué avec une fréquence de 200 kHz, permet l'ionisation d'un ou plusieurs atomes. Le taux d'évaporation classiquement utilisé est compris entre 0,001 et 0,004 atomes par pulse.

En considérant que l'ion s'évapore de la surface de la pointe avec son énergie potentielle maximale, que sa vitesse maximale est acquise quasi-instantanément et sans vitesse initiale, alors son énergie cinétique E_c est égale à son énergie potentielle E_p avec :

$$(27) \quad E_c = E_p \Rightarrow \frac{1}{2} M v^2 = n e V$$

Avec n qui est l'état de charge de l'ion, V le potentiel électrostatique de la pointe, e la charge élémentaire de l'électron, M la masse de l'ion et v la vitesse de l'ion.

À partir de l'expression (27), le rapport de la masse M de l'ion et de son état n de charge peut être exprimé en fonction du temps de parcours t_v et de la distance pointe-détecteur L suivant l'expression :

$$(28) \quad \frac{M}{n} = \frac{2eV_{DC}}{v^2} = 2eV \frac{t_v^2}{L^2}$$

Cependant, le temps mesuré t_m avec la sonde atomique ne correspond pas au temps de vol réel de l'ion t_v . Un temps supplémentaire t_0 , correspondant à la propagation des divers signaux électroniques pour enregistrer la détection de l'ion, s'ajoute à t_v . En prenant en compte t_0 , l'expression (28) se corrige comme :

$$(29) \quad \frac{M}{n} = 2eV \frac{(t_m - t_0)^2}{L^2}$$

Les atomes plus légers parcourront la distance L plus rapidement que les atomes plus lourds. De même, un atome avec un état de charge plus élevé sera plus rapide et donc, détecté plus tôt, qu'un atome de même nature avec une charge moins importante. Le système comptabilise le nombre d'ions détectés en fonction du rapport masse sur charge exprimé en Unité de Masse Atomique (U.M.A), ce qui permet la construction d'un spectre de masse (**Figure 32 b**).

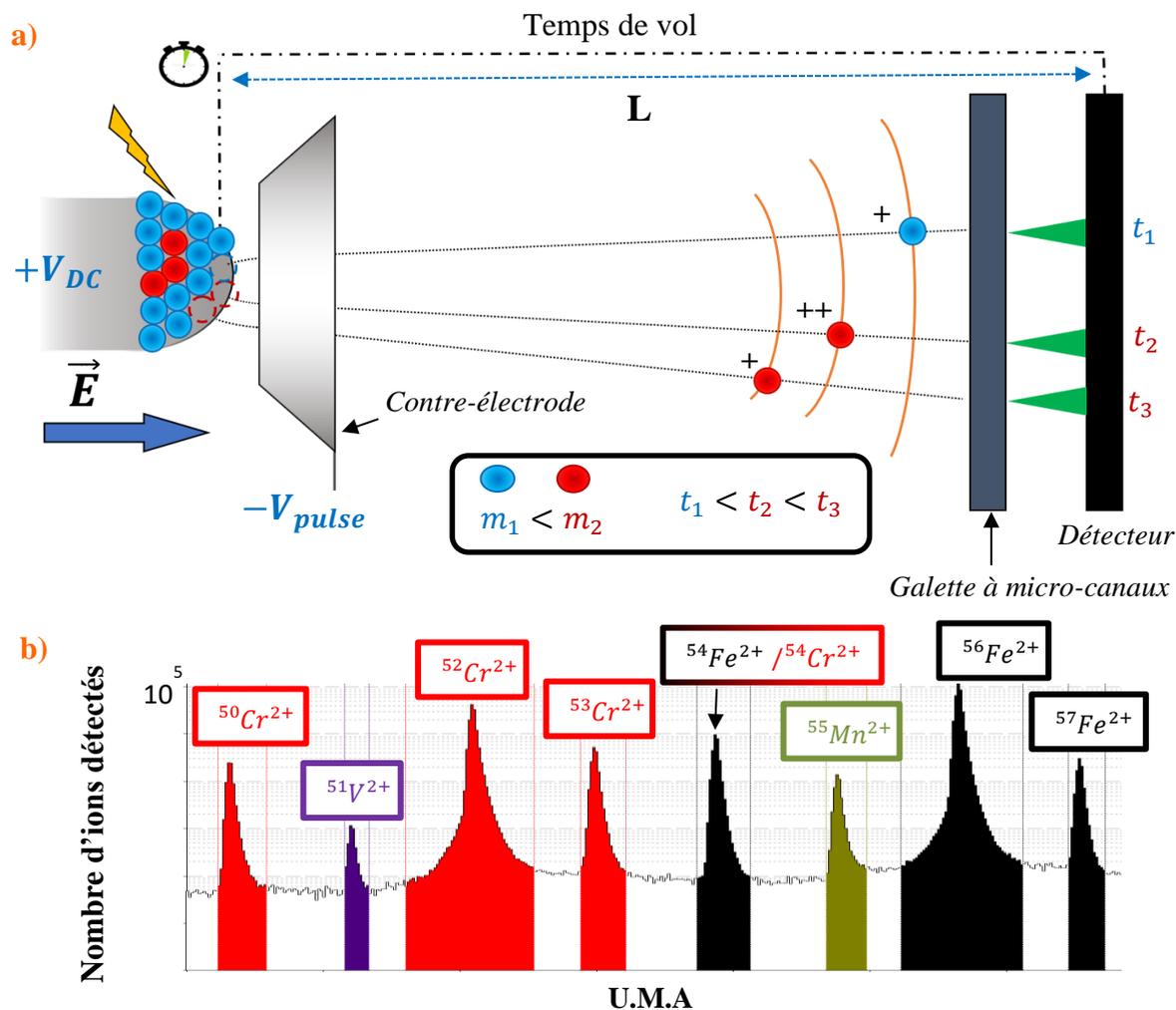


Figure 32 : a) Schéma de la spectrométrie à temps de vol de la sonde atomique ; b) Spectre de masse d'une ferrite à base de Fe et Cr sur l'intervalle [24.8 ; 28.6] U.M.A analysé au LEAP 4000 XHR.

II-2.2.b Spectre de masse

Pour améliorer la résolution en masse de la sonde atomique, les déficits en énergie des ions sont compensés au moyen d'un dispositif électrostatique appelé réflectron [16,17]. Le principe du réflectron consiste à courber les trajectoires ioniques grâce à un potentiel positif $V_{réfl}$, comme schématisé sur la Figure 33 c). Les ions évaporés au maximum de potentiel de l'impulsion, donc plus énergétiques, parcourront un trajet plus long, contrairement aux ions déficitaires en énergie. Avec une tension de réflexion $V_{réfl}$ adaptée, les ions d'un même isotope mais avec une distribution d'énergie cinétique atteindront le détecteur au même moment, ce qui permet d'obtenir un temps de vol identique pour l'ensemble des ions. La distribution des temps de vol, qui est plus étroite, permet d'obtenir des spectres de masse mieux définis, comme le montre la Figure 33 b).

Toutefois, si l'utilisation d'un réflectron permet un gain sur la résolution en masse, tout comme les galettes de micro-canaux, le dispositif n'est pas totalement transparent aux ions. Par conséquent, le rendement de détection va être fortement impacté, avec 36 % pour le LEAP 4000 XHR de Cameca et 52 % avec le LEAP 5000 XR. La diminution du rendement de détection, qui affecte tous les atomes indépendamment de leur nature chimique, n'introduit pas de biais sur les mesures de compositions.

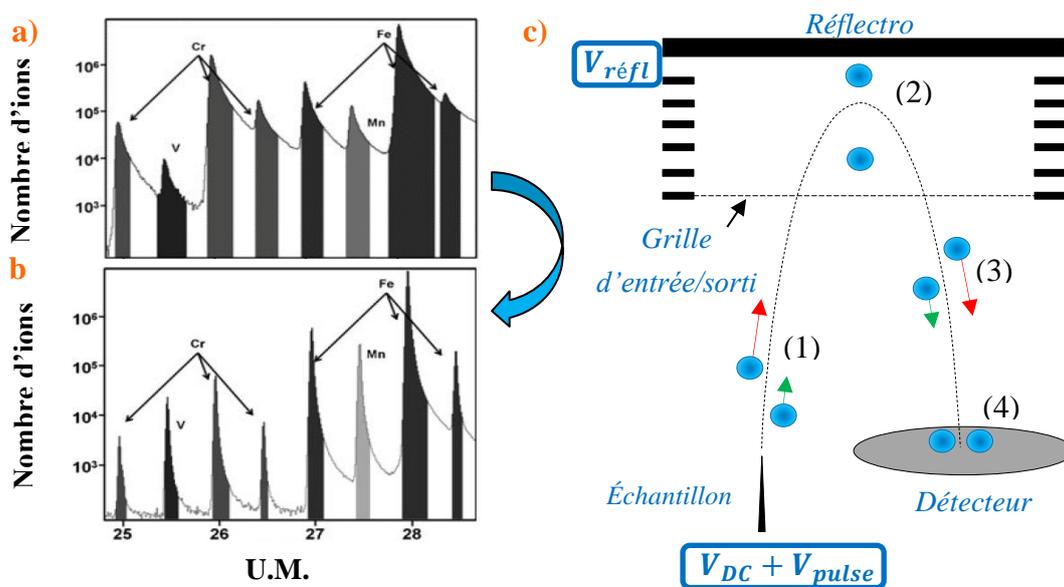


Figure 33 : Un spectre de masse obtenu sur un acier 304 analysé [4]: a) avec une sonde atomique LEAP 3000 X Si à trajectoire de vol rectiligne, b) une sonde atomique LEAP 3000 HR équipée d'un réflectron en mode impulsion HV c) Schéma de principe du réflectron, d'après [18].

La capacité d'une sonde atomique tomographique à différencier deux pics voisins est caractérisée par sa résolution en masse. Cette résolution correspond au quotient entre le rapport de la masse sur charge $M = \frac{m}{n}$ avec la largeur du pic $\Delta M_{x\%}$ selon une hauteur à 50 %, 10 % et 1 %. Le **Tableau 5** présente les ordres de grandeur de la résolution en masse pour les sondes LEAP 4000 XHR et LEAP 5000 XR.

Tableau 5 : Ordre de grandeur de la résolution en masse à 50 %, 10 % et 1 % pour les sondes atomiques tomographiques LEAP 4000 XHR et LEAP 5000 XR.

	$\Delta M_{50\%}$	$\Delta M_{10\%}$	$\Delta M_{1\%}$
LEAP 4000 XHR	800	400	200
LEAP 5000 XR	1200	600	300

Même avec une résolution en masse élevée, caractérisée par des pics bien distincts dans les spectres de masse, une autre problématique survient lors de l'exploitation de ces données.

En effet, selon le matériau étudié, certains éléments de nature différente peuvent présenter des isotopes de masse identique avec un état de charge similaire, donnant lieu à un recouvrement isotopique. C'est le cas, par exemple, entre le $^{54}\text{Fe}^{2+}$ et $^{54}\text{Cr}^{2+}$ ou encore entre le $^{58}\text{Fe}^{2+}$ et $^{58}\text{Ni}^{2+}$. La correction de ce problème est possible en tenant compte des abondances naturelles de ces espèces, comme décrit dans la partie **II-3.1** p.76.

Malgré l'ensemble des précautions employées, un bruit de fond persiste sur les spectres de masse obtenus. Deux types de bruit de fond peuvent se distinguer. D'une part, le **bruit de fond blanc**, créé par la détection d'ions gazeux provenant d'une ionisation stochastique, car même avec un vide très poussé, des traces de gaz sont toujours présentes dans la chambre d'analyse. D'autre part, le **bruit de fond corrélé**, provenant des réflexions d'atomes évaporés de l'ensemble de la surface de la pointe qui se réfléchissent sur les diverses parois. Le temps de vol de ces atomes, qui est rallongé, induit une traînée à la suite des pics de masse ou des détections au début de la fenêtre de mesure suivante. L'utilisation d'un diaphragme permet de limiter l'amplitude de cet effet. Le bruit de fond global n'est pas homogène sur l'ensemble du spectre, étant plus élevé aux faibles U.M.A et diminuant vers les hautes U.M.A.. Pour corriger ce surplus de détections, une approche consiste à estimer le bruit de fond avant chaque pic, puis à soustraire le nombre d'ions lié au bruit, au nombre total d'ions des pics.

II-2.2.c Calcul de la position des ions

La mesure de la position des ions est possible grâce à l'utilisation d'un détecteur appelé « Delay-line ». Ce détecteur est conçu avec deux réseaux de fils de cuivre formant un quadrillage. Comme mentionné précédemment, le signal d'un ion unique doit être amplifié avec les galettes à micro-canaux. La gerbe d'électrons qui irradie le détecteur à la sortie des galettes (**Figure 34 a**) permet la détection d'un signal. L'interaction de la gerbe d'électrons avec le quadrillage de cuivre crée un courant circulant à travers le double bobinage, ce qui est illustré sur la **Figure 34 b**). Les différents temps de propagation mesurés permettent le calcul de la position d'impact sur le détecteur (X_D, Y_D) de l'ion à partir des expressions :

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_D = \frac{l_x(t_{x1} - t_{x2})}{2\tau_x} \\ Y_D = \frac{l_y(t_{y1} - t_{y2})}{2\tau_y} \end{array} \right.$$

l_x et l_y représentent respectivement les longueurs du bobinage horizontal et vertical, tandis que τ_x et τ_y correspondent respectivement au temps total de propagation entre les deux extrémités du bobinage horizontal et vertical.

De l'information est également perdue lorsque plusieurs ions, très proches en distance les uns des autres, impactent simultanément le détecteur. Cette configuration de détection d'évènements multiples peut poser problème pour la décorrélation des signaux, qui peut être impossible dans certains cas. Lorsque les signaux ne peuvent pas être décorrélés, la détection n'est pas prise en compte. Pour atténuer cette perte, une 3^{ème} ligne à retard, orientée à 45° par rapport aux deux autres, est ajoutée afin d'améliorer la résolution sur l'identification d'impacts simultanés, permettant ainsi la décorrélation des signaux jusqu'à cinq évènements [3].

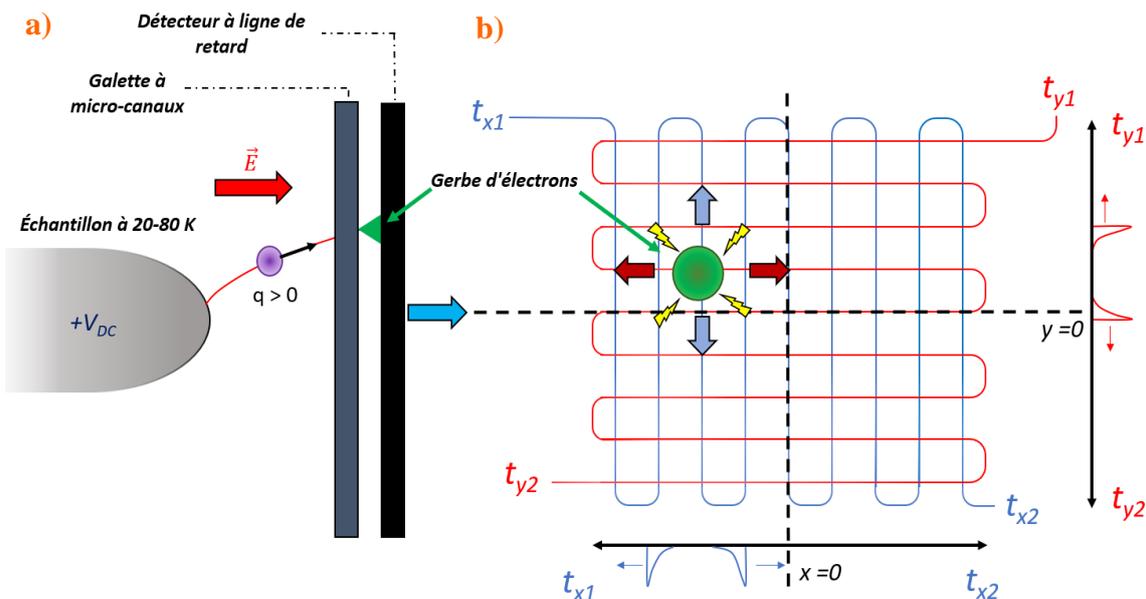


Figure 34 : a) Schéma du parcours d'un ion jusqu'au détecteur ; b) Schéma de principe du Delay-line (la 3^{ème} ligne de retard n'est pas représentée).

II-2.3 Reconstruction du volume de sonde atomique

Avec ou sans l'utilisation d'un réflectron, l'évaporation de la pointe sur le détecteur peut être assimilée à la projection quasi-stéréographique [19] d'un hémisphère sur un écran, comme schématisé sur la Figure 35. L'objectif de la reconstruction d'un volume consiste à déterminer les positions (x, y, z) réelles des ions détectés (position dans le référentiel de la pointe) à partir des coordonnées (X_D, Y_D, Z_D) dans le repère du détecteur. Les coordonnées réelles des ions sont établies initialement pour les positions latérales (x, y) par rétroprojection de la surface 2D du détecteur.

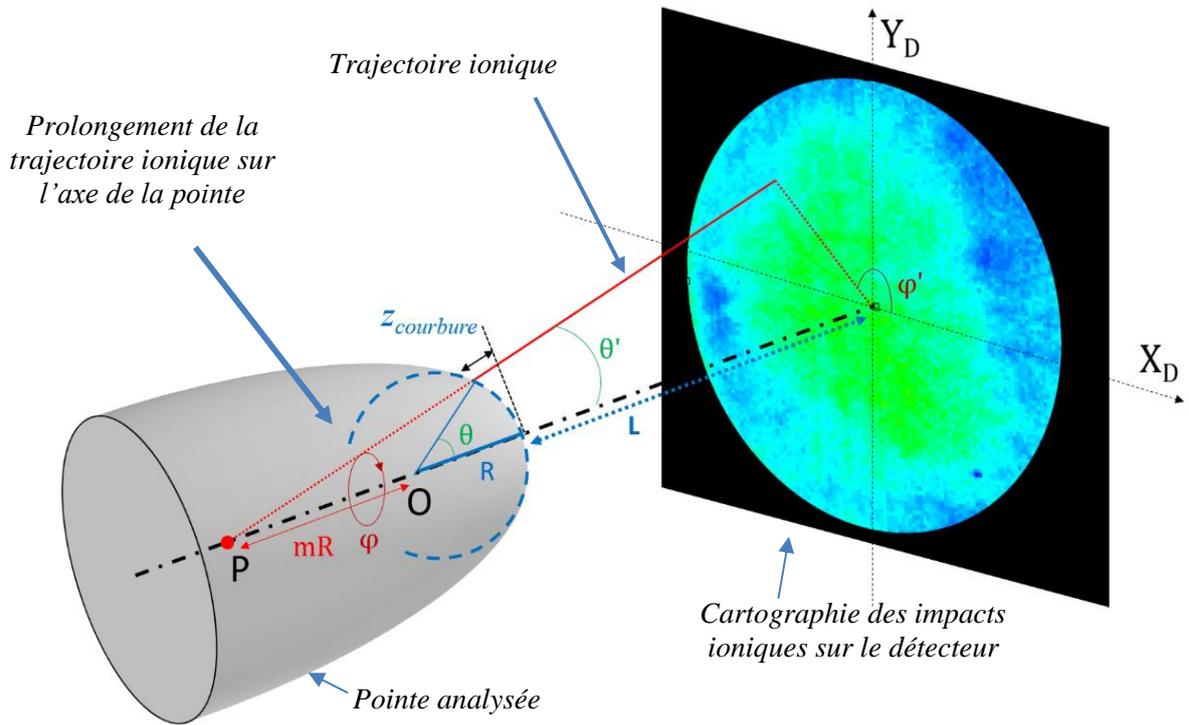


Figure 35 : Schéma de la projection quasi-stéréographique de l'extrémité hémisphérique de la pointe sur le détecteur.

L'ion qui quitte la surface hémisphérique de la pointe en (x, y) ne suivra pas la direction cristallographique définie par θ , mais la trajectoire ionique imposée par le champ électrostatique environnant, définie par θ' . Le resserrement des trajectoires conduit à une image projetée sur l'écran qui est comprimée. Cette compression est quantifiée par le facteur de compression de l'image $(m + 1) = \xi$. En connaissant la distance L entre la surface de la pointe et le détecteur, le grandissement G s'exprime comme :

$$(31) \quad G = \frac{L+R(m+1)}{R(m+1)} \sim \frac{L}{R(m+1)}$$

Car $L \gg R(m + 1)$, avec une distance de la pointe de l'ordre de la dizaine de centimètres pour un rayon de courbure au maximum de 100 nm.

Cependant, le grandissement est également le rapport entre les positions réelles sur la pointe et celles sur le détecteur :

$$(32) \quad G = \frac{X_D}{x} = \frac{Y_D}{y}$$

Les expressions (31) et (32) du grandissement permettent donc de remonter aux coordonnées réelles (x, y) dans le référentiel de la pointe en fonction du facteur de compression de l'image et du rayon de courbure, selon le protocole de Bas et al. [19] comme :

$$(33) \quad \begin{cases} x = \frac{X_D}{G} = \frac{X_D \cdot R(m+1)}{L} \\ y = \frac{Y_D}{G} = \frac{Y_D \cdot R(m+1)}{L} \end{cases}$$

À partir de l'expression (25) de la page 60, les coordonnées (x, y) s'expriment comme :

$$(34) \quad \begin{cases} x = \frac{V}{\beta E} \cdot \frac{X(m+1)}{L} \\ y = \frac{V}{\beta E} \cdot \frac{Y(m+1)}{L} \end{cases}$$

La reconstruction est réalisée couche atomique par couche atomique. L'algorithme de reconstruction incrémente donc la profondeur de δz pour chaque atome détecté. L'Annexe B résume comment δz est défini dans le protocole de Bas et al. [19]. La position z_i de l'atome i s'exprime alors :

$$(35) \quad z_i = z_{i-1} + \delta z = z_{i-1} + \frac{V_{at}(\beta E)^2 L^2}{Q_{SD} \xi^2 V^2}$$

Où V_{at} correspond au volume des atomes détectés avec $V_{at} = \frac{a^3}{2} = 11.66 \text{ \AA}^3$, Q est le rendement de détection de la sonde et S_D la surface du détecteur.

Toutefois la courbure de la couche atomique doit être prise en compte par :

$$(36) \quad z^{courbure} = R(1 - \cos(\theta))$$

Finalement les formules de rétroprojection exprimées en fonction de ξ et β sont :

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{V}{\beta E} \cdot \frac{X\xi}{L} \\ y = \frac{V}{\beta E} \cdot \frac{Y\xi}{L} \\ z = z_i + z^{courbure} = z_{i-1} + \frac{V_{at}(\beta E)^2 L^2}{Q_{SD} \xi^2 V^2} + \frac{V}{\beta E} \cdot (1 - \cos(\theta)) \end{array} \right.$$

Bien que les positions enregistrées sur le détecteur offrent la possibilité de remonter aux positions réelles des ions, la résolution spatiale n'est pas parfaite et peut présenter des limitations. Une estimation de la résolution latérale et en profondeur a été déterminée par

Hatzoglou et al. [5] dans le cas du CAMECA LEAP 4000 XHR pour un alliage Fe-Cr, les valeurs étant reportées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : Résolution spatiale du LEAP 4000 XHR [5].

	Résolution latérale [nm]	Résolution en profondeur [nm]
LEAP 4000 XHR	$0,85 \pm 0,10$	$0,051 \pm 0,002$

Différentes causes induisent une incertitude sur la position initiale de l'atome détecté, en particulier sur la contribution latérale. En raison de l'agitation thermique, les atomes vibrent, ce qui signifie que leur position au moment de l'évaporation se situe autour d'une position moyenne. De plus, selon les liaisons avec les différents voisins et l'environnement électrostatique, l'atome peut se déplacer légèrement sur la surface avant son évaporation ou diffuser vers des régions de champ électrique élevé, principalement vers les pôles cristallographiques. Par conséquent, la position lors de l'évaporation ne correspond pas nécessairement à la position initiale dans le matériau [20]. En revanche, la résolution en profondeur est bien meilleure, de l'ordre du plan atomique. Comme mentionné dans la partie **II-2.1** p.59, ce sont les atomes de la première couche atomique qui sont soumis au champ intense. Cela signifie que l'évaporation en profondeur se fera plan atomique par plan atomique.

Ainsi, à partir de l'ensemble des données collectées avec la sonde et des équations (37), le volume de matière évaporée peut être reconstruit. Les paramètres de reconstruction du volume sont déterminés pour chaque analyse avec $(m + 1) = 1,65$ et β généralement compris entre 4 et 5,2. La **Figure 36 a)** présente l'exemple d'un volume de sonde obtenu pour l'analyse de la ferrite d'un acier austéno-ferritique après vieillissement thermique. Chaque point représente un atome détecté, et chaque couleur définit une nature chimique. Ce volume a été reconstruit avec le logiciel IVAS 3.8.10, en utilisant les paramètres de reconstruction $(m + 1) = 1,65$ et $\beta = 5,24$. Le volume est exploité avec le logiciel **Gpm_3dSAT** (référence logicielle : *IDDN.FR.001.430017.000.S.P.2020.000.10000*).

La **Figure 36 b)** présente une coupe longitudinale, tandis que la **Figure 36 c)** présente une coupe transversale du volume. La répartition spatiale et la distinction chimique des atomes permettent de visualiser, dans ce cas, la décomposition spinodale représentée par le motif très caractéristique formé par les zones interconnectées, enrichies et appauvries en Cr. La présence de nanoparticules NiSiMnMo est également observable, les quatre espèces chimiques ayant été volontairement représentées avec la même couleur. Les méthodes utilisées pour la caractérisation de ces transformations de phase sont décrites dans la partie **II-3** p.76.

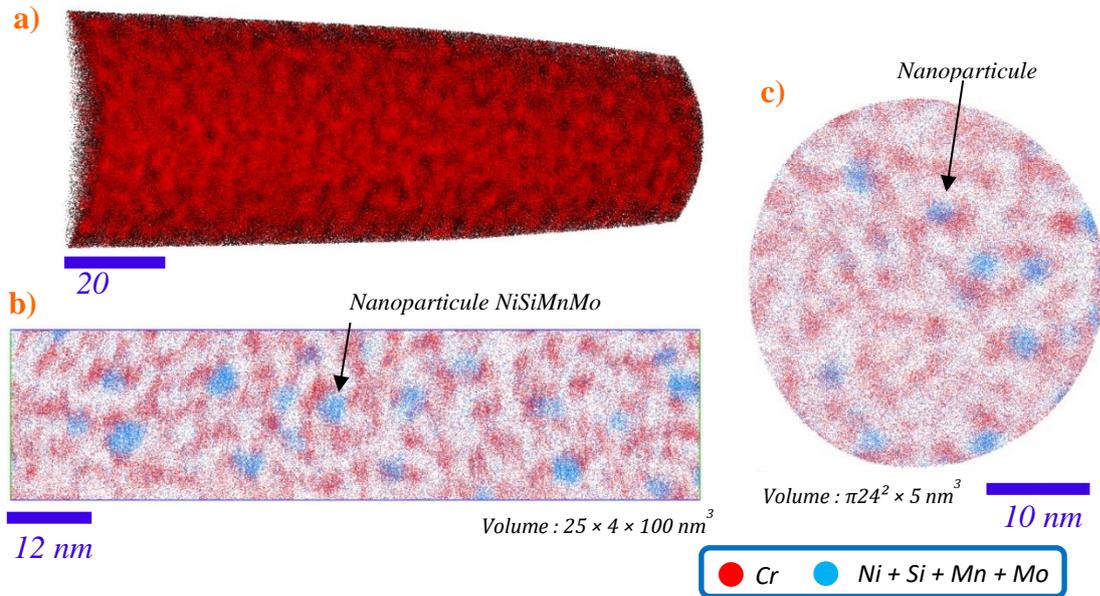


Figure 36 : a) Exemple d'un volume d'une ferrite après vieillissement thermique de 8 Mat, analysé au LEAP 5000 XR reconstruit avec IVAS et visualisé avec Gpm_3dSAT, où 15% des atomes sont affichés ; b) Coupe longitudinale du volume ; c) Coupe transversale du volume.

II-2.4 Phénomènes de biais pour la mesure de composition

II-2.4.a Évaporation préférentielle

Certains phénomènes peuvent entraîner des biais dans la reconstruction et/ou la mesure de la composition. Le phénomène d'évaporation préférentielle se manifeste lorsqu'une espèce chimique du matériau possède un champ d'évaporation E_e plus faible que celui des autres espèces, si les conditions expérimentales ne sont pas adaptées. Ces atomes, ayant un champ d'évaporation plus faible, peuvent subir une évaporation sous l'influence du potentiel continu. Par conséquent, certains des atomes de l'espèce à bas champ pourront quitter la surface de la pointe entre deux impulsions et seront perdus. La concentration de cette espèce sera alors sous-estimée.

La courbe de la **Figure 37 a)** correspond au cas où la fraction d'impulsion n'est pas adaptée à la température de l'analyse. La courbe bleue représente le champ d'évaporation de l'espèce **A** et la courbe rouge celle de l'espèce **B**. Le champ E_e diminue avec l'augmentation de la température, car l'agitation thermique favorise l'évaporation des atomes. Le choix d'une amplitude d'impulsion V_p insuffisante conduit à l'application d'un potentiel continu V_{DC} trop important. Étant donné que le champ d'évaporation de l'espèce **B**, E_{eB} , est inférieur à V_{DC} , ces atomes s'évaporeront à tout moment et contribueront au bruit de fond. La mesure de composition sera donc biaisée. Si l'intensité d'impulsion est augmentée, la tension continue est

alors diminuée. Ainsi, sur la **Figure 37 b)**, le champ d'évaporation de **B** devient supérieur au potentiel continu. L'évaporation de ces atomes ne sera possible qu'avec l'action du pulse, et ainsi la composition ne sera pas biaisée.

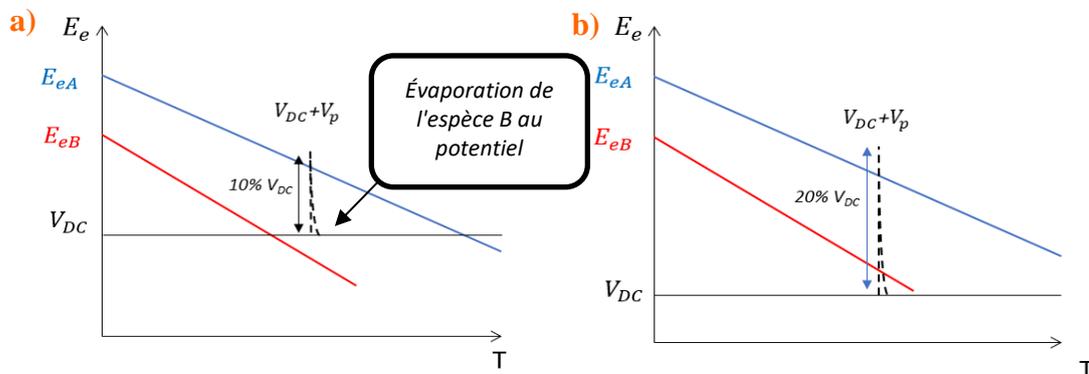


Figure 37 : Courbe schématique des champs d'évaporation en fonction de la température. a) Pour une analyse avec une tension continue V_{DC} trop élevée ; b) Pour une tension continue V_{DC} moins importante.

Dans le cas des alliages de Fe et de Cr, la température de consigne est fixée à 50-55 K et la fraction d'impulsion à 20 % de la tension continue. Le champ d'évaporation du Fe est de $33 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ alors que celui du Cr est de $28 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$.

Un autre type d'évaporation préférentielle peut être induit par la chimisorption de gaz lorsque la tension continue n'est plus assez élevée. L'absorption des atomes de gaz par la pointe peut entraîner la diminution du champ d'évaporation d'une espèce chimique du matériau. C'est l'une des raisons pour lesquelles l'analyse est réalisée sous vide poussé de 10^{-8} à 10^{-9} Pa, l'autre raison étant d'éviter les interactions des atomes sur le parcours des trajectoires ioniques, ainsi que le bruit de fond lié à l'ionisation du vide résiduel.

II-2.4.b Grandissement local

L'autre problème également lié au champ d'évaporation est celui de l'effet de loupe ou grandissement local [21]. Certaines phases précipitées peuvent présenter un champ d'évaporation différent de la matrice environnante. Ceci induit une courbure locale de la surface des phases précipitées, différente de celle de la matrice (équation (25) p.60).

Dans le cas où ce champ est inférieur, comme schématisé sur la **Figure 38 a)**, le rayon de courbure au niveau de la particule va avoir tendance à être plus grand que celui de la pointe au cours de l'évaporation, jusqu'à former une courbure convexe. Cette géométrie va provoquer la focalisation des trajectoires ioniques partant de la particule vers le détecteur. Cela a pour effet de focaliser le flux d'ions de la particule dans le plan du détecteur. La détection de ces

ions se fera alors sur une surface réduite selon le plan latéral (x, y). Lors de la reconstruction du volume, ces particules auront une forme ellipsoïdale allongée selon la direction longitudinale z , ainsi qu'une augmentation de leur densité atomique apparente. Ce surplus d'atomes de matrice impacte la composition de la particule au niveau de l'interface en raison du mélange des atomes de matrice et de particules. Le cœur des particules n'est pas impacté par cet effet pour les différences de champ d'évaporation observées dans ce travail, comme l'ont montré Hatzoglou et al. [5].

Pour la situation d'une phase à haut champ d'évaporation, présentée sur la **Figure 38 b)**, l'effet est inverse. Le rayon de courbure au niveau de la particule est plus faible que celui de la pointe, car le champ d'évaporation de la phase est plus élevé que celui de la matrice. Le rayon de courbure plus faible crée une divergence des trajectoires ioniques partant de la particule vers le détecteur, conduisant ainsi à une défocalisation du flux d'ions provenant de la particule selon (x, y). La taille de la particule sur le détecteur sera donc plus large. Par conséquent, lors de la reconstruction, les particules auront une forme ellipsoïdale élargie selon (x, y).

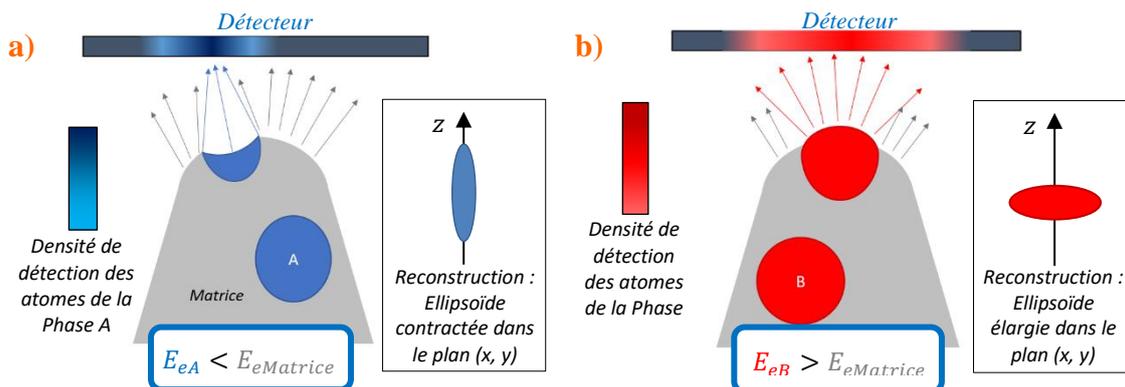


Figure 38 : a) Cas où le champ d'évaporation de la phase précipitée est inférieur à la matrice ; b) Cas où le champ d'évaporation de la phase précipitée est supérieur à la matrice.

Badyka [22] a pu constater que l'effet de loupe dépendait de la taille des particules de phase G, donc de leur composition chimique ainsi que de leur structure cristallographique (comme vu dans le **Chapitre I**). La **Figure 39 a)** présente un profil de composition réalisé à travers des nanoparticules de phase G dans un volume d'acier austéno-ferritique vieilli pendant 30 000 h à 350 °C. La fluctuation de la densité d'atomes est constante, ce qui indique que si un effet de loupe existe, son impact est trop faible pour avoir une conséquence sur la reconstruction et la composition des nanoparticules de phase G.

En revanche, pour des conditions de vieillissement plus importantes, les nanoparticules de phase G sont plus grosses et donc plus enrichies en Ni, Si, Mn et Mo. Notamment, le Mo

présente un champ d'évaporation plus élevé que les autres espèces chimiques de l'alliage, avec 38 V.nm^{-1} pour le Mo contre 33 V.nm^{-1} pour le Ni, Si et le Fe [2]. De plus, leur structure cristallographique peut correspondre à celle de la phase G avec une structure cubique à faces centrées, contrairement aux plus petites qui pourraient encore présenter une structure cubique centrée. Le profil de concentration réalisé par Badyka [22] pour cette situation, montré sur la **Figure 39 b)**, indique un effet significatif de l'effet de loupe, où une sous-densité est visible au niveau des nanoparticules. Pour ce travail, le temps de vieillissement des échantillons est de 1 000 h à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui correspond à un temps équivalent de 30 000 h à $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Comme cela sera montré dans le **Chapitre IV**, les nanoparticules ne présentent pas d'effet de loupe.

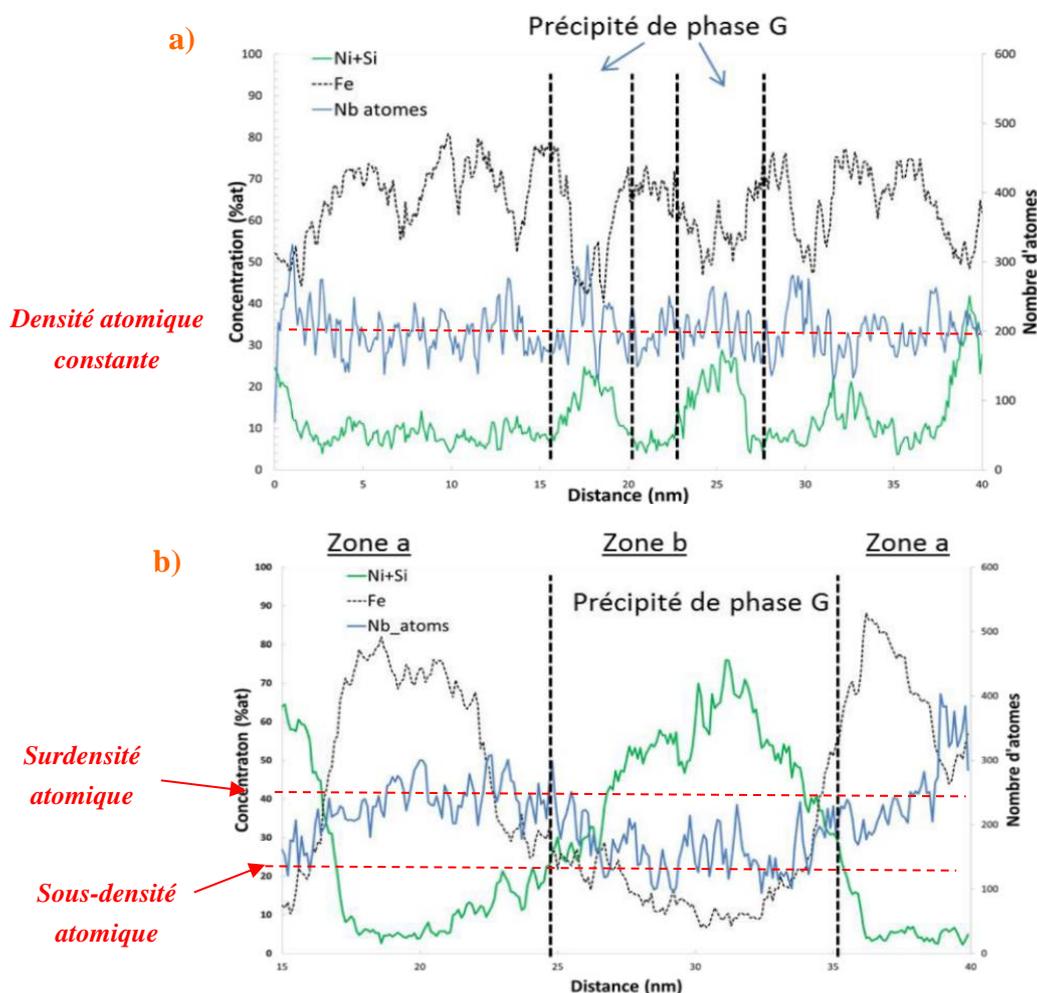


Figure 39 : a) Profil de concentration et du nombre d'atomes dans un acier duplex vieilli 30 000 h à $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Une légère variation du nombre d'atomes est observée au niveau des particules de phase G [22]; b) Profil de concentration et du nombre d'atomes dans un acier duplex vieilli 30 000 h à $400 \text{ }^\circ\text{C}$. La « zone a » représente une zone enrichie en fer (la phase α) et la « zone b » une zone où une grande variation du nombre d'atomes est observée au niveau d'une particule de phase G. La sous-densité atomique est une conséquence de l'effet de loupe [22].

II-2.4.c Aberration chromatique

Dans le cas de petites particules ou précipités, les variations du champ d'évaporation causées par la structure cristallographique du matériau et/ou par des changements locaux de la chimie peuvent induire un effet d'aberration chromatique [23].

Cet effet affecte l'angle de départ lors de l'évaporation des différentes espèces chimiques du précipité. Comme le schématise la **Figure 40 a)**, les deux espèces constituant un précipité présenteront un décalage sensible sur le détecteur. Le volume de sonde atomique d'un alliage Al-Ag, présenté sur la **Figure 40 b)** montre le décalage des atomes d'Ag d'un précipité en direction d'un pôle $\{111\}$.

Ce décalage entre espèces constitue un biais lors de la mesure de la composition des particules avec la méthode de profil d'érosion décrite dans la partie suivante. La suppression de l'interface précipités/matrice, visant à conserver le cœur, peut éliminer préférentiellement une espèce en raison de la distribution inhomogène des espèces chimiques. Néanmoins, cet effet n'a pas été observé dans le cas des phases étudiées dans ce travail.

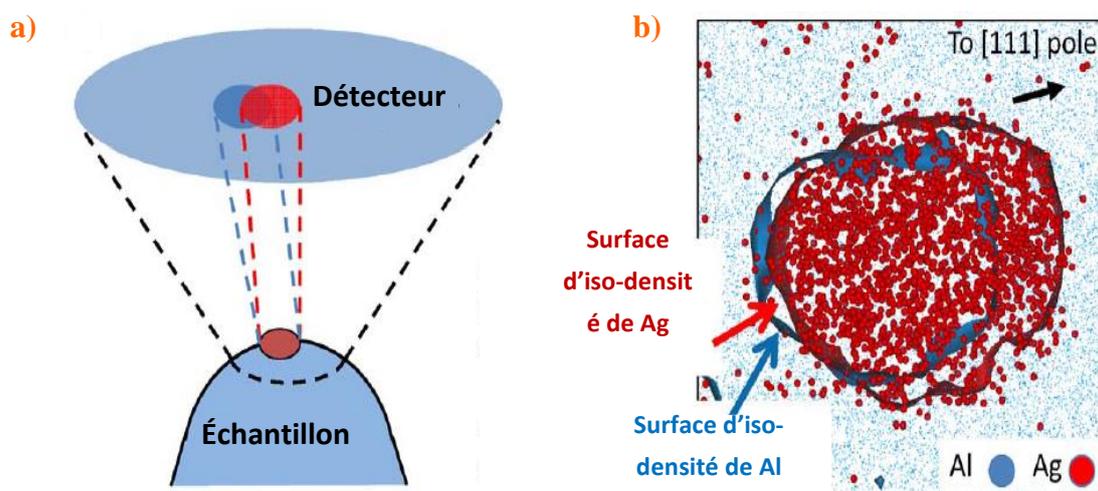


Figure 40 : a) Illustration schématique d'aberrations chromatiques dans le cas de petites particules [23] ; b) Cas d'une particule riche en Ag dans un alliage Al-Ag, les atomes d'Ag se déplacent vers un pôle $\{111\}$ [23].

❖ Résumé des paramètres d'analyse et de reconstruction

L'ensemble des paramètres utilisés pour les analyses de sonde atomique et les reconstructions est résumé dans le **Tableau 7**.

Tableau 7 : Paramètres d'analyse et de reconstruction de la sonde atomique tomographique pour la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés.

Paramètres	Valeurs
Fraction de pulse [%]	20
Fréquence de pulse [kHz]	200
Taux d'évaporation [at/impulsion]	0,001 – 0,004
Température [K]	50
Pression [Pa]	10^{-10} – 10^{-11}
Rendement [%]	36 (LEAP 4000 XHR) / 52 (LEAP 5000 XS)
$(m + 1)$	1,65
β	4 à 5,2

II-3 Traitement des données de sonde atomique

II-3.1 Mesure de la composition

La concentration atomique d'une espèce C_i et son incertitude [24] pour un volume sont données par :

$$(38) \quad C_i = \frac{n_i}{n_T}$$

$$(39) \quad \Delta C_i = 2 \sqrt{\frac{C_i(1-C_i)}{N_T}} = 2\sigma$$

Avec N_T le nombre total d'atomes composant le volume et n_i le nombre d'atomes de l'espèce i dans le volume.

Dans le cas d'une moyenne, l'incertitude sur la concentration d'une espèce chimique est définie comme l'écart le plus important entre la concentration moyenne C_i^{moy} de l'espèce i avec la concentration la plus élevée C_i^{MAX} ou la moins élevée C_i^{min} de l'espèce i sur l'ensemble des analyses utilisées pour le calcul de la moyenne :

$$(40) \quad \Delta C_i = \text{MAX}[(C_i^{MAX} - C_i^{moy}); (C_i^{moy} - C_i^{min})]$$

Comme mentionné dans la partie **II-2.2.b** p.64, une correction des recouvrements isotopiques est nécessaire pour éviter un biais sur la mesure de composition de l'échantillon analysé. La correction du recouvrement du $^{54}\text{Fe}^{2+}$ et du $^{54}\text{Cr}^{2+}$ est utilisée pour illustrer la méthode.

La correction du recouvrement isotopique consiste à attribuer aux différentes espèces une partie du nombre d'atomes global du pic. Cette répartition se calcule selon :

$$(41) \quad n_{moy}^{54Fe} = \frac{n_{54Fe} \times N_{pic27}}{n_{54Fe} + n_{54Cr}}$$

$$(42) \quad n_{moy}^{54Cr} = \frac{n_{54Cr} \times N_{pic27}}{n_{54Fe} + n_{54Cr}}$$

Où N_{pic27} est le nombre total d'atomes du pic de masse sur charge de 27 U.M.A, n_{moy}^{54Cr} et n_{moy}^{54Fe} sont les mesures respectives du nombre d'atomes des isotopes 54 du Cr et du Fe, n_{54Fe} et n_{54Cr} désignent le nombre d'atomes des isotopes 54 du Fe et du Cr.

Cette moyenne pondérée permet d'éviter de favoriser une espèce au détriment de l'autre. Toutefois, n_{54Fe} et n_{54Cr} doivent être estimés à partir de l'abondance naturelle (**Tableau 8**) des isotopes de chaque espèce qui ne sont pas sujets à un recouvrement isotopique. Ainsi, le nombre total d'atomes de Cr, N_{Cr} , et de Fe, N_{Fe} , peut donc s'exprimer par :

$$(43) \quad (0.838 + 0.095) \cdot N_{Cr} = n_{52Cr} + n_{53Cr} \Rightarrow N_{Cr} = \frac{n_{52Cr} + n_{53Cr}}{0.933}$$

$$(44) \quad (0.918 + 0.021) \cdot N_{Fe} = n_{56Fe} + n_{57Fe} \Rightarrow N_{Fe} = \frac{n_{56Fe} + n_{57Fe}}{0.939}$$

Or, le nombre d'atomes de ^{54}Cr et ^{54}Fe correspond à :

$$(45) \quad n_{54Cr} = 0.024 \times N_{Cr} \Rightarrow n_{54Cr} = \frac{n_{52Cr} + n_{53Cr}}{0.933} \times 0.024$$

$$(46) \quad n_{54Fe} = 0.024 \times N_{Fe} \Rightarrow n_{54Fe} = \frac{n_{56Fe} + n_{57Fe}}{0.939} \times 0.058$$

La méthode est appliquée de la même manière pour les recouvrements $^{58}Fe^{2+}/^{58}Ni^{2+}$ et $^{64}Ni^{2+}/^{96}Mo^{3+}$.

Tableau 8 : Abondances naturelles des isotopes du Cr et du Fe.

Isotope	Cr				Fe			
	^{50}Cr	^{52}Cr	^{53}Cr	^{54}Cr	^{54}Fe	^{56}Fe	^{57}Fe	^{58}Fe
Abondance (%)	4,3	83,8	9,5	2,4	5,8	91,8	2,1	0,3

II-3.2 Identification des phases

La caractérisation des phases doit nécessairement commencer par une identification, en isolant les zones du volume enrichies d'une ou plusieurs espèces chimiques correspondant localement à une concentration plus élevée par rapport à la concentration moyenne. Dans le cas de la décomposition spinodale, les domaines α' seront identifiés avec la concentration en Cr, tandis que les domaines α le seront avec celle en Fe. Pour les nanoparticules de phase G, l'identification se fait en regroupant les concentrations en Ni, Si, Mn et Mo.

II-3.2.a Cartographie de concentration

Le calcul d'une cartographie de concentration du volume est nécessaire pour identifier l'appartenance de chaque atome à une phase. Pour cela, le volume est découpé en cubes de côté d , constituant la grille d'échantillonnage. La composition de chacun de ces cubes est alors mesurée afin d'établir une cartographie des concentrations [1]. La méthode est décrite en 2D pour simplifier l'explication.

La taille d'échantillonnage, définie par le paramètre d , joue un rôle important dans la précision du calcul de la composition locale dans le volume, ce qui impacte la résolution permettant d'extraire la morphologie d'une phase et, par la suite, la mesure de sa composition. Avec une petite taille d'échantillonnage, comme schématisée sur la **Figure 41 a)**, la résolution de la grille est plus élevée, mais la mesure de la composition est moins précise. Chaque case contient peu d'atomes, ce qui conduit à une forte discrétisation et à une forte incertitude statistique.

En revanche, avec une taille d'échantillonnage plus importante, comme schématisée sur la **Figure 41 b)**, le calcul de composition est plus précis, avec une réduction des effets statistiques, mais la résolution diminue. Une taille d'échantillonnage trop grande par rapport aux objets étudiés peut dégrader leur identification. Une étude paramétrique a montré qu'une valeur de $d = 1$ nm est optimale [5].

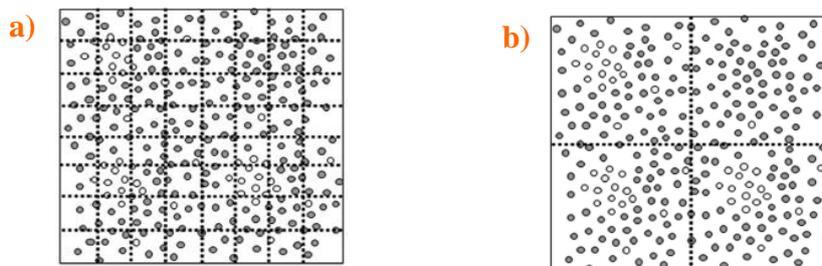


Figure 41 : Illustration schématique de l'influence de la taille des grilles d'échantillonnage 2D sur la mesure de la composition : a) Pour d petit : b) Pour d grand [1].

La concentration de chaque espèce est calculée dans chaque cube. Une valeur de concentration est alors attribuée à chaque atome du volume en fonction de sa position dans la grille. Cette valeur correspond à une moyenne pondérée de la concentration moyenne des cubes voisins en fonction de la distance entre l'atome et le centre des cases voisines, comme schématisé sur la **Figure 42 a)**. Le facteur de pondération W_i est donné par la fonction gaussienne présentée sur la **Figure 42 b)** [25]. Ce facteur dépend de la distance d_i de l'atome avec le centre de la case i . Les paramètres d'échantillonnage sont fixés pour $d = 1 \text{ nm}$ et $\sigma = 0,5 \text{ nm}$.

Pour résumer, l'identification des phases s'effectue en deux étapes :

- Étape 1 : Calcul de la composition de chaque cube.
- Étape 2 : Attribution d'une valeur de concentration pour chaque atome en fonction d'une moyenne pondérée, sur la distance aux centres des cubes premiers voisins

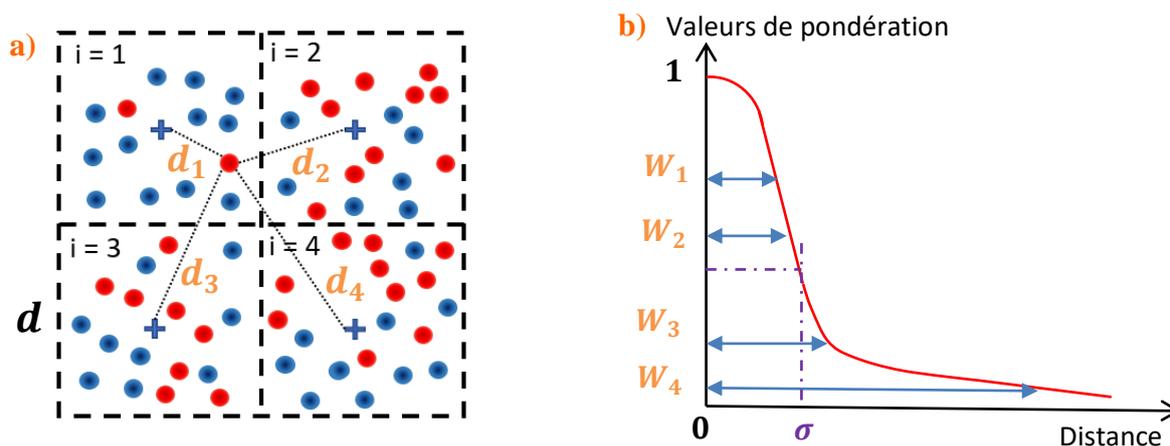


Figure 42 : a) Représentation en 2D d'une grille d'échantillonnage de taille d ; b) Distribution de probabilité en fonction de la distance.

II-3.2.b Méthode d'Iso-concentration : identification des phases et séparation des particules

❖ Étape I : identification des zones appartenant à la phase recherchée

La première étape de la méthode dite d'Iso-concentration consiste à identifier les zones de forte concentration d'une ou plusieurs espèces chimiques. Pour cela, l'attribution d'une valeur de concentration à chaque atome d'un élément donné permet de construire une distribution de fréquence sur laquelle s'appuyer pour définir un seuil de concentration C_{seuil} , comme illustré sur la **Figure 43**. Lorsque l'alliage est proche d'une solution solide, la distribution de fréquence correspond à une répartition aléatoire de ces atomes, comme le

montrent les courbes de la **Figure 43 a)**. Dans la mesure où une phase précipite dans la matrice, cette distribution va s'élargir, comme sur la **Figure 43 b)**. La fréquence d'observation augmente pour les fortes concentrations associées aux atomes formant les particules. De même, la fréquence d'observation des faibles concentrations augmente en raison de l'appauvrissement de la matrice induit par la précipitation des particules.

Le seuil d'identification des phases utilisé avec l'Iso-concentration est déterminé à partir de la méthode statistique présentée par Hyde et al. [26]. Le seuil de composition optimal correspond à la fréquence d'observation de 0,01 % de la distribution aléatoire. Ce choix limite l'identification de fluctuations statistiques dans la matrice, généralement de petites zones légèrement enrichies, tout en réduisant la perte de particules avec une composition légèrement plus faible. Ainsi, à partir de la composition seuil, un atome i sera considéré soit comme faisant partie de la matrice, $C_i < C_{seuil}$, soit de la phase qui précipite, $C_i \geq C_{seuil}$. Si cette méthode est utilisée pour identifier les domaines α et α' , le choix de la composition de seuil pour la décomposition spinodale est défini selon le critère de Zhou, qui sera décrit dans la partie **II-3.4.c** p.87.

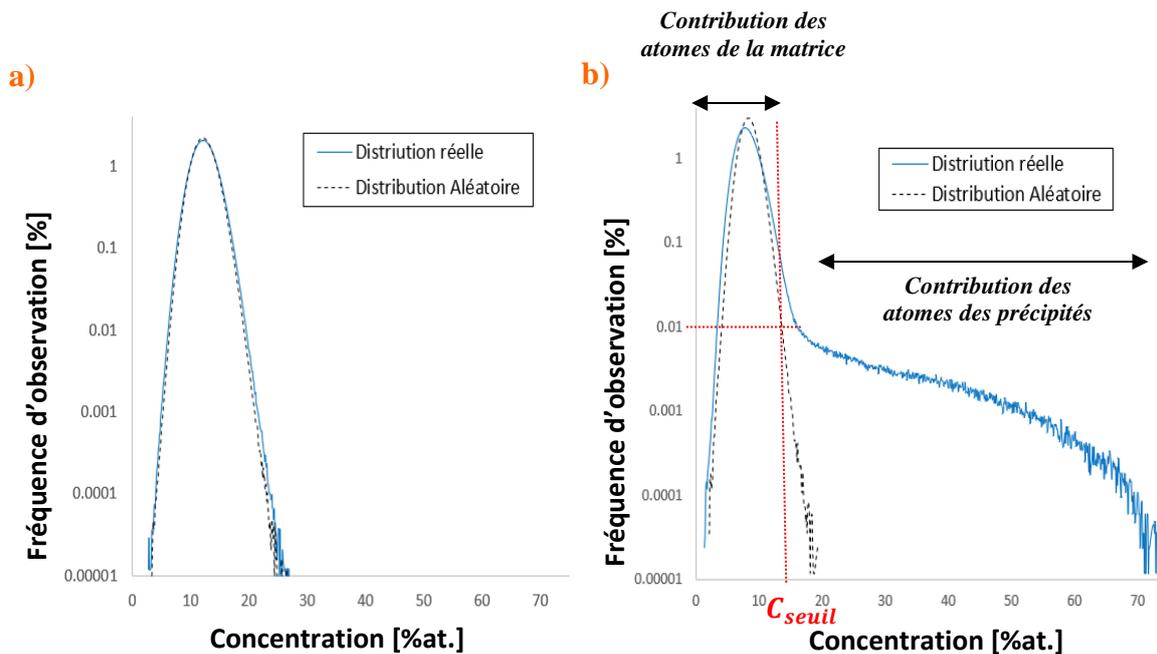


Figure 43 : a) Distribution de fréquence des concentrations du Ni+Si+Mn+Mo avant vieillissement thermique
 b) Distribution de fréquence des concentrations du Ni+Si+Mn+Mo après vieillissement thermique.

❖ Étape II : la séparation des particules

La première étape consiste à identifier les atomes considérés comme faisant partie des particules, ce qui est présenté à travers un filtre monochrome bleu ciel sur la **Figure 44 a)**. À ce

stade, les particules ne sont pas séparées pour être identifiées individuellement. L'appartenance d'un atome à une particule donnée est déterminée par un critère de distance interatomique maximale, noté D_{max} . Deux atomes identifiés dans l'étape 1 sont considérés comme faisant partie de la même particule si la distance les séparant, notée D_{x-y} , est inférieure ou égale à D_{max} . Ainsi, chaque atome identifié est attribué à une particule, comme présenté sur la **Figure 44 b)**, où les différentes couleurs correspondent à des particules distinctes.

De plus, afin de limiter l'identification erronée de fluctuations statistiques de la concentration comme des particules, un second critère, noté N_{min} , permet de ne pas prendre en compte les particules constituées d'un nombre d'atomes inférieur à N_{min} . Ce paramètre est estimé à partir de la distribution aléatoire des atomes. Un algorithme réattribue aléatoirement une nature chimique à chaque atome du volume tout en respectant la composition nominale initiale. L'objectif est d'ajuster le paramètre N_{min} à partir du seuil de concentration C_{seuil} choisi, jusqu'à ce qu'aucune fluctuation ne soit détectée.

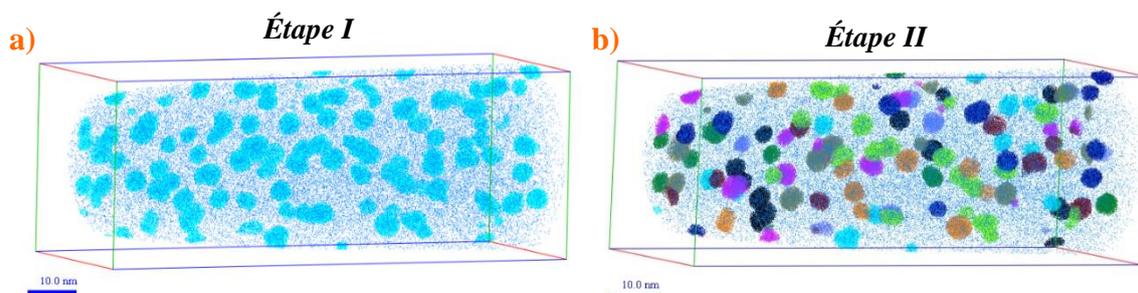


Figure 44 : a) Identification des clusters (filtre bleu ciel) + affichage de 10 % des atomes Ni+Si+Mn+Mo ; b) Clusters séparés (filtre de couleurs) + affichage de 10 % des atomes Ni+Si+Mn+Mo.

II-3.3 Caractérisation des nanoparticules de phase G

II-3.3.a Profil d'érosion

La méthode d'Iso-concentration permet de positionner l'interface particule/matrice, comme schématisé en rouge sur la **Figure 45 a)**. Le profil d'érosion consiste à mesurer la concentration à une distance d (1 nm dans notre étude) de l'interface en déplaçant la position de cette l'interface par pas Δd (0,1 nm dans notre cas). Comme la coquille est construite en fonction de la morphologie de l'interface, la méthode permet de tracer un profil de concentration, comme schématisé sur la **Figure 45 b)**, qui respecte la forme des particules. Les valeurs positives du profil correspondent aux coquilles construites vers la matrice (en violet), tandis que les valeurs négatives correspondent au cœur de la particule (en jaune), la distance **0** correspondant à l'interface particule/matrice.

Lors de l'identification par la méthode d'Iso-concentration, des atomes de Fe et de Cr de la matrice sont associés de façon erronée à la seconde phase et forment une coquille autour des particules, comme le montre la coupe (1) de la **Figure 45 c)**. Cette coquille supplémentaire pose problème pour la mesure de la taille des particules ainsi que la fraction volumique F_v , ces deux paramètres étant alors surestimés. La position de l'interface matrice/particule est alors ajustée de façon à positionner l'interface à mi-hauteur entre le pallier de concentration des éléments Ggènes (Ni et Si principalement) et la matrice (volume (2)) et ainsi supprimer la coquille d'atomes de matrice. Dans le cas de particules ayant une forte dispersion en taille, il est nécessaire d'appliquer le processus d'érosion par classe de taille. En effet, les profils des particules étant superposés en prenant comme référence l'interface, le cœur des plus petites particules se retrouve confondu avec les interfaces des plus grosses particules. L'érosion supprimera alors les petites particules. La mesure de composition, effectuée avec la correction des recouvrements isotopiques, se réalise au cœur des particules (volume (3)).

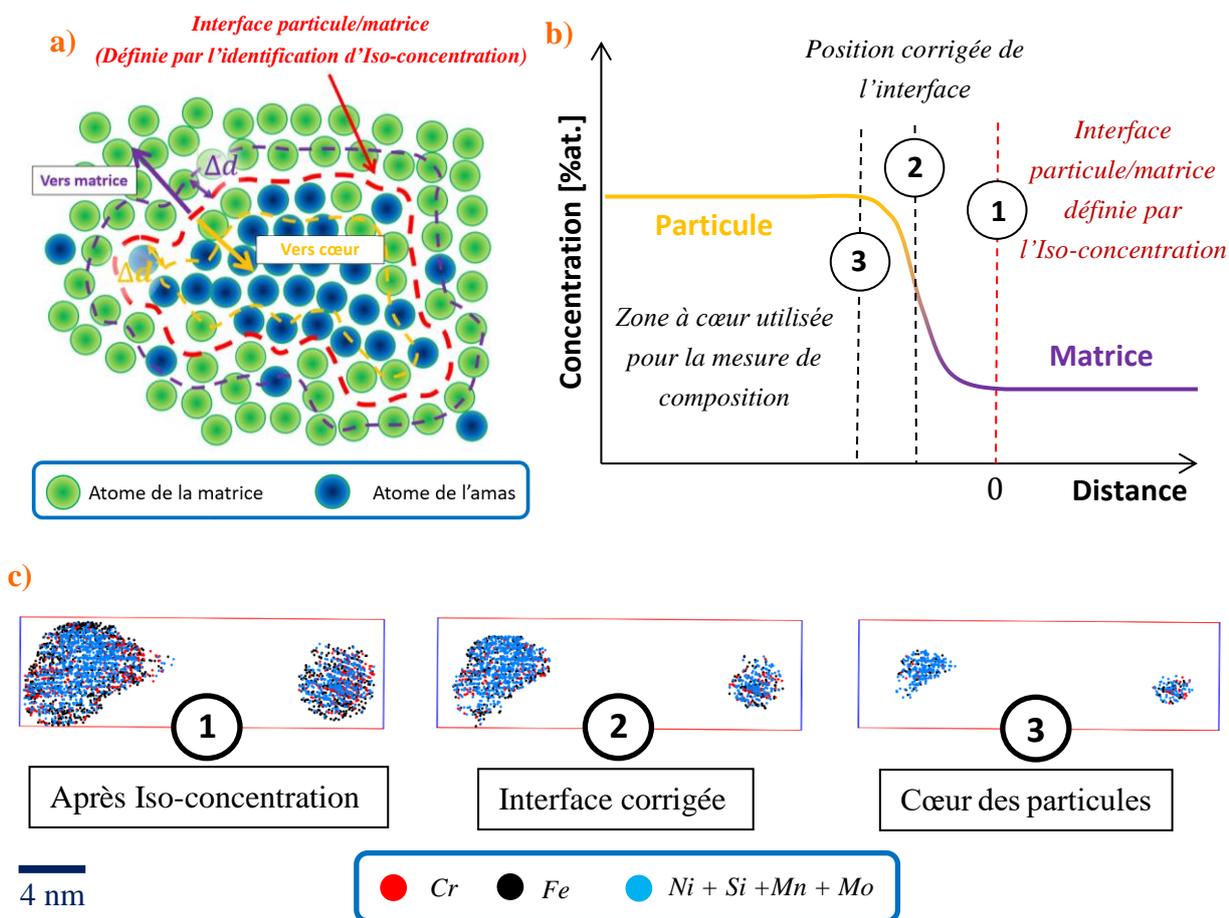


Figure 45 : a) Schéma de principe du profil d'érosion sur une particule ; b) Schéma du profil d'érosion de la particule/matrice ; c) Coupe avec un volume de $2 \times 6 \times 20 \text{ nm}^3$ à travers des particules de phase G pour les différentes définitions de l'interface particule/matrice.

La comparaison de Emo [27] pour des mesures de composition réalisées avec le profil d'érosion par rapport à d'autres méthodes ne montre pas de différences significatives. Comme pour l'étude de Badyka [22], les volumes sont conséquents et présentent plusieurs centaines de particules, justifiant ainsi l'utilisation du profil d'érosion.

II-3.3.b Estimation de la taille du rayon moyen r_{moy} , de la fraction volumique F_v et de la densité numérique D_n des particules de phases G

Les différentes mesures réalisées sur les particules nécessitent un tri préalable, car certaines se situent à cheval sur la frontière du volume, comme par exemple celle en bleu ciel de la **Figure 46**. Ces particules tronquées sont identifiées par l'opérateur et catégorisées pour être traitées séparément des particules entières. La mesure des rayons est exclusivement effectuée sur la famille des particules entières. En ce qui concerne l'estimation de la densité numérique, les particules tronquées sont comptées avec un poids de 0,5. Par ailleurs, des particules trop proches les unes des autres peuvent être identifiées comme une unique particule malgré l'optimisation des paramètres d'Iso-concentration (**II-3.2.b** p.79), comme illustré sur la **Figure 46 a)** avec l'exemple de quatre regroupements. Ces regroupements sont scindés avec la redéfinition des particules individuelles par l'opérateur, comme présenté sur la **Figure 46 b)**.

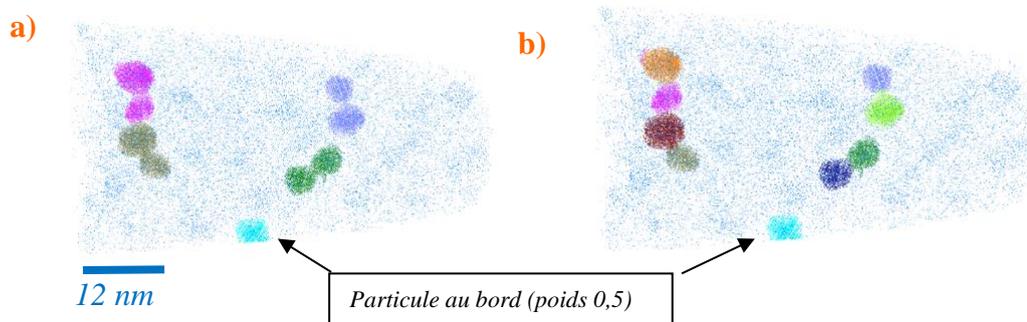


Figure 46 : *a) Visualisation de regroupement de particules (1 couleur = 1 particule identifiée) + affichage de 10 % des atomes Ni+Si+Mn+Mo ; b) Après séparation des regroupements de particules (1 couleur = 1 particule identifiée) + affichage de 10 % des atomes Ni+Si+Mn+Mo.*

❖ Rayon moyen r_{moy}

Les nanoparticules de phase G présentes dans les alliages étudiés ne sont pas affectées par un effet de grandissement local (partie **II-2.4.b** p.72). Leur forme globalement sphérique permet de déterminer leur rayon en fonction du nombre d'atomes qui les composent, selon l'expression :

$$(47) \quad R_{eq} = \sqrt[3]{\frac{3n_{cl}v_{at}}{4\pi Q}}$$

Où v_{at} est le volume atomique, Q le rendement et n_{cl} le nombre d'atomes de la particule.

Le rayon moyen R_{moy} des particules, calculé sur l'ensemble des volumes analysés pour une condition donnée, et son incertitude associée ΔR_{moy} peuvent être calculés :

$$(48) \quad R_{moy} = \frac{\sum R_{eq}}{N_{ptc}}$$

$$(49) \quad \Delta R_{moy} = 2\sigma$$

Avec N_{ptc} le nombre total de particules du volume et σ l'écart type.

❖ Fraction volumique F_V

La fraction volumique et son incertitude peuvent simplement être calculées à partir du rapport du nombre d'atomes total formant les particules N_{at} , après l'érosion de la coquille de matrice, et le nombre d'atomes total du volume analysé N_{tot} :

$$(50) \quad F_V = \frac{V_{cl}}{V_{tot}} \cdot 100 = \frac{N_{at} \cdot v_{at}}{Q} \cdot \frac{Q}{N_{tot} \cdot v_{at}} \cdot 100 = \frac{N_{at}}{N_{tot}} \cdot 100$$

$$(51) \quad \Delta F_V = \frac{\sqrt{N_{at}}}{N_{tot}}$$

L'expression (50) est valide dans la mesure où les volumes atomiques du Cr et du Fe sont proches.

❖ Densité numérique D_n

La densité numérique n'est autre que le nombre de particules par unité de volume, qui s'exprime avec son incertitude par :

$$(52) \quad D_n = \frac{\left(nb_{ptc.int} + \frac{nb_{ptc.bord}}{2} \right) \cdot Q}{v_{at} \cdot N_{tot}} = \frac{\left(nb_{ptc.int} + \frac{nb_{ptc.bord}}{2} \right)}{V_{tot}}$$

$$(53) \quad \Delta D_n = \frac{\sqrt{\left(nb_{ptc.int} + \frac{nb_{ptc.bord}}{2} \right)}}{V_{tot}}$$

Où $nb_{ptc.int}$ est le nombre de particules entières et $nb_{ptc.bord}$ le nombre de particules coupées.

II-3.4 Caractérisation de la décomposition spinodale

II-3.4.a Méthode d'Auto-corrélation

La méthode d'auto-corrélation (AC) [28] permet de mesurer la longueur d'onde de la décomposition spinodale. La longueur d'onde se définit comme la distance moyenne qui sépare deux zones riches en Cr. Cette méthode unidimensionnelle (1D) consiste à calculer le facteur de corrélation d'un profil avec lui-même.

Un profil typique de concentration en Cr est présenté sur la **Figure 47 a)**. Le facteur de corrélation est calculé pour chaque déplacement k du profil selon l'expression :

$$(54) \quad R(k) = \frac{n}{n-k} \times \frac{\sum_{i=1}^{n-k} (C_i - C_0)(C_{i+k} - C_0)}{\sum_{i=1}^n (C_i - C_0)^2}$$

Où $R(k)$ est le facteur de corrélation entre le profil initial et celui décalé à la $k^{\text{ème}}$ position, C_i la concentration de Cr du $i^{\text{ème}}$ bloc d'échantillonnage, C_{i+k} la concentration de Cr du bloc d'échantillonnage $i+k$, n le nombre de bloc total et C_0 la concentration nominale en Cr du volume d'analyse.

La **Figure 47 b)** présente la courbe d'auto-corrélation obtenue pour un profil de Cr. Dans la première étape (étape 0), les courbes sont parfaitement superposées, ce qui donne une valeur de $R(0)$ égale à 1. Comme la décomposition spinodale ressemble à une sinusoïde, au fil des étapes, les profils se retrouveront soit en phase, soit en opposition de phase, d'où l'évolution du facteur de corrélation présentant une série de minimums et de maximums. Le premier maximum correspond à la longueur d'onde λ de la décomposition spinodale.

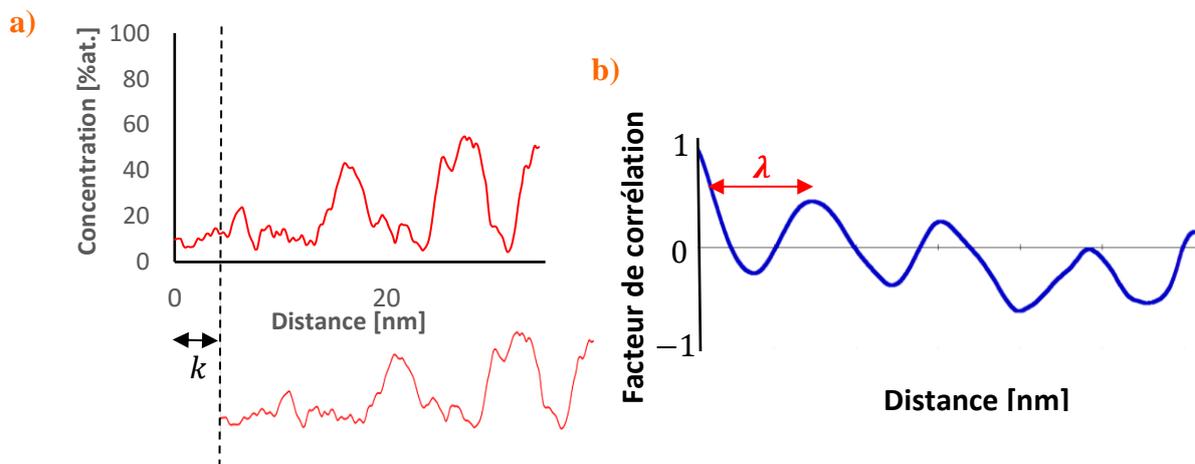


Figure 47 : a) Principe de l'auto-corrélation pour un profil de Cr ; b) Courbe du facteur de corrélation du profil de concentration.

II-3.4.b Méthode de la fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale, ou Radial Distribution Function (RDF) en anglais [29,30], est une méthode qui permet également de mesurer la longueur d'onde de la décomposition spinodale. C'est une méthode tridimensionnelle (3D) qui consiste à superposer les profils de composition radiaux mesurés autour de chaque atome de chrome, comme illustré sur la **Figure 48 a)**. La concentration de chaque espèce chimique est calculée dans des coquilles d'épaisseur dr centrées sur chaque atome de chrome. L'ensemble des profils est ensuite moyenné, puis normalisé avec la concentration moyenne du volume :

$$(55) \quad FDR(r) = \frac{C_i(r)}{C_0^i}$$

Où $C_i(r)$ est la concentration atomique de l'élément i à la distance r et C_0^i la composition moyenne de l'élément i dans le volume analysé.

Le profil ainsi obtenu est présenté sur la **Figure 48 b)**. Le premier maximum correspond à la longueur d'onde λ .

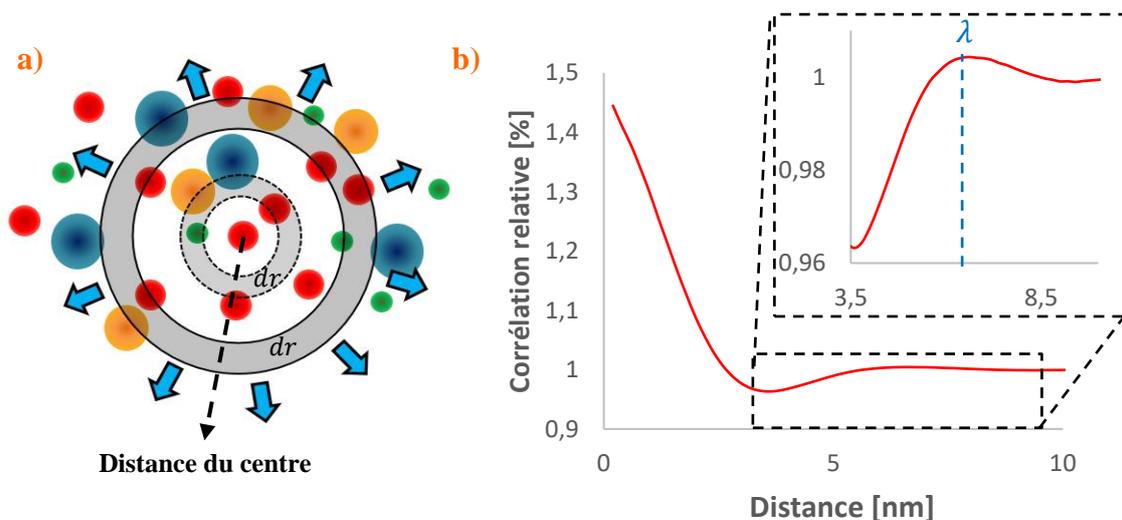


Figure 48 : a) Schéma de principe de la RDF ; b) Courbe de la fonction de distribution radiale du Cr pour une ferrite d'acier austéno-ferritique vieilli pendant 1000 h à 400 °C.

La différence entre les deux méthodes réside dans l'aspect unidirectionnel de l'auto-corrélation, qui génère un profil linéaire, alors que la RDF prend en compte les trois dimensions du volume. Zhou et al. [31] ont comparé les deux méthodes et ont constaté que la RDF avait tendance à donner une longueur d'onde supérieure à l'AC. La RDF apparaît comme plus pertinente pour mesurer la longueur d'onde avec la prise en compte de l'aspect 3D de la spinodale.

II-3.4.c Mesure de composition des domaines α et α' à partir du critère de Zhou

La difficulté pour évaluer la composition des domaines α et α' avec la décomposition spinodale réside dans son caractère diffus. Étant donné que l'interface n'est pas clairement définie, le choix d'un seuil pour l'Iso-concentration, dans le but de mesurer la composition des domaines et donc l'amplitude de la décomposition spinodale, est relativement arbitraire. Comme mentionné dans la partie sur l'Iso-concentration (II-3.2.b p.79), la distribution expérimentale de concentration en Cr se superpose à la distribution aléatoire lorsque le Cr est en solution solide. Lorsque le Cr se sépare du Fe par une décomposition spinodale, la distribution s'élargit avec la formation des domaines α (pauvre en Cr) et α' (riche en Cr), comme présenté sur la **Figure 49 a)**. La soustraction de la distribution aléatoire à la distribution expérimentale (**Figure 49 b)**) permet de mettre en évidence la contribution des domaines α et α' .

La mesure de la composition des domaines α' s'effectue à partir de la distribution du Cr, et celle des domaines α à partir de la distribution du Fe. La **Figure 49 c)** présente un agrandissement de la contribution α' de la distribution expérimentale, à laquelle a été soustraite la courbe aléatoire du Cr de la **Figure 49 b)**. Le maximum du pic en (1) représente un seuil de concentration trop faible pour l'Iso-concentration. Le choix de ce seuil permet l'identification du réseau α' riche en Cr, mais implique une intégration partielle des interdomaines α/α' . Dans ce cas, la mesure de composition ne sera pas représentative car elle est sous-évaluée. En fixant un seuil de composition trop élevé, comme dans le cas (3), seules les zones fortement enrichies en Cr seront identifiées. Encore une fois, la mesure de la composition n'est pas pertinente, car la teneur en Cr ne représenterait qu'une faible portion des régions riches en Cr.

La méthode proposée par Zhou et al. [31] offre un critère permettant de choisir le seuil de concentration. Ce critère est basé sur la mesure de la longueur d'onde λ effectuée avec la RDF. La méthode consiste à optimiser les paramètres de l'Iso-concentration pour obtenir un nombre de zones détectées égal au nombre de zones théoriques $N_{\alpha'}$ de domaines α' donné par l'expression :

$$(56) \quad N_{\alpha'} = \frac{N_{tot}v_{at}}{Q\lambda^3} = \frac{V_{tot}}{\lambda^3}$$

Où N_{tot} est le nombre d'atomes composant le volume de l'analyse, v_{at} le volume atomique, Q le rendement de la sonde, V_{tot} le volume de l'analyse et λ la longueur d'onde mesurée pour ce volume.

Le choix d'un seuil de concentration établi selon la méthode de Zhou permet une identification plus fidèle des domaines α' de la décomposition spinodale, comme pour le cas (2) sur la **Figure 49 c)**. Ce seuil sera compris entre les limites (1), le maximum du pic de contribution α' , et (3), le seuil de concentration permettant d'obtenir le maximum de zones détectables.

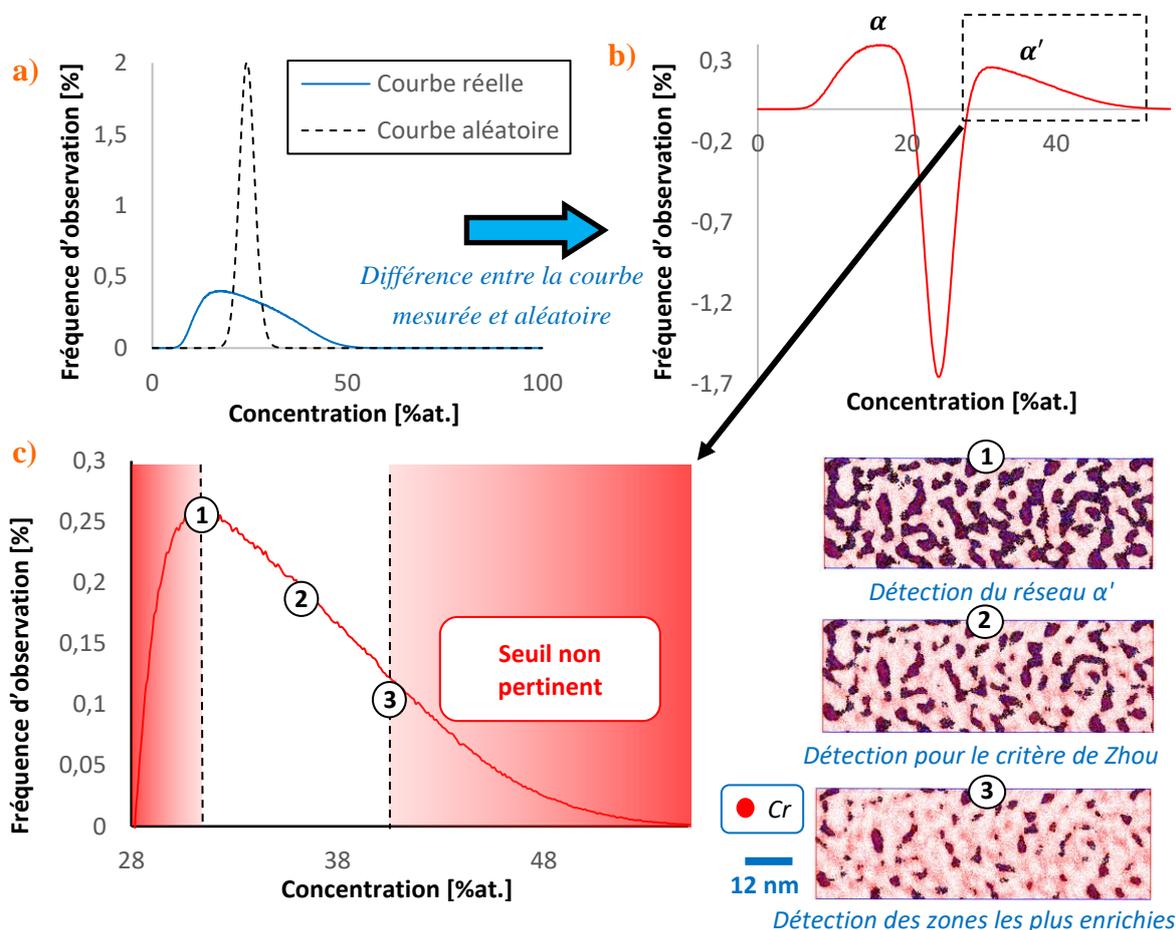


Figure 49 : a) Courbe d'Iso-concentration aléatoire et réelle du Cr après décomposition spinodale ; b) Courbe d'Iso-position mesurée-aléatoire ; c) Identification des zones enrichies en Cr selon le seuil de concentration du Cr.

Lorsque les domaines α' sont identifiés, les atomes qui les constituent sont isolés dans un nouveau volume, comme illustré sur la **Figure 50 a)**, dans le but de mesurer la concentration moyenne en Cr des domaines. La composition est mesurée au moyen d'une RDF paramétrée avec un $dr = 0,2$ nm. Les deux premiers points, à savoir ceux pour 0,2 nm et 0,4 nm, sont utilisés pour mesurer la composition, comme présenté sur la **Figure 50 b)**. La correction isotopique est systématiquement appliquée. La forme plus aplatie de la RDF provient de l'absence des domaines riches en Fe qui a pour effet de donner une composition moyenne C_0^{Cr} proche de la concentration $C_{Cr}(r)$ de l'expression (55) p.86 de la FDR.

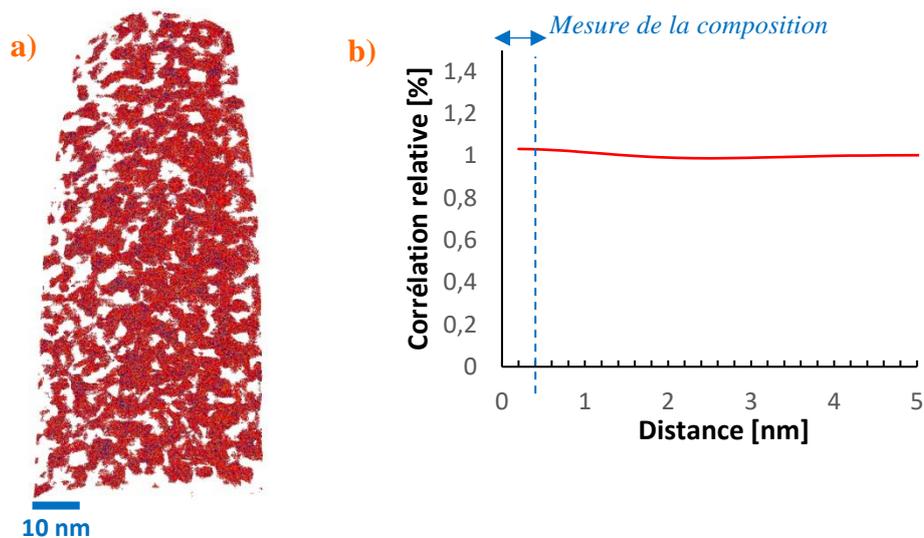


Figure 50 : a) Volume de sonde contenant uniquement les atomes composant les domaines α' de la décomposition spinodale après identification ; b) RDF Cr-Cr appliqué aux domaines α' .

II-4 Introduction du microscope électronique en transmission

Le Microscope Électronique en Transmission (MET) [32,33] est utilisé pour cette étude comme moyen de caractérisation à une échelle supérieure à celle de la sonde atomique. En effet, la présence d'un gradient de composition sur une distance de l'ordre du micromètre des interfaces α/γ peut être caractérisée à l'aide d'une analyse de spectroscopie de dispersion d'énergie, ou Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) en anglais, équipant un microscope électronique en transmission. Ainsi, l'observation et la caractérisation du gradient de composition présent dans l'alliage J [34], sont plus facilement réalisables au MET, alors qu'en SAT, cela nécessite de nombreuses analyses.

Le MET dispose d'un canon à électrons produisant un faisceau électronique. Cet instrument permet la combinaison de différentes techniques d'imagerie et d'analyse chimique, couvrant une échelle allant du microscopique au subatomique. Pour cette étude, le MET utilisé est un Jeol ARM 200CF, équipé d'un canon Cold-FEG (Field Emission Gun) avec une tension de 200 keV, et pourvu d'un correcteur sonde CEOS ainsi que d'un correcteur image CEOS. Le courant d'émission est de 15 μA .

En mode conventionnel, le faisceau d'électrons arrive parallèle sur l'échantillon. Deux modes de fonctionnement peuvent être utilisés : le mode image et le mode diffraction. Le mode image permet d'observer par transparence l'échantillon avec la formation d'une image contrastée. Pour le mode diffraction, l'intérêt est d'obtenir des clichés de diffraction du faisceau électronique, comme schématisé sur la **Figure 51 a)**. La nature cristallographique d'un matériau

peut être caractérisée. Le motif caractéristique du réseau réciproque résulte d'interférences constructives et destructives entre les différents faisceaux diffractés.

L'utilisation d'un diaphragme objectif ou de contraste offre la possibilité de réaliser des images de l'échantillon en champ clair ou en champ sombre. Lorsque le diaphragme est positionné au niveau du centre optique de manière à laisser passer uniquement le faisceau transmis (non diffracté), comme schématisé sur la **Figure 51 b)**, l'image résultante sera claire, et seuls les éléments (précipités, défauts cristallins, etc.) diffractant apparaîtront sombres, comme l'exemple de la **Figure 51 c)**. Dans le cas du champ sombre, le diaphragme de contraste est positionné sur un faisceau diffracté. En réalité, le faisceau est incliné de façon à mettre le faisceau diffracté sur l'axe optique. Seules les familles de plans diffractants pour cette orientation apparaîtront en clair, comme illustré dans l'exemple de la **Figure 51 d)**.

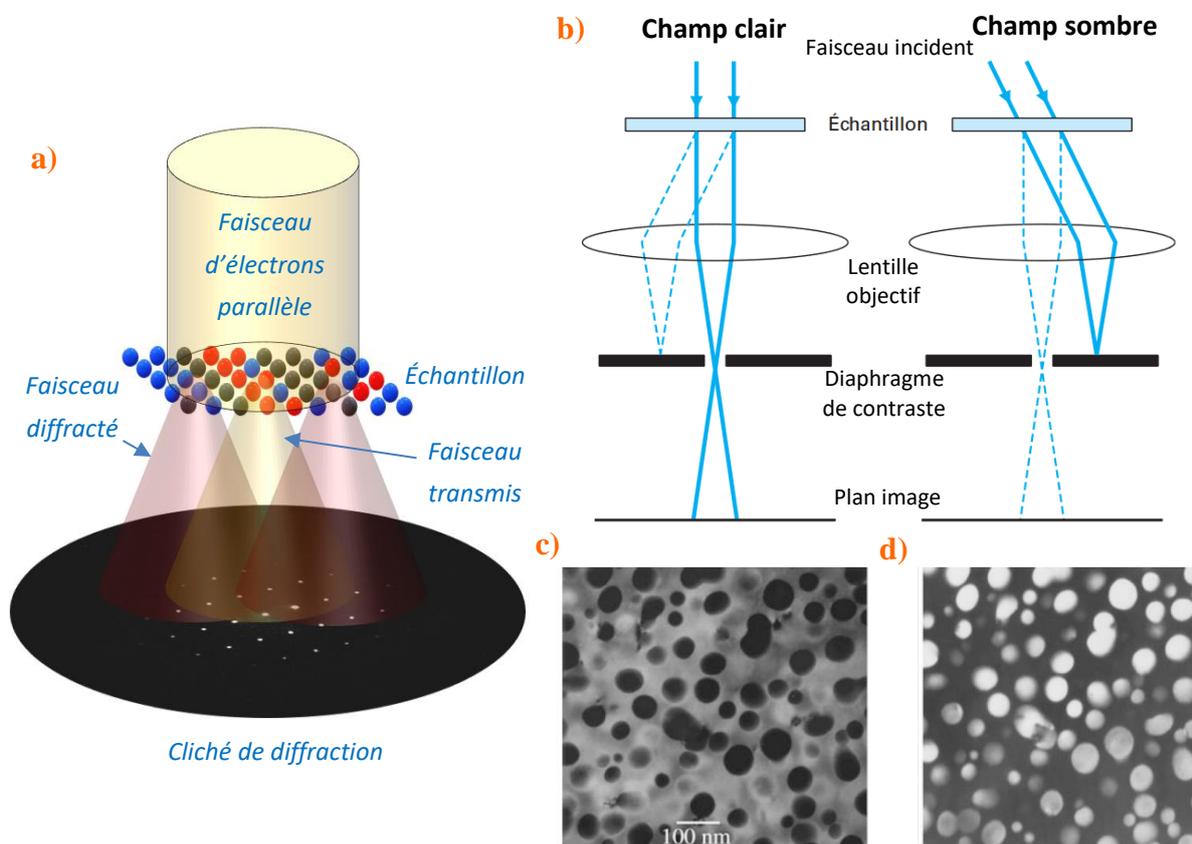


Figure 51 : a) Formation d'un cliché de diffraction ; b) Utilisation d'un diaphragme pour champ clair et sombre [35] ; c) Image en mode champ clair et d) Image en mode champ sombre de précipités d' sphériques dans un alliage Al-Li en grandissement $\times 80\,000$ en axe de zone [100] [32].

En mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), le faisceau est focalisé sur l'échantillon et balaye sa surface. Les détecteurs utilisés sont pleins pour le mode « STEM champ clair » et annulaires pour le mode « STEM champ sombre ». Pour chaque détecteur, une

fraction de faisceau électronique est captée en fonction de l'angle de diffraction ou de diffusion des électrons, comme représenté sur la **Figure 52**.

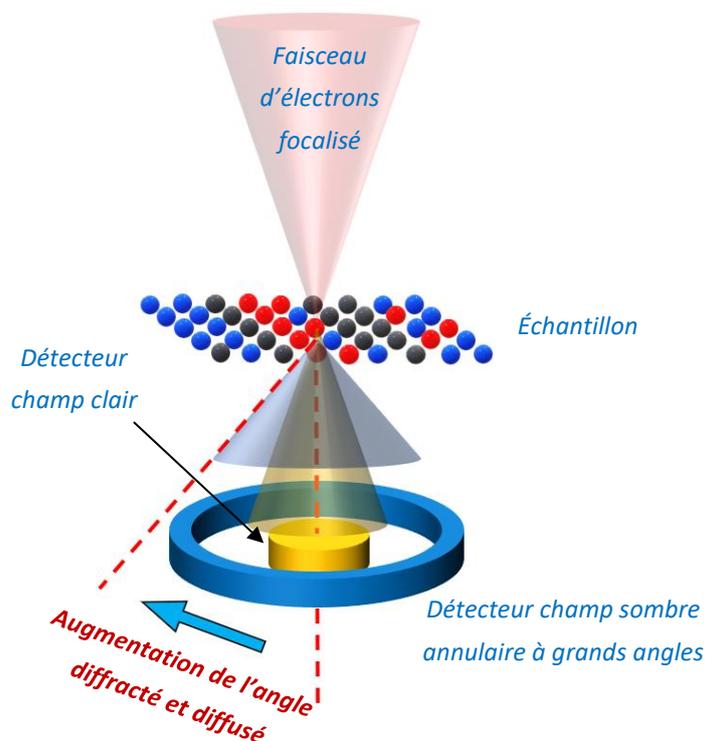


Figure 52 : Schéma de principe du mode focalisé (STEM).

Le contraste des images est différent selon l'angle capté. En STEM-HAADF (High Angle Annular Dark Field – champ sombre annulaire à grands angles), ce sont les électrons diffusés à grand angle qui sont collectés. Le contraste aux éléments chimiques est proportionnel à Z^2 (numéro atomique Z). Plus Z est élevé, plus l'angle de diffusion est élevé. Sur la **Figure 53 b**, la phase austénitique (A sur l'image), contenant le Fe ($Z = 26$) et le Cr ($Z = 24$), apparaît claire, alors que la phase ferritique (F sur l'image), oxydée en surface par l'oxygène ($Z = 8$), apparaît plus sombre. Pour des angles plus faibles, dans le mode STEM-LAADF (Low Angle Annular Dark Field – champ sombre annulaire à petits angles), les électrons collectés sont des électrons diffractés et/ou diffusés. Le contraste des images est souvent un mélange de contraste chimique et de contraste de diffraction. Concernant le détecteur plein, l'image obtenue est un champ clair (STEM-BF).

Le mode STEM permet également de réaliser des analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). L'interaction inélastique du faisceau focalisé sur les atomes conduit à une excitation du cortège des électrons superficiels (conduction) ou profonds (proche du noyau). La désexcitation des électrons s'effectue par l'émission d'un rayonnement X, dont le niveau

d'énergie dépend de l'élément chimique. La collecte de ce rayonnement permet d'obtenir un spectre en énergie à partir duquel la composition chimique locale est déterminée. Le balayage du faisceau sur la surface de l'échantillon permet de construire une cartographie de la répartition des éléments chimiques, comme présentée sur la **Figure 53 c)**. Le détecteur EDS installé sur l'ARM 200CF est un Jeol Centurio JED 2300 avec un angle solide de **1 sr** et une résolution en énergie de **129 eV**.

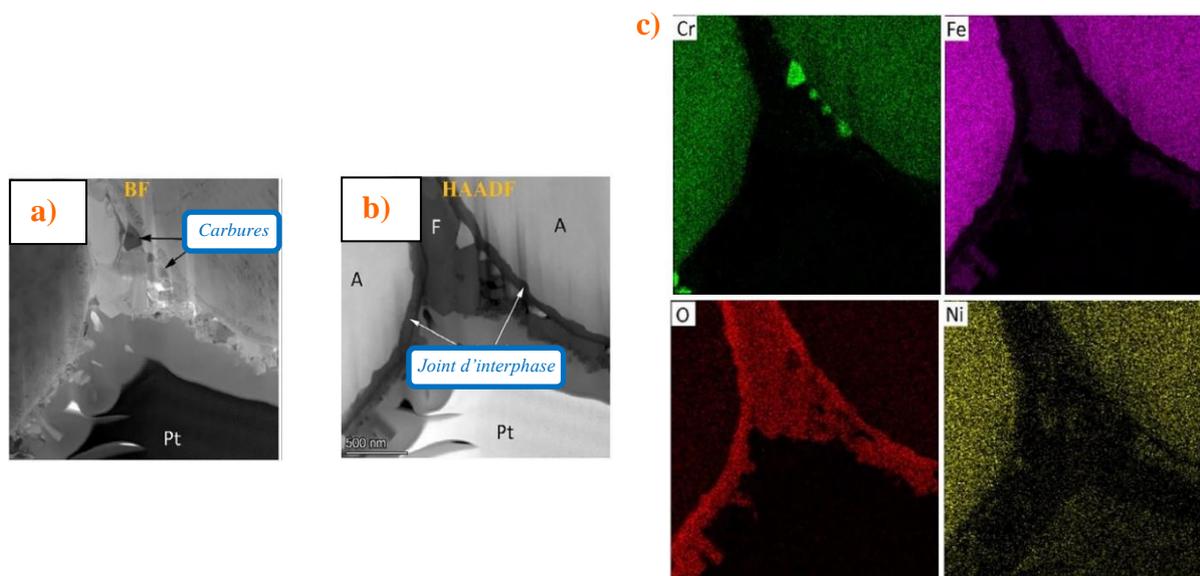


Figure 53 : Image MET pour un alliage 308L SS : a) mode STEM-BF ; b) mode STEM-HAADF, A correspondant à l'austénite et F à la ferrite [36] ; c) Cartographies EDS du Cr, Fe, Ni et O [36].

II-5 Caractérisation par DRX des contraintes résiduelles initiales avec la méthode d'analyse monocristalline

La diffraction des rayons X (DRX) permet de mesurer les contraintes résiduelles d'un matériau. L'objectif de ce travail est de caractériser les contraintes résiduelles initiales dans la ferrite et de vérifier si la dissolution sélective de l'austénite permet leur relaxation. Traditionnellement, la caractérisation des contraintes est réalisée selon la méthode des $\sin^2\psi$ [37–39], qui est introduite dans cette partie pour ensuite passer à la description de la méthode spécifique des monocristaux [40,41].

II-5.1 Méthode des $\sin^2\psi$

Traditionnellement, cette méthode est utilisée pour les applications en DRX afin de déterminer l'état de contrainte moyen de pièces d'un matériau polycristallin ou d'une phase.

Son principe consiste à mesurer le déplacement du pic de diffraction d'une famille de plans $\{h\ k\ l\}$ associé à la distance interréticulaire d_{hkl} par rapport au matériau non contraint d_{0hkl} . La déformation du réseau cristallin est liée aux angles de diffraction par la relation de Bragg, comme illustré sur la **Figure 54**, qui s'exprime à l'ordre 1 :

$$(57) \quad 2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Où θ est l'angle de diffraction du faisceau et λ la longueur d'onde du faisceau.

La déformation ε_{hkl} des plans diffractants $\{h\ k\ l\}$ est déterminée par la relation :

$$(58) \quad \varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{0hkl}}{d_{0hkl}}$$

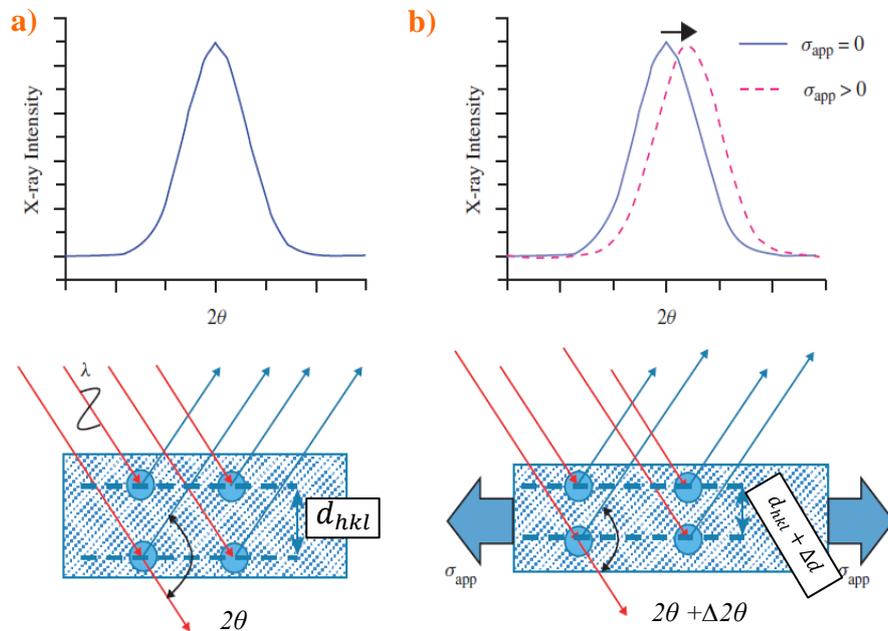


Figure 54 : Schéma de diffraction émanant d'un réseau atomique **a)** dans un état non contraint [38] ; **b)** déformé uniformément sous contrainte [38].

La méthode relie la variable $\sin^2\psi$ à la déformation moyenne suivant la direction $\varphi\psi$. La **Figure 55** précise la définition des angles φ et ψ ainsi que la direction de la mesure correspondant à \vec{L}_3 . L'angle φ correspond à la rotation du matériau sur lui-même, de 0 à 360 °. L'angle ψ , qui est dans un plan orthogonal à celui de φ , varie de 0 à 90 °. La faible pénétration du faisceau de rayons X conduit à une mesure au niveau de la surface libre, d'où l'hypothèse que les contraintes en profondeur, axe \vec{S}_3 , soient nulles.

Pour un matériau isotrope polycristallin et non texturé, une relation simplifiée relie le $\sin^2\psi$ avec les composants du tenseur des contraintes selon l'expression [38,41] :

$$(59) \quad \varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{(d_{hkl})_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sin^2(\psi) \sigma_{\varphi} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

Avec $\varepsilon_{\varphi\psi}$ la déformation induite par la contrainte σ_{φ} dans la direction \vec{L}_3 , $(d_{hkl})_{\varphi\psi}$ la distance interréticulaire de la famille de plans {h k l} sous l'effet de la contrainte σ_{φ} dans la direction \vec{L}_3 , d_0 la distance interréticulaire de la famille de plans {h k l} libre de contrainte, ν le coefficient de Poisson, E le module d'Young, σ_{11} et σ_{22} les contraintes selon le référentiel de l'échantillon et ψ l'angle d'inclinaison de l'échantillon.

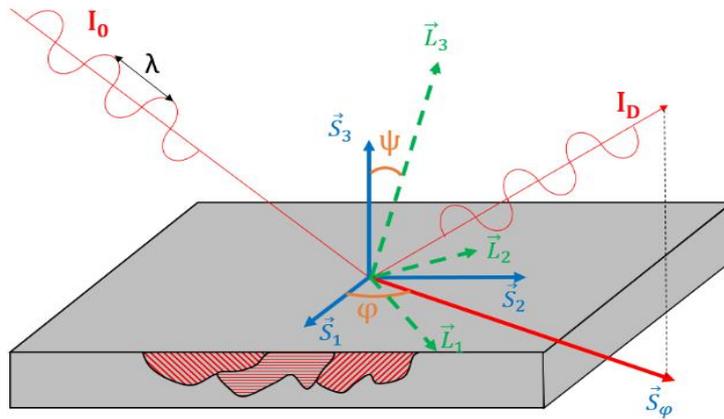


Figure 55 : Définition du système de coordonnées de l'échantillon \vec{S}_i et du laboratoire \vec{L}_i . \vec{S}_1 et \vec{S}_2 sont contenues à la surface de l'échantillon de normale \vec{S}_3 , I_0 et I_D sont respectivement l'intensité du faisceau incident et diffracté. \vec{L}_3 est la normale aux plans diffractants. I_0 , I_D et \vec{L}_3 sont dans le même plan que la direction \vec{S}_φ .

La mesure consiste à fixer les angles 2θ et φ pour obtenir le pic de diffraction de la famille de plans {h k l} ciblée. Cette mesure est ensuite réalisée pour différentes valeurs de ψ . Cette méthode implique donc que le matériau soit polycristallin avec un nombre de grains suffisant pour permettre une diffraction de la famille de plans choisie pour toute la gamme de variation de l'angle ψ , afin d'obtenir une courbe exploitable, comme représenté sur la **Figure 56 a)**.

La méthode des $\sin^2\psi$ se voit limitée par une texture cristallographique du matériau. Comme le montre la **Figure 56 b)**, la courbe $\varepsilon_{\varphi\psi}$ perd sa linéarité et ne constitue plus une mesure fiable de la déformation du réseau. Si le matériau est composé d'un monocristal ou de gros grains, la diffraction se produit uniquement pour des directions très spécifiques, ne permettant plus d'obtenir la courbe $\varepsilon_{\varphi\psi}$, comme le présente la **Figure 56 c)**. La méthode n'est alors plus

applicable. C'est le cas pour les matériaux de cette étude, dans lesquels les grains de ferrite sont de l'ordre du millimètre.

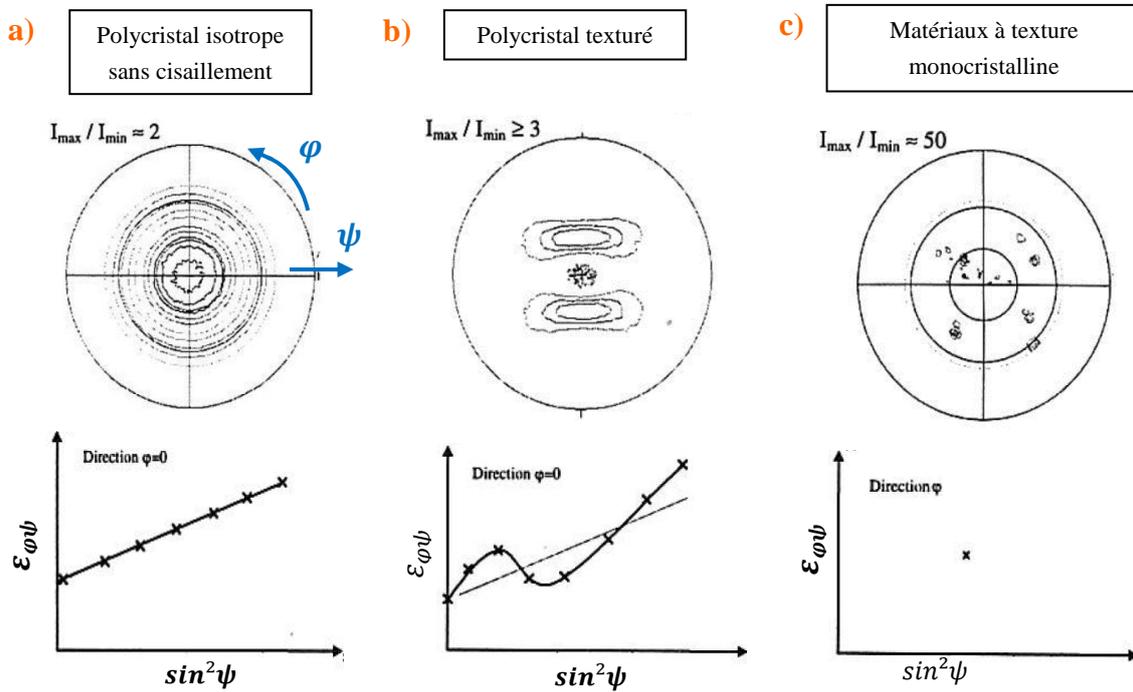


Figure 56 : Application de la méthode des $\sin^2\psi$ pour des matériaux de différentes textures, I_{\max}/I_{\min} représente le rapport d'intensité maximale et minimale [42].

II-5.2 Méthode d'analyse monocristalline

II-5.2.a Principe de la méthode

Tout comme la méthode des $\sin^2\psi$, le calcul de la contrainte résiduelle dans un matériau monocristallin s'effectue à partir de la déformation du réseau. La grande différence réside dans le système d'angles pour lequel 2θ est toujours fixe, mais ϕ et ψ varient pour mettre tour à tour chaque plan d'une même famille $\{h\ k\ l\}$ en position de diffraction. Cette méthode consiste à résoudre le tenseur de déformation [40], défini pour un cristal cubique dans le système d'espace réciproque par :

$$(60) \quad \varepsilon_{ij} = \frac{(\delta_{ij} - a_0^2 \cdot g^{ij})}{2}$$

Avec δ_{ij} le symbole de Kronecker, a_0 le paramètre de maille libre de contrainte et g^{ij} le tenseur métrique contravariant du cristal contraint qui vérifie $g^{ij} \cdot g_{ij} = \delta_{ij}$. g^{ij} est calculé à partir de la distance interréticulaire d'une famille de plans $\{h\ k\ l\}$ mesurée par la diffraction :

$$(61) \quad d_{hkl}^{-2} = g^{ij} \cdot m_i \cdot m_j$$

Où m_i et m_j sont les coordonnées {h k l} du réseau réciproque avec $i = 1$ à 3.

Le système à résoudre pour un cristal cubique est constitué de 6 équations, impliquant ainsi une condition sur la multiplicité de la famille de plans ciblée, qui doit permettre l'analyse d'au moins 6 pôles cristallins [43]. L'autre avantage est que plus la multiplicité de la famille de plans est grande, plus l'incertitude de la mesure est faible. En effet, chaque plan d'une même famille doit être analysé dans la structure cristalline. Or, comme schématisé sur la **Figure 57**, plus la famille de plans considérée est de multiplicité élevée, plus il est possible de bien prendre en compte toutes les déformations du cristal.

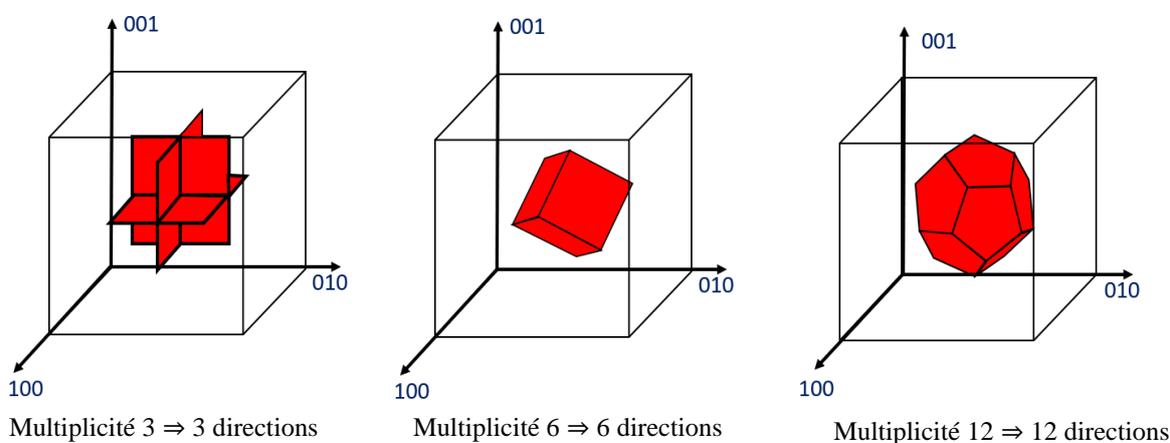


Figure 57 : Schéma représentatif de la géométrie induite par la multiplicité d'une famille de plans dans une structure cristalline, une face correspond à une direction.

II-5.2.b Mise en œuvre de l'analyse monocristalline

La mise en pratique expérimentale nécessite une étude préalable des échantillons pour optimiser la durée d'analyse. Plusieurs surfaces ont été préparées et analysées par diffraction des électrons rétrodiffusés, ou Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD) en anglais. Cela permet de vérifier l'aspect monocristallin de la zone de mesure et de tracer la figure de pôles associée afin d'estimer en amont le nombre de pôles/plans d'une même famille pouvant être analysés par DRX.

L'instrument utilisé à l'ENSAM de Metz, sur l'image de la **Figure 58**, est configuré avec un berceau d'Euler permettant la rotation selon les angles (φ , ψ). Pour l'étude de la ferrite, avec une précision accrue, le choix s'est porté sur une source de cobalt permettant de travailler avec des rayons X ayant une énergie de 6,93 keV (zone de mesure de diamètre 2 mm).

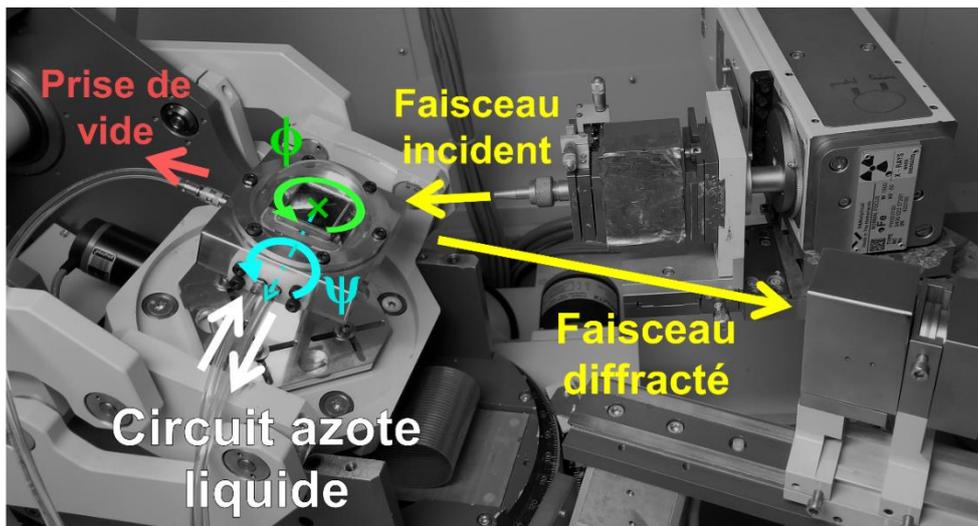


Figure 58 : Photographie du diffractomètre Seifert 3003PTS de l'ENSAM de Metz.

L'angle 2θ est fixé pour être dans les conditions de Bragg de la famille de plans $\{h\ k\ l\}$ ciblée. L'angle a toutefois une limite physique en raison de la taille du détecteur et de la source. La petite taille du détecteur du DRX permet d'atteindre des angles 2θ de 160° .

Ensuite, un premier balayage est effectué dont l'objectif est d'identifier le maximum de pôles. Cette étape peut s'avérer longue selon le pas choisi, qui est de $0,1^\circ$ entre 0 et 360° pour φ et $0,05^\circ$ entre 0 et 75° pour ψ , ce qui conduit à un compromis entre le temps d'analyse et la résolution de la figure de pôles, d'où la nécessité de l'étude EBSD préliminaire. L'angle d'inclinaison ψ de l'échantillon est limité à environ 75° . Plus l'angle ψ est grand, plus la surface de l'échantillon irradiée par le faisceau est grande. L'augmentation de la surface conduit à la dilution du faisceau et donc à une baisse de l'intensité du faisceau diffracté, jusqu'à ne plus être mesurable.

Pour terminer, chaque pôle de position (φ, ψ) est analysé avec un balayage de 2θ avec un pas de $0,02^\circ$ pour obtenir un pic de diffraction le mieux défini possible, comme sur la Figure 59. Le double pic provient des 2 raies d'émission $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du Co. Une bonne résolution sur la définition de chacun de ces pics permet une déconvolution efficace de leur contribution. Dans cette étude, la déconvolution est effectuée par une méthode mathématique de type pseudo-Voigt à 2 pics qui fonctionne le mieux. La position des pics de chaque pôle permet le calcul du tenseur de déformation, puis de contrainte, soit à partir des raies $K_{\alpha 1}$, plus intenses ou $K_{\alpha 2}$ qui sont plutôt utilisées pour confirmer les valeurs obtenues avec $K_{\alpha 1}$.

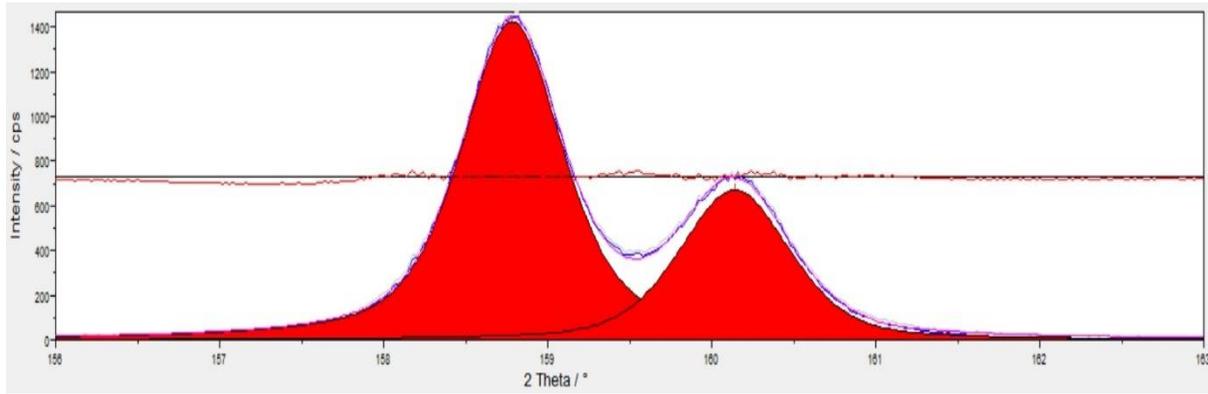


Figure 59 : Double pic obtenu après un balayage 2θ pour un pôle de position (φ, ψ) puis déconvolué selon une fonction pseudo-Voigt.

II-5.2.c Résumé du protocole d'analyse DRX

- Préparation et analyse EBSD de plusieurs échantillons ;
- Recherche d'un grain « bien orienté » pour la mesure, avec simulation d'une figure de pôles pour la famille de plans considérée qui répond aux conditions suivantes :
 - Diffracte avec un grand angle 2θ pour la source utilisée
 - Présente une multiplicité supérieure à 6
- Construction de la figure de pôles expérimentale avec un balayage adapté :
 - φ : $0,1^\circ$ entre 0 et 360°
 - ψ : $0,05^\circ$ entre 0 et 90°
- Acquisition du double pic de chaque pôle selon un balayage 2θ de $0,02^\circ$ de $2\theta \pm 2^\circ$;
- Déconvolution des pics selon une fonction pseudo-Voigt à 2 pics ;
- Calcul des tenseurs de déformation et de contrainte à partir de la position $K_{\alpha 1}$ de chaque pôle, avec une vérification du calcul pour $K_{\alpha 2}$.

Bibliographie

- [1] W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage, *Atom probe tomography*, Elsevier, 2016.
- [2] M.K. Miller, R.G. Forbes, *Atom-Probe Tomography: The Local Electrode Atom Probe*, Springer, 2014.
- [3] D.J. Larson, T.J. Prosa, R.M. Ulfig, B.P. Geiser, T.F. Kelly, *Local electrode atom probe tomography*, Springer, 2013.
- [4] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom probe tomography*, Springer, 2012.
- [5] C. Hatzoglou, B. Radiguet, G. Da Costa, P. Pareige, M. Roussel, M. Hernandez-Mayoral, C. Pareige, Quantification of APT physical limitations on chemical composition of precipitates in FeCr alloys, *Journal of Nuclear Materials* 522 (2019) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.022>.
- [6] G.D. Brandon, On field evaporation, *Philosophical Magazine* 14 (1966) 803–820. <http://dx.doi.org/10.1080/14786436608211973>.
- [7] G.L. Kellogg, T.T. Tsong, Pulsed-laser atom-probe field-ion microscopy, *Journal of Applied Physics* 51 (1980). <https://doi.org/10.1063/1.327686>.
- [8] O. Cojocaru-Miređin, E. Cadel, F. Vurpillot, D. Mangelinck, D. Blavette, Three-dimensional atomic-scale imaging of boron clusters in implanted silicon, *Scripta Materialia* 60 (2009) 285–288. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.10.008>.
- [9] M. Roussel, E. Talbot, F. Gourbilleau, P. Pareige, Atomic characterization of Si nanoclusters embedded in SiO₂ by atom probe tomography, *Nanoscale Research Letters* 6 (2011). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-164>.
- [10] T.J. Prosa, S. Kostrna Keeney, T.F. Kelly, Atom probe tomography analysis of poly(3-alkylthiophene)s, *Journal of Microscopy* 237 (2010) 155–167. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03320.x>.
- [11] S.M. Reddy, D.W. Saxey, W.D.A. Rickard, D. Fougereuse, S.D. Montalvo, R. Verbeme, A. van Riessen, Atom probe tomography: Development and application to the geosciences, *Geostandards and Geoanalytical Research* 44 (2020) 5–50. <https://doi.org/10.1111/ggr.12313>.
- [12] K. Grandfield, C. Micheletti, J. Deering, G. Arcuri, T. Tang, B. Langelier, Atom probe tomography for biomaterials and biomineralization, *Acta Biomaterialia* 148 (2022) 44–60.
- [13] H.B. Michaelson, The work function of the elements and its periodicity, *Journal of Applied Physics* 48 (1977) 4729–4733. <https://doi.org/10.1063/1.323539>.

- [14] E.W. Müller, Field ionization and field ion microscopy, in: *Advances in Electronics and Electron Physics*, n.d.: pp. 83–179.
- [15] D. Blavette, F. Vurpillot, B. DECONIHOUT, Sonde atomique tomographique SAT, *Techniques de l'ingénieur* (2013). <https://doi-org.ezproxy.normandie-univ.fr/10.51257/a-v2-p900>.
- [16] A. Cerezo, T.J. Godfrey, S.J. Sijbrandij, G.D.W. Smith, P.J. Warren, Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe, *Review of Scientific Instruments* 69 (1998) 49–58. <https://doi.org/10.1063/1.1148477>.
- [17] E. Bémont, A. Bostel, M. Bouet, G. Da Costa, S. Chambrelaud, B. Deconihout, Effects of incidence angles of ions on the mass resolution of an energy compensated 3D atom probe, *Ultramicroscopy* 95 (2003) 231–238. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(02\)00321-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00321-2).
- [18] R.W. Smith, Mass spectrometry, in: *Encyclopedia of Forensic Sciences*, 3rd ed., 2023: pp. 464–473. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823677-2.00054-4>.
- [19] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data, *Applied Surface Science* 87/88 (1995) 298–304. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00561-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00561-3).
- [20] B. Gault, F. Danoix, K. Hoummada, D. Mangelinck, H. Leitner, Impact of directional walk on atom probe microanalysis, *Ultramicroscopy* 113 (2012) 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.06.005>.
- [21] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe, *Applied Physics Letters* 76 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.126545>.
- [22] R. Badyka, Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2018.
- [23] E.A. Marquis, J.M. Hyde, Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours, *Materials Science and Engineering : R: Reports* 69 (2010) 37–62. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.05.001>.
- [24] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel, D. Blavette, Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses - Part II: 3D atom probe, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 739–743. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.02.005>.
- [25] O.C. Hellman, J.B. du Rivage, D.N. Seidman, Efficient sampling for three-dimensional atom probe microscopy data, *Ultramicroscopy* 95 (2003) 199–205. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(02\)00317-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00317-0).
-

- [26] J.M. Hyde, G. Da Costa, C. Hatzoglou, H. Weekes, B. Radiguet, P.D. Styman, F. Vurpillot, C. Pareige, A. Etienne, G. Bonny, N. Castin, L. Malerba, P. Pareige, Analysis of Radiation Damage in Light Water Reactors: Comparison of Cluster Analysis Methods for the Analysis of Atom Probe Data, *Microscopy and Microanalysis* 23 (2017) 366–375. <https://doi.org/doi:10.1017/S1431927616012678>.
- [27] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2014.
- [28] M. Oehring, L.V. Alvensleben, Evaluation of atom probe concentration profiles by autocorrelation analysis, *Journal de Physique* 49 (1988) 415–420. <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1988671>.
- [29] T. Philippe, S. Duguay, D. Blavette, Clustering and pair correlation function in atom probe tomography, *Ultramicroscopy* 110 (2010) 862–865. <https://doi.org/doi:10.1016/j.ultramic.2010.03.004>.
- [30] F. De Geuser, W. Lefebvre, D. Blavette, 3D atom probe study of solute atoms clustering during natural ageing and pre-ageing of an Al-Mg-Si alloy, *Philosophical Magazine Letters* 86 (2006) 227–234. <http://dx.doi.org/10.1080/09500830600643270>.
- [31] J. Zhou, J. Odqvist, M. Thuvander, P. Hedström, Quantitative Evaluation of Spinodal Decomposition in Fe-Cr by Atom Probe Tomography and Radial Distribution Function Analysis, *Microscopy and Microanalysis* 19 (2013) 665–675. <https://doi.org/doi:10.1017/S1431927613000470>.
- [32] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 4ème, Springer, 2013.
- [33] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy - physics of image formation*, 5ème, Springer, 2008.
- [34] L. Devillers-Guerville, Rupture d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, fragilisés par vieillissement à 350-400°C : Aspects microstructuraux - Simulation numérique de la dispersion et des effets d'échelle, Thèse, École nationale supérieure des mines de Paris, 1998.

Chapitre III : Présentation des matériaux et méthode de dissolution sélective de l'austénite

Sommaire

III-1 INTRODUCTION.....	104
III-2 PRÉSENTATION DES ALLIAGES ÉTUDIÉS.....	105
III-2.1 Composition nominale et microstructure	105
III-2.2 Origine des échantillons.....	107
III-2.3 Protocole de préparations et d'analyses	108
III-3 DISSOLUTION SÉLECTIVE D'UNE PHASE PAR ATTAQUE ÉLECTROCHIMIQUE.....	109
III-3.1 Courbe de polarisation d'un métal monophasé passivable.....	109
III-3.2 Courbe de polarisation d'un alliage biphasé passivable.....	111
III-3.2.a Cas général	111
III-3.2.b Cas d'un acier inoxydable austéno-ferritique	112
III-4 DISSOLUTION SÉLECTIVE DE L'AUSTÉNITE DES ÉCHANTILLONS D'ALLIAGES J ET C	115
III-4.1 Description du matériel électrochimique	115
III-4.2 Dissolution sélective de l'austénite de l'alliage J.....	116
III-4.2.a Études des courbes d'intensité-potentiel.....	116
III-4.2.b Préparation des échantillons.....	120
III-4.2.c Évaluation de la dissolution sélective de l'austénite	124
III-4.3 Dissolution sélective de l'austénite de l'alliage C.....	125
III-4.3.a Étude des courbes d'intensité-potentiel.....	125
III-4.3.b Ajustement de la composition de l'électrolytique.....	128
III-4.3.c Présence de carbures dans l'alliage C.....	130
III-5 CONCLUSION ET PERSPECTIVES	133
BIBLIOGRAPHIE.....	134

III-1 Introduction

Dans cette étude, deux échantillons d'aciers inoxydables austéno-ferritiques ont été sélectionnés pour tester l'impact des contraintes résiduelles sur le vieillissement de la ferrite. Ces deux aciers présentent une morphologie de la ferrite similaire, mais se différencient par la présence ou non de Mo dans l'alliage.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de ces deux aciers : microstructure, composition nominale et provenance. L'ensemble du protocole de préparation des échantillons est ensuite détaillé.

Le point important de cette thèse réside dans la capacité à produire des échantillons permettant la caractérisation d'une même ferrite en présence ou non d'austénite. Pour parvenir à ce résultat, le choix s'est porté sur une dissolution sélective de l'austénite des alliages austéno-ferritiques par voie électrochimique. La dissolution étant réalisée seulement sur une partie de la surface du matériau, cette méthode offre l'avantage d'obtenir sur un même échantillon, une zone où seule la ferrite est présente (zone de l'attaque) et une autre contenant la ferrite et l'austénite (hors de la zone d'attaque). Ainsi, les deux types de ferrite (avec et sans austénite) présents sur l'échantillon sont bien identiques en composition, morphologie et histoire thermomécanique, et pourront être vieillis dans des conditions similaires.

III-2 Présentation des alliages étudiés

III-2.1 Composition nominale et microstructure

Deux aciers austéno-ferritiques de composition différente ont été sélectionnés afin d'étudier l'influence de l'austénite sur le vieillissement de la ferrite. Parmi ces deux alliages, l'un contient du Mo et sera désigné par la lettre « J », tandis que l'autre, étudié précédemment par Emo [1], est sans Mo et sera appelé « C ». Les compositions nominales de ces alliages sont données dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : Composition nominale en [%at.] et teneur de ferrite δ en [%] des alliages étudiés.

Alliages	δ [%]	Fe	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	Cu	Co	Nb	C
J	29	Bal.	23,90	1,45	9,40	2,10	0,90	0,14	0,04	0,07	0,17
C	12	Bal.	21,35	0,02	7,82	1,85	0,84	-	-	-	0,14

Les microstructures de ces aciers après l'électropolissage (décrite dans la section **III-2.3** p.108) sont présentées sur la **Figure 60 a)** pour la micrographie optique de l'alliage J et la **Figure 60 b)** pour l'alliage C. L'austénite, indiquée par une flèche jaune, correspond à la phase la plus claire, tandis que la ferrite, indiquée par une flèche rouge, correspond à la phase la plus sombre. La plus faible teneur de ferrite de l'alliage C, atteignant 12 %, conduit à une morphologie de la ferrite plus fine que celle de l'alliage J. Toutefois, certaines régions de l'alliage J peuvent présenter des structures assez fines, comme l'indique l'encerclement en pointillés sur la micrographie.

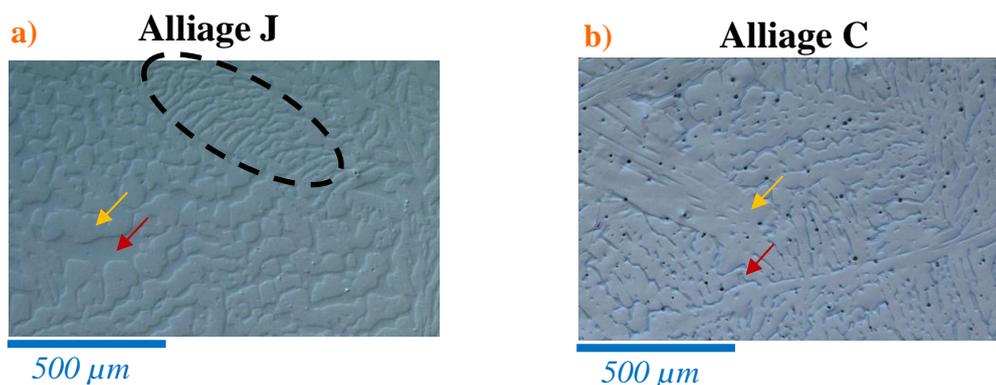


Figure 60 : a) Micrographie optique d'un échantillon d'alliage J ; b) Micrographie optique d'un échantillon d'alliage C. (flèche rouge : ferrite ; flèche jaune : austénite).

Les cartographies EBSD présentées sur la **Figure 61 a), b)** pour l'alliage J et, **c), d)** pour l'alliage C mettent en évidence les grains de ferrite, qui ont une taille millimétrique dans les deux cas. L'austénite contenue dans un grain a tendance à présenter différentes orientations cristallographiques.

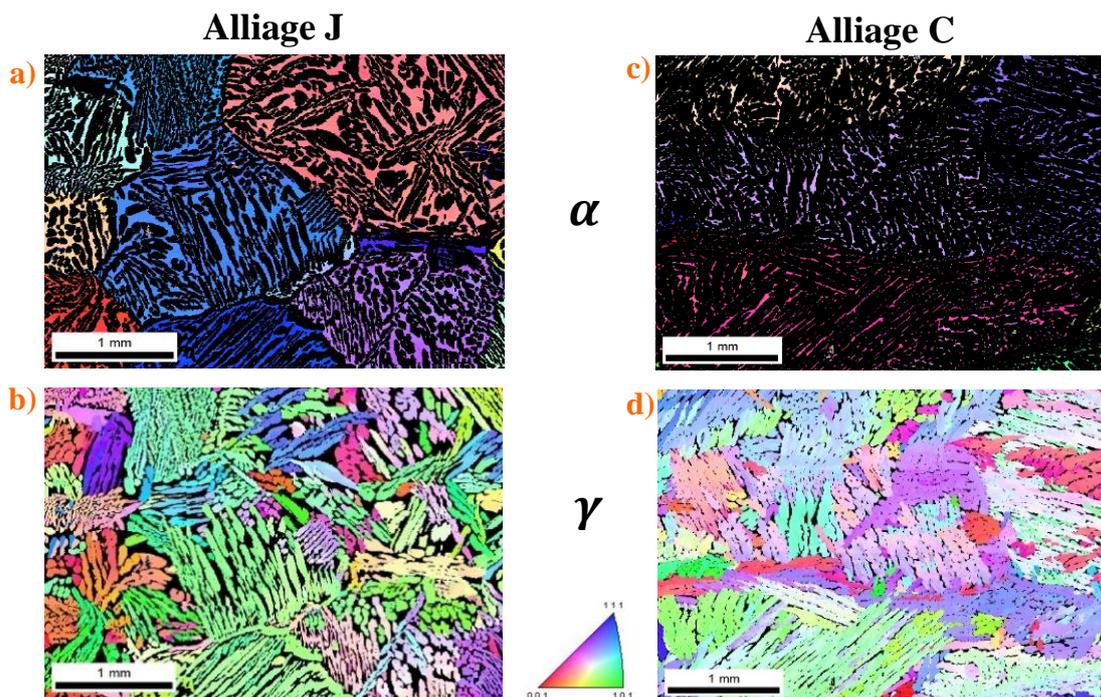


Figure 61 : Cartographie EBSD d'un échantillon d'alliage J : a) Pour la ferrite ; b) Pour l'austénite ; Cartographie EBSD d'un échantillon d'alliage C : c) Pour la ferrite ; d) Pour l'austénite.

L'alliage *J* étudié dans cette thèse a déjà été étudié précédemment par Devillers-Guerville [2]. L'auteure a mis en évidence la présence d'un gradient de composition Cr/Ni vers les interfaces α/γ , comme le montre la **Figure 62**. Ce type de profil inversé du Cr et du Ni est caractéristique de la solidification primaire de la ferrite puis d'une transformation à l'état solide $\alpha \rightarrow \gamma$ [3]. Lors de la formation de l'austénite, la ferrite s'enrichit en Cr (alpagène) et s'appauvrit en Ni (gammagène) à l'interface, au fur et à mesure de sa régression, en laissant place à l'austénite qui s'enrichit en Ni et s'appauvrit en Cr. Dans cette étude, le gradient de composition de l'alliage *J* a été caractérisé au MET, mais aussi en sonde atomique afin d'observer son impact sur l'évolution microstructurale de la ferrite (**Chapitre V**).

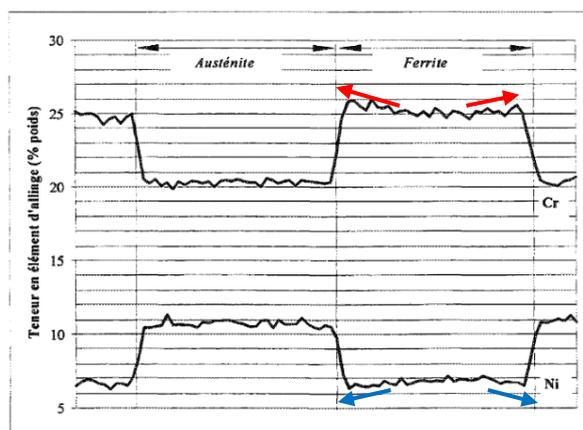


Figure 62 : Profils de concentration caractéristiques en Cr et Ni à la traversée des phases ferritique α et austénitique γ (Coude d'alliage J). Pas d'échantillonnage = 1 μm [2].

III-2.2 Origine des échantillons

Les échantillons de l'alliage *J* de cette étude proviennent d'un coude moulé de circuit primaire fabriqué par Manoir Industries, présenté sur la **Figure 63 a)**. Pour le concevoir, l'alliage a été porté à fusion au moyen d'un four à induction, puis coulé dans un moule de sable. Ensuite, un traitement de qualité à 1 100 °C pendant 5 h a été appliqué à la pièce pour fixer la teneur en ferrite et éliminer les phases fragilisantes (principalement carbures et phase σ), suivi d'une trempe à l'eau pour figer la structure de l'acier. Électricité De France (EDF) a fourni une section du coude, photographiée sur la **Figure 63 b)**, dans laquelle les différentes plaquettes de l'étude ont été prélevées. Le prélèvement a été effectué au centre de la section.

Concernant l'alliage *C*, le processus de fabrication est similaire à celui de l'alliage *J*, avec un traitement thermique de qualité de 1100 °C, suivi d'une trempe à l'eau. Les échantillons ont été prélevés sur une éprouvette Charpy (**Figure 63 c)**) et découpés en plaquettes, tout en veillant à être en dehors de la zone déformée plastiquement par l'essai.

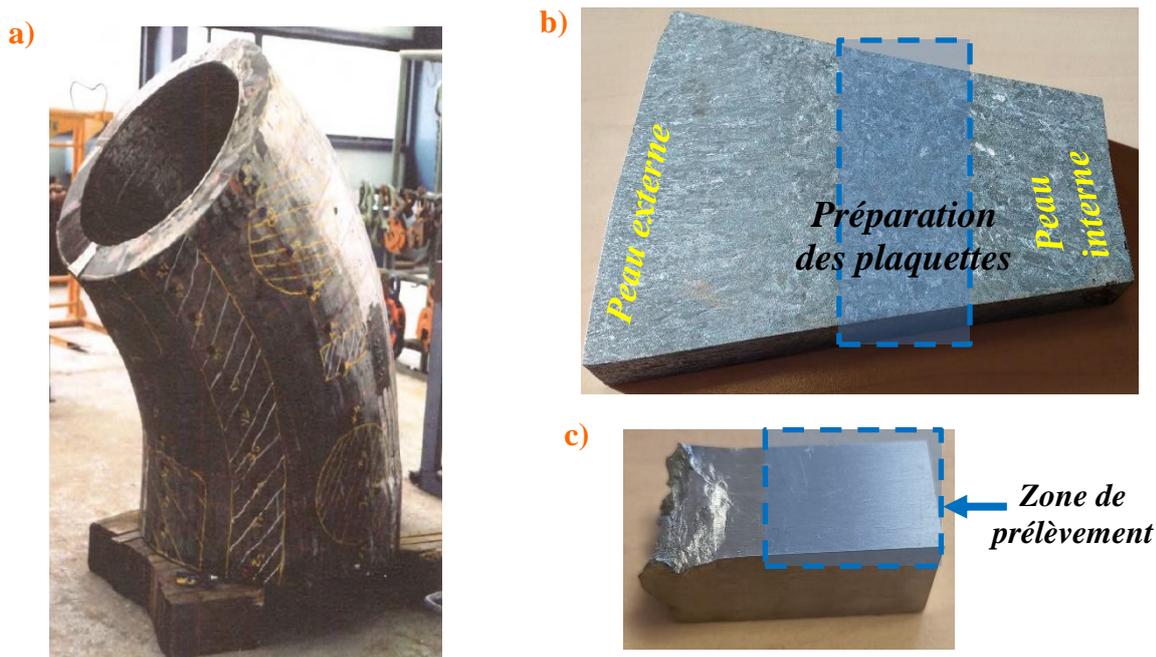


Figure 63 : a) Coude moulé d'alliage *J* fabriqué par Manoir Industries ; b) Découpe d'une section du coude moulé produit avec l'alliage *J* ; c) Éprouvette d'essai Charpy produite avec l'alliage *C*.

III-2.3 Protocole de préparations et d'analyses

La découpe des plaquettes dans la section du coude ou l'éprouvette Charpy a été effectuée avec une tronçonneuse Accutom 50 et 100 de Struers. Le polissage a été réalisé en deux étapes avec un Labpol-60 de Struers. La première étape est un polissage mécanique avec des disques abrasifs en carbure de silicium (SiC), débutant avec une taille de grains de 30 μm (SiC #500) et se terminant avec une taille de 5 μm (SiC #4000). La seconde étape utilise une solution en suspension diamantée sur draps, démarrant à une taille de grains de 3 μm jusqu'à 250 nm.

Une étape supplémentaire d'électropolissage est ensuite réalisée afin de supprimer la surface écrouie lors du polissage mécanique. La formation de dislocations, qui pourraient être des courts-circuits de diffusion ou tout simplement l'incorporation d'une contrainte résiduelle supplémentaire, pourrait en effet introduire un biais dans les analyses menées suite au vieillissement thermique. L'attaque électrochimique a été réalisée avec un Lectropol et une solution électrolytique A2 de Struers.

Une fois la surface correctement préparée, une attaque sélective de l'austénite sur plusieurs dizaines de micromètres de profondeur est réalisée sur une partie de la surface par voie électrochimique. Le matériel utilisé pour cette dissolution sélective est décrit dans la partie **III-4.1** p.115.

Après cette étape de dissolution, les échantillons sont envoyés à EDF pour réaliser un vieillissement thermique. Les plaquettes sont insérées dans une ampoule en quartz contenant une atmosphère inerte d'argon afin de minimiser au maximum l'oxydation des échantillons. Le vieillissement a été réalisé à une température de 400 °C pendant 1000 h, équivalant à un mois. L'état de référence a été étudié sur des échantillons qui n'ont pas subi de vieillissement.

L'évaluation d'éventuelles contraintes résiduelles à l'état initial dans la ferrite a été réalisée par des mesures de DRX au LEM3 à Metz sur un échantillon avant et après dissolution sélective de l'austénite. Pour chacun des états, les mesures ont été réalisées, avant et après dissolution électrochimique de l'austénite, sur un même grain de ferrite, sélectionné après l'analyse EBSD de la surface.

III-3 Dissolution sélective d'une phase par attaque électrochimique

III-3.1 Courbe de polarisation d'un métal monophasé passivable

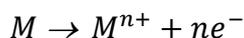
Le comportement électrochimique d'un métal passivable, tel qu'un acier inoxydable, dans une solution, peut être étudié en traçant une courbe intensité-potentiel, appelée également courbe de polarisation [4,5]. Cette courbe est obtenue expérimentalement en utilisant un montage à trois électrodes immergées dans un électrolyte, schématisé sur la **Figure 64 a)**, où :

- L'électrode de travail est le matériau étudié.
- L'électrode de référence, dont le potentiel est connu et fixe, permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.
- La contre électrode, constituée d'un métal noble inaltérable dans l'électrolyte, permet la circulation du courant dans le circuit.

Ces électrodes sont reliées à un potentiostat, dont le rôle est d'imposer un potentiel E à l'échantillon (électrode de travail) et de mesurer le courant i produit par les réactions d'oxydation ou de réduction qui ont lieu à la surface de l'échantillon. La courbe de polarisation $i = f(E)$ est obtenue en réalisant un balayage de potentiel de l'échantillon, depuis les bas potentiels vers les hauts potentiels.

La **Figure 64 b)** présente l'allure d'une courbe de polarisation typique pour un métal passivable. À bas potentiel, le courant mesuré est négatif, caractéristique d'un comportement cathodique, ce qui indique qu'une réaction de réduction se produit à la surface du matériau. Dans ces conditions, le métal est chimiquement stable tandis que l'électrolyte se réduit à sa surface. Au fur et à mesure que le potentiel augmente, le courant augmente jusqu'à devenir nul à un potentiel, appelé potentiel de corrosion E_{Corr} . C'est le potentiel d'équilibre que prendrait le métal plongé seul dans l'électrolyte.

Pour les potentiels supérieurs à E_{Corr} , le courant devient positif et augmente avec le potentiel. Le métal se comporte alors comme une anode et subit une réaction d'oxydation en surface, qui se traduit par son passage en solution sous forme cationique selon la réaction :



Le courant mesuré étant directement lié au nombre d'électrons libérés pendant l'oxydation du métal, sa mesure en continu permet de quantifier précisément la quantité de métal passant en solution.

Si le métal est passivable dans l'électrolyte, le courant anodique va croître jusqu'à atteindre un maximum, correspondant à un potentiel $E_{i_{max}}$, puis chuter fortement avant de se stabiliser. Cette chute de courant est due à la formation d'une couche de passivation en surface, constituée d'oxydes et/ou d'hydroxydes métalliques, qui isole le métal de l'électrolyte et ralentit ou stoppe son oxydation. Plus le courant est faible dans la zone de passivation, plus la couche formée en surface est protectrice. Cette couche, pour être protectrice, doit être continue, adhérente à la surface et compacte. Quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur peuvent suffire pour stopper la diffusion des espèces réactives et protéger un acier austénitique. La **Figure 64 c)** montre une image MET d'une couche de passivation de quelques nanomètres formée à la surface d'un acier austénitique inoxydable. Le potentiel du pic d'activité $E_{i_{max}}$ qui représente la transition entre le comportement actif et passif du métal dans la zone anodique, dépend essentiellement de la nature du métal et de l'électrolyte.

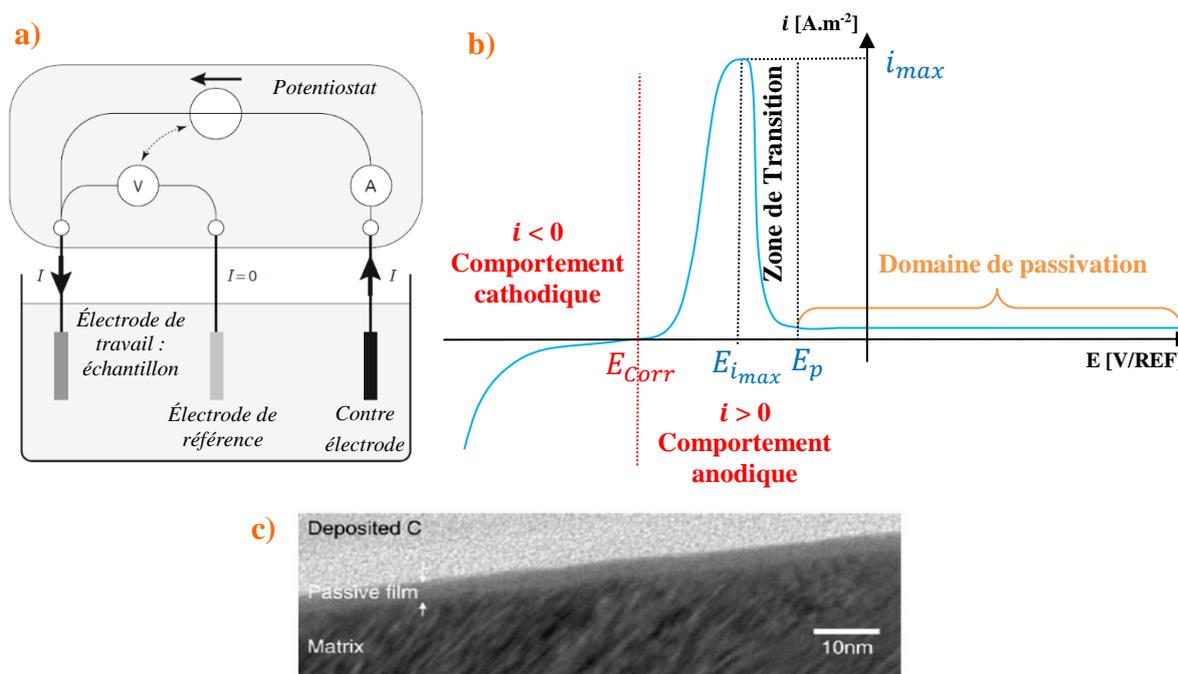


Figure 64 : a) Schéma simplifié du montage à 3 électrodes utilisé pour enregistrer une courbe de polarisation [6] ; b) Représentation d'une courbe de polarisation typique d'un métal passivable ; c) Image MET en mode BF de la couche de passivation d'un acier austénitique commercial du type 304 étudié tel quel après fabrication, selon la norme industrielle japonaise JIS G 4305 et stocké dans un air propre pendant 10 ans [7].

III-3.2 Courbe de polarisation d'un alliage biphasé passivable

III-3.2.a Cas général

Dans le cas d'un alliage biphasé, la courbe de polarisation est la somme des contributions de chacune des phases. Si les deux phases sont passivables dans l'électrolyte, deux pics d'activité plus ou moins distincts sont attendus sur la courbe de polarisation, comme schématisées sur la **Figure 65** pour un alliage AB dans lequel la phase A est la plus anodique et présente donc un potentiel de corrosion plus faible que celui de la phase B.

Dans le cas **(1)**, les pics d'activité des phases A et B sont totalement distincts, permettant ainsi d'envisager une dissolution sélective électrochimique de la phase A ou de la phase B. En effet, en imposant un potentiel E_A dans le domaine d'activité de A ($E_{Corr}^A < E_A < E_{i_{max}}^A$) à l'alliage, la phase A va s'oxyder et passer en solution, tandis que la phase B se comporte comme une cathode et est donc stable dans l'électrolyte. Au contraire, en imposant à l'alliage un potentiel E_B dans le domaine d'activité de B ($E_{Corr}^B < E_B < E_{i_{max}}^B$), alors la phase A est dans son domaine de passivation et donc protégée de l'oxydation par sa couche de passivation, tandis que la phase B est attaquée et passe en solution.

Pour le cas **(2)**, les potentiels des pics d'activité sont plus proches, ce qui ne rend plus possible d'envisager une dissolution sélective de la phase A tout en préservant B puisque les domaines d'activité de A et de B sont communs. En revanche, l'application d'un potentiel E_B choisi dans le domaine de passivation de A et dans le domaine d'activité de B, peut permettre la dissolution sélective de la phase B.

Pour d'autres situations, lorsque la séparation des pics est trop faible, pour le cas **(3)**, ou inexistante, pour le cas **(4)**, aucune des deux phases ne peut être dissoute sélectivement.

La dissolution sélective d'une phase d'un alliage biphasé passivable n'est donc possible que si les potentiels des pics d'activité des deux phases sont suffisamment distincts.

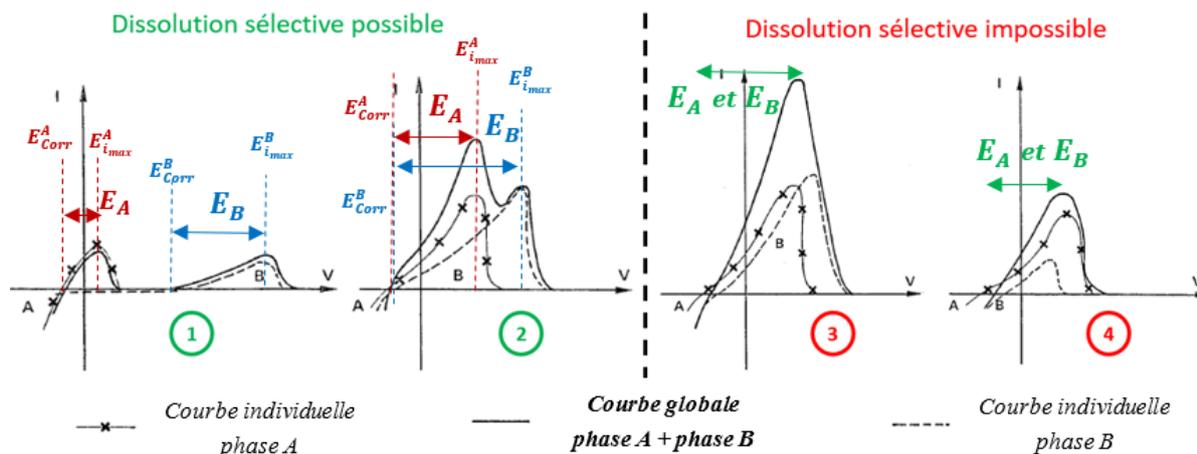


Figure 65 : Courbes de polarisation schématiques pour un acier biphasé selon différents cas [8] : (1) Les phases A ou B peuvent être dissoutes sélectivement ; (2) Seule la phase B peut être dissoute sélectivement ; (3) et (4) Les phases A et B ne peuvent pas être dissoutes sélectivement.

III-3.2.b Cas d'un acier inoxydable austéno-ferritique

La dissolution sélective par voie électrochimique a déjà été employée pour les aciers austéno-ferritiques, comme par exemple, pour déterminer le potentiel des deux phases individuellement dans un électrolyte et étudier leur couplage galvanique [9], ou bien étudier la formation de la couche de passivation avec et sans le couplage des phases [10].

La dissolution sélective de l'austénite utilisée par Champredonde [8] a permis de mesurer expérimentalement la teneur en ferrite des aciers austéno-ferritiques par mesure de la perte de masse de l'échantillon pour valider la formule EMA [11] (voir **Chapitre I**). La solution électrochimique utilisée était à base d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN). Dans cet électrolyte, la ferrite est plus anodique que l'austénite et présente donc un pic d'activité à un potentiel plus bas [12], comme présenté par la courbe de la **Figure 66 a**). Les deux pics d'activité sont peu séparés, mais suffisamment pour pouvoir dissoudre sélectivement l'austénite en imposant un potentiel légèrement inférieur à $E_{imax(\gamma)}$.

Les différentes images de la **Figure 66 b**) à **d**) présentent un alliage austéno-ferritique avant et après la dissolution sélective de l'austénite. La ferrite est bien préservée au cours de l'attaque électrochimique.

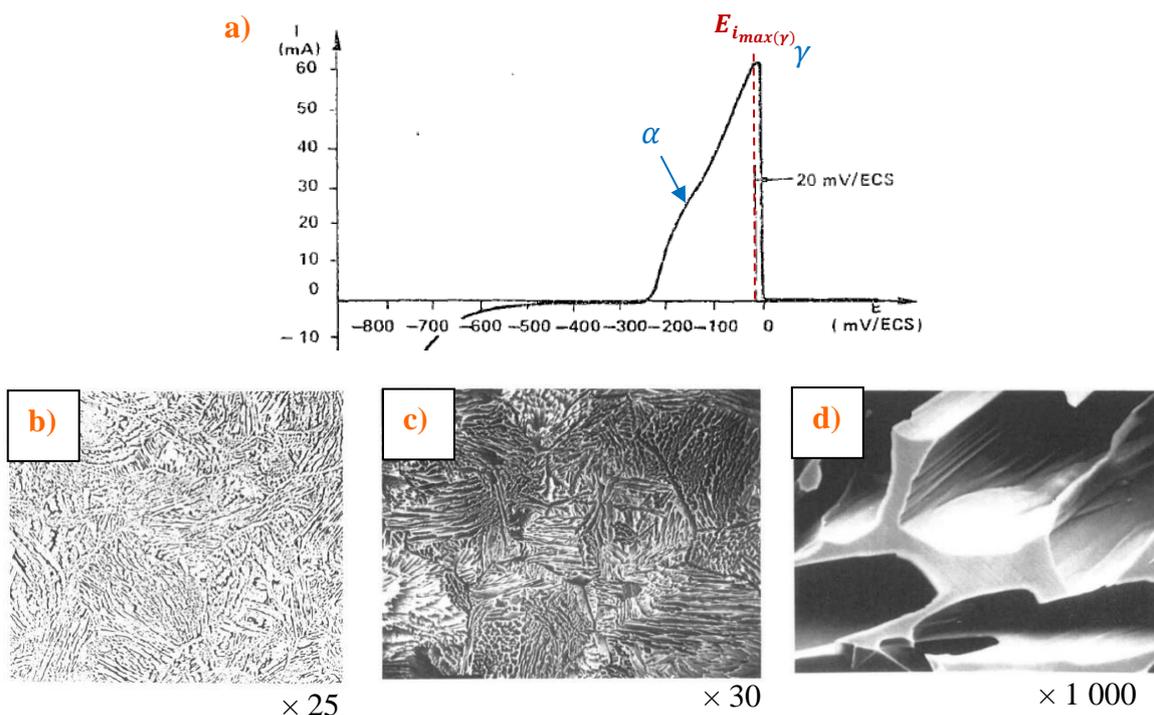


Figure 66 : a) Courbe d'intensité-potential d'un acier austéno-ferritique dans une solution 1,8 M H_2SO_4 + 0,1 M NH_4SCN [8] ; b) Micrographie optique d'un échantillon avant dissolution sélective [8] ; c) et d) Image de microscope électronique à balayage de l'échantillon après dissolution sélective de l'austénite [8].

L'électrolyte utilisé par Champredonde [8] permet la dissolution sélective de l'austénite pour les aciers austéno-ferritiques contenant du Mo, mais ne se révèle pas efficace pour ceux qui n'en contiennent pas. En effet, sans molybdène, une oxydation de la ferrite se produit conjointement à la dissolution de l'austénite, ce qui résulte d'une passivation moins efficace de la surface de la ferrite. La présence de Mo dans ces aciers est en effet bien connue pour renforcer la stabilité des couches de passivation et améliorer les propriétés de corrosion [13].

Lo et al. [14] se sont intéressés à un électrolyte composé d'un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'acide chlorhydrique (HCl). Les auteurs ont étudié l'impact de la concentration de chacun des deux acides sur la séparation des pics d'activité de la ferrite et de l'austénite dans un acier austéno-ferritique contenant du molybdène, comme présenté sur la **Figure 67**. Plus la concentration en HCl est importante, plus le courant d'oxydation est important et moins les pics d'activité des deux phases sont distincts. L'augmentation de la concentration en H_2SO_4 contribue également à augmenter le courant d'oxydation mais en revanche n'impacte pas la séparation des pics d'activité de la ferrite et de l'austénite. Si l'utilisation de faibles concentrations d'acides permet la dissolution sélective de l'austénite, le temps nécessaire pour effectuer cette dissolution sur une profondeur souhaitée sera d'autant plus important que le courant d'oxydation sera faible. Ainsi, dans les alliages au Mo, ces travaux ont permis de

définir une concentration optimale de l'électrolyte à $2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$ pour la dissolution de l'austénite.

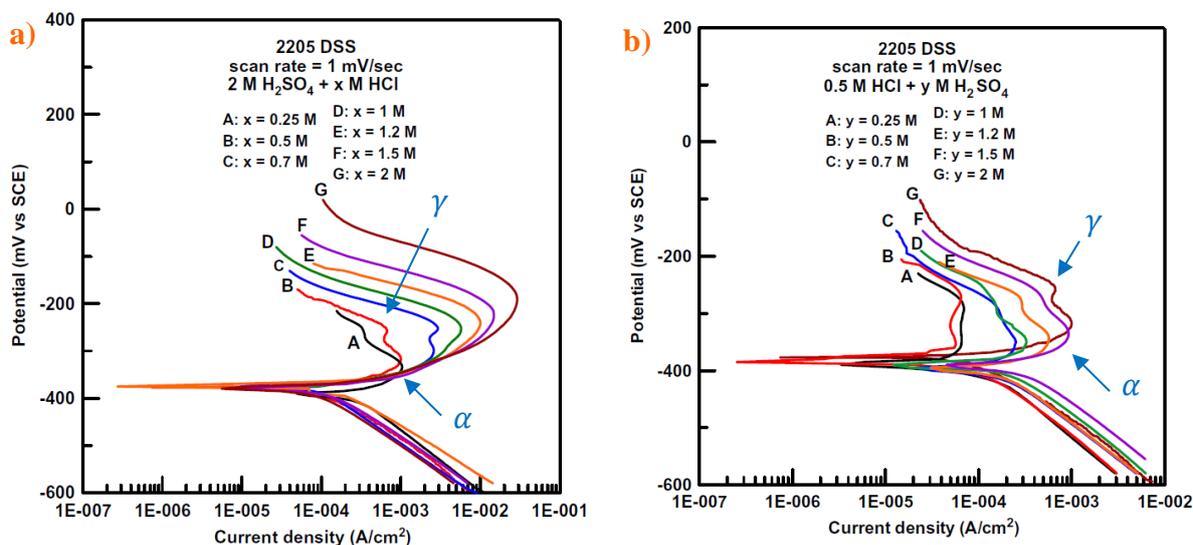


Figure 67 : a) Effet de la concentration de HCl sur la courbe d'intensité-potential d'un acier austéno-ferritique 2205 dans une solution à base de $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [14] ; b) Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la courbe d'intensité-potential d'un acier austéno-ferritique 2205 dans une solution à base de $0,5 \text{ M HCl}$ [14].

Bautista et al. [15] ont travaillé avec cette solution électrolytique sur 4 nuances d'acier austéno-ferritique différentes. Les aciers HW 2001 et HW 2304 sont sans Mo, tandis que les aciers HW 2205 et CW 2205 contiennent du Mo. Les courbes intensité-potential de la **Figure 68 a)** montrent des comportements différents, avec notamment l'absence du double pic pour l'alliage le moins allié HW 2001. L'application d'un potentiel fixe dans le domaine d'activité de l'austénite permet la dissolution de l'austénite pour tous les alliages, comme présenté par les images de la **Figure 68 b), c), d) et e)**. Toutefois, on constate d'une part que les aciers sans Mo présentent une profondeur d'attaque de l'austénite plus importante que les aciers avec Mo pour un même temps d'attaque, ce qui s'explique par le fait que le courant d'oxydation est beaucoup plus élevé avec ces alliages. D'autre part, après dissolution, la ferrite apparaît dégradée dans les alliages sans Mo alors qu'elle est bien préservée dans ceux contenant du Mo. L'application de la dissolution sélective avec ce type d'électrolyte acide est donc efficace sur les aciers avec Mo, mais pas sur ceux sans Mo. Aucun protocole opératoire adapté n'a été trouvé dans la littérature pour dissoudre l'austénite tout en préservant correctement la ferrite dans les aciers austéno-ferritiques sans Mo. À défaut de trouver un électrolyte adapté, la dissolution sélective pour l'alliage C a donc nécessité une étude particulière afin d'ajuster la composition de l'électrolyte comme cela sera présenté dans la partie **III-4.3.b** p.128.

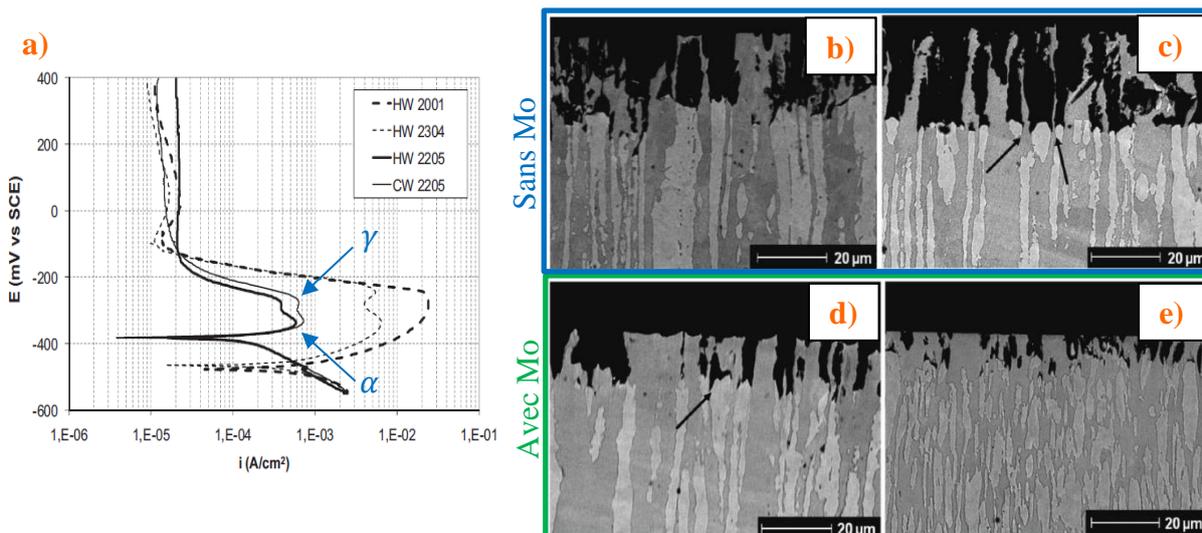


Figure 68 : a) Courbe d'intensité-potential de 4 nuances d'acier austéno-ferritique dans une solution 2 M H_2SO_4 + 0,5M HCl [15]; Attaque de 7 h au potentiel d'activité de l'austénite : b) HW 2001 ; c) HW 2304 ; d) HW 2205 ; e) CW 2205 [15].

III-4 Dissolution sélective de l'austénite des échantillons d'alliages J et C

III-4.1 Description du matériel électrochimique

La photographie de la **Figure 69 a)** présente la cellule en verre de 300 mL et le montage à trois électrodes qui ont été utilisés pour préparer les échantillons. Un orifice de 1 cm² sur la face latérale de la cellule permet de mettre en contact l'électrolyte avec le matériau de l'étude (électrode de travail). L'électrode de référence est une électrode [Ag/AgCl] standard de la gamme BioLogic, avec un potentiel de 210 mV / ENH (**Figure 69 b)**), alors que la contre-électrode est sous la forme d'une grille en platine (**Figure 69 c)**).

Les électrodes sont raccordées à un potentiostat BioLogic SP-150 piloté par le logiciel EC-Lab, dont les données techniques du constructeur sont reportées dans l'**Annexe C**. La solution électrolytique pour cette étude a été préparée selon les concentrations optimales déterminées par Lo et al. [14], soit 2 mol. L⁻¹ d'acide sulfurique (H_2SO_4) et 0,5 mol. L⁻¹ d'acide chlorhydrique (HCl). L'électrolyte est maintenu homogène en concentration par agitation magnétique d'un barreau aimanté inséré dans la cellule électrochimique.

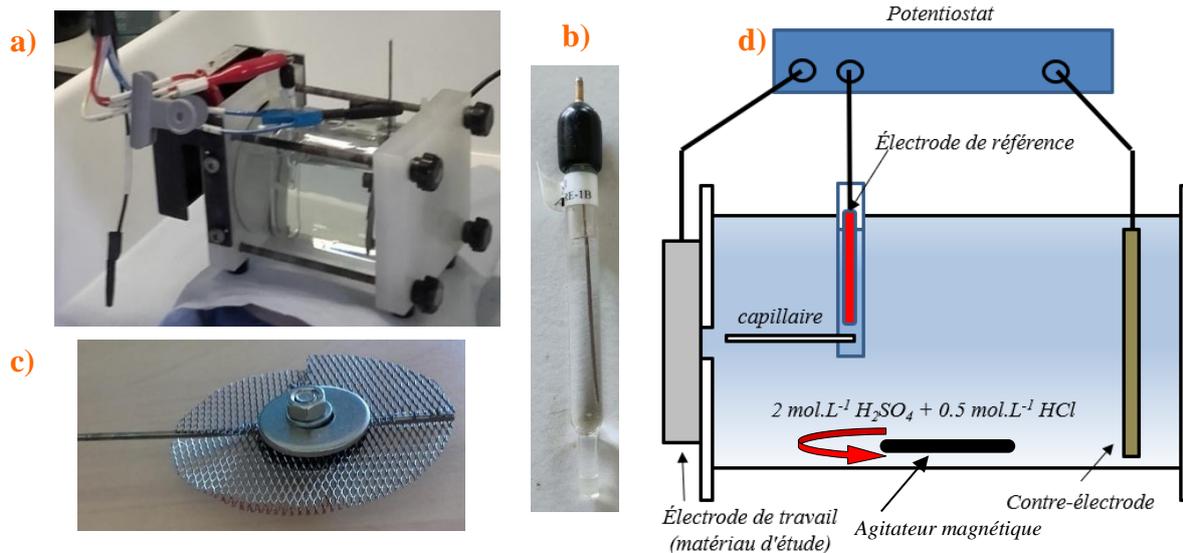


Figure 69 : a) Cellule électrolytique utilisée pour la dissolution sélective ; b) Électrode de référence [Ag/AgCl] ; c) Contre-électrode en platine ; d) Schéma de la cellule électrolytique à trois électrodes.

III-4.2 Dissolution sélective de l'austénite de l'alliage J

III-4.2.a Études des courbes d'intensité-potentiel

La première étape, avant d'envisager une dissolution sélective, consiste à enregistrer la courbe intensité-potentiel d'un échantillon afin de déterminer les potentiels des pics d'activité de la ferrite et de l'austénite. Pour cela, le balayage de potentiel est programmé pour débiter à -350 mV avec un pas de 0,5 mV.s⁻¹. La courbe obtenue sur la **Figure 70** ne présente pas de double pic comme attendu avec cet électrolyte pour les aciers austéno-ferritiques [14,15]. Seul un pic est visible, dont la valeur en potentiel correspond à -0,183 V/Ag-AgCl, qui semble correspondre à celui de l'austénite. Le potentiel de corrosion de l'alliage est plus élevé que ce qui peut être attendu avec un potentiel E_{Corr} de -0,21 V/Ag-AgCl.

Ce résultat montre que l'échantillon s'est passivé entre l'étape d'électropolissage (préparation de la surface) et son installation dans la cellule électrochimique. Le balayage étant effectué depuis le domaine cathodique, une réaction de réduction a lieu à la surface du matériau tant que le courant reste cathodique ($i_c < 0$). Cette réaction provoque la réduction du métal oxydé composant la couche de passivation et mène donc à la dégradation voire la destruction totale de la couche. Toutefois, le balayage de potentiel, commençant à une valeur proche du potentiel de corrosion de la ferrite, le courant de réduction et la durée de balayage dans son domaine cathodique restent faibles, ce qui ne permet pas une dégradation significative de sa couche de passivation. Au contraire, pour l'austénite, le courant de réduction est plus important

dans le domaine cathodique et le temps effectif de réduction est plus long que celui de la ferrite. La couche de passivation de l'austénite subit alors une dégradation plus importante, qui est partielle voire totale, avant que le potentiel n'atteigne le domaine anodique de l'alliage. De ce fait, le pic d'activité de la ferrite n'apparaît pas sur la courbe, car la phase est passivée, alors que celui de l'austénite est visible, car le balayage dans le domaine cathodique a permis une dégradation de la couche de passivation suffisante pour permettre un contact de la phase avec l'électrolyte. Après le passage du courant maximum de -183 mV, l'austénite se passive à nouveau.

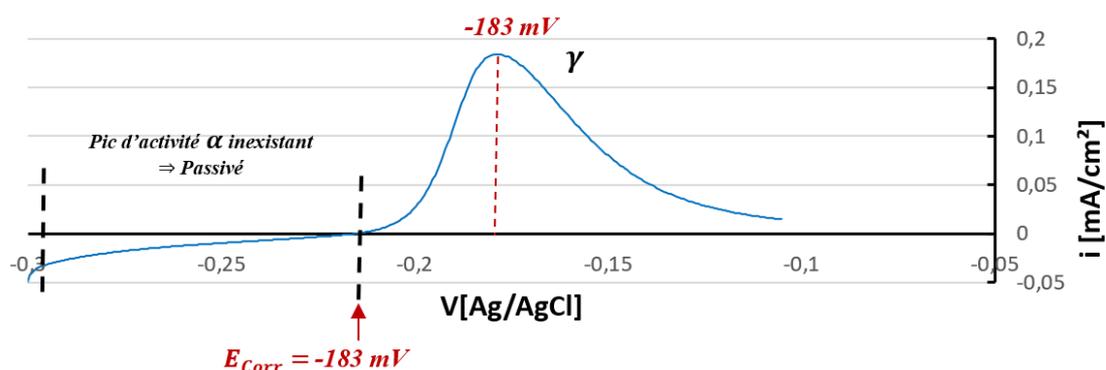


Figure 70 : Courbe d'intensité-potential d'un échantillon d'alliage J dans une solution 2 M H_2SO_4 + 0,5M HCl avec un balayage de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La **Figure 71** présente une série de courbes de polarisation obtenues sur un même échantillon d'alliage J : après formation d'une couche de passivation, après dissolution sélective de l'austénite, et différents maintiens en potentiels cathodiques destinés à détruire les couches de passivation. L'objectif est d'étudier d'une part, les potentiels des pics d'activité de chacune des phases, et d'autre part, de tester la stabilité des couches de passivation sous l'effet d'un maintien cathodique.

Pour débiter l'essai, la première étape consiste à former une couche de passivation sur les deux phases en imposant un potentiel élevé de +350 mV pendant 3 minutes. Avec cette condition, la couche de passivation formée à la surface de la ferrite et de l'austénite est plus épaisse que celle formée naturellement après la préparation de l'échantillon. Après l'arrêt de ce maintien, un balayage en potentiel est effectué, correspondant à la courbe rouge de la **Figure 71**. Cette courbe ne présente aucun pic d'activité, montrant distinctement que les deux phases sont bien passivées. Le potentiel de corrosion de -180 mV traduit le caractère plus noble de la surface passivée. Bien qu'un courant anodique se crée, sa valeur reste très faible, quasiment négligeable. Cela indique que le balayage dans le domaine cathodique n'a pas eu suffisamment d'impact pour dégrader la couche, qui est plus épaisse.

La seconde étape consiste à imposer un potentiel cathodique de -350 mV pendant 1 min, puis d'effectuer un nouveau balayage en potentiel (courbe bleu ciel de la **Figure 71**). Dans ce cas, dans le domaine cathodique la courbe suit une évolution similaire au premier balayage mais le potentiel de corrosion de l'alliage, d'environ -230 mV, est plus faible. La surface de l'échantillon est donc moins noble. Contrairement au cas après passivation, le courant anodique augmente significativement avec l'apparition du pic d'activité de l'austénite, avec un courant maximal au potentiel -183 mV. Ceci indique que le maintien à un potentiel cathodique induit une réduction, non pas de l'électrolyte, mais du métal oxydé contenu dans la couche de passivation de l'austénite.

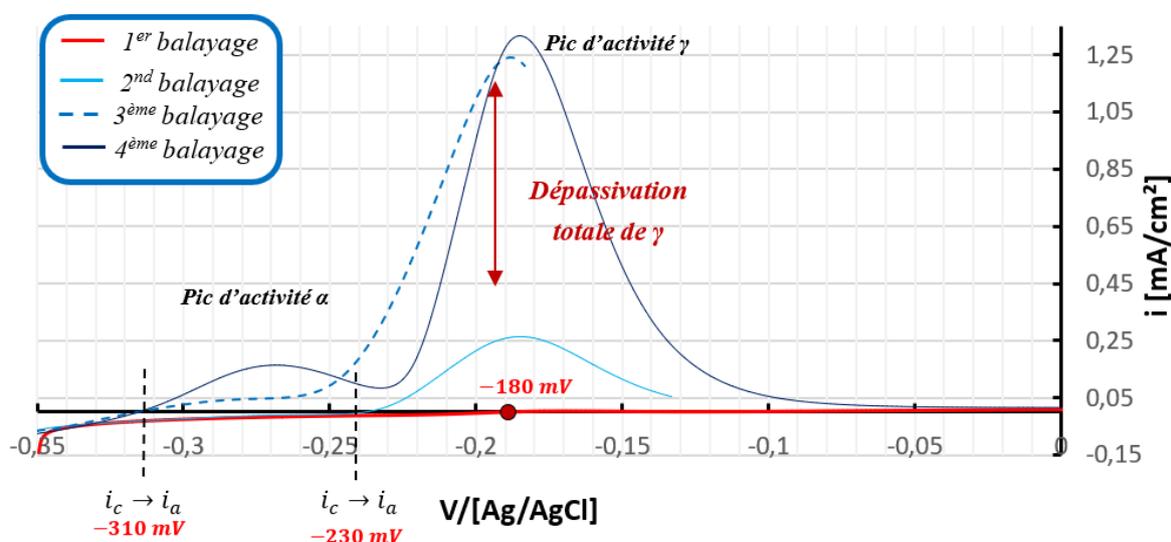


Figure 71 : Courbe d'intensité-potential d'un échantillon d'alliage J, en rouge le 1^{er} balayage après la formation d'une épaisse couche de passivation avec un potentiel de +350 mV, en bleu clair le 2nd balayage après 1 min à -350 mV, en pointillés bleus le 3^{ème} balayage après un maintien de -198 mV de 10 min suivi d'un maintien à -350 mV de 30s, en bleu foncé le 4^{ème} balayage après 2h de dissolution sélective de l'austénite à -198 mV + un maintien de 30s à -350 mV, (i_c : courant cathodique ; i_a : courant anodique).

Pour aller plus loin dans l'étude, un maintien à -198 mV de 10 min a été appliqué pour provoquer une attaque sélective de l'austénite, suivi d'un maintien de 30 s à -350 mV. Le balayage en potentiel, qui correspond à la courbe bleue en pointillés sur la **Figure 71**, montre désormais un passage dans le domaine anodique pour un potentiel plus faible que précédemment, à -310 mV. Malgré sa faible intensité, le pic d'activité de la ferrite se dessine sur la courbe. La dissolution de l'austénite au potentiel de -198 mV a pour effet d'éliminer la couche de passivation restante à sa surface. L'austénite n'étant plus passivée, le maintien cathodique réduit uniquement la couche de passivation de la ferrite. La faible intensité du pic de la ferrite s'explique d'une part par sa plus faible teneur dans l'alliage, avec environ 30 % contre 70 % d'austénite, et d'autre part par le fait que sa dépassivation pourrait ne pas être

complète. La forte montée en intensité, pour un maximum à -190 mV, indique que l'austénite est pour sa part totalement dépassivée.

Une seconde dissolution sélective de l'austénite a été effectuée avec un maintien en potentiel de -198 mV d'une durée de 2 h pour provoquer une dissolution plus importante de l'austénite. Cette dissolution sélective a été suivie d'un maintien à un potentiel cathodique de -350 mV pendant 30 s afin de dégrader les couches de passivation formées sur la ferrite. Le balayage réalisé ensuite, correspondant à la courbe bleue foncée de la **Figure 71**, permet cette fois de mettre en évidence très distinctement le pic d'activité de la ferrite. L'augmentation d'intensité du courant du pic de ferrite s'explique par l'augmentation de la surface effective de ferrite en contact avec l'électrolyte en raison de la dissolution de l'austénite. Le retrait progressif de la surface d'austénite permet en effet à l'électrolyte d'entrer en contact avec une surface de ferrite sous-jacente plus importante, comme l'illustre la série d'images MEB de la **Figure 72**, enregistrées après différentes durées de dissolution sélective de l'austénite.

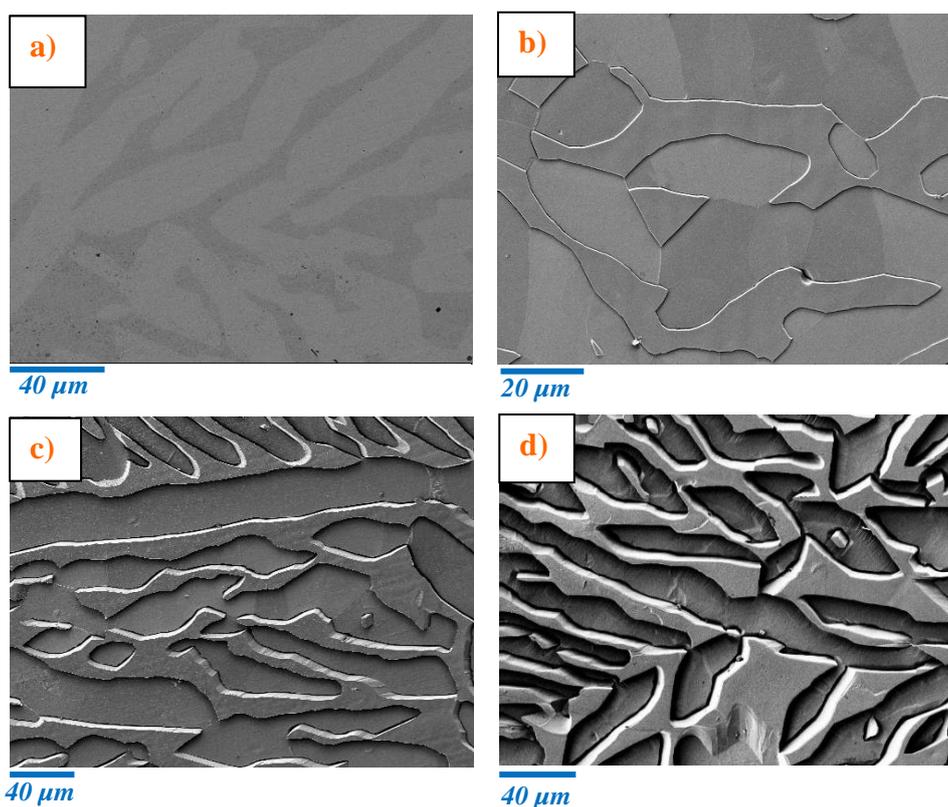


Figure 72 : Images MEB d'un échantillon d'alliage J après différents temps de dissolution de l'austénite dans une solution 2 M H_2SO_4 + 0,5M HCl : a) surface initiale ; b) Après 1 h ; c) Après 8 h ; d) Après 12 h.

Finalement, cet essai a permis de mettre en évidence et de déterminer les potentiels des pics d'activité des deux phases, qui sont reportées dans le **Tableau 10**. Ces valeurs restent indicatives car de légères variations peuvent se manifester d'un échantillon à un autre.

Tableau 10 : Potentiels d'activité des phase α et γ de l'alliage J dans une solution 2 M H_2SO_4 + 0,5 M HCl et un balayage par pas de 0,5 mV.

Potentiel [mV/[Ag/AgCl]]	α	γ
$E_{i_{max}}$	-260	-183

III-4.2.b Préparation des échantillons

Le premier balayage pour la préparation des échantillons est effectué à partir de -350 mV par pas de $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ afin de déterminer le potentiel du pic d'activité de l'austénite. Ce balayage de potentiel appliqué est stoppé dès le passage du potentiel $E_{i_{max}(\gamma)}$, ce qui permet d'éviter une nouvelle passivation de l'austénite.

Le balayage obtenu pour l'échantillon est représenté par la courbe intensité-potentiel sur la **Figure 73 a)**, sur laquelle seul le pic d'activité de l'austénite à -182 mV est visible. Le potentiel ciblé pour provoquer la dissolution de l'austénite doit être légèrement inférieur, d'une dizaine de mV, sous le potentiel maximum $E_{i_{max}(\gamma)}$. Ce choix permet de conserver un courant d'oxydation élevé et de s'affranchir d'éventuelles dérives de potentiel pendant la durée de l'attaque. En effet, une dérive vers les bas potentiels pourrait faire basculer le système du domaine actif (dissolution du métal), vers son domaine de passivation. Dans le cas de cet échantillon, le potentiel de dissolution choisi est de -190 mV.

La **Figure 73 b)** présente la mesure de la densité de courant anodique en fonction du temps. La dissolution de l'austénite pour cet échantillon a été exécutée pendant 50 h. La courbe indique en effet une diminution continue de la densité de courant avec le temps, qui peut s'expliquer par la dégradation de l'électrolyte. Les fluctuations de densité de courant plus ou moins cycliques sont probablement dues à l'évolution de la surface réelle d'austénite en contact avec l'électrolyte au fur et à mesure de sa dissolution, comme cela est schématisé sur la **Figure 73 c)**.

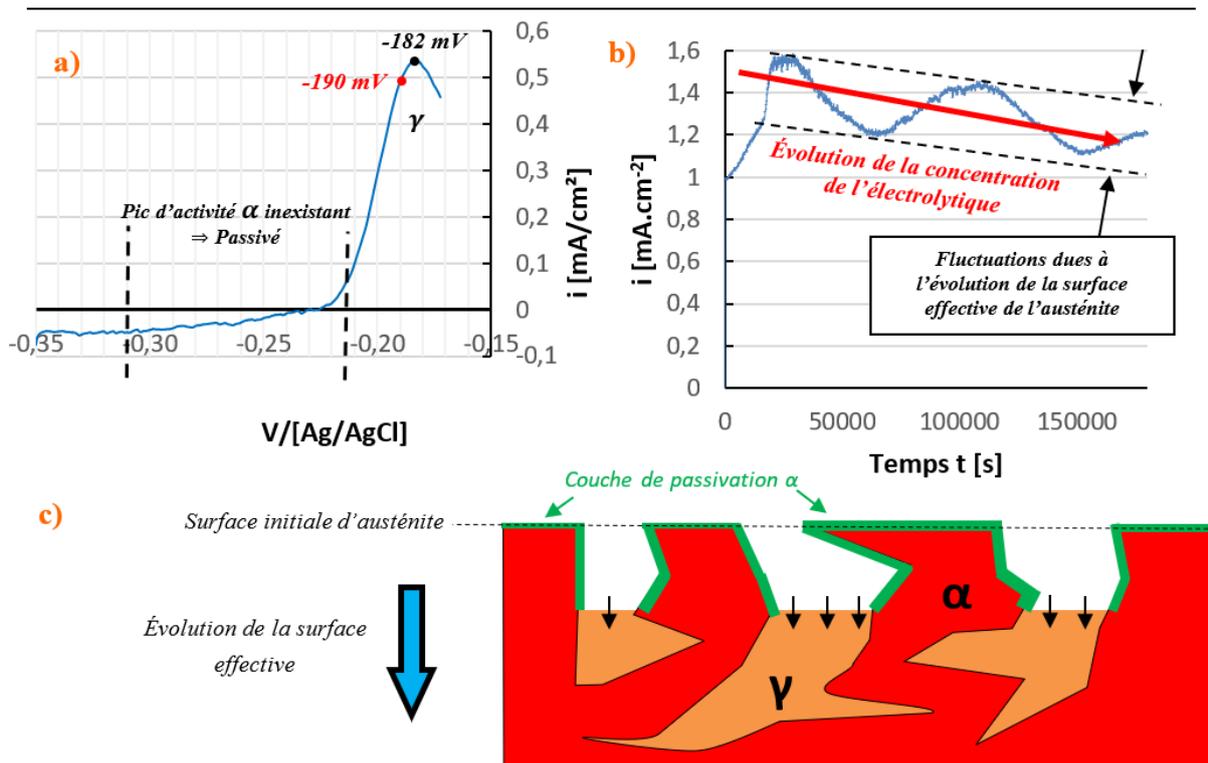


Figure 73 : a) Courbe d'intensité-potentiel de l'échantillon d'alliage J non vieilli ; b) Courbe $i=f(t)$ enregistrée en mode potentiostatique pendant la dissolution sélective de l'austénite de l'échantillon d'alliage J non vieilli avec un potentiel de -190 mV pendant 50 h ; c) Schéma de l'évolution de la surface effective de l'austénite S_γ au cours de la dissolution.

La Figure 74 b) montre une image de l'échantillon après la préparation électrochimique, sur laquelle se démarque clairement la surface de 1 cm² où la dissolution sélective de l'austénite a été réalisée. Comme le montrent les images MEB de la Figure 74 a) et c), l'échantillon présente les deux types de ferrite recherchés : une ferrite avec la présence d'austénite et une ferrite en l'absence d'austénite. Ces deux types de ferrite, ayant la même morphologie et histoire thermomécanique, présentent également une composition chimique identique (Chapitre IV).

L'observation au MEB au niveau de la délimitation de l'attaque de 1 cm² et du squelette de ferrite de l'échantillon, comme illustré sur les images de la Figure 74 d) et e), révèle que la dissolution semble s'être opérée à une profondeur suffisante pour que la ferrite ne soit plus sous l'influence de l'austénite. La ferrite est donc relaxée de ses contraintes mécaniques résiduelles, comme cela sera vérifié par DRX au chapitre IV. Les deux types de ferrites étant présents sur le même échantillon, le vieillissement thermique sera réalisé dans des conditions identiques, ce qui permettra d'étudier l'impact de la contrainte résiduelle induite par l'austénite à l'état initial sur le vieillissement de la ferrite.

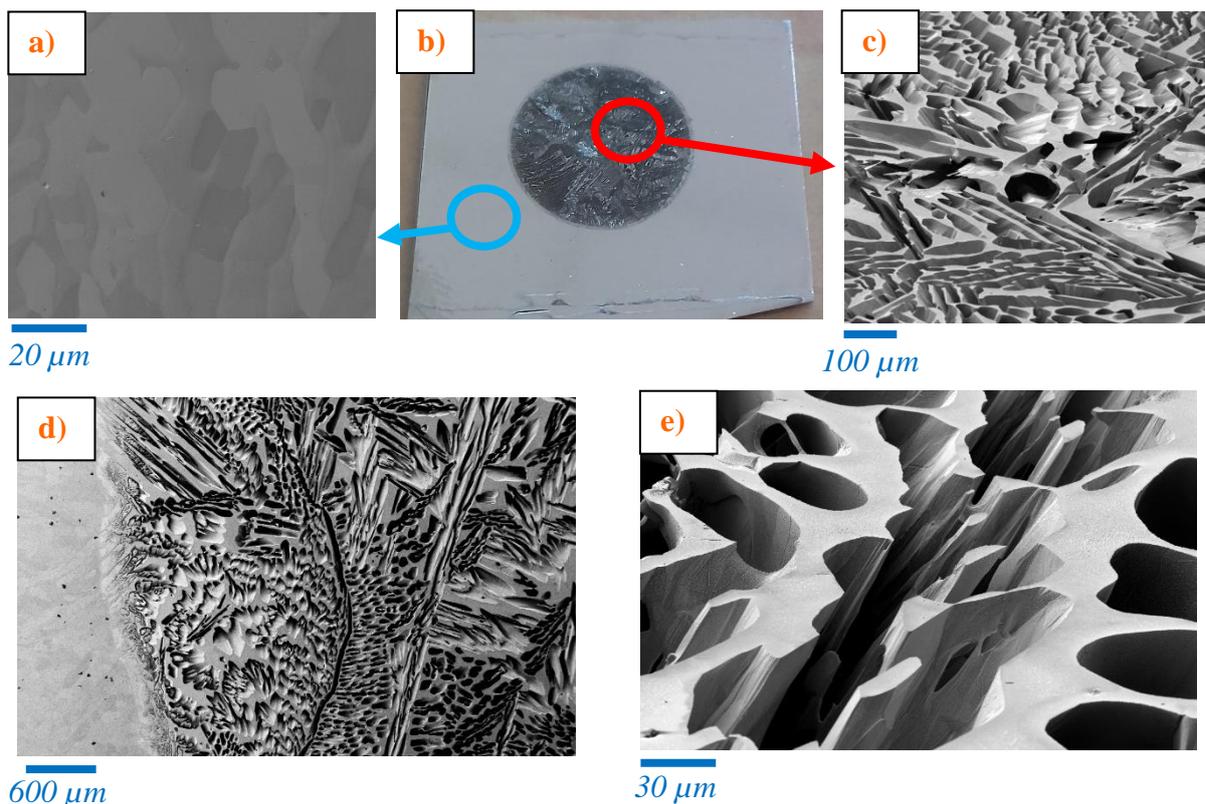


Figure 74 : a) Image de la zone de l'échantillon non attaquée, constituée de ferrite avec austénite ; b) Photographie d'un échantillon après dissolution sélective de l'austénite ; c) Image de la zone de l'échantillon attaquée électrochimiquement, constituée de ferrite sans austénite ; Images MEB après une dissolution sélective de l'austénite de 50 h de l'échantillon d'alliage J non vieilli : d) Aperçu à grande échelle ; e) Squelette de ferrite après dissolution de l'austénite.

La profondeur de dissolution de l'austénite après les 50 h d'attaque électrochimique a été estimée au MEB, comme présenté sur la **Figure 75**. Ces mesures ne restent qu'une estimation approximative de l'attaque du fait de l'inclinaison des structures de ferrite et de l'effet de perspective.

Les profondeurs ayant pu être mesurées (surface d'austénite visible) varient entre 112 μm et 141 μm , les plus importantes étant généralement observées au niveau des anciens joints de grains ferritiques. Ces variations peuvent s'expliquer par des différences d'accessibilité de l'électrolyte et de diffusion des espèces réactives à la surface austénitique du fait de la finesse et de la complexité de la structure ferritique. De plus, les différentes orientations que les structures d'austénite présentent sont plus ou moins favorables à son oxydation [16].

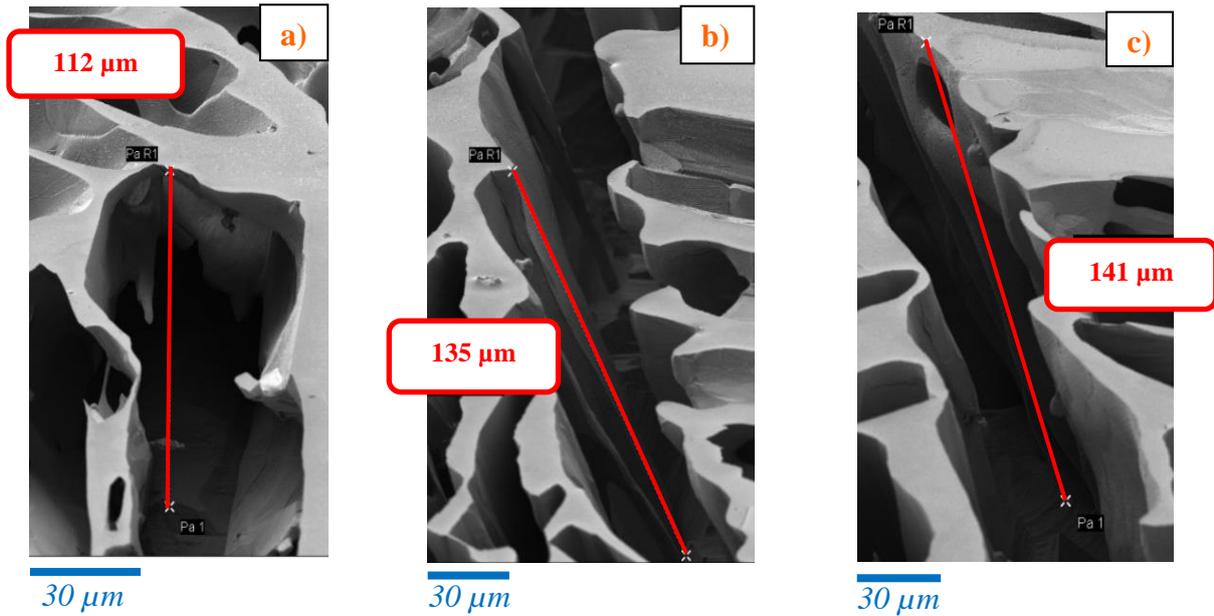


Figure 75 : Images MEB après une dissolution sélective de l'austénite de 50 h de l'échantillon d'alliage J non vieilli avec une mesure de la profondeur de l'attaque.

La profondeur moyenne d'austénite attaquée a été déterminée à partir de la mesure du courant anodique. L'expression de la perte d'épaisseur obtenue via la loi de Faraday s'écrit :

$$(62) \quad e_{disso} = \frac{i_{corr} \cdot t_{maintien}}{F \cdot \gamma\%} \sum \frac{c_i \cdot M_i}{n_i \cdot \rho_i}$$

Où e_{disso} est l'épaisseur d'austénite attaquée [m] ; i_{corr} la densité de courant anodique [Am^{-2}] ; $t_{maintien}$ la durée du maintien au potentiel d'attaque [s] ; F la constante de Faraday ; $\gamma\%$ la teneur en austénite ; c_i la fraction atomique du métal i dans la phase γ ; M_i la masse molaire du métal i [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] ; n_i le nombre d'électrons échangés par les atomes de métal i ; ρ_i la densité du métal i [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$].

Le calcul de l'épaisseur, à partir de l'équation (62), a été fait en tenant compte de la composition de l'austénite obtenue par analyse de sonde atomique et reportée dans l'Annexe D. Un calcul a également été réalisé en faisant l'hypothèse d'une austénite composée uniquement de Fe afin de visualiser l'impact de la composition. L'équation a été appliquée au courant mesuré puis intégrée sur la totalité du temps de maintien du potentiel, correspondant à la courbe représentée dans la Figure 73 b). Le Tableau 11 regroupe les différentes estimations. Le calcul effectué avec la loi de Faraday est en parfait accord avec les mesures réalisées au MEB. La vitesse de dissolution de l'austénite pour cette condition expérimentale est donc de l'ordre de $2,2 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$.

Tableau 11 : Estimations de la profondeur de dissolution de l'austénite de l'échantillon d'alliage *J* non vieilli.

Estimation MEB	Avec la composition sonde de γ	Pour γ 100 % Fe	Vitesse de dissolution
112-141 μm	112 μm	122 μm	2,2 $\mu\text{m.h}^{-1}$

III-4.2.c Évaluation de la dissolution sélective de l'austénite

Bien que l'observation MEB permette d'affirmer que l'austénite a été dissoute, des essais ont été menés pour évaluer si la ferrite était bien préservée. Différents motifs ont été gravés au FIB sur la surface d'un échantillon d'alliage *J* avant de procéder à la dissolution. Des motifs ronds et carrés ont été gravés sur les domaines de ferrite, tandis que les lignes gravées traversent les domaines de ferrite et d'austénite (**Figure 76 a**).

Après une dissolution sélective de l'austénite de 30 h (**Figure 76 b**), les motifs sont toujours présents sur la surface de la ferrite, ce qui confirme sa bonne préservation au cours de la dissolution. De plus, les portions de lignes sur les domaines de ferrite sont toujours bien alignées, ce qui indique que les domaines de ferrite n'ont pas été déformés, ce qui aurait pu être le cas lors d'une relaxation de contraintes mécaniques. Toutefois, cet essai ne permet pas d'établir si la profondeur des gravures a pu être modifiée significativement.

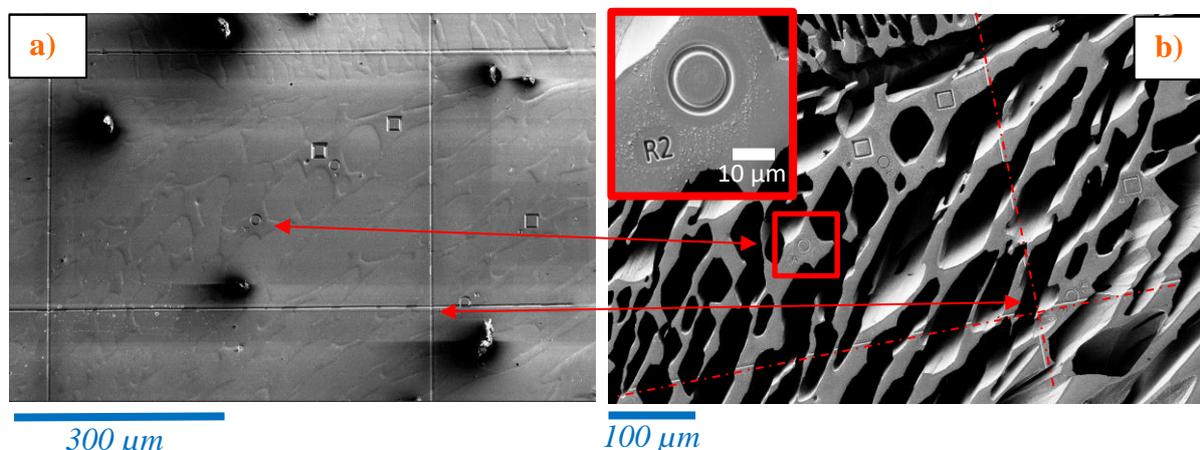


Figure 76 : Images MEB des gravures FIB fait sur un échantillon d'alliage *J* ; a) Avant dissolution sélective ; b) Après dissolution sélective de l'austénite avec un agrandissement sur l'un des cercles gravés.

D'autres tests ont été réalisés sur un échantillon d'alliage 10NiSiMnMo (alliage modèle étudié par Badyka [17]), qui présente une composition similaire à l'alliage *J*, afin de confirmer la préservation de la ferrite pendant l'attaque. Des empreintes de microdureté Vickers ont été appliquées sur la ferrite avec une masse de 25 g. La **Figure 77 a**) présente une des empreintes appliquées sur la ferrite après une dissolution de l'austénite de 3 h. Les dimensions de cette empreinte, mesurées au MEB, sont reportées dans le **Tableau 12**.

Après l'observation au MEB, l'échantillon a été réinstallé dans la cellule électrolytique, puis un balayage de potentiel a été exécuté pour cibler le potentiel d'attaque de l'austénite. Une seconde dissolution de l'austénite a ensuite été appliquée pour une durée de 6 h. L'image MEB de la **Figure 77 b)** présente l'empreinte après la seconde dissolution de l'austénite. Les dimensions de l'empreinte n'ont quasiment pas évolué par rapport aux dimensions antérieures (**Tableau 12**). La morphologie de la ferrite est donc très bien préservée lors de la dissolution électrochimique de l'austénite.

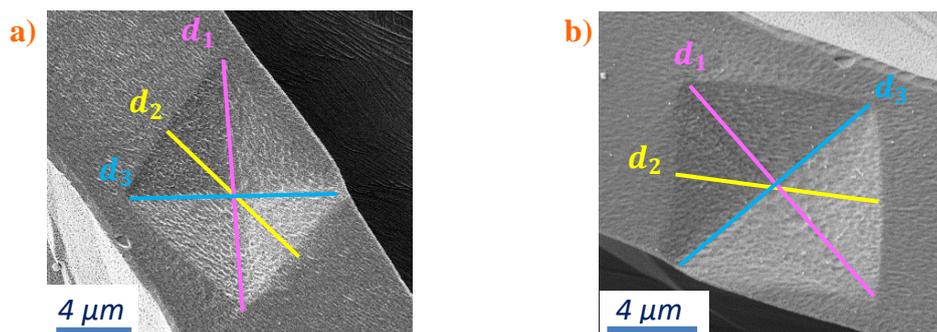


Figure 77 : Images MEB d'une empreinte de microdureté Vickers à 25 g réalisée sur une ferrite d'un échantillon d'alliage 10NiSiMnMo : a) Après une dissolution sélective de l'austénite de 3 h ; b) Après une dissolution sélective de l'austénite supplémentaire de 6 h.

Tableau 12 : Mesure au MEB des différentes dimensions de l'empreinte de microdureté à 25 g sur la ferrite d'un échantillon d'alliage 10NiSiMnMo après les deux dissolutions sélectives de l'austénite.

Taille [μm]	d_1	d_2	d_3
Après attaque de 3h	10,04	14,12	12,26
Après attaque supplémentaire de 6 h	10,00	13,92	12,41

III-4.3 Dissolution sélective de l'austénite de l'alliage C

III-4.3.a Étude des courbes d'intensité-potentiel

La dissolution sélective de l'alliage C a été réalisée avec un protocole identique à celui de l'alliage J. Une mauvaise stabilité de la couche de passivation de l'alliage C est observée au contact de l'électrolyte de $2 \text{ mol. L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ et $0,5 \text{ mol. L}^{-1} \text{ HCl}$, avec une dépassivation de l'alliage dans le temps, alors que la couche de passivation de l'alliage J était stable. La courbe d'intensité-potentiel obtenue pour la même vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$, en bleu sur la **Figure 78**, est décalée de -85 mV vers les bas potentiels par rapport à la courbe de l'alliage J en rouge, ce qui indique que la ferrite est plus anodique dans l'alliage C que dans l'alliage J. De plus, la passivation de l'austénite de l'alliage C est également décalée vers les hauts potentiels,

de l'ordre de +30 mV par rapport à l'alliage *J*. Ces décalages de potentiel, qui conduisent à une courbe de potentiel plus étendue des alliages austéno-ferritiques sans molybdène, sont bien en accord avec ce qui avait été observé par Bautista et al. [15], voir **Figure 68** p.115, ainsi que Pardo et al. [18]. Le balayage en potentiel doit donc débuter à partir de -500 mV pour pouvoir observer le double pic. Avant d'effectuer la dissolution de l'austénite, l'échantillon a été maintenu à un potentiel cathodique de -800 mV pendant 3 min pour s'assurer d'une dépassivation totale de la surface. Comme dans le cas de l'alliage *J*, la courbe présente les pics d'activation de la ferrite et de l'austénite. Cependant, un épaulement est perceptible entre les deux pics d'activité, indiquant l'oxydation d'une autre phase, comme cela sera discuté dans la partie **III-4.3.c** p.130.

La densité de courant maximale du pic d'activité d'austénite de l'alliage *C* est de 17 mA.cm⁻² contre 1 mA.cm⁻² pour l'alliage *J*. Cela est en accord avec les résultats de Bautista et al. [15], où les aciers sans Mo présentent un maximum d'intensité sur les pics d'environ 40 mA.cm⁻² pour HW 2001 et 4 mA.cm⁻² pour HW 2304 contre 0,5 mA.cm⁻² pour les aciers avec Mo (**Figure 68**).

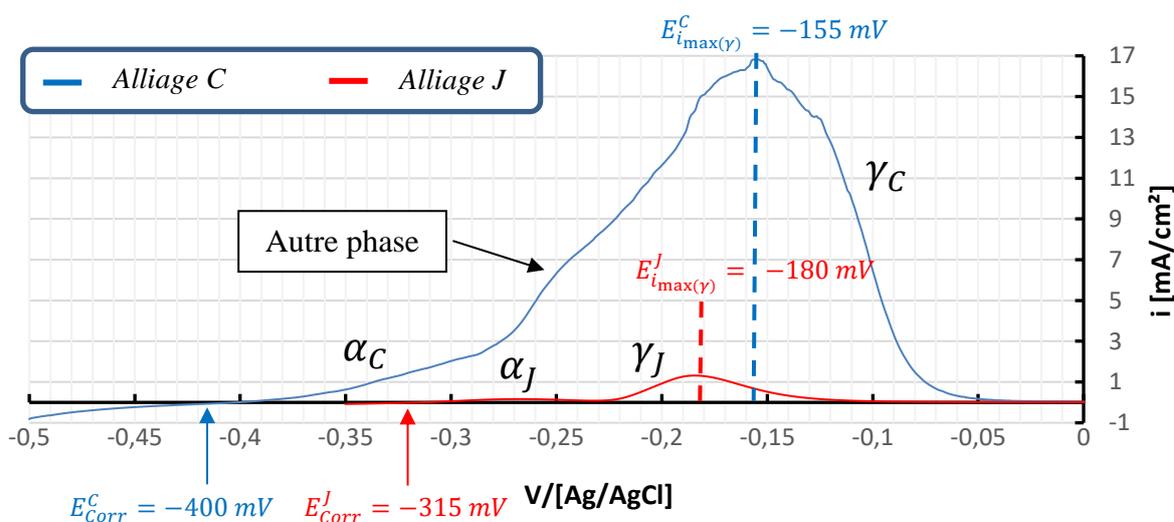


Figure 78 : Courbe de potentiel d'un échantillon d'alliage C et d'alliage J obtenue avec une solution de 2 mol.L⁻¹H₂SO₄ + 0,5 mol.L⁻¹HCl.

La dissolution de l'austénite a été réalisée en imposant un potentiel de -170 mV pendant 2 h. La courbe $i = f(t)$ enregistrée pendant la dissolution est présentée sur la **Figure 79 a**). La densité du courant d'oxydation de l'austénite dans l'alliage *C* est environ 6,5 fois plus importante que celle mesurée dans l'alliage *J* dans des conditions similaires.

L'observation au MEB de la surface après l'attaque électrochimique sur la **Figure 79 b)** permet de confirmer l'oxydation de l'austénite. Toutefois, outre la dissolution de l'austénite, la ferrite a également été partiellement dégradée au cours du maintien en potentiel, comme le montre l'image MEB de la **Figure 79 c)**.

Le mélange d'acide de $2 \text{ mol. L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ et $0,5 \text{ mol. L}^{-1} \text{ HCl}$ utilisé ne semble donc pas adapté pour parvenir à préserver la ferrite. Bautista et al. [15] obtenaient également une ferrite partiellement dégradée dans les alliages sans Mo au cours de l'attaque de l'austénite avec ce même électrolyte. Champredonde [8] avait réalisé des essais en modifiant la solution électrolytique mais sans résultats convaincants pour ce type d'alliage. Comme cela a été signalé précédemment, la couche de passivation se dégrade rapidement au contact de l'électrolyte ce qui indique que le milieu est trop agressif pour ce type d'alliage.

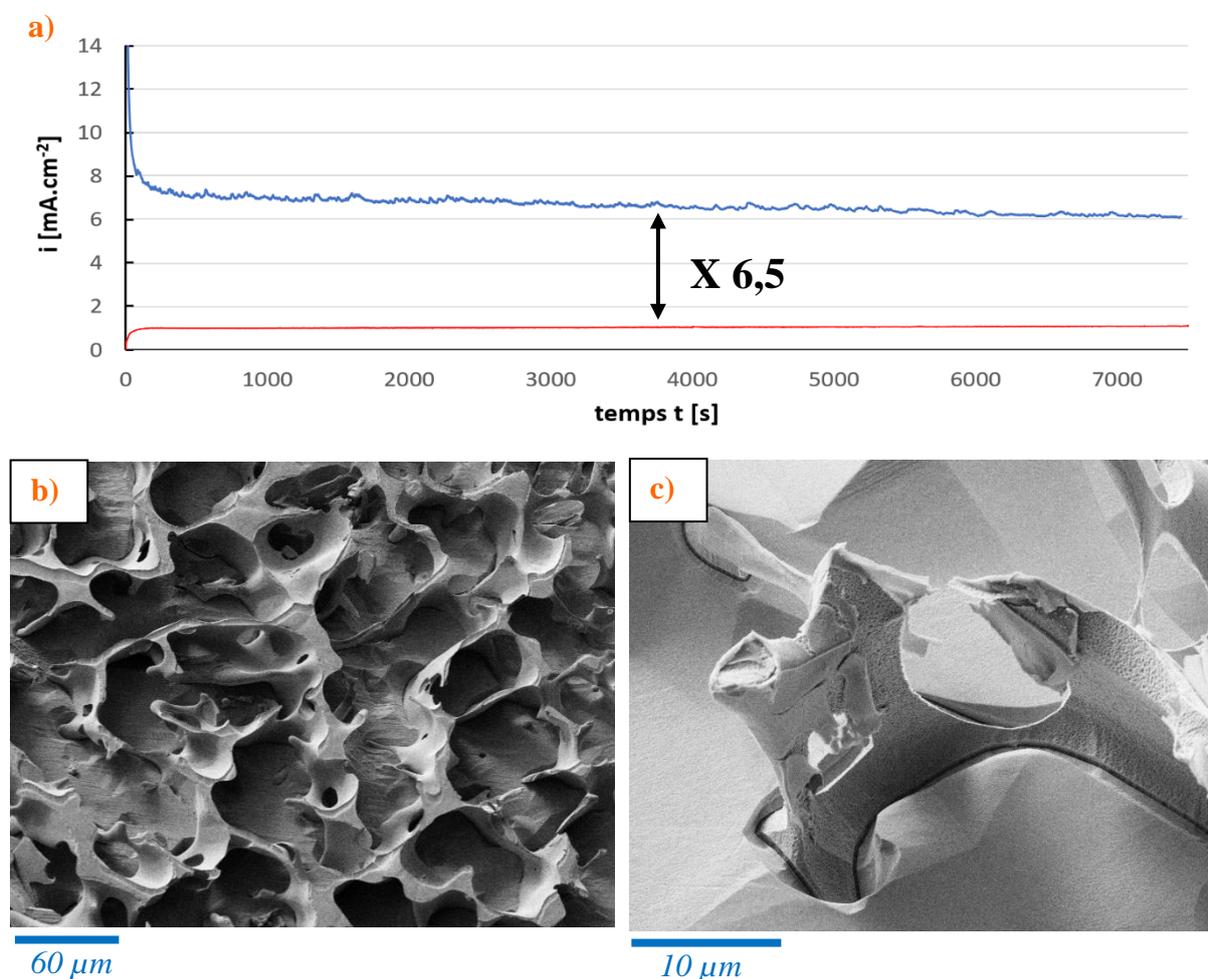


Figure 79 : a) Courbe $i=f(t)$ enregistrée en mode potentiostatique de l'échantillon d'alliage C en bleu pour un potentiel de -170 mV pendant 2 h avec la solution $2 \text{ mol. L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol. L}^{-1} \text{ HCl}$; en rouge la courbe de l'échantillon non vieilli d'alliage J pour la même solution ; Images MEB de l'échantillon d'alliage C après dissolution sélective de l'austénite à -170 mV pendant 2 h avec une solution $2 \text{ mol. L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol. L}^{-1} \text{ HCl}$: b) Observation du résultat ; c) Structure de ferrite dégradée.

III-4.3.b Ajustement de la composition de l'électrolytique

La cinétique d'oxydation apparaît très importante avec l'électrolyte à 2 mol.L^{-1} de H_2SO_4 et $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl pour l'alliage C et cela rend difficile la maîtrise de la dissolution de l'austénite. Des essais ont donc été effectués en testant différents taux de dilution de l'électrolyte, afin de diminuer les concentrations en acide, donc l'intensité du courant d'oxydation, tout en maintenant constantes les proportions relatives entre les deux acides. Lo et al. [14] ont en effet montré que ces proportions relatives d'acides permettent d'obtenir des pics d'activités de ferrite et d'austénite suffisamment séparés pour envisager la dissolution sélective de l'austénite. Les essais effectués ont permis d'établir qu'une solution de $1,15 \text{ mol.L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,285 \text{ mol.L}^{-1} \text{HCl}$ offrait les meilleurs résultats en termes de cinétique d'oxydation de l'austénite et de préservation de la ferrite.

La **Figure 80** présente la courbe d'intensité-potential obtenue pour un échantillon d'alliage C avec l'électrolyte dilué. La courbe d'intensité-potential de l'alliage J présentée précédemment est représentée en rouge à titre de comparaison. La courbe présente les deux pics d'activité de la ferrite et de l'austénite avec le pic supplémentaire de potentiel intermédiaire déjà évoqué. La densité de courant mesurée pour l'alliage C est cette fois-ci très similaire à celle de l'alliage J , ce qui confirme le caractère moins corrosif de la solution.

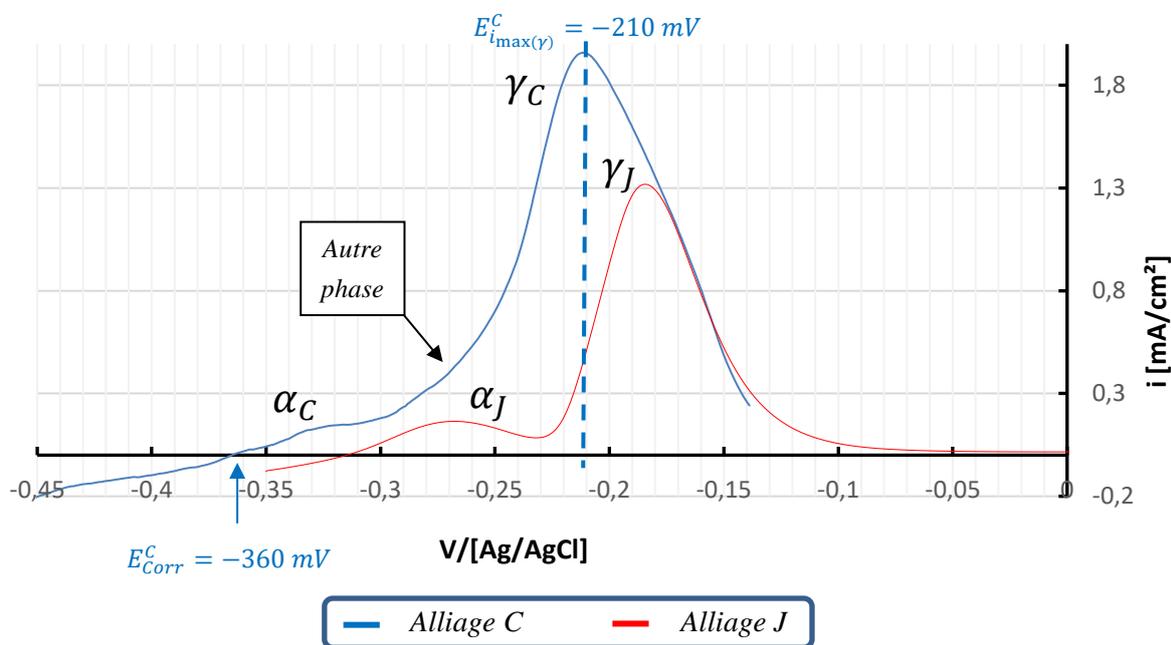


Figure 80 : Courbe d'intensité-potential d'un échantillon d'alliage C d'essai en bleu avec une solution $1,15 \text{ mol.L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,285 \text{ mol.L}^{-1} \text{HCl}$; La courbe rouge étant celle d'un échantillon d'alliage J avec une solution $2 \text{ mol.L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{HCl}$.

La **Figure 81** présente la courbe de la densité de courant d'oxydation en fonction du temps lors de la dissolution de l'austénite obtenue pour un second échantillon d'alliage C. Cette dissolution pour cet échantillon a été effectuée avec un maintien au potentiel de -205 mV pendant 90 h. Comme prévu, la densité de courant est moins importante qu'avec la solution électrolytique plus concentrée en acides. Comparativement à l'alliage J, la durée d'oxydation nécessaire pour dissoudre une même quantité d'austénite doit être augmentée. Par ailleurs, la solution ayant une concentration d'acide environ 2 fois moins importante, les variations de compositions dans l'électrolyte sont plus significatives pendant l'attaque, ce qui induit une dérive de potentiel plus importante vers les bas potentiels que ce qui a été constaté avec l'alliage J. La décision a été prise de ne pas dépasser 90h d'attaque.

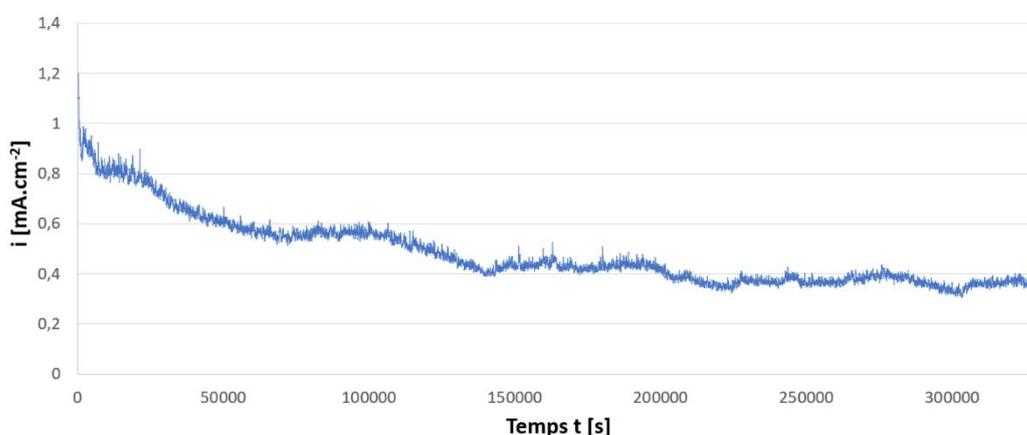


Figure 81 : Courbe $i=f(t)$ enregistrée en mode potentiostatique pour l'échantillon d'alliage C non vieilli avec un potentiel de -205 mV pendant 90 h dans une solution $1,15 \text{ mol. L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,285 \text{ mol. L}^{-1} \text{HCl}$.

L'observation au MEB de la surface après l'attaque électrochimique indique que la dissolution de l'austénite a bien eu lieu et que la ferrite semble être préservée dans ces conditions opératoires, comme le montrent les images de la **Figure 82 a)** et **b)**. Des empreintes de microdureté ont été réalisées sur la surface de la ferrite avant la dissolution de l'austénite. La **Figure 82 c)** montre l'une de ces empreintes observée au MEB avec ses dimensions avant la dissolution sélective. Après la dissolution de l'austénite d'une durée totale de 90 h, l'observation au MEB de la même empreinte (**Figure 82 d)**) ne montre pas de variation significative de ses dimensions. Cependant, la surface de la ferrite présente un relief plus prononcé après l'attaque électrochimique, ce qui indique que la ferrite pourrait être légèrement oxydée en extrême surface. L'**Annexe E** présente un ensemble d'images MEB d'une dissolution sélective pour différents alliages.

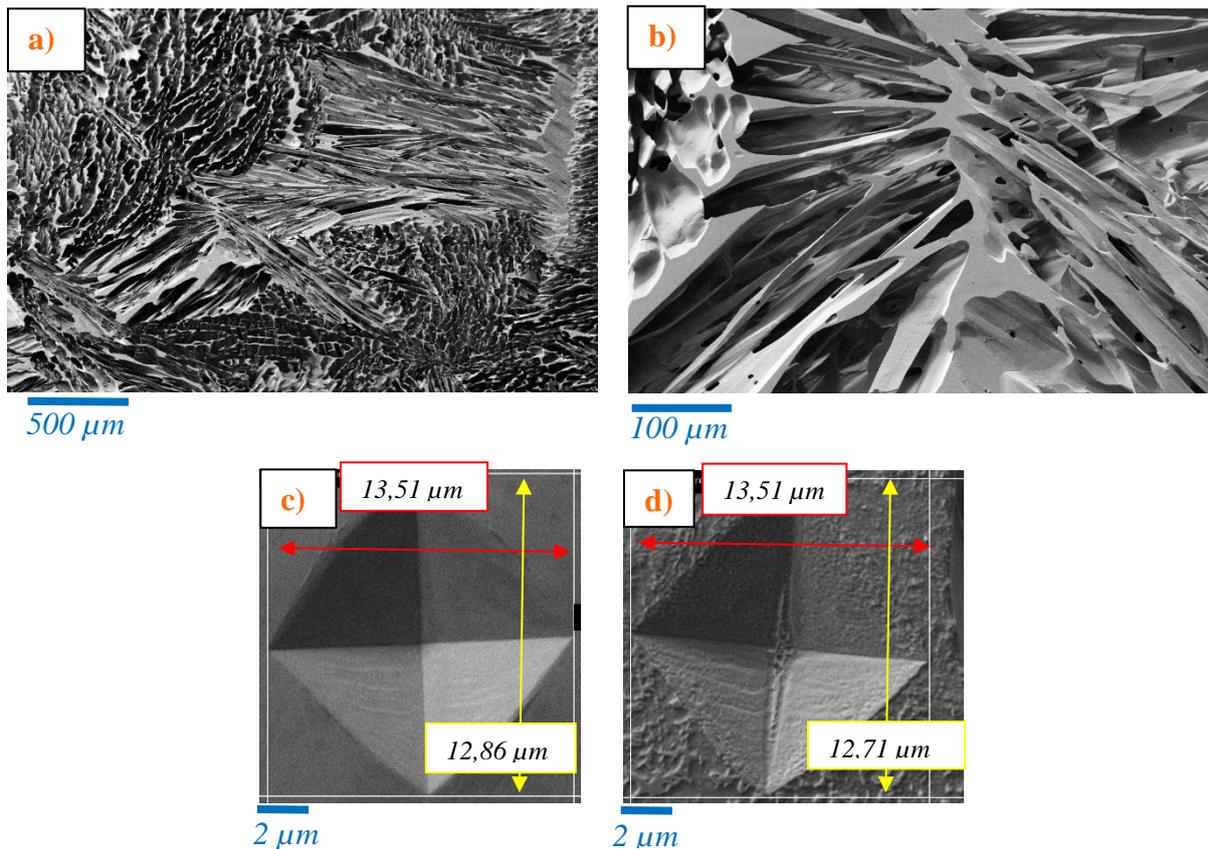


Figure 82 : Images MEB de l'échantillon d'alliage C non vieilli après dissolution sélective de l'austénite : a) Observation de la structure de ferrite à grande échelle ; b) Observation de la structure de ferrite à petite échelle ; Une empreinte de microdureté réalisée sur la surface de la ferrite : c) Avant la dissolution ; d) Après la dissolution.

III-4.3.c Présence de carbures dans l'alliage C

Comme cela a été indiqué précédemment, un troisième pic d'activité peu intense est visible sur la courbe de polarisation de l'alliage C, localisé entre celui de la ferrite et celui de l'austénite. Avec la solution concentrée en acide, l'image MEB de la **Figure 83 a)** montre que la ferrite présente plusieurs cavités (flèches rouges), indiquant qu'une phase de géométrie sphérique a disparu. Certaines de ces particules sphériques, indiquées par des flèches jaunes, sont encore visibles sur l'image MEB obtenue après attaque dans la solution diluée (**Figure 83 b)**).

Un pointage EDS a été réalisé et indiquait une composition chimique à base de C, Fe et Cr. Les particules s'apparenteraient donc à des carbures de type $(Fe,Cr)_x C_y$ formés à l'interface ferrite/austénite.

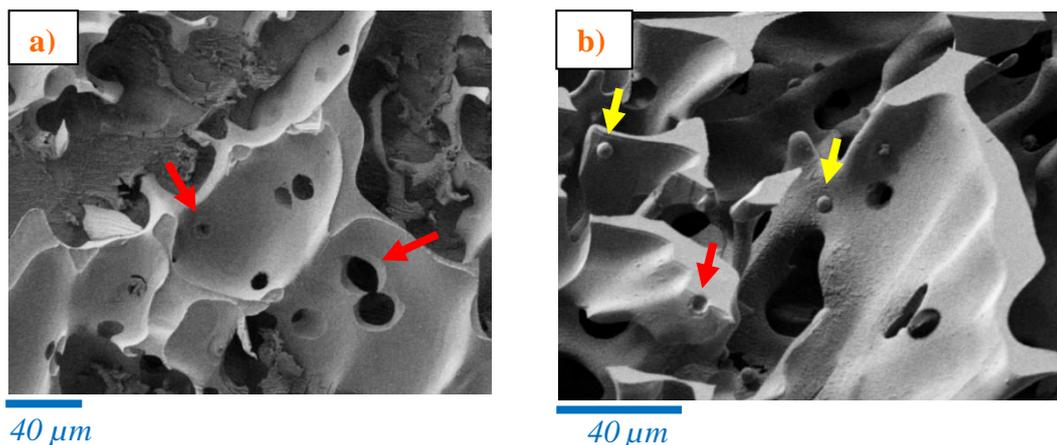


Figure 83 : a) Image MEB d'un échantillon d'alliage C après dissolution sélective avec une solution $2 \text{ mol. L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol. L}^{-1} \text{HCl}$, les flèches rouges indiquent les cavités au niveau de précipités anciennement présents ; b) Image MEB d'un échantillon d'alliage C après dissolution sélective avec une solution $1,15 \text{ mol. L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,285 \text{ mol. L}^{-1} \text{HCl}$, les flèches jaunes indiquent les précipités et la rouge le siège d'un ancien précipité.

Les images MEB de la **Figure 84** montrent que ces particules ne sont pas dissoutes mais se détachent de la ferrite pendant la dissolution de l'austénite. La ferrite est dissoute localement autour des précipités, ce qui signifie que la couche de passivation formée autour des particules n'est pas suffisamment protectrice. Ceci peut s'expliquer par la composition des carbures, riche en chrome, dont la formation a appauvri la ferrite en chrome et l'a rendu moins apte à former une couche de passivation efficace, comme cela est schématisé sur la **Figure 84 c)**.

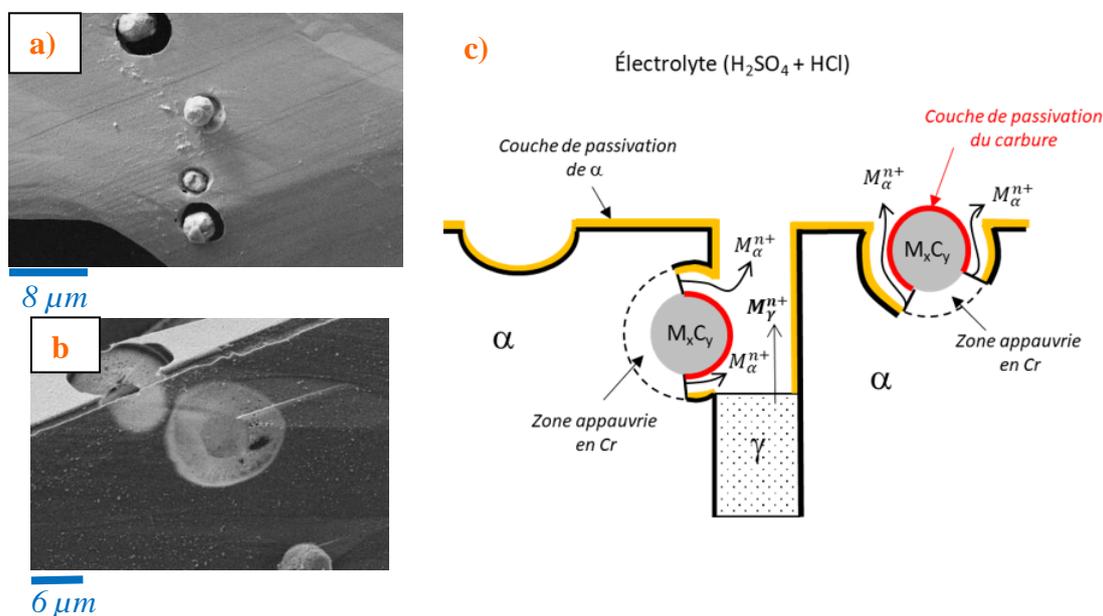


Figure 84 : Images MEB d'un échantillon d'alliage C après dissolution sélective avec une solution $1,15 \text{ mol. L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,285 \text{ mol. L}^{-1} \text{HCl}$: a) 4 particules toujours liées où la ferrite alentour est oxydée ; b) Ferrite oxydée au niveau de particules qui se sont décrochées ; c) Schéma de principe de la dissolution locale de ferrite autour des particules [réalisé par Samuel Jouen].

La **Figure 85** présente des courbes intensité-potentiel enregistrées avant et après dissolution de l'austénite. Le pic d'activité traduisant la passivation des carbures est peu visible sur la courbe enregistrée lors du premier balayage en raison de la faible proportion de carbures présents sur la surface de l'échantillon. Après une dissolution sélective de l'austénite réalisée avec un potentiel de -175 mV pendant 15 h, le pic d'activité attribué aux carbures apparaît très distinctement entre celui de la ferrite et de celui de l'austénite. L'augmentation de l'intensité de ce pic indique que le nombre de carbures en contact avec l'électrolyte est plus important, ce qui s'explique par l'augmentation de la surface libre des anciennes interfaces α/γ sur lesquelles sont localisés les carbures. Le pic d'activité de la ferrite présente également une largeur plus importante par rapport à ce qui est observé pour l'alliage *J*, ce qui pourrait refléter l'appauvrissement en Cr autour des carbures.

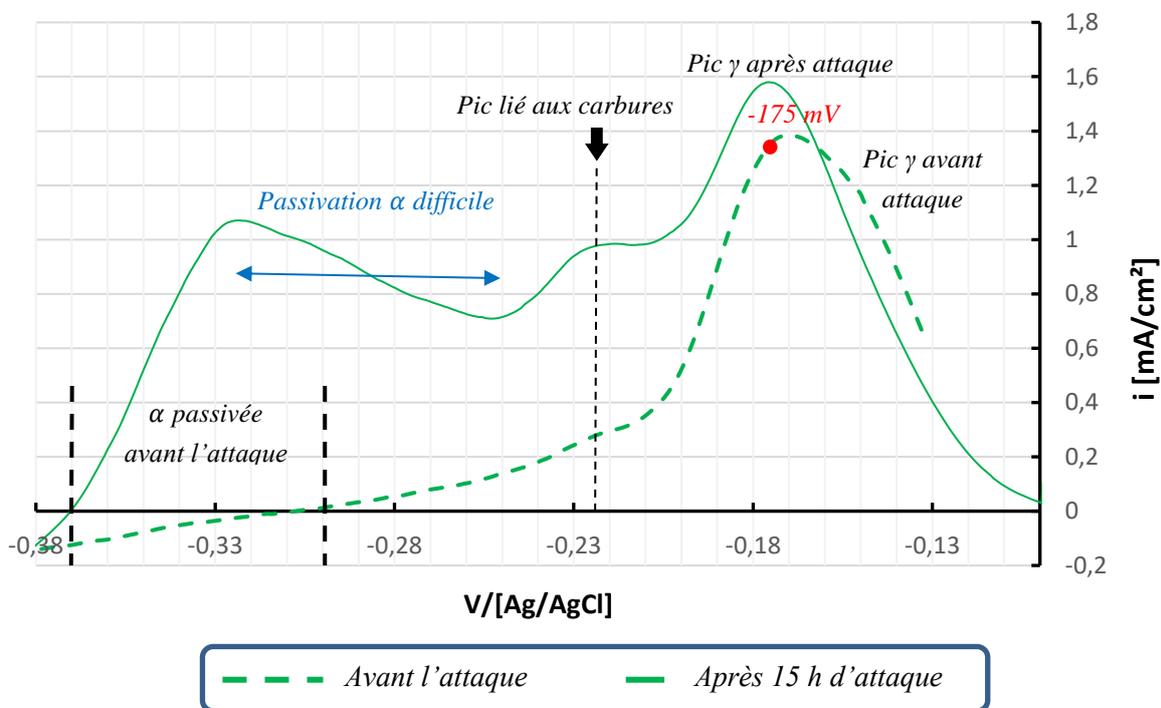


Figure 85 : Courbe d'intensité-potentiel pour un échantillon d'alliage C avant et après dissolution de 15 h avec une solution diluée $1,15 \text{ mol. L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,285 \text{ mol. L}^{-1} \text{HCl}$.

III-5 Conclusion et perspectives

La dissolution sélective de l'austénite a été réalisée avec succès sur l'acier avec Mo (alliage *J*) en utilisant un électrolyte constitué d'un mélange d'acide sulfurique à 2 mol. L^{-1} et d'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$.

Dans les aciers sans Mo (alliage *C*), les couches de passivation sont moins stables et protectrices dans les électrolytes acides [8,15,18]. L'application du protocole de dissolution a donc nécessité une dilution de l'électrolyte afin de diminuer la corrosivité et de préserver la ferrite. De ce fait, les vitesses de dissolution de l'austénite sont trois fois plus faibles que dans les aciers au Mo, ce qui impose donc un temps plus important pour dissoudre une quantité similaire d'austénite. Une oxydation, très localisée, de la ferrite autour des carbures est observée qui résulte probablement d'un appauvrissement local en chrome. Cette oxydation très localisée n'affecte pas l'étude du vieillissement de la ferrite.

La cellule électrochimique utilisée est parfaitement adaptée pour obtenir une ferrite avec austénite et une ferrite sans austénite, sur un même échantillon. Ces deux ferrites présentent ainsi une morphologie, une composition (**Chapitre IV**) et une histoire d'élaboration identiques et auront exactement les mêmes conditions de vieillissement thermique. Cela signifie que l'unique différence entre les deux types de ferrites réside dans la présence ou non de la contrainte résiduelle induite par l'austénite. La préparation des pointes de sondes étant réalisée à une profondeur comprise entre 800nm et $1 \mu\text{m}$ de la surface de la ferrite, la dissolution sur une profondeur de l'ordre de 60 à $100 \mu\text{m}$ de l'austénite est estimée suffisante pour ne plus avoir d'influence de l'austénite sur le vieillissement de la ferrite (**Chapitre IV**).

Une étude plus approfondie de la dissolution sélective dans le cas de l'alliage *C* pourrait être menée avec une caractérisation des carbures et de la composition chimique de la ferrite localisée autour des carbures.

Bibliographie

- [1] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2014.
- [2] L. Devillers-Guerville, Rupture d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, fragilisés par vieillissement à 350-400°C : Aspects microstructuraux - Simulation numérique de la dispersion et des effets d'échelle, Thèse, École nationale supérieure des mines de Paris, 1998.
- [3] J.A. Brooks, A.W. Thompson, Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds, *International Materials Reviews* 36 (1991) 16–44. <https://doi.org/10.1179/imr.1991.36.1.16>.
- [4] T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi, Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method, *Corrosion Science* 130 (2018) 113–125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.012>.
- [5] H.-H. Strehblow, Passivity of Metals Studied by Surface Analytical Methods, a Review, *Electrochemical Acta* 212 (2016) 630–648. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.170>.
- [6] C. Lefrou, P. Fabry, J.-C. Poignet, *Electrochemistry: The Basics, With Examples*, Springer, 2012.
- [7] E. Hamada, K. Yamada, M. Nagoshi, N. Makiishi, K. Sato, T. Ishii, K. Fukuda, S. Ishikawa, T. Ujio, Direct imaging of native passive film on stainless steel by aberration corrected STEM, *Corrosion Science* 52 (2010) 3851–3854. <https://doi.org/doi:10.1016/j.corsci.2010.08.025>.
- [8] J. Champredonde, Étude et comparaison des méthodes de dosage de la ferrite dans les aciers inoxydables biphasés de type austéno-ferritique, Conservatoire National des arts et métiers, Paris, 1990.
- [9] W.-T. Tsai, J.-R. Chen, Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel, *Corrosion Science* 49 (2007) 3659–3668. <https://doi.org/doi:10.1016/j.corsci.2007.03.035>.
- [10] Y. Wang, X. Cheng, X. Li, Electrochemical behavior and compositions of passive films formed on the constituent phases of duplex stainless steel without coupling, *Electrochemistry Communications* 57 (2015) 56–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2015.05.009>.
- [11] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Relationship between evolution of Mechanical properties of various cast duplex stainless steels and

- Metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 221–229. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.221>.
- [12] E. Symniotis, Galvanic Effects on the Active Dissolution of Duplex Stainless Steels, *Corrosion* (1990) 2–12. <https://doi.org/10.5006/1.3585062>.
- [13] J. Sun, H. Tang, C. Wang, Z. Han, S. Li, Effects of Alloying Elements and Microstructure on Stainless Steel Corrosion: A Review, *Steel Research International* 93 (2022). <https://doi.org/10.1002/srin.202100450>.
- [14] I.-H. Lo, Y. Fu, C.-J. Lin, W.-T. Tsai, Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H₂SO₄/HCl solutions, *Corrosion Science* 48 (2006) 696–708. <https://doi.org/doi:10.1016/j.corsci.2005.02.004>.
- [15] A. Bautista, S.M. Alvarez, F. Velasco, Selective corrosion of duplex stainless steel bars in acid Part 1: Effect of the composition, microstructure and anodic polarizations, *Materials and Corrosion* 66 (2015) 347–356. <https://doi.org/10.1002/maco.201307419>.
- [16] D. Lindell, R. Pettersson, Crystallographic effects in corrosion of austenitic stainless steel 316L, *Materials and Corrosion* 66 (2015) 727–732. <https://doi.org/10.1002/maco.201408002>.
- [17] R. Badyka, Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2018.
- [18] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄, *Corrosion Science* 50 (2008) 780–794. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.004>.

Chapitre IV : Étude de l'influence de la contrainte résiduelle induite par l'austénite sur le vieillissement de la ferrite

Sommaire

IV-1 INTRODUCTION.....	138
IV-2 CARACTÉRISATION DES CONTRAINTES RÉSIDUELLES AU SEIN DE LA FERRITE AVANT ET APRÈS DISSOLUTION DE L'AUSTÉNITE	139
IV-2.1 Présentation du grain analysé par DRX	139
IV-2.2 Caractérisation des contraintes résiduelles avant dissolution sélective.....	142
IV-2.3 Mesure de la contrainte après dissolution sélective	145
IV-3 MICROSTRUCTURE DES FERRITES AVEC ET SANS AUSTÉNITE AVANT LE VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ALLIAGES J ET C.....	147
IV-3.1 Caractérisation du cœur de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage <i>J</i> avant vieillissement thermique.....	148
IV-3.1 Caractérisation des fins couloirs de ferrite avec et sans austénite de l'alliage <i>J</i> avant vieillissement thermique.....	150
IV-3.1.a Gradient de concentration de la ferrite	150
IV-3.1.b Résultats des analyses en sonde atomique sur de couloirs fins de ferrite	151
IV-3.2 Caractérisation de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage <i>C</i> avant vieillissement	153
IV-4 ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE DES FERRITES AVEC ET SANS AUSTÉNITE	156
IV-4.1 Caractérisation du cœur de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage <i>J</i> après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.....	156
IV-4.1.a Composition chimique de la ferrite et distribution des éléments.....	156
IV-4.1.b Caractérisation de la décomposition spinodale à cœur après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C	157
IV-4.1.c Caractérisation de la phase <i>G</i> à cœur après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.....	158
IV-4.2 Caractérisation des couloirs fins de l'alliage <i>J</i> et de la ferrite de l'alliage <i>C</i> après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.....	162
IV-4.2.a Composition chimique et distribution des éléments.....	162
IV-4.2.b Caractérisation de la décomposition spinodale	164
IV-4.2.c Caractérisation de la phase <i>G</i>	164
IV-5 IMPACT DE L'AUSTÉNITE SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA FERRITE - DISCUSSION ..	166
IV-6 CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	174
BIBLIOGRAPHIE.....	175

IV-1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence que peut avoir la contrainte résiduelle induite par l'austénite à l'état initial sur le vieillissement de la ferrite des aciers austéno-ferritiques. Cette question trouve son origine dans les travaux de Badyka [1], qui a observé un comportement de vieillissement très différent entre un acier purement ferritique par rapport aux aciers austéno-ferritiques (biphasés). L'alliage ferritique présentait la particularité d'avoir été élaboré avec une composition identique à celle de la ferrite d'un acier austéno-ferritique avec Mo étudié par Novy [2]. L'étude de la ferrite de l'acier purement ferritique révèle un durcissement moins rapide que la ferrite de l'acier austéno-ferritique malgré une composition chimique très proche. Cette différence de durcissement réside dans l'évolution nanostructurale différente de ces ferrites. L'acier purement ferritique présente une décomposition spinodale moins avancée que l'acier biphasé et ne présente pas de nanoparticules de phase G aux interdomaines α et α' , contrairement à l'acier austéno-ferritique (**Figure 86**). Brown et al. [3] ont également observé qu'un alliage FeCrNi de haute pureté purement ferritique présentait un durcissement plus faible. L'hypothèse privilégiée pour expliquer cet effet reposait sur l'implication d'une contrainte résiduelle exercée par l'austénite sur la ferrite.

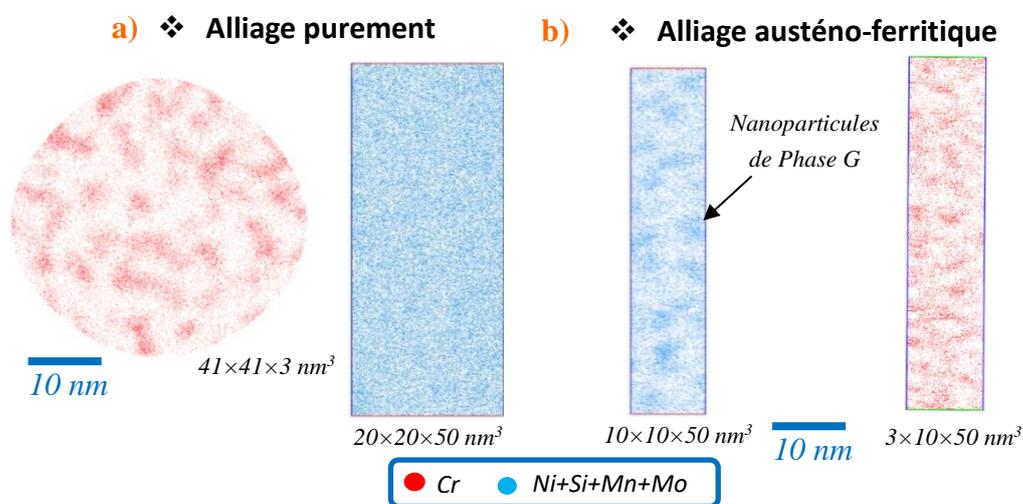


Figure 86 : Volumes de sonde atomique de deux ferrites de composition chimique similaire : a) De l'alliage purement ferritique obtenu par Badyka [1] après vieillissement de 10 000 h à 400 °C ; b) De l'alliage austéno-ferritique obtenu par Novy [2] après vieillissement de 10 000 h à 350 °C.

L'utilisation de la dissolution sélective de l'austénite, détaillée dans le **chapitre III**, constitue l'atout majeur de cette étude. Son application sur une partie de l'échantillon permet d'obtenir deux types de ferrite. Une ferrite avec et une ferrite sans austénite qui ont une morphologie, une composition chimique et une histoire thermomécanique identiques pour un

acier austéno-ferritique donné. Seule la présence ou l'absence de l'austénite peut donc influencer leur vieillissement respectif.

Dans un premier temps, les résultats de diffraction des rayons X (DRX), selon la méthode des monocristaux, sont exposés et décrits. Cette méthode permet d'évaluer l'état de contrainte de la ferrite. La caractérisation avant et après la dissolution permet de vérifier si la ferrite est soumise à une contrainte par l'austénite et si la dissolution de l'austénite conduit à la relaxation de cette contrainte.

Dans un second temps, les résultats des analyses de sonde atomique, qui ont été réalisées sur les deux types de ferrites (avec et sans dissolution) de chaque alliage, seront comparés afin d'étudier l'effet des contraintes résiduelles initiales sur l'évolution de la microstructure. La mention du terme « phase G » est un abus de langage dans ce travail, où les nanoparticules étudiées n'ont pas la composition d'équilibre et sont des précurseurs de la phase G. Les deux échantillons analysés sont élaborés à partir d'un alliage avec Mo (Alliage *J*) pour l'un et sans Mo (Alliage *C*) pour l'autre. La condition de vieillissement de 1 000 h à 400 °C a été choisie pour correspondre aux vieillissements des études de Badyka [1] et de Brown et al. [2]. La présentation et la préparation des échantillons sont décrites dans le **chapitre III**. Les analyses avant et après le vieillissement des ferrites, pour les cas avec et sans la présence de l'austénite, permettent d'observer l'évolution nanostructurale des deux types de ferrites.

Pour finir, les résultats seront analysés de manière exhaustive afin d'apporter des éclaircissements sur l'influence de l'austénite sur le vieillissement de la ferrite.

IV-2 Caractérisation des contraintes résiduelles au sein de la ferrite avant et après dissolution de l'austénite

IV-2.1 Présentation du grain analysé par DRX

L'étude par DRX des contraintes résiduelles a été effectuée à l'ENSAM par Raphaël Pesci, tandis que la préparation de l'échantillon a été réalisée au GPM. Pour parvenir à réaliser une mesure avec la méthode d'analyse monocristalline [3], l'échantillon doit présenter un grain de ferrite « idéalement orienté ». Cette analyse, fastidieuse à mettre en œuvre, n'a permis l'étude que d'un seul grain. Étant donné que l'alliage *J* est le matériau principalement étudié dans cette thèse et l'opération de dissolution sélective étant plus efficace pour ce matériau, le choix s'est donc porté sur cet alliage.

Différents échantillons ont été préparés par polissage et électropolissage, comme détaillé dans la partie **III-2.3 p.108**, afin de trouver un grain exploitable grâce à une analyse EBSD (Electron BackScatter Diffraction). Les cartographies ont été obtenues avec le MEB JSM-7900F de Jeol, équipé d'un détecteur de la gamme EDAX, avec un faisceau de 20 kV, de courant de 12,2 nA et un pas de 6 μm . Une des analyses EBSD (**Figure 87**) a mis en évidence un grain présentant une orientation cristallographique favorable pour l'analyse DRX, en permettant d'accéder à une famille de plans de grande multiplicité. L'échantillon contenant ce grain est désigné sous le nom de *J.EBSD*.

Les cartographies pour la ferrite selon les directions du détecteur \vec{A}_1 et \vec{A}_3 sont reportées dans l'**Annexe F**. La cartographie selon la direction \vec{A}_2 est présentée sur la **Figure 87 a)**, où la zone analysée du grain ciblé est encerclée en blanc. Les trois cartographies permettent de confirmer la présence d'un unique grain. Les figures de pôles inverses pour ce grain, selon les 3 directions du détecteur de la **Figure 87 b)**, indiquent l'orientation du cristal. Les directions sont reportées dans le **Tableau 13**.

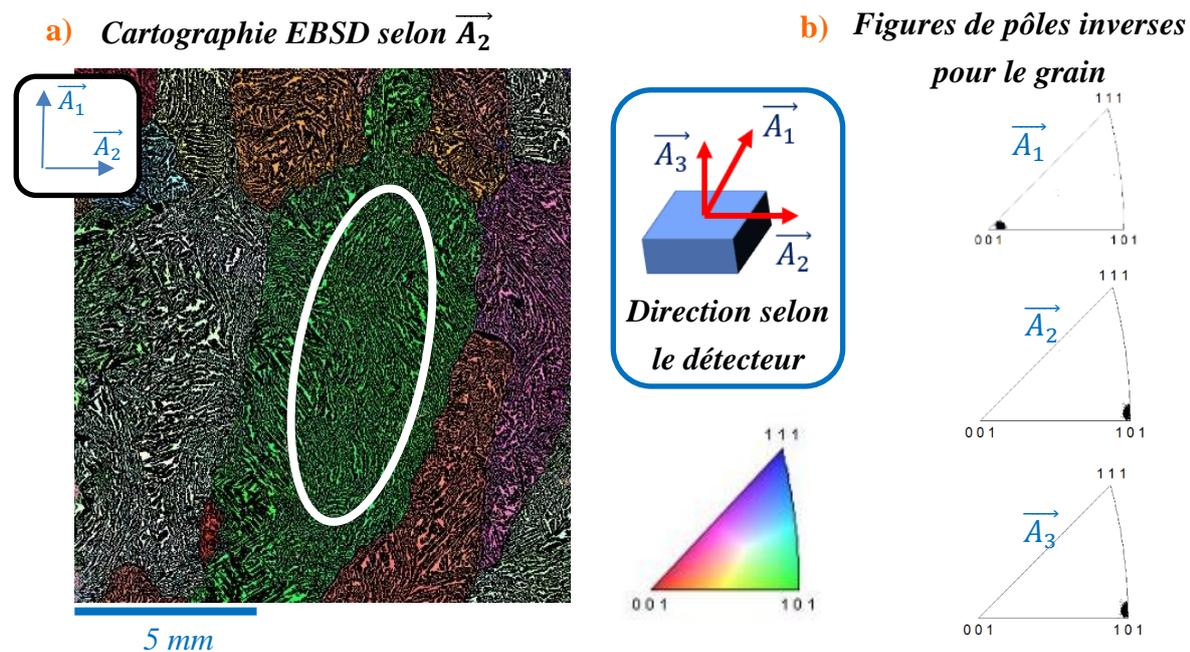


Figure 87 : a) Cartographies EBSD de la ferrite de l'échantillon *J.EBSD* selon la direction \vec{A}_2 du détecteur, avec le cercle blanc indiquant la zone d'analyse DRX la plus favorable ; b) Figures de pôles inverses obtenues dans la zone d'intérêt (cercle blanc) selon les directions \vec{A}_1 , \vec{A}_2 et \vec{A}_3 du détecteur.

Tableau 13 : Orientation de la ferrite et de l'austénite intragranulaire du grain de l'échantillon *J.EBSD*.

	\vec{A}_1	\vec{A}_2	\vec{A}_3
α	Proche 001	101	101
γ	Proche 101	Proche 111	Proche 112

Ce grain est très grand, avec une largeur d'environ 5 mm et une longueur de 10 mm, offrant une surface plus étendue que le spot de rayons X. C'est un avantage indéniable pour minimiser les interférences éventuelles provenant des grains voisins, même si ces derniers ont été masqués sur l'échantillon pour définir la zone d'analyse. Ainsi, la seconde analyse, après dissolution sélective de l'austénite, peut être effectuée précisément sur la même zone, en préservant les orientations lors de la mise en place de l'échantillon dans l'instrument.

L'autre particularité de ce grain concerne celle de l'austénite. En effet, généralement, les lattes ou couloirs d'austénite présentent plusieurs orientations au sein d'un grain, comme observé pour les grains adjacents. Dans le cas du grain sélectionné, l'austénite affiche très clairement une orientation préférentielle, comme le montre la cartographie selon l'une des directions du détecteur de la **Figure 88 a)**. Les trois cartographies EBSD pour l'austénite sont reportées dans l'**Annexe G**. Les figures de pôles inverses de l'austénite, associées aux trois directions du détecteur de la **Figure 88 b)**, montrent une orientation préférentielle selon les trois directions de l'espace \vec{A}_x .

L'orientation de l'austénite du grain de l'analyse est reportée dans le **Tableau 13**. Ainsi, l'austénite a germé dans le grain de ferrite selon une relation d'orientation proche du type N-W [4,5] où les plans parallèles sont $\{001\}_\alpha // \{011\}_\gamma$, $\{101\}_\alpha // \{111\}_\gamma$ et $\{101\}_\alpha // \{112\}_\gamma$.

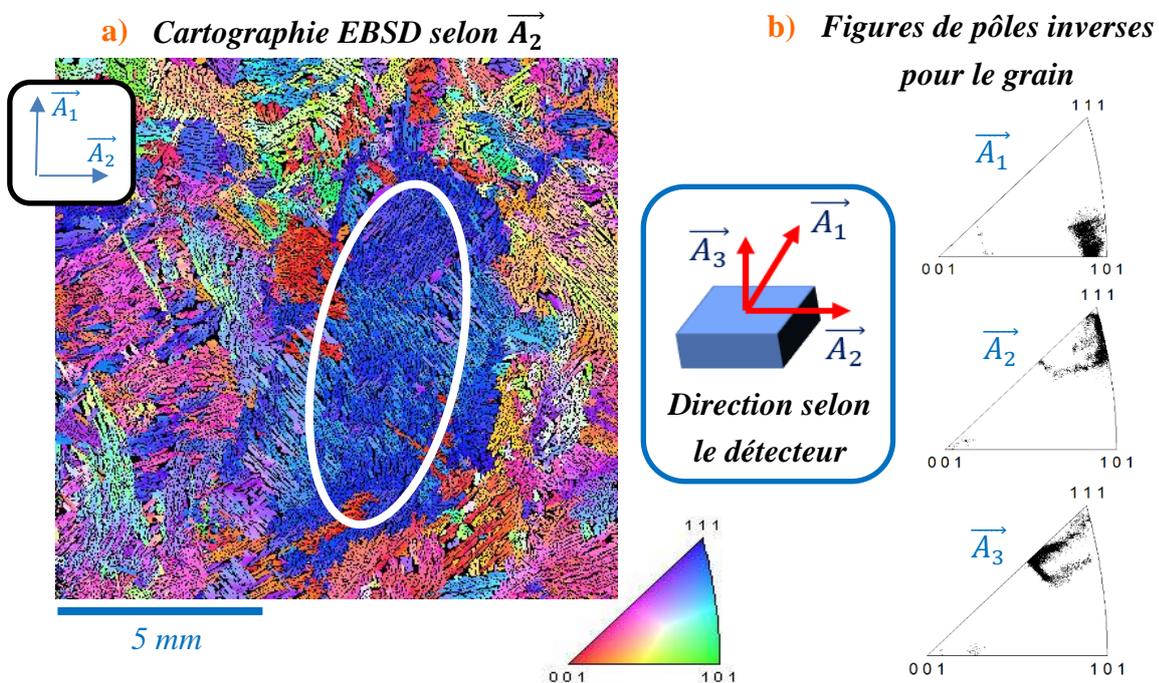


Figure 88 : a) Cartographie EBSD de l'austénite de l'échantillon J. EBSD selon la direction \vec{A}_2 du détecteur, avec le cercle blanc indiquant la zone d'analyse DRX la plus favorable ; b) Les figures de pôles inverses obtenues dans la zone d'intérêt (cercle blanc) selon les directions \vec{A}_1 , \vec{A}_2 et \vec{A}_3 du détecteur.

La cartographie intitulée « Kernel Average Misorientation » dans le logiciel OIM Analysis d'EDAX permet d'évaluer les désorientations du réseau cristallin. Pour ce faire, l'algorithme compare l'orientation d'un pixel avec celle de ses proches voisins. Les cartographies de désorientation moyenne de Kernel présentées sur la **Figure 89 a) et b)** montrent une orientation des couloirs de ferrite et d'austénite selon la longueur du grain.

La ferrite ne présente pratiquement aucune déformation de sa structure, l'austénite en revanche montre une forte déformation. Cette observation est en accord avec le modèle de Sigmund et al. [6] qui indique qu'au cours d'une trempe, l'austénite, ayant un coefficient d'expansion plus élevé que la ferrite, va se déformer. La présence de ces déformations, ainsi que la différence de volume spécifique entre les deux phases [7], devrait par conséquent introduire des contraintes résiduelles d'adaptation entre les deux phases pour former un système autoéquilibré [8–10].

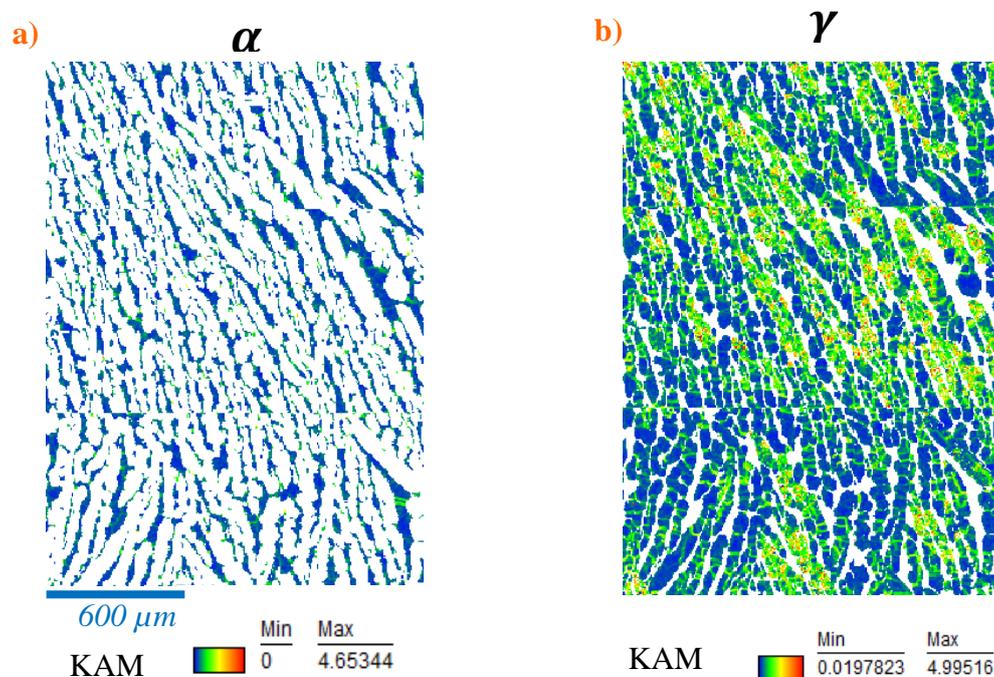


Figure 89 : Cartes de désorientation moyenne de Kernel du grain d'étude de l'échantillon J.EBSD : a) Pour la ferrite ; b) Pour l'austénite.

IV-2.2 Caractérisation des contraintes résiduelles avant dissolution sélective

La connaissance de l'orientation cristallographique du grain à partir de l'EBSDB permet de simuler la figure de pôles d'une famille de plans spécifique. Comme mentionné dans le **chapitre II**, les familles de plans recherchées doivent avoir une grande multiplicité et permettre d'obtenir au moins 6 pôles pour résoudre les équations du tenseur de déformation. La

simulation des figures de pôles selon l'orientation du grain de ferrite du **Tableau 13** a permis d'identifier la famille de plans {301}, correspondant à la **Figure 90 a)**. Le cercle en pointillés rouges représente la limite imposée par la DRX sur l'angle ψ , au-delà de laquelle le signal est trop atténué pour permettre une mesure (faisceau presque parallèle à l'échantillon). Parmi les 12 pôles {301}, 10 sont accessibles pour la mesure.

Pour la famille de plans {301} et avec un tube de Co produisant un faisceau de 6,93 keV, l'angle 2θ est d'environ $158,8^\circ$. Le détecteur équipant la DRX est de petite taille, ce qui permet d'accéder à cet angle 2θ . Comme prévu, la figure de pôles construite avec le DRX de la **Figure 90 b)** est identique à celle qui a été simulée, montrant 10 pôles sur les 12.

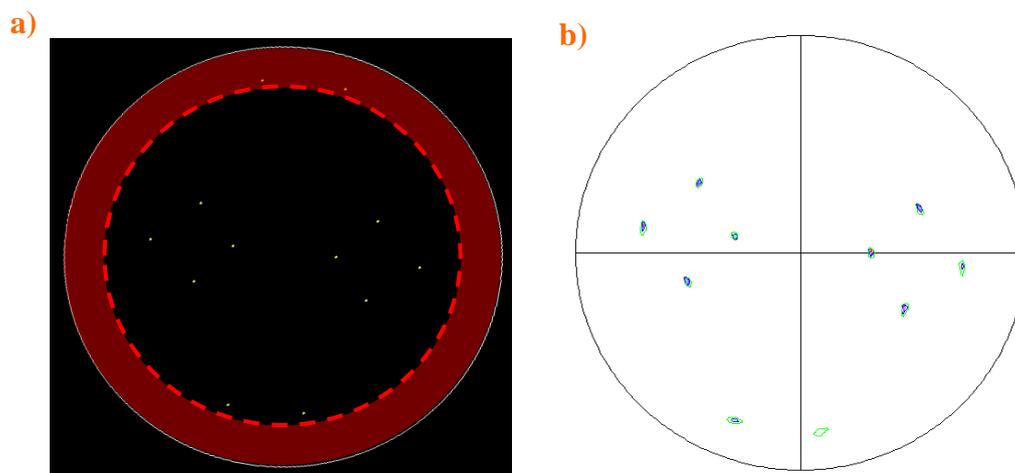


Figure 90 : a) Figure de pôles simulée à partir de l'orientation cristalline du grain obtenue par EBSD [réalisée par Raphaël Pesci], le cercle en pointillés rouges représente la limite accessible en ψ avec l'instrument de diffraction ; b) Figure de pôles obtenue par DRX.

Chaque pôle a été ciblé précisément avec un balayage plus fin afin d'obtenir un double pic le mieux défini possible et permettre une déconvolution optimale des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ (courbe noire **Figure 92 b)**). Cette séparation de la contribution de chaque raie permet donc une meilleure déconvolution des pics associés et, par conséquent, une mesure plus précise de l'angle de Bragg du plan ciblé. À partir des 10 pôles, le calcul donne le tenseur de contrainte du **Tableau 14**, avec une qualité de mesure offrant une faible incertitude, de l'ordre de 20 MPa.

Tableau 14 : Tenseur des contraintes en [MPa] de la ferrite du grain de l'échantillon J, EBSD obtenu par la méthode d'analyse des monocristaux par DRX. L'incertitude est de ± 20 MPa. σ_{11} correspond à la direction \vec{A}_1 et σ_{22} à la direction \vec{A}_2 de la cartographie EBSD.

$\sigma_{11} (= \vec{A}_1) = -368$	$\tau_{12} = -30$	$\tau_{13} = 67$
$\tau_{21} = -30$	$\sigma_{22} (= \vec{A}_2) = 59$	$\tau_{23} = -14$
$\tau_{31} = 67$	$\tau_{32} = -14$	$\sigma_{33} (= \vec{A}_3) = 0$

Les résultats montrent que la ferrite du grain analysé subit une compression uniaxiale de l'ordre de -350 MPa selon la longueur du grain et une traction de l'ordre de 60 MPa selon sa largeur. Des valeurs de cisaillement sont également observées. L'état de contrainte mesuré dans la ferrite, en compression, est cohérent avec d'autres mesures réalisées sur ce type de matériau [6,7,11,12]. Mcirdi [7] a étudié par analyse monocristalline différents grains d'un acier austéno-ferritique de composition chimique très proche de l'alliage *J* et de même traitement thermique. La mesure des tenseurs des contraintes révèle que l'état de contrainte initial (avant application de la charge) varie d'un grain à l'autre, avec une tendance à la compression pour la ferrite et à la traction pour l'austénite. La **Figure 91** présente l'évolution du tenseur des contraintes sous traction d'un des grains de ferrite, où à l'état initial, σ_{11} est de l'ordre de -100 MPa et σ_{22} de l'ordre de -300 MPa.

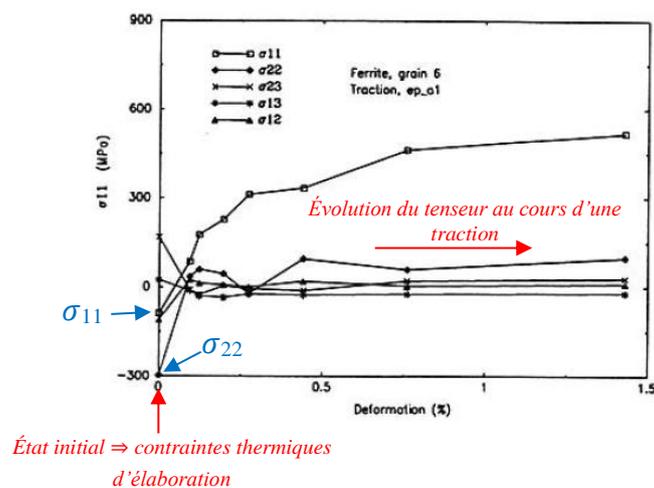


Figure 91 : Évolution des différentes composantes du tenseur des contraintes pour un grain de ferrite d'acier austéno-ferritique au cours d'un essai de traction. 0 % de déformation correspond à l'état de contrainte initial de la ferrite, lié à l'élaboration du matériau [7].

La limite d'élasticité de l'alliage *J* a été mesurée entre 300 MPa et 400 MPa à température ambiante et entre 200 MPa et 240 MPa à 320 °C [13,14]. Le lien avec la mesure obtenue en DRX n'est pas possible. En effet, la mesure de la limite d'élasticité est réalisée sur une éprouvette, et donc la mesure est représentative à l'échelle macroscopique, avec une contribution des propriétés mécaniques de la ferrite et de l'austénite, mais également des interfaces. De plus, que ce soit l'austénite ou la ferrite, le matériau est polycristallin, ce qui conduit à considérer les propriétés mécaniques comme isotropes. La mesure en DRX est pour sa part faite à une échelle microscopique et donc sur un monocristal. À cette échelle, les propriétés mécaniques sont anisotropes. Le **Tableau 15** donne les constantes élastiques pour le cristal de ferrite et celui d'austénite. Devillers-Guerville [13] a mesurée une limite élastique à température ambiante entre 400 et 500 MPa pour l'alliage *J*. Cependant, rien ne permet de faire

un lien direct entre une limite d'élasticité mesurée en traction avec celle mesurée en compression.

Tableau 15 : Constantes élastiques du cristal de ferrite et du cristal d'austénite [15].

Constante élastique [GPa]	Ferrite	Austénite
C_{11}	237,4	197,5
C_{12}	134,7	124,5
C_{44}	116,4	122,0

IV-2.3 Mesure de la contrainte après dissolution sélective

Une attaque électrochimique a été effectuée sur l'échantillon, d'une durée de 50 h (**Figure 92 a**), afin de vérifier avec une seconde analyse DRX, que les contraintes résiduelles initiales au sein de la ferrite se relaxent suite à la dissolution sélective de l'austénite. La **Figure 92 b**) présente le double pic d'un pôle {301} avant dissolution en noir et après la dissolution de l'austénite en rouge. Le décalage du double pic vers les grands angles indique très clairement la relaxation des contraintes de compression de la ferrite. La mesure du tenseur de contrainte après la dissolution, présentée dans le **Tableau 16**, montre que la relaxation s'est bien produite. Toutes les composantes ont fortement diminué, plus particulièrement σ_{11} qui évolue de -368 MPa à -33 MPa.

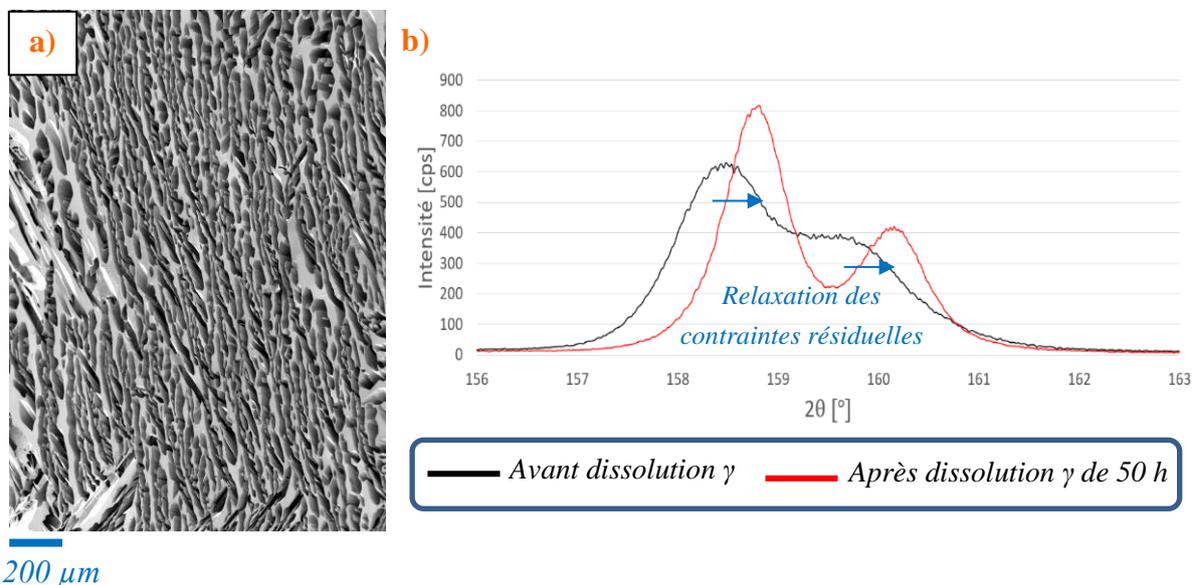


Figure 92 : a) Image MEB de l'échantillon J. EBSD au niveau du grain analysé par DRX ; b) Pic d'un pôle de la famille de plans {301} de la ferrite obtenue par DRX pour le grain de l'échantillon J. EBSD avant dissolution en noir et après dissolution en rouge [réalisée par Raphaël Pesci].

Tableau 16 : Tenseur des contraintes en [MPa] de la ferrite du grain de l'échantillon J.EBSD obtenu par la méthode d'analyse des monocristaux par DRX. Avant la dissolution : l'incertitude est de ± 20 MPa. Après dissolution sélective : l'incertitude est de ± 20 MPa pour les composantes principales et ± 10 MPa pour les contraintes de cisaillement.

Avant la dissolution	$\sigma_{11} = -368$	$\tau_{12} = -30$	$\tau_{13} = 67$
	$\tau_{21} = -30$	$\sigma_{22} = 59$	$\tau_{23} = -14$
	$\tau_{31} = 67$	$\tau_{32} = -14$	$\sigma_{33} = 0$
			
Après la dissolution	$\sigma_{11} = -33$	$\tau_{12} = 4$	$\tau_{13} = -1$
	$\tau_{21} = 4$	$\sigma_{22} = -25$	$\tau_{23} = -5$
	$\tau_{31} = -1$	$\tau_{32} = -5$	$\sigma_{33} = 0$

❖ Discussion

Cette étude DRX permet de vérifier deux points. Le premier est de vérifier l'existence de contraintes résiduelles dans la ferrite de l'acier austéno-ferritique étudié, et le deuxième que la dissolution de l'austénite permet sa relaxation.

La caractérisation de l'état initial des contraintes résiduelles n'a été réalisée que sur un seul grain. Néanmoins, cette mesure apporte une information sur la nature des contraintes résiduelles à l'état initial de la ferrite, qui sont principalement en compression, ce qui est cohérent avec les résultats de divers travaux [6,7,11,12]. La compression uniaxiale de ce grain pourrait être une conséquence de l'orientation cristallographique préférentielle de l'austénite, contrairement aux cas plus généraux où les lattes d'austénite présentent diverses orientations pour un même grain.

Comme montré dans le **Chapitre III**, la surface de la ferrite n'est pas modifiée par la dissolution. Les états de surface avant et après dissolution de la ferrite sont donc similaires. Ainsi, le fait que les contraintes soient relaxées après la dissolution montre que celles-ci ne sont pas dues à la préparation des échantillons. Seule la présence de l'austénite est à l'origine de la contrainte, en accord avec [7]. Le mécanisme de formation principal des contraintes résiduelles dans un alliage biphasé serait lié aux coefficients d'expansion différents entre la ferrite, de l'ordre de $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11,16], et l'austénite, de l'ordre de $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11,16], qui conduit à la formation d'un champ de déformation au cours du traitement de qualité correspondant à un maintien à 1100 °C suivi d'une trempe [6,7,10].

Avec la dissolution sélective de l'austénite, la ferrite se relaxe de ses contraintes résiduelles initiales. L'évolution du tenseur, avant et après dissolution, montre que toutes les contraintes se sont relaxées. Ainsi, la préparation électrochimique permet donc de conserver la morphologie et l'histoire thermomécanique de la ferrite, mais également de la libérer de toutes ses contraintes résiduelles.

Pour résumer :

- ❖ La ferrite du grain analysé en présence d'austénite est en compression uniaxiale.
- ❖ La dissolution sélective permet la relaxation des contraintes résiduelles initiales au sein de la ferrite.
- ❖ Les deux types de ferrite, avec et sans austénite, sont donc dans des états de contraintes différents.

IV-3 Microstructure des ferrites avec et sans austénite avant le vieillissement thermique des alliages *J* et *C*

L'étude de l'évolution microstructurale de la ferrite au cours d'un vieillissement thermique doit nécessairement débiter par la caractérisation de son état initial. Comme décrit dans le **Chapitre III**, l'échantillon non vieilli (**Figure 93 b**) contient la ferrite avec austénite (**Figure 93 a**) et la ferrite sans austénite (**Figure 93 c**). En plus de caractériser l'état initial, l'analyse en sonde atomique des deux types de ferrite permet de vérifier si une modification de la composition chimique s'est produite au cours de la dissolution sélective de l'austénite.

L'étude de la ferrite de l'alliage *J* a été effectuée en prenant en compte la largeur des couloirs de ferrite, avec des analyses réalisées d'une part, au centre de larges couloirs ($\geq 20 \mu\text{m}$) correspondant au cœur de la ferrite, et d'autre part, dans de fins couloirs (entre 2 et 4 μm). L'intérêt d'étudier différentes largeurs des couloirs réside dans la variation de la contrainte résiduelle, qui peut être plus intense pour des structures plus fines [12], mais aussi pour étudier l'effet du gradient de composition présent vers les interfaces α/γ [13] (**Chapitre V**). En ce qui concerne l'alliage *C*, seules quelques analyses ont été réalisées dans la ferrite car les résultats obtenus sont similaires à ceux de l'alliage *J*.

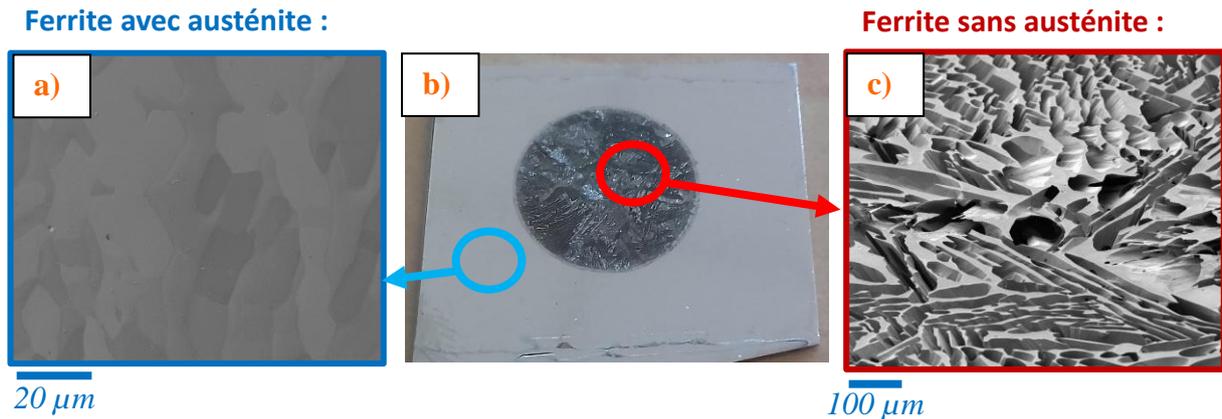


Figure 93 : a) Image MEB de la zone non attaquée, montrant la ferrite avec austénite ; b) Photographie d'un échantillon après dissolution sélective de l'austénite ; c) Image MEB de la zone attaquée, montrant la ferrite sans austénite.

IV-3.1 Caractérisation du cœur de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage J avant vieillissement thermique

Les images MEB de la **Figure 94** présentent des exemples de lift-out réalisés au centre de larges couloirs pour les cas avec et sans austénite. L'objectif est de vérifier que les deux types de ferrite sont en solution solide et que leurs compositions chimiques sont identiques.

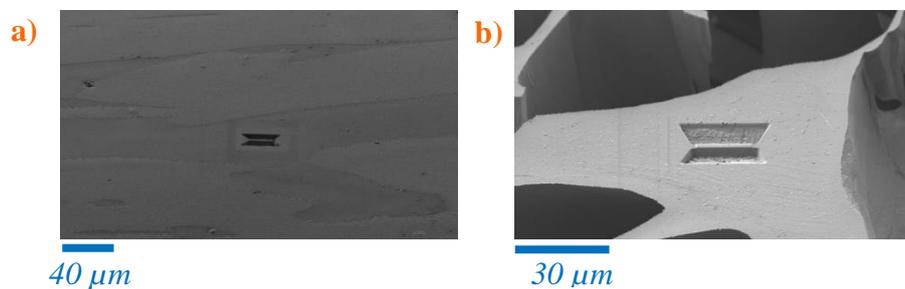


Figure 94 : Image MEB d'un lift-out pour une analyse de sonde atomique d'un large couloir de ferrite pour les cas : a) Avec austénite, b) Sans austénite.

Les compositions moyennes, calculées à partir des analyses de sonde atomique pour les ferrites avec et sans austénite de l'alliage J, sont présentées dans le **Tableau 17**. Ces compositions ont été mesurées à partir de 4 pointes différentes dans les deux cas. La composition de l'austénite, qui a également été obtenue, est fournie dans l'**Annexe D**.

La composition des deux types de ferrite est similaire, ce qui indique que la concentration des espèces chimiques n'est pas différente entre la ferrite avec et sans austénite. Ainsi, la dissolution sélective de l'austénite n'a donc pas eu d'effet sur la composition chimique de la ferrite.

Tableau 17 : Composition à cœur de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage J avant le vieillissement thermique en [%at.]

	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Co</i>
<i>Avec γ</i>	61,70 ± 0,10	26,00 ± 0,30	2,07 ± 0,05	6,60 ± 0,10	2,52 ± 0,04	0,79 ± 0,03	0,04 ± 0,01
<i>Sans γ</i>	61,70 ± 0,30	25,80 ± 0,40	2,00 ± 0,20	6,80 ± 0,20	2,60 ± 0,10	0,78 ± 0,03	0,04 ± 0,01
	<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>W</i>	<i>P</i>	<i>As</i>
<i>Avec γ</i>	0,10 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,01 ± 0,01
<i>Sans γ</i>	0,10 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,01 ± 0,01

La **Figure 95** présente deux volumes de sonde atomique obtenus pour les ferrites avec et sans austénite de l'alliage J avant le vieillissement thermique. La distribution des espèces chimiques Cr, Mo, Ni, Si et Mn ne met pas en évidence de surdensités représentatives d'une décomposition spinodale ou d'une précipitation de phase G.

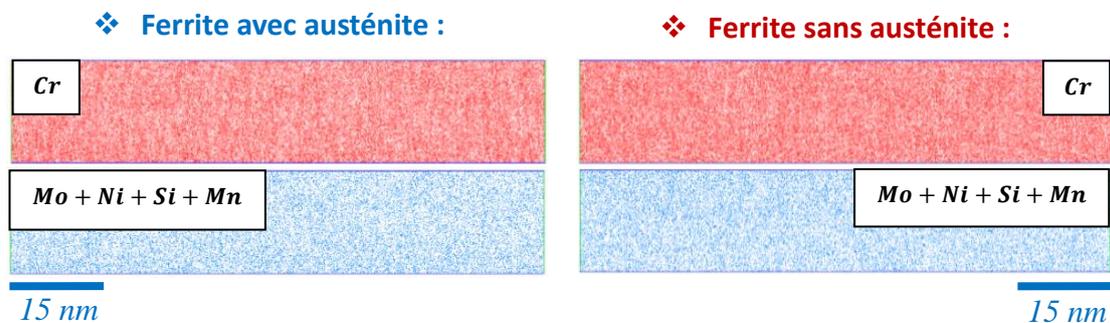


Figure 95 : Volume de sonde atomique pour une analyse au cœur de la ferrite, avec et sans austénite, de l'échantillon d'alliage J avant vieillissement ($V = 15 \times 15 \times 80 \text{ nm}^3$).

La distribution de fréquence expérimentale de la concentration en Cr, représentée sur la **Figure 96 a)**, montre une distribution légèrement plus large que la distribution aléatoire (solution solide). Cet écart indique que de légères fluctuations de concentration en Cr sont néanmoins présentes dans la ferrite, comme cela est classiquement observé dans ces aciers [17,18]. En effet, Hédin [17] a montré que malgré une vitesse de trempe élevée, en raison de l'épaisseur de la pièce, que des fluctuations de concentration peuvent se former lors de sa traversée de la lacune de miscibilité. Emo [18] observe, à partir de simulations Monte Carlo, qu'une trempe finie, donc non instantanée, a pour effet de réduire la cinétique d'évolution de la longueur d'onde.

La distribution de fréquence de la concentration des éléments Ggènes (Mo + Ni + Si + Mn), présentée sur la **Figure 96 b)**, est proche de la distribution aléatoire. L'écart moins marqué par rapport aux distributions du Cr montre que la répartition des éléments Ggènes est proche de celle d'une solution solide.

Bien que la présence des fluctuations de concentration en Cr puisse influencer le développement de la décomposition spinodale, les distributions sont identiques pour la ferrite avec et sans austénite. L'histoire thermodynamique des deux types de ferrite étant identique, l'effet de la trempe est le même dans les deux cas et ne peut pas jouer un rôle différent sur le vieillissement à cœur de la ferrite avec et sans austénite.

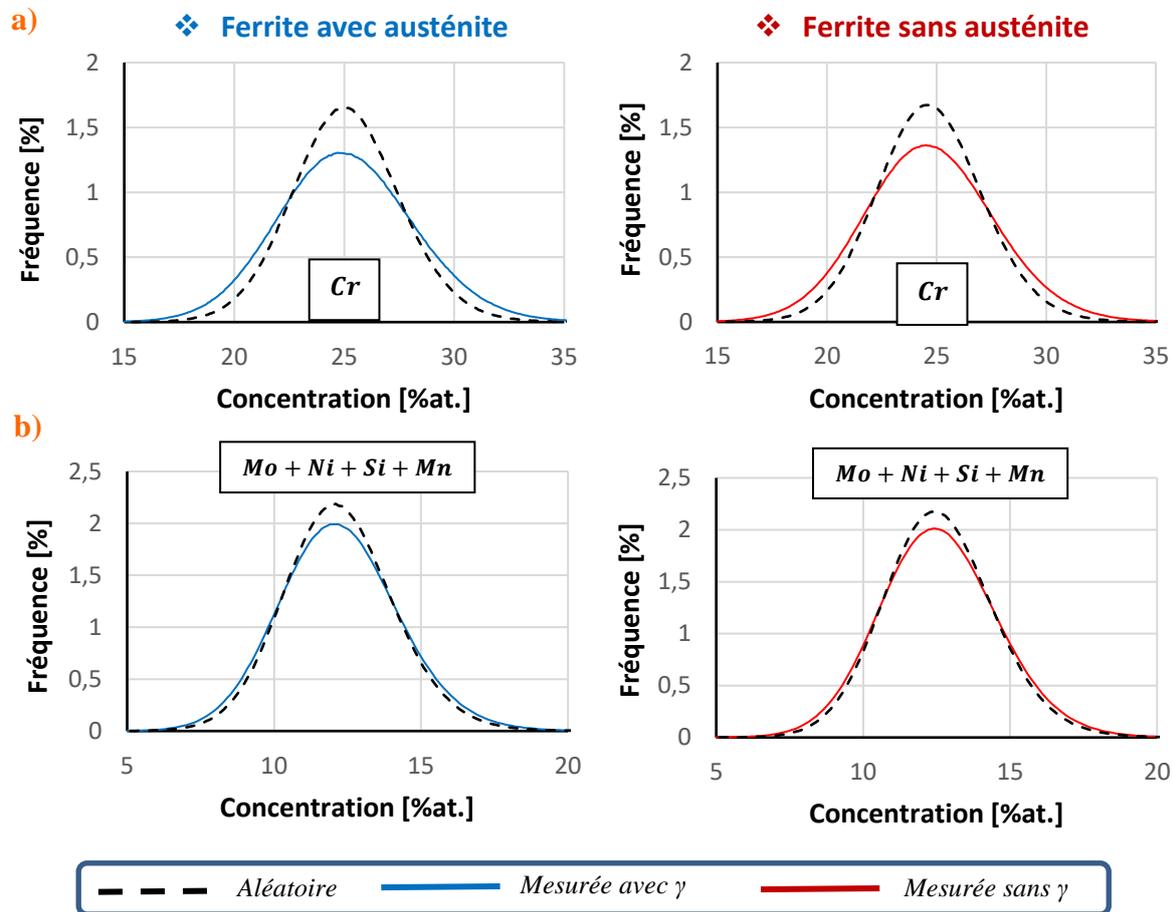


Figure 96 : Courbes de distribution de fréquence de concentration au cœur de la ferrite, avec et sans austénite, de l'échantillon d'alliage J avant vieillissement : a) Pour le Cr ; b) Pour Mo + Ni + Si + Mn.

IV-3.2 Caractérisation des fins couloirs de ferrite avec et sans austénite de l'alliage J avant vieillissement thermique

IV-3.2.a Gradient de concentration de la ferrite

Comme mentionné dans le **Chapitre III**, Devillers-Guerville [13] a caractérisé, avec une microsonde Cameca SX50, le gradient de composition de la ferrite de l'alliage J, comme présenté sur la **Figure 97 a)**, dans le but de déterminer sa séquence de solidification. Ce gradient se traduit par une augmentation de la concentration en Cr et une diminution de la concentration

en Ni en s'approchant de l'interface α/γ , sur une distance de 2 à 6 micromètres selon les interfaces sur le profil de concentration, causé par la formation de l'austénite intragranulaire.

Ce gradient est également mesuré en sonde atomique, comme le montre l'exemple d'une série d'analyses présentée **Figure 97 b)**. La variation des concentrations de Cr et de Ni vers les interfaces α/γ rend plus délicate l'étude des fines structures de ferrite, qui sont inférieures à 4 μm . La composition peut varier d'un couloir à l'autre en raison de l'incertitude sur la position de la zone de prélèvement par rapport aux interfaces et de la forme de leurs gradients de concentration. Pour s'affranchir de ce problème, seuls les volumes de composition similaire sont comparés dans la suite. Ce gradient et son influence sur le vieillissement de la ferrite font l'objet de la première partie du **Chapitre V**.

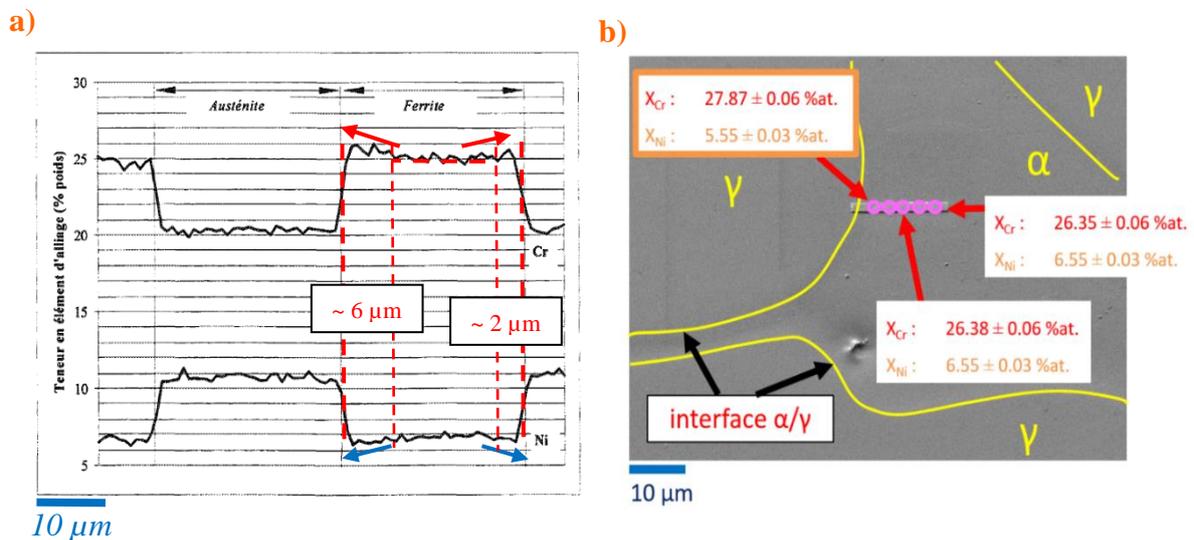


Figure 97 : a) Profils de concentration caractéristiques en Cr et Ni obtenue avec une microsonde Cameca SX50 à la traversée des phases ferritique α et austénitique γ (Coude d'alliage J) [13]. Pas d'échantillonnage = 1 μm ; b) Image MEB d'un lift-out réalisé sur l'échantillon d'alliage J non vieilli.

IV-3.2.b Résultats des analyses en sonde atomique sur de couloirs fins de ferrite

Le choix des fines structures de ferrite s'est porté sur des couloirs d'une largeur comprise entre 2 et 4 μm , comme le montrent les images MEB de la **Figure 98 a)** et b).

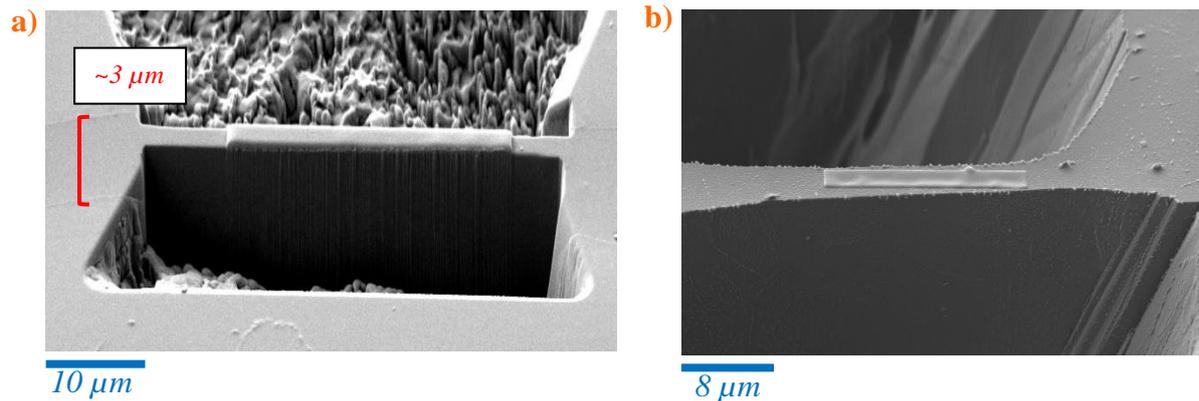


Figure 98 : Image MEB d'un lift-out pour une analyse de sonde atomique d'un fin couloir de ferrite dans les cas suivants : a) Avec austénite, b) Sans austénite (sans correction de l'inclinaison à 36°).

Les compositions mesurées pour ces fins couloirs de ferrite, avec et sans austénite, de l'échantillon de l'alliage *J* sont présentées dans le **Tableau 18**. Les moyennes ont été calculées à partir de 2 pointes de sonde atomique pour le cas avec austénite et de 3 pour le cas sans austénite.

La concentration est similaire pour les deux types de ferrite. De la même manière qu'au cœur de la ferrite, la dissolution sélective de l'austénite n'a eu aucun impact sur la composition des couloirs plus fins.

Tableau 18 : Composition de la ferrite des fins couloirs, avec et sans austénite, de l'alliage *J* avant le vieillissement thermique en [%at.]

	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Co</i>
Avec γ	$61,10 \pm 0,30$	$27,10 \pm 0,20$	$2,40 \pm 0,20$	$5,70 \pm 0,20$	$2,71 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
Sans γ	$60,90 \pm 0,30$	$27,30 \pm 0,40$	$2,39 \pm 0,01$	$5,61 \pm 0,04$	$2,72 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
	<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>W</i>	<i>P</i>	<i>As</i>
Avec γ	$0,08 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
Sans γ	$0,09 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$

Les distributions de fréquence de la concentration en Cr et en éléments Ggènes pour les couloirs fins de ferrite sont reportées sur la **Figure 99**. Ces distributions sont semblables, que ce soit avec la présence d'austénite ou en l'absence d'austénite. De même que dans le cas des larges couloirs (cœur de la ferrite), la distribution de la concentration en Cr expérimentale est légèrement plus large que la distribution aléatoire, ce qui indique que des fluctuations de concentration en Cr sont également présentes dans les fins couloirs.

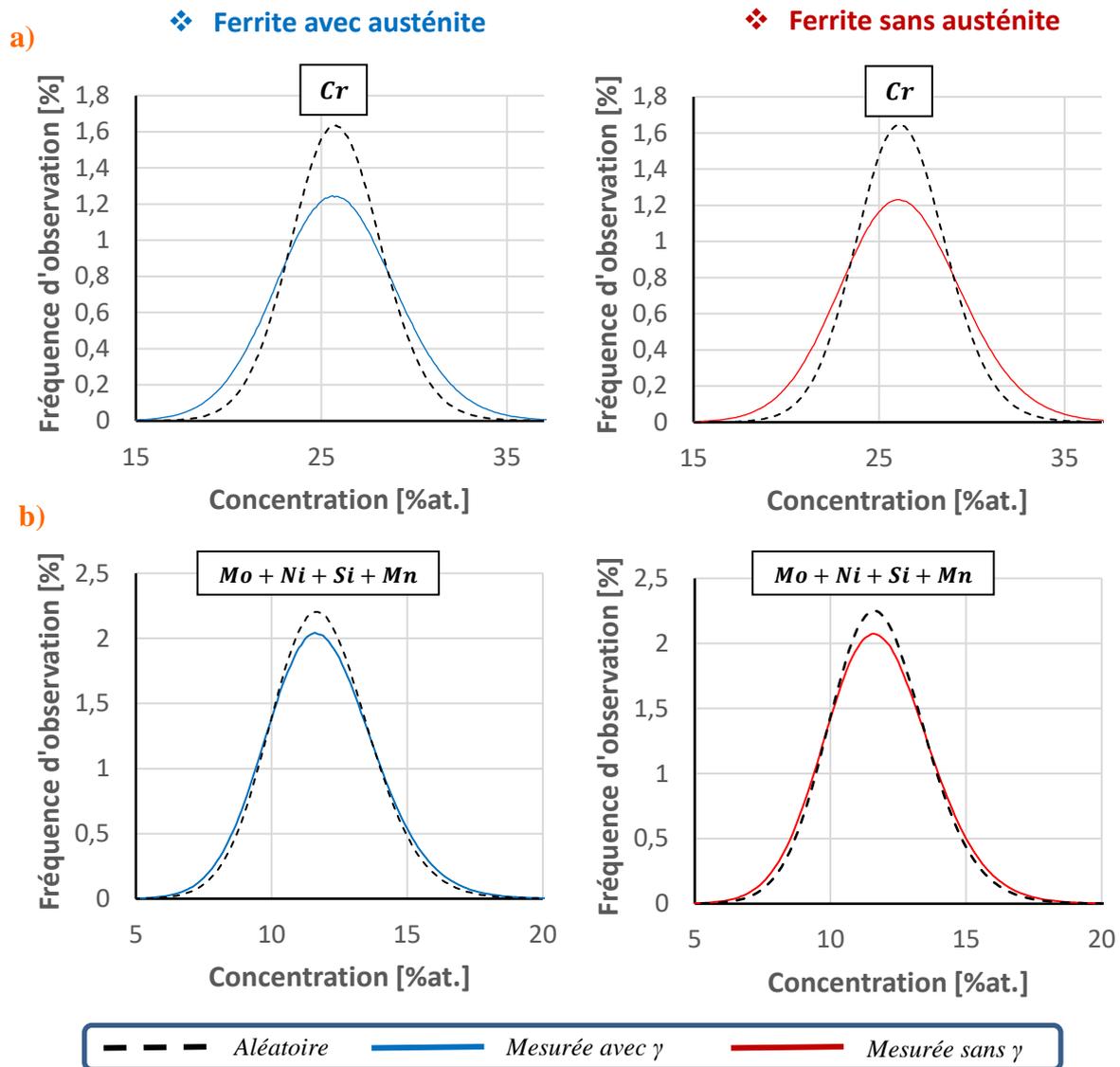


Figure 99 : Courbes de distribution de fréquence de concentration des fins couloirs de ferrite de l'échantillon d'alliage J avant vieillissement, avec et sans austénite : a) Pour le Cr ; b) Pour Mo + Ni + Si + Mn.

IV-3.3 Caractérisation de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage C avant vieillissement

L'analyse de l'alliage C avant le vieillissement s'est concentrée sur les couloirs fins dans le but de vérifier l'impact de la dissolution sélective.

Les compositions moyennes obtenues par sonde atomique pour la ferrite avec et sans austénite sont reportées dans le **Tableau 19**. Ces valeurs ont été calculées à partir de 2 pointes

de sonde atomique pour la ferrite avec austénite et de 3 pour le cas sans austénite. La composition de l'austénite est donnée en **Annexe D**.

Comme dans le cas de l'alliage *J*, les deux types de ferrite ont une composition similaire, avec cependant un léger écart sur les concentrations de Cr et de Ni. Les résultats du **chapitre III** ont montré que la couche de passivation de cet alliage était peu stable, ce qui avait nécessité de diluer la solution électrolytique. Cette instabilité pourrait provoquer une consommation du Cr de la matrice, et donc son appauvrissement, avec une compétition entre la formation de la couche et sa déstabilisation au cours de la dissolution sélective. Toutefois, la légère diminution du Cr accompagnée d'une légère augmentation du Ni est similaire à celle observée dans la ferrite de l'alliage *J*, pour lequel les résultats montrent que la dissolution n'avait pas d'incidence sur la composition de la ferrite. Ainsi, cette variation de composition correspond très probablement à la présence du gradient Cr/Ni au niveau des interfaces α/γ de la ferrite mentionné précédemment.

Tableau 19 : Composition de la ferrite des fins couloirs de ferrite, avec et sans austénite, de l'alliage C avant le vieillissement thermique en [%at.]

	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Co</i>	
<i>Avec γ</i>	64,40 ± 0,70	27,70 ± 0,40	0,04 ± 0,01	4,50 ± 0,04	2,36 ± 0,07	0,69 ± 0,01	0,04 ± 0,01	
<i>Sans γ</i>	64,70 ± 0,30	26,90 ± 0,20	0,04 ± 0,01	4,90 ± 0,05	2,44 ± 0,02	0,67 ± 0,01	0,04 ± 0,01	
	<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>W</i>	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>C</i>
<i>Avec γ</i>	0,08 ± 0,01	-	-	0,05 ± 0,01	-	0,11 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,08 ± 0,40
<i>Sans γ</i>	0,08 ± 0,01	-	-	0,05 ± 0,01	-	0,08 ± 0,05	0,01 ± 0,01	0,11 ± 0,02

Avant le vieillissement thermique, les volumes de sonde atomique de la ferrite de l'alliage C (**Figure 100**) ne montrent pas de surdensités liées à une décomposition spinodale ou à la formation de phase G dans la distribution du Cr et des éléments Ggènes.

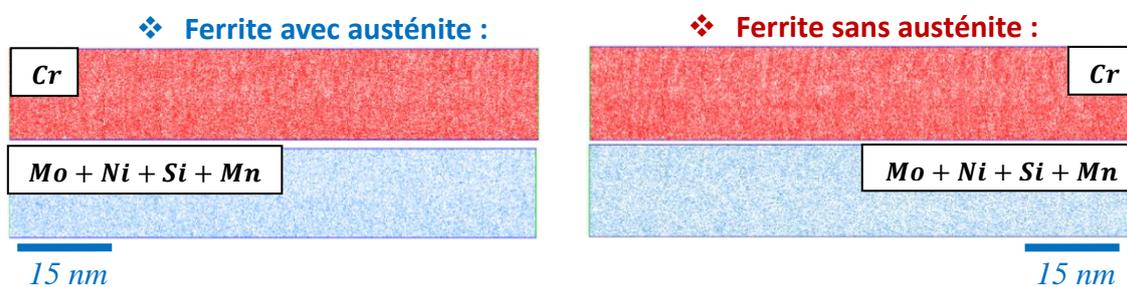


Figure 100 : Volume de sonde atomique pour une analyse dans les fins couloirs de la ferrite, avec et sans austénite, de l'échantillon d'alliage C avant vieillissement ($V = 15 \times 15 \times 80 \text{ nm}^3$).

Les distributions de la concentration en Cr de la **Figure 101 a)** et en éléments Ggènes de la **Figure 101 b)**, que la ferrite soit en présence de l'austénite ou non, sont similaires et présentent les mêmes caractéristiques que celles observées au cœur de la ferrite et dans les fins couloirs de l'alliage *J*.

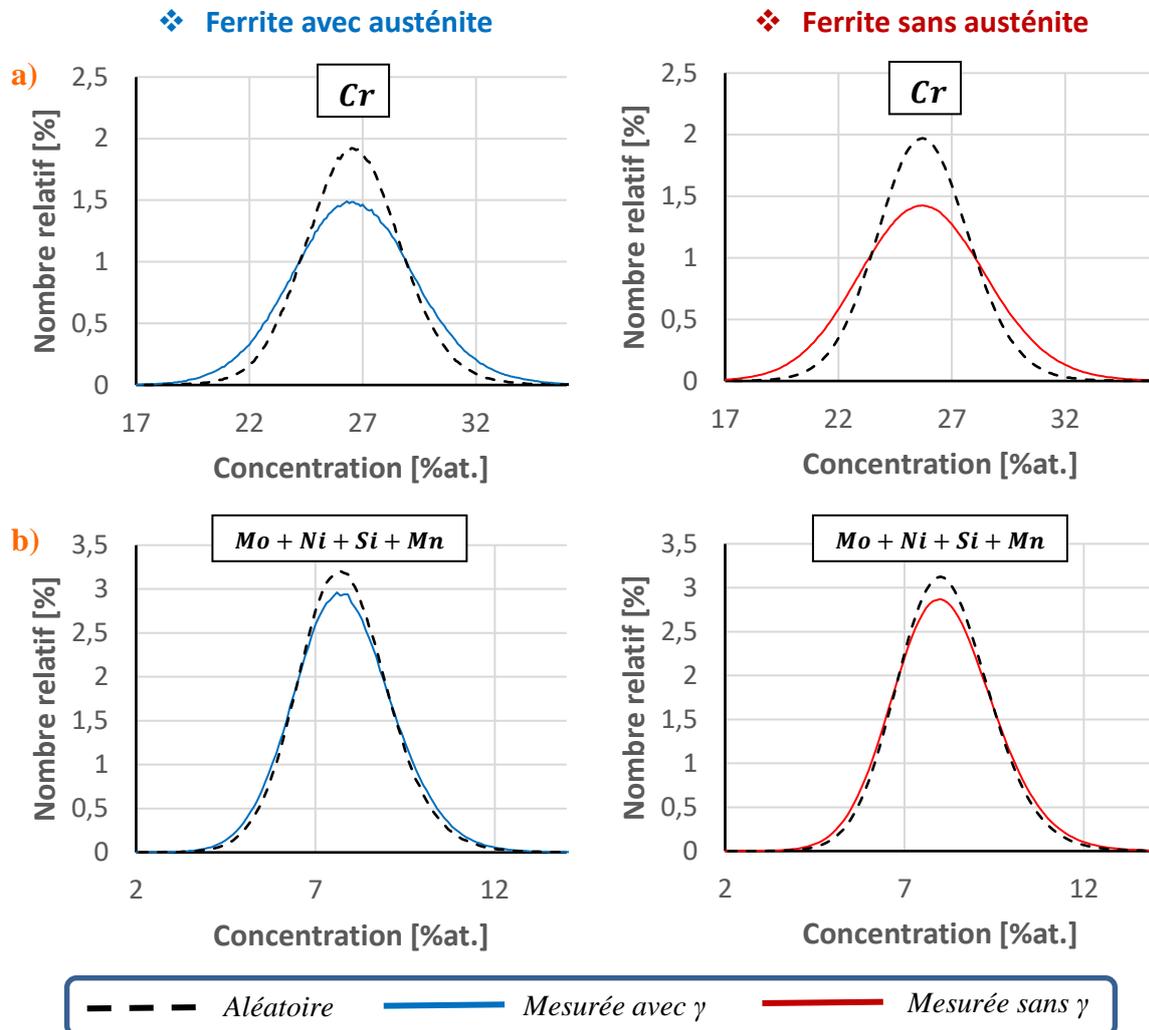


Figure 101 : Courbes de distribution de fréquence de concentration de fins couloirs de ferrite, avec et sans austénite, de l'échantillon d'alliage C avant vieillissement : a) Pour le Cr ; b) Pour Mo + Ni + Si + Mn.

Pour résumer :

- ❖ La ferrite en l'absence d'austénite a une composition chimique identique à celle de la ferrite en présence d'austénite pour l'alliage *J* et l'alliage *C*.
- ❖ Les deux types de ferrites présentent une distribution de concentration de Cr et des éléments Ggènes équivalente.
 - La dissolution sélective n'affecte pas la composition chimique de la ferrite.

IV-4 Évolution microstructurale des ferrites avec et sans austénite

Dans cette partie, les concentrations des éléments à l'état de trace ne seront pas indiquées. Ces derniers feront l'objet de la deuxième partie du **Chapitre V**.

Les distributions de fréquence de la concentration en Cr et en éléments Ggènes pour les couloirs fins de ferrite sont reportées sur la **Figure 99**. Ces distributions sont semblables, que ce soit avec la présence d'austénite ou en l'absence d'austénite. De même que dans le cas des larges couloirs (cœur de la ferrite), la distribution de la concentration en Cr expérimentale est légèrement plus large que la distribution aléatoire, ce qui indique que des fluctuations de concentration en Cr sont également présentes dans les fins couloirs.

IV-4.1 Caractérisation du cœur de la ferrite avec et sans austénite de l'alliage *J* après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C

IV-4.1.a Composition chimique de la ferrite et distribution des éléments

La composition de la ferrite, avec et sans austénite, de l'échantillon d'alliage *J* après vieillissement de 1 000 h à 400 °C est reportée dans le **Tableau 20**. Les moyennes ont été calculées à partir de 5 pointes de sonde atomique pour la ferrite avec austénite et de 4 pour la ferrite sans austénite. Comme c'était le cas avant le vieillissement, ces compositions ne présentent pas de différences notables entre les deux types de ferrite.

Tableau 20 : Composition nominale en [%at.] de la ferrite de l'échantillon d'alliage *J* après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>
<i>Avec γ</i>	62,60 ± 0,60	24,80 ± 0,50	2,19 ± 0,03	6,74 ± 0,04	2,58 ± 0,04	0,73 ± 0,02
<i>Sans γ</i>	62,80 ± 0,60	24,70 ± 0,80	2,15 ± 0,08	6,70 ± 0,50	2,60 ± 0,30	0,71 ± 0,03

Après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, les volumes de sonde atomique de la **Figure 102** illustrent clairement l'évolution microstructurale des ferrites. La distribution du Cr forme le motif caractéristique de la décomposition spinodale, avec des zones enrichies en Cr correspondant aux domaines α' et des zones appauvries en Cr pour les domaines α . De plus, la phase G s'est également formée au cours du vieillissement, comme le montre la grande densité de nanoparticules MoNiSiMn visibles dans les différents volumes. Les volumes de sonde analysés pour la ferrite avec austénite sont très similaires à ceux de la ferrite sans austénite.

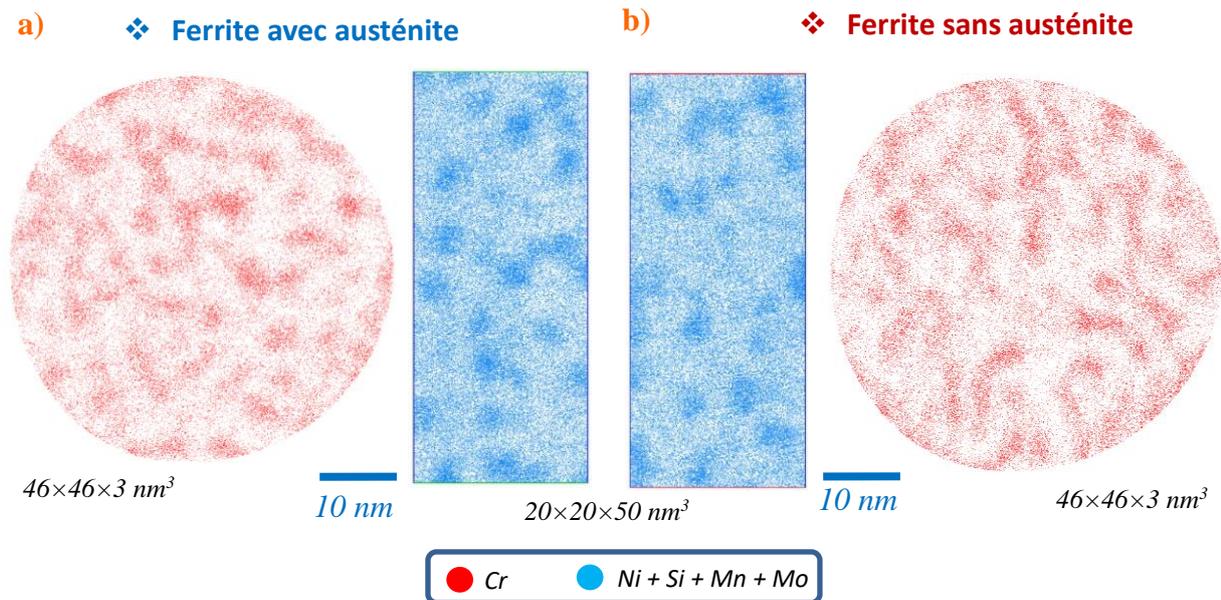


Figure 102 : Volumes de sonde atomique de la ferrite de l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C : a) Avec austénite ; b) Sans austénite.

IV-4.1.b Caractérisation de la décomposition spinodale à cœur après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C

La composition moyenne des domaines α et α' pour les deux types de ferrite est reportée dans le **Tableau 21**. La composition des domaines α et α' est similaire, que l'austénite soit présente ou non. Williams et Paxton [19] ont montré qu'à 300 °C, la concentration de Cr dans la phase α pour un alliage binaire de FeCr devrait être entre 5 et 10 %at., tandis que la phase α' devrait se situer entre 90 et 95 %at.. Les compositions des phases sont bien sûr modifiées dans cet alliage multi-élément. Cependant, en première approximation, les domaines α présentent une composition en Cr plus proche de l'équilibre, contrairement aux domaines α' , en accord avec la littérature [20,21].

Par rapport à la composition nominale de la ferrite, les domaines α présentent un appauvrissement des éléments Mo, Si, Ni et Mn. En revanche, les domaines α' présentent seulement un appauvrissement significatif en Ni, tandis que la concentration en Si et en Mn reste proche de la concentration nominale de la ferrite, avec une différence respective de 0,2 %at. Si et 0,1 %at. Mn.

Le rejet du Ni des domaines α' vers les domaines α , et en opposition, le rejet de Mo, Si et Mn des domaines α' vers α , induisent un flux croisé aux interdomaines α/α' conduisant à la formation des nanoparticules de phase G, comme mentionné dans la littérature [22,23].

Tableau 21 : Composition en [%at.] des domaines α et α' de la décomposition spinodale de l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

		<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>
<i>Domaine α'</i>	Avec γ	39,20 ± 2,00	51,10 ± 2,00	3,00 ± 0,20	3,40 ± 0,40	2,40 ± 0,10	0,66 ± 0,02
	Sans γ	40,00 ± 4,00	50,20 ± 5,00	2,90 ± 0,40	3,50 ± 0,30	2,40 ± 0,20	0,64 ± 0,07
<i>Domaine α</i>	Avec γ	84,50 ± 0,50	8,00 ± 0,40	1,30 ± 0,40	4,50 ± 0,50	1,10 ± 0,08	0,22 ± 0,02
	Sans γ	85,20 ± 2,00	7,50 ± 0,60	1,20 ± 0,20	4,30 ± 0,50	1,10 ± 0,30	0,21 ± 0,06

Le **Tableau 22** présente les mesures d'amplitude de concentration en Cr de la décomposition spinodale déterminées à partir des compositions des domaines α/α' et les longueurs d'onde mesurées par RDF pour chacune des ferrites. Que ce soit pour l'amplitude ou la longueur d'onde, les valeurs sont similaires, que l'austénite soit présente ou non.

Tableau 22 : Valeurs des amplitudes de concentration en Cr et des longueurs d'onde de la décomposition spinodale de l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

	ΔCr [%at.]	λ [nm]
Avec γ	43,00 ± 3,00	6,6 ± 1,0
Sans γ	42,70 ± 4,00	6,8 ± 0,8

IV-4.1.c Caractérisation de la phase G à cœur après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C

La composition moyenne des nanoparticules de phase G pour la ferrite avec et sans austénite est reportée dans le **Tableau 23**. Tout comme la décomposition spinodale, la composition des nanoparticules est similaire pour les deux types de ferrite. Ces nanoparticules présentent un fort enrichissement en Ni, Si et Mn, ainsi qu'un léger enrichissement en Mo, dont la concentration nominale dans la ferrite est de l'ordre de 2,2 %at. (**Tableau 20**).

Tableau 23 : Composition moyenne en [%at.] des nanoparticules de phase G aux interdomaines α/α' de l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>
Avec γ	26,90 ± 4,00	9,90 ± 0,70	3,40 ± 0,20	34,60 ± 3,00	16,20 ± 0,70	7,30 ± 0,50
Sans γ	30,60 ± 4,00	10,90 ± 0,90	3,30 ± 0,40	32,00 ± 4,00	14,70 ± 1,00	6,70 ± 0,70

Comme le montre l'histogramme de la **Figure 103**, les concentrations en Ni, Si et Mn augmentent avec la taille des nanoparticules, ce qui est conforme à l'observation d'Hamaoka et al. [24]. Concernant le Mo, sa concentration reste identique quelle que soit la taille. Comme l'a constaté Novy [20], l'enrichissement en Mo de la phase G est plus tardif.

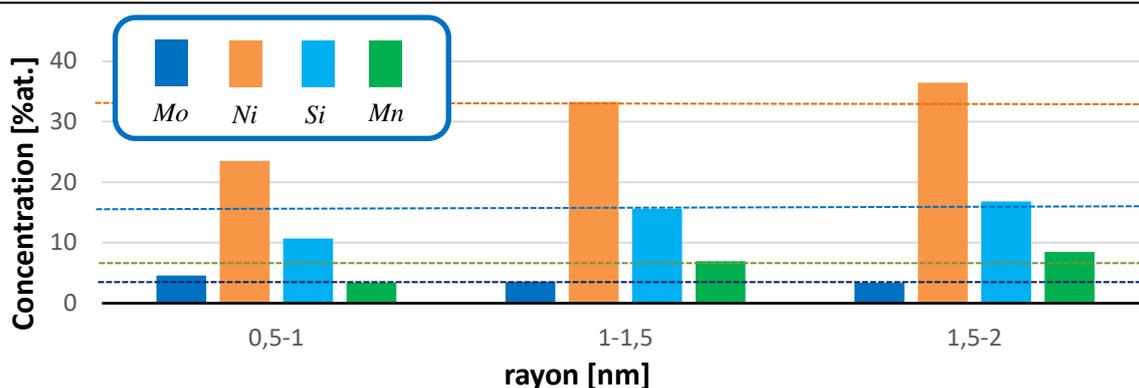


Figure 103 : Histogramme de concentration des différents éléments Ggènes en fonction de la taille des nanoparticules de phase G de l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

L'évolution de la composition des nanoparticules de phase G en fonction de leur taille pourrait être due à un biais lié à la différence du champ d'évaporation de ces nanoparticules par rapport aux domaines α et α' . La Figure 104 présente un profil de concentration linéaire tracé à travers un volume de sonde. Les profils du Fe et des éléments Ggènes sont comparés au profil du nombre total d'atomes dans le volume d'échantillonnage. Le profil ne révèle pas de variations significatives de la densité au niveau des nanoparticules de phase G, sauf peut-être pour la nanoparticule (3). Cependant, l'effet est très léger et ne peut pas affecter la composition à cœur de la particule. En effet, Hatzoglou et al. [25] ont montré que dans le cas des particules α' qui présentent une densité d'atomes plus importante, et donc un effet de champ plus important, seules les interfaces étaient impactées. Or la mesure de composition est réalisée à cœur.

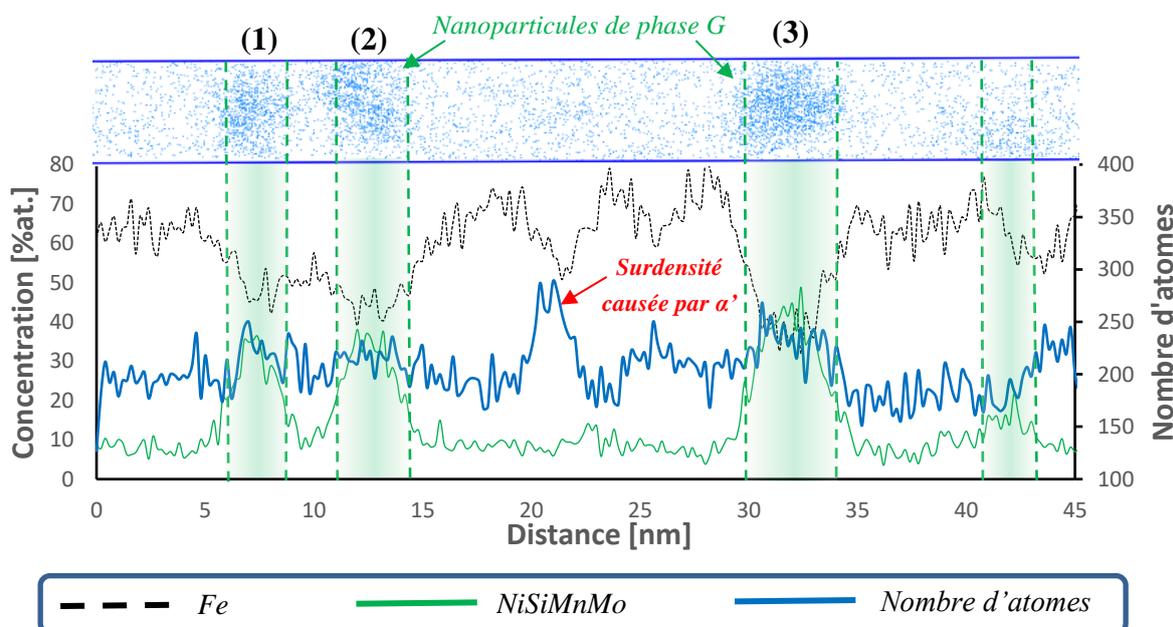


Figure 104 : Profils de concentration linéaire et du nombre d'atomes issus d'un échantillonnage $4 \times 4 \times 50 \text{ nm}^3$ d'un volume de l'échantillon d'alliage J vieilli 1 000 h à 400 °C.

Dans le cas de particules plus petites, la composition peut également être biaisée par la résolution latérale de la sonde atomique, qui est de l'ordre de $0,85 \pm 0,10$ nm. La mesure de la composition au cœur des nanoparticules ayant un rayon inférieur à 1 nm pourrait être affectée par le mélange aléatoire des positions des atomes de la particule et de la matrice. Cependant, Hatzoglou et al. [25] ont estimé que, pour des particules de 1 nm de rayon, l'impact n'excède pas 4 %at. Cr pour une concentration en Cr des précipités de 83 %at. et une concentration de matrice de 20 %at. de Cr.

Si les plus petites nanoparticules de phase G étaient affectées par cet effet, alors la concentration de Mo devrait suivre la même tendance que celles du Ni, Si et Mn en augmentant avec la taille, ce qui n'est pas le cas ici.

Les nanoparticules de phase G ne sont pas non plus affectées par un effet d'aberration chromatique [26]. Comme le montre l'échantillonnage d'un volume de sonde atomique sur la **Figure 105**, aucun décalage spatial entre les différentes espèces chimiques n'est visible.

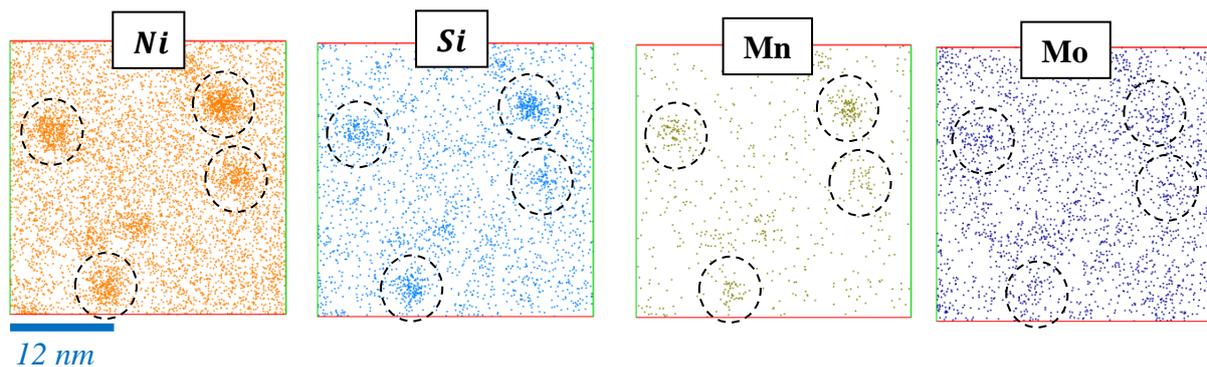


Figure 105 : Distributions du Ni, Si, Mn et Mo issus d'un échantillonnage $30 \times 30 \times 3$ nm³ prélevé dans un volume de l'échantillon d'alliage J vieilli 1 000 h à 400 °C.

L'augmentation de la concentration des éléments Ggènes avec le rayon des nanoparticules ne résulte donc d'aucun effet de biais. Les rapports stœchiométriques calculés à partir de la composition mesurée (**Tableau 24**) n'ont pas encore atteint la valeur théorique, ce qui signifie que les nanoparticules n'ont pas encore atteint la composition d'équilibre correspondant à la phase G et pourraient ne pas encore présenter une structure CFC, ce qui n'a pas pu être établi par MET.

La phase G présente un rayon moyen, une densité numérique et une fraction volumique similaires dans la ferrite en présence de l'austénite ou en son absence.

Tableau 24 : Valeurs caractéristiques du rayon moyen R_m , de la densité numérique D_n , de la fraction volumique F_v et de la stœchiométrie de la phase G de l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

	R_m [nm]	D_n [$10^{24} m^{-3}$]	F_v [%]	$\frac{[Ni]+[Mo]+[Fe]}{[Si]}$ Théorique = 2,3	$\frac{[Ni]+[Mo]+[Fe]}{[Cr]+[Mn]}$ Théorique = 2,7
Avec γ	$1,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,4$	$4,6 \pm 1,0$	4,0	3,8
Sans γ	$1,8 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,8$	4,5	3,8

La **Figure 106** présente la distribution du rayon des nanoparticules de phase G pour les deux types de ferrite. Les distributions sont très similaires, cependant quelques différences sont constatées. La ferrite avec austénite semble présenter plus de particules de rayon inférieur à 1,25 nm et supérieur à 2,7 nm, tandis que la ferrite sans austénite présente plus de particules de rayon compris entre 2,20 et 2,35 nm. Les deux distributions semblent également avoir un aspect bimodal (flèches rouges).

L'**Annexe H** présente les distributions du rayon des nanoparticules pour chacune des pointes de la ferrite avec austénite et sans austénite (p.229 et p.230). La forme de ces distributions varie d'une analyse à une autre, ce qui indique que l'aspect bimodal et les légers écarts entre les deux distributions (**Figure 106**) seraient plutôt liés à un manque de statistique qu'à une formation différente de la phase G. Des analyses supplémentaires permettraient de vérifier sans ambiguïté si les distributions sont bimodales. Les distributions ont été construites avec 1 000 nanoparticules. Cela met en évidence que ce n'est pas tant la quantité de nanoparticules qui revêt de l'importance que le nombre d'échantillons prélevés et analysés.

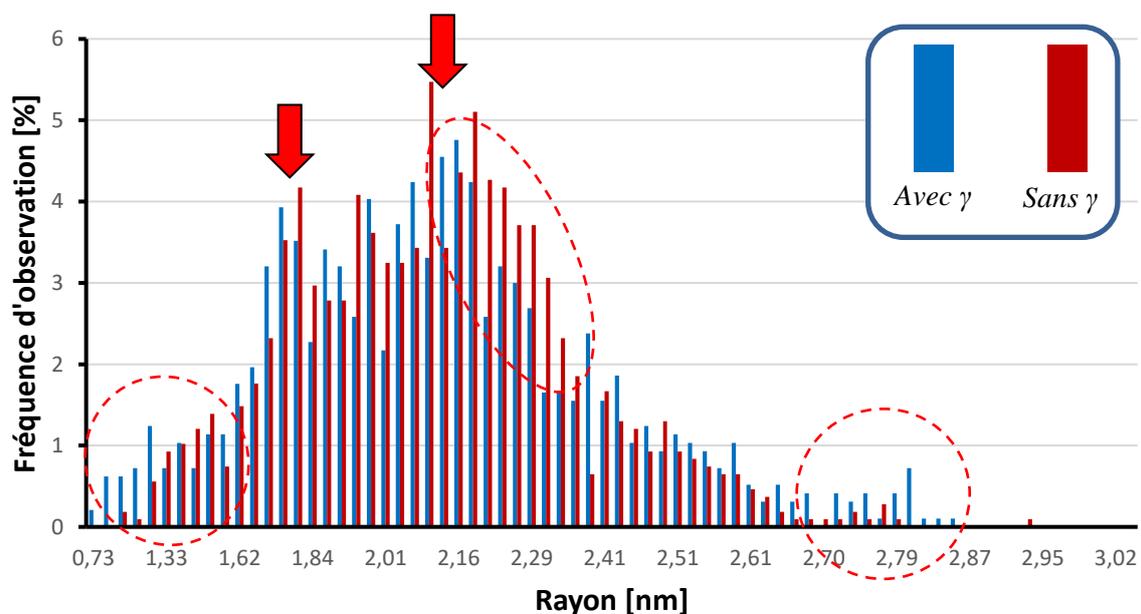


Figure 106 : Distribution de fréquence du rayon des nanoparticules de phase G dans la ferrite de l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans γ .

IV-4.2 Caractérisation des couloirs fins de l'alliage J et de la ferrite de l'alliage C après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C

Avec une teneur en ferrite de 12 %, la structure globale (squelette de ferrite) de l'alliage C est plus fine que celle de l'alliage J (voir le **chapitre III**), rendant la distinction entre les fines structures et les larges plus complexe. Les analyses de l'alliage C ont été réalisées sur des couloirs aussi larges que possible, compris entre 10 et 20 μm .

Pour les fins couloirs de ferrite de l'alliage J, une série d'analyses pour chaque type de ferrite, avec et sans γ , présentait des compositions suffisamment proches pour permettre une comparaison. Les lift-outs en question sont présentés par les images MEB de la **Figure 107 a)** et **b)**.

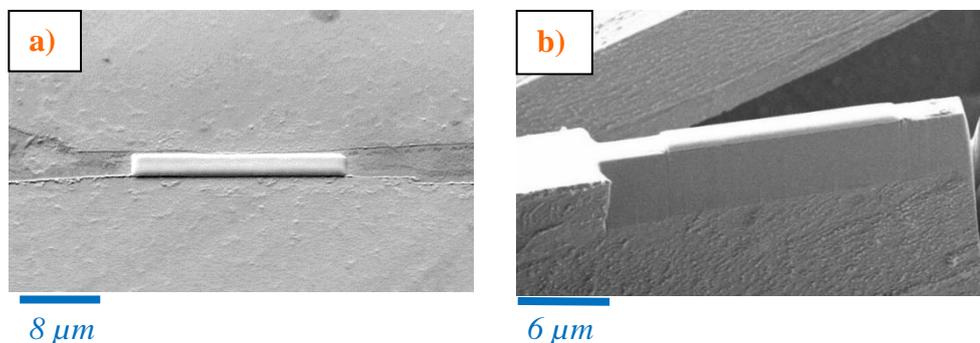


Figure 107 : Images MEB d'un lift-out pour une analyse de sonde atomique d'un fin couloir de ferrite pour les cas : a) Avec austénite, b) Sans austénite (image avec correction de l'inclinaison à 36 °).

IV-4.2.a Composition chimique et distribution des éléments

Les compositions nominales de la ferrite pour les différents cas sont reportées dans le **Tableau 25**. Les compositions des fins couloirs de ferrite de l'alliage J ont été calculées à partir de 2 volumes de sonde atomique pour la ferrite avec austénite, et également 2 volumes pour la ferrite sans austénite. Les compositions de la ferrite pour l'alliage C ont été calculées à partir de 3 volumes de sonde atomique pour le cas avec austénite, et de 2 pour le cas sans austénite.

L'effet du gradient de composition Cr/Ni [13] de l'alliage J est bien visible sur la composition des fins couloirs, qui présente une concentration de Cr légèrement plus élevée et une concentration de Ni légèrement moins importante qu'au cœur de la ferrite. L'alliage C, qui est sans Mo, présente une concentration de Ni et de Cr moins importante.

Malgré une légère différence sur les concentrations de Cr et de Ni, qui est due au gradient de Cr/Ni créé par la formation de l'austénite, les compositions de la ferrite avec austénite et sans austénite sont similaires dans tous les cas.

Tableau 25 : Composition nominale en [%at.] au cœur de la ferrite et des fins couloirs de l'échantillon d'alliage J ainsi que de la ferrite de l'alliage C après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

Austénite	Cœur α alliage J		Fin couloirs alliage J		Alliage C	
	Avec	Sans	Avec	Sans	Avec	Sans
Fe	62,60 ± 0,60	62,80 ± 0,60	61,51 ± 0,02	62,40 ± 0,03	65,70 ± 0,30	66,18 ± 0,04
Cr	24,80 ± 0,50	24,70 ± 0,80	26,51 ± 0,06	25,76 ± 0,01	25,90 ± 0,30	25,25 ± 0,02
Mo	2,19 ± 0,03	2,15 ± 0,08	2,51 ± 0,01	2,32 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01
Ni	6,74 ± 0,04	6,70 ± 0,50	5,62 ± 0,04	5,85 ± 0,01	5,06 ± 0,04	5,20 ± 0,1
Si	2,58 ± 0,04	2,60 ± 0,30	2,78 ± 0,01	2,65 ± 0,01	2,33 ± 0,05	2,33 ± 0,01
Mn	0,73 ± 0,02	0,71 ± 0,03	0,70 ± 0,01	0,68 ± 0,01	0,69 ± 0,01	0,67 ± 0,01

Que ce soit dans le cas des fins couloirs de ferrite de l'alliage J ou celui de la ferrite de l'alliage C, les volumes de sonde ne révèlent pas de différence pour la décomposition spinodale que l'austénite soit présente ou non, comme présenté sur la **Figure 108**. En ce qui concerne la phase G, la densité de nanoparticules est plus faible dans les fins couloirs et pour l'alliage C par rapport au cœur de la ferrite de l'alliage J. Cet effet est lié à la plus faible concentration en Ni des fins couloirs de l'alliage J et de l'alliage C, qui de plus ne contient pas de Mo [1]. Ceci sera décrit en détail et discuté dans le **Chapitre V**.

❖ Cœur de ferrite Alliage J ❖ Fins couloirs Alliage J ❖ Alliage C

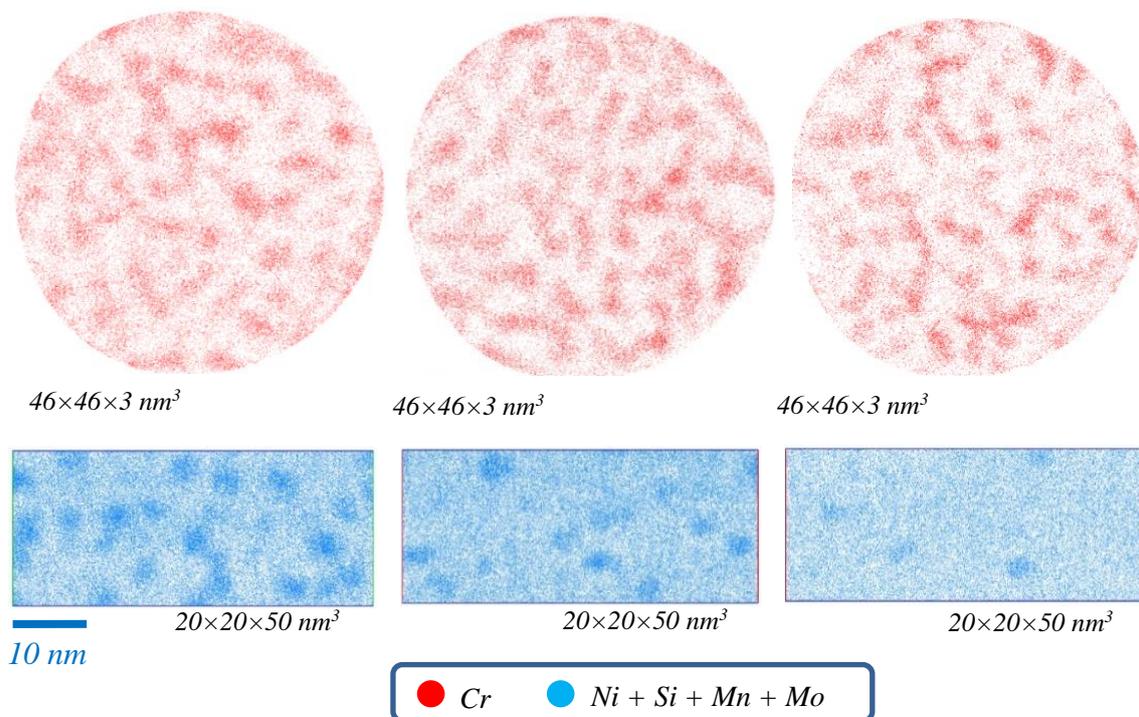


Figure 108 : Microstructure de la ferrite de l'alliage J et C après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

IV-4.2.b Caractérisation de la décomposition spinodale

Le **Tableau 26** regroupe les différentes caractéristiques de la décomposition spinodale des ferrites avec et sans austénite des fins couloirs de ferrite de l'alliage *J* et de la ferrite de l'alliage *C*. Les compositions moyennes des domaines α et α' , l'amplitude de concentration en Cr et les longueurs d'onde sont équivalentes dans les deux cas pour les deux types de ferrite.

Tableau 26 : Composition en [%at.] des domaines α et α' de la décomposition spinodale des fins couloirs de ferrite de l'échantillon d'alliage *J* et de la ferrite de l'alliage *C* après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

	Fins couloirs Alliage J				Alliage C			
	Avec γ		Sans γ		Avec γ		Sans γ	
	α'	α	α'	α	α'	α	α'	α
Fe	35,80 ± 0,20	84,00 ± 0,30	37,40 ± 0,30	84,56 ± 0,06	37,90 ± 1,00	86,30 ± 0,20	40,40 ± 0,70	86,00 ± 0,20
Cr	53,50 ± 0,20	7,90 ± 0,10	52,40 ± 0,30	7,78 ± 0,02	55,30 ± 1,00	7,40 ± 0,20	52,60 ± 0,80	7,34 ± 0,04
Mo	3,45 ± 0,01	1,43 ± 0,02	3,16 ± 0,08	1,36 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,07 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,06 ± 0,04
Ni	2,98 ± 0,04	4,44 ± 0,09	3,17 ± 0,02	4,37 ± 0,03	2,80 ± 0,20	4,32 ± 0,04	3,04 ± 0,07	4,63 ± 0,07
Si	3,04 ± 0,02	1,45 ± 0,02	2,81 ± 0,03	1,29 ± 0,04	2,66 ± 0,08	1,30 ± 0,06	2,76 ± 0,01	1,34 ± 0,02
Mn	0,82 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,77 ± 0,03	0,25 ± 0,01	0,96 ± 0,03	0,31 ± 0,01	0,89 ± 0,04	0,31 ± 0,04
ΔCr	45,60 ± 3,00		44,60 ± 4,00		48,00 ± 2,00		45,30 ± 0,80	
λ [nm]	6,5 ± 0,7		6,7 ± 0,7		6,3 ± 0,3		6,6 ± 0,1	

IV-4.2.c Caractérisation de la phase G

Les caractéristiques de la phase G pour chaque cas sont reportées dans le **Tableau 27**. Là encore, les différentes caractéristiques et la composition de la phase G sont semblables, que l'austénite soit présente ou non, aussi bien pour les fins couloirs de l'alliage *J* que pour la ferrite de l'alliage *C*.

Les distributions de fréquence du rayon des nanoparticules pour les fins couloirs de l'alliage *J* de la **Figure 109** sont assez proches et totalisent 500 nanoparticules chacune. De légères différences sont visibles entre les deux distributions, similaires à celles observées au cœur de la ferrite, avec encore cet aspect bimodal (flèches rouges). Des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour augmenter la statistique et vérifier si deux familles de nanoparticules existent, ou si cela provient de fines variations de composition liées au gradient de composition Cr/Ni.

Les distributions de fréquence du rayon des nanoparticules pour la ferrite de l'alliage *C* de la **Figure 110** présentent une faible statistique. Dans le cas de la ferrite avec l'austénite, la

distribution est constituée de 61 nanoparticules, contre 155 nanoparticules pour celle du cas de la ferrite sans austénite. Cette faible statistique limite considérablement la capacité d'évaluer la similarité de la précipitation de la phase G dans les deux types de ferrite, permettant uniquement de constater que les tailles sont équivalentes.

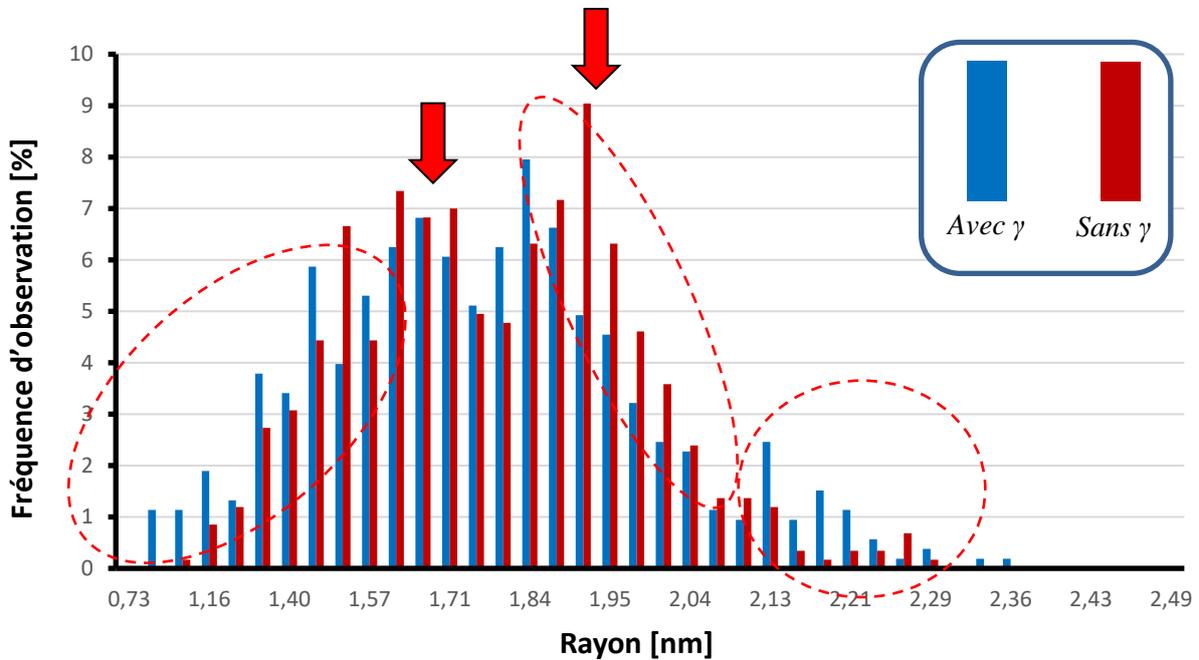


Figure 109 : Distribution de fréquence du rayon des précipités de phase G pour dans les couloirs fins de ferrite pour l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

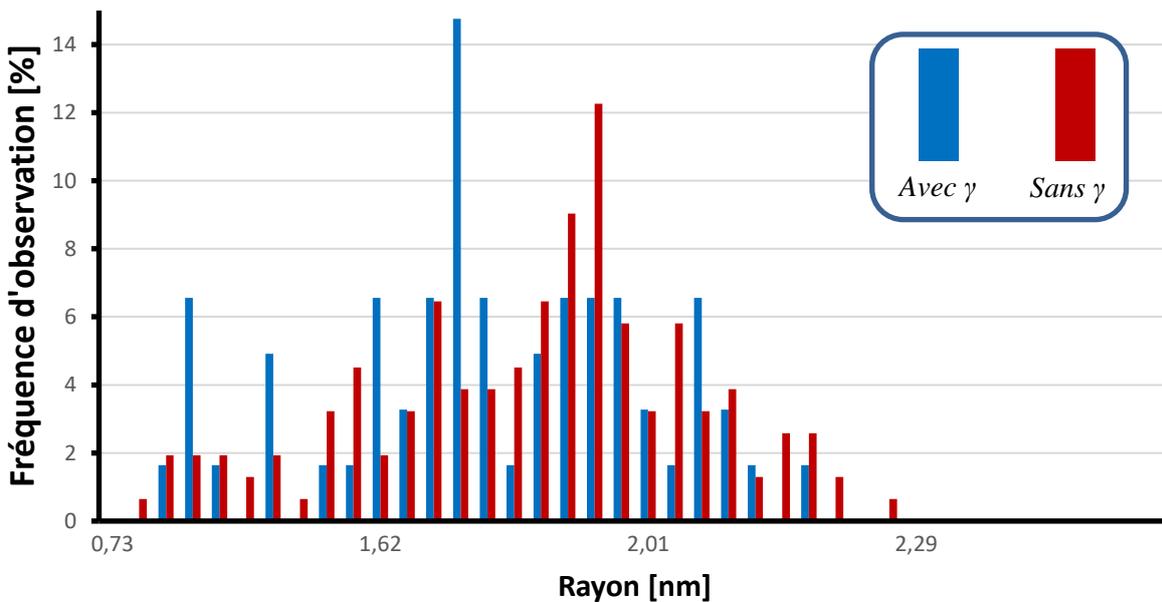


Figure 110 : Fréquence de distribution du rayon des précipités de phase G de la ferrite pour l'échantillon d'alliage C après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

Tableau 27 : Composition moyenne en [%at.], le rayon moyen R_m , la densité numérique D_n , la fraction volumique F_v et la stœchiométrie des nanoparticules de phase G des fins couloirs de ferrite de l'échantillon d'alliage J et de la ferrite de l'alliage C après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, avec et sans austénite.

	Fins couloirs Alliage J		Alliage C	
	Avec γ	Sans γ	Avec γ	Sans γ
Fe	28,80 ± 0,40	29,20 ± 1,00	37,60 ± 9,00	38,40 ± 2,00
Cr	11,32 ± 0,02	10,90 ± 0,50	9,10 ± 3,00	8,79 ± 0,04
Mo	3,17 ± 0,06	3,14 ± 0,07	0,16 ± 0,03	0,06 ± 0,09
Ni	32,30 ± 0,20	32,40 ± 1,00	30,50 ± 6,00	29,90 ± 1,00
Si	15,40 ± 0,05	15,40 ± 0,40	11,30 ± 3,00	11,20 ± 0,50
Mn	7,15 ± 0,08	7,10 ± 0,50	8,80 ± 2,00	9,20 ± 0,20
R_m [nm]	1,7 ± 0,6	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1
D_n [$10^{24} m^{-3}$]	0,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
F_v [%]	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,4	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1
$\frac{[Ni]+[Mo]+[Fe]}{[Si]}$ (Th : 2,3)	4,2	4,2	6,0	6,1
$\frac{[Ni]+[Mo]+[Fe]}{[Cr]+[Mn]}$ (Th : 2,7)	3,5	3,6	3,8	3,8

IV-5 Impact de l'austénite sur le vieillissement de la ferrite - Discussion

L'analyse monocristalline par diffraction des rayons X (DRX) a permis de montrer, pour le grain de ferrite étudié, qu'une contrainte de compression uniaxiale, selon un axe cristallographique {001}, était exercée par l'austénite présentant une orientation préférentielle avec la ferrite de type N-W [4,5]. Cette observation concorde avec différents travaux sur des aciers austéno-ferritiques [6,7,12], mettant en évidence une ferrite en compression et une austénite en traction. La mesure réalisée après la dissolution sélective montre une relaxation de ces contraintes, passant d'une compression uniaxiale de l'ordre de -350 MPa à -30 MPa. Ainsi, la dissolution sélective permet d'obtenir une ferrite libre de toutes contraintes en conservant sa composition et sa morphologie. Son histoire thermomécanique est identique à celle de la ferrite avec austénite, ce qui permet d'éliminer des différences dues à des procédés d'élaboration différents qui pourraient influencer le vieillissement de la ferrite, tels que la vitesse de refroidissement. Ainsi, seule la contrainte résiduelle à l'état initial apparaît comme un facteur susceptible de conduire à un vieillissement différent entre les deux types de ferrite, avec et sans austénite.

La caractérisation par sonde atomique tomographique de la ferrite, en présence et en absence d'austénite, ne révèle aucune différence significative sur l'évolution nanostructurale de la ferrite. Pour les produits et états étudiés, la cinétique de décomposition spinodale est similaire avec ou sans la présence de l'austénite. Ceci est confirmé aussi bien au cœur qu'au sein des fins couloirs de ferrite de l'alliage *J* et de celle de l'alliage *C*. Ces résultats montrent que la contrainte exercée par l'austénite sur la ferrite, n'a pas eu d'impact sur la formation de la décomposition spinodale, qui est quasiment identique pour les deux types de ferrite. De même, la caractérisation de la phase G n'a pas révélé de différence significative. Les nanoparticules présentent des caractéristiques similaires dans la ferrite avec austénite et sans austénite.

Comme l'alliage *C* présente une teneur en ferrite plus faible, soit 12 %, par rapport au 30 % pour l'alliage *J*, la ferrite de l'alliage *C* devrait se trouver dans un état de contrainte initial plus important. Comme le rapportent Shiekhelsouk et al. [12], la mesure de la contrainte résiduelle à l'état initial est de l'ordre de -50 MPa pour l'acier avec 70 % de ferrite (30 % d'austénite), et de l'ordre de -350 MPa pour l'acier avec 39 % de ferrite (61 % d'austénite). Or, les résultats obtenus démontrent sans ambiguïté que le vieillissement de la ferrite n'a pas été affecté par la présence de l'austénite lors du maintien de 1 000 h à 400 °C. Aucune différence sur la formation de la décomposition spinodale ou de la phase G n'est mise en évidence. Donc, même si les contraintes résiduelles initiales sont plus importantes, aucune modification de cinétique de vieillissement n'est induite.

Les résultats obtenus pour les alliages *J* et *C* montrent donc une microstructure semblable entre la ferrite avec et sans austénite, attestant que la présence d'austénite au cours du vieillissement n'a eu aucun impact significatif.

Soit les contraintes résiduelles induites par l'austénite à l'état initial sont trop faibles pour avoir un effet, soit la différence d'évolution microstructurale n'est pas suffisamment importante pour être constatée avec cette méthode d'analyse, pour cette condition de vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

Des études ont été menées pour observer les effets d'une contrainte sur le vieillissement de la ferrite par Danoix et al. [27] sur un alliage modèle ternaire martensitique FeCrNi, par Dahlström et al. [28,29] sur un alliage binaire Fe-35Cr et par Zhou et al. [30] pour des aciers austéno-ferritiques. Dans ces trois cas, les auteurs ont appliqué une contrainte de traction aux échantillons pendant toute la durée du recuit. Le choix d'une méthode de traction uniaxiale était destiné à éviter des états de contraintes plus complexes qui pourraient être provoqués par

une compression, tels que du cisaillement à la surface de contact ou d'une déformation plastique des échantillons.

Dans le cas de l'alliage martensitique modèle Fe-15Cr-5Ni, les échantillons ont été vieillis pendant 1 000 h et 5 000 h à 425 °C. Au cours du vieillissement, une partie des échantillons a été maintenue sous une contrainte de traction de 800 MPa, qui correspond à 80 % de la limite d'élasticité de l'alliage à température ambiante. De plus, la martensite qui se forme selon un mécanisme displacif introduit une forte contrainte résiduelle [10].

Sous l'effet de la contrainte, les domaines α' adoptent une forme allongée, comme illustré sur la **Figure 111 a)**. Cependant, l'aspect allongé des domaines n'est pas systématiquement observable, comme le montre le volume du même échantillon sur la **Figure 111 b)**. Ce résultat montre que l'orientation cristallographique du grain par rapport à la traction joue un rôle. L'étude de l'écart statistique entre la distribution aléatoire et mesurée du Cr (paramètre V) dans le **Tableau 28** indique une séparation de phase plus rapide dans le cas où les particules sont allongées et donc influencées par la traction. En outre, la variation des valeurs lors du vieillissement sous contrainte révèle la variation de l'effet de la contrainte d'une région à l'autre de l'échantillon.

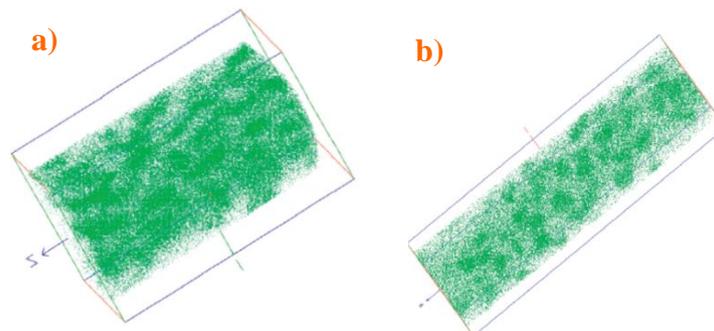


Figure 111 : Volume de sonde atomique d'un alliage modèle FeCrNi vieilli à 425 °C pendant 1000 h sous traction uniaxiale de 800 MPa ($V = 20 \times 20 \times 40 \text{ nm}^3$) : **a)** Volume avec élancement des particules riches en Cr ; **b)** Volume sans élancement des particules riches en Cr (le vert représente le Cr) [27].

Tableau 28 : Valeurs du paramètre V mesuré pour les différents volumes d'au moins 50 000 ions détectés de l'alliage modèle Fe-15-Cr-Ni vieillis à 425 °C.

		Échantillons			
		1	2	3	4
Non vieilli		0,02			
Vieilli	1 000 h	0,54	0,52		
	5 000 h	0,69	0,71		
Vieilli sous traction	1 000 h	0,68	0,64	0,67	0,66
	5 000 h	0,77	0,89	1,03	

Dans le cas de l'alliage binaire Fe-35Cr purement ferritique étudié par Dahlström et al. [28,29], l'échantillon a été vieilli à 525 °C pendant 96 h sous une traction de 150 MPa et 235 MPa, qui correspondent respectivement à environ 48 % et 76 % de la limite d'élasticité du matériau à la température ambiante, soit $\sigma_{0,2} = 310$ MPa.

Dans ces travaux, l'analyse EBSD de l'échantillon a permis de prendre en compte l'orientation cristallographique des grains de ferrite par rapport à la direction de traction. Les résultats présentés dans le **Tableau 4** montrent que la contrainte de traction qui est appliquée conduit systématiquement à une longueur d'onde de la décomposition spinodale plus importante, d'un facteur 2, quelle que soit l'orientation des cristaux. De plus, la composition des domaines α' présente une concentration en Cr plus élevée d'environ 10 %at. dans le cas d'une traction de 235 MPa. Cela démontre également que la contrainte de traction accélère le vieillissement de la ferrite. Le modèle numérique développé par Dahlström [28,29] prédit qu'une compression aurait un effet plus favorable au vieillissement que la traction.

Tableau 29 : Données de la concentration en Cr des domaines α' et de la longueur d'onde λ de la décomposition spinodale mesurée par RDF (fonction de distribution radiale) et par AC (auto-corrélation) [28].

	Direction	Concentration α' [%at.]	λ par RDF [nm]	λ par AC [nm]
<i>Fe-35Cr vieilli 100 h 525 °C</i>	$\langle 101 \rangle$	60,35 ± 0,38	6,32 ± 0,13	6,40 ± 0,07
	$\langle 111 \rangle$	61,01 ± 0,20	5,82 ± 0,11	5,90 ± 0,09
<i>Fe-35Cr vieilli 96 h 525 °C sous traction de 150 MPa</i>	$\langle 101 \rangle$	62,53 ± 1,50	10,28 ± 0,14	-
	$\langle 111 \rangle$	60,62 ± 0,20	9,85 ± 0,17	-
<i>Fe-35Cr vieilli 96 h 525 °C sous traction de 235 MPa</i>	$\langle 001 \rangle$	70,45 ± 1,20	10,9 ± 0,09	11,25 ± 1,02
	$\langle 101 \rangle$	74,55 ± 0,92	11,6 ± 0,15	12,0 ± 0,53
	$\langle 111 \rangle$	64,59 ± 0,84	11,1 ± 0,10	11,63 ± 1,18
	$\langle 112 \rangle$	69,34 ± 1,98	11,94 ± 0,13	12,63 ± 1,15

L'alliage binaire a été soumis à une contrainte de traction du même ordre de grandeur que la contrainte résiduelle à l'état initial mesurée dans l'alliage *J*, et pourtant Dahlström voit un effet sur la décomposition spinodale, alors que la caractérisation en sonde atomique des alliages *J* et *C* n'indique aucune différence. Comme mentionné dans la partie des résultats DRX, la contrainte de la ferrite mesurée ne peut pas être comparée à la limite d'élasticité mesurée par essai de traction. De plus, le modèle numérique indique un effet plus important d'une contrainte de compression par rapport à une contrainte de traction. L'alliage Fe-35Cr a été vieilli à 525 °C pendant 96 h. En première approximation, si l'hypothèse est faite que la force motrice est identique pour l'alliage Fe-35Cr vieilli à 525 °C et pour les alliages *J* ou *C* contenant moins de Cr (25-27%at) mais vieillis à plus basse température (400 °C), alors le calcul d'un temps équivalent de traitement thermique est possible. En temps équivalent,

l'alliage binaire devrait être vieilli plus de 80 000 h (un peu plus de 9 ans) à 400 °C et 2 560 000 h (300 ans) à 350 °C, pour correspondre au vieillissement observé à 525 °C. Le vieillissement de 1 000 h à 400 °C étant bien plus court, ceci pourrait expliquer qu'aucune différence ne soit visible dans les alliages *J* et *C* alors qu'elle est visible dans l'alliage modèle.

Zhou et al. [30] ont également observé un effet de vieillissement accéléré de la ferrite pour un échantillon d'acier austéno-ferritique vieilli sous traction. Pour leur étude, 4 aciers austéno-ferritiques ont été choisis. Trois des aciers, nommés SAF 2205, 2304 et 2507, ont été chauffés à 1350 °C, sans temps de maintien, puis refroidis à l'air jusqu'à 1050 °C, avant d'être trempés à l'eau. Cette procédure de traitement thermique a été utilisée pour tenter de générer une microstructure semblable à celle d'une zone affectée par la chaleur (HAZ pour heat affected zone) après le soudage. Le quatrième est un échantillon 25.10.4L qui a été découpé à partir d'une soudure. Les microstructures de ces aciers sont présentées sur la **Figure 112** et leurs caractéristiques dans le **Tableau 30**.

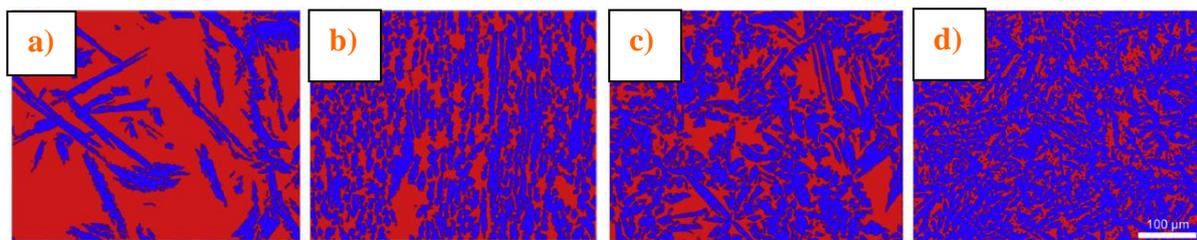


Figure 112 : Les micrographies EBSD présentent en rouge la ferrite et en bleu l'austénite : a) SAF 2304; b) SAF 2205; c) SAF 2507; d) métal d'apport 25.10.4L [30].

Tableau 30 : Teneur de ferrite δ et composition des alliages de l'étude de Zhou et al. [30].

Alliage	δ [%]	Fe	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	C
2304	0,73	Bal.	22,79	0,34	4,8	0,51	1,49	0,023
2205	0,44	Bal.	22,00	3,13	5,68	0,40	1,63	0,026
2507	0,43	Bal.	24,25	3,85	7,12	0,24	0,60	0,024
25.10.4L	0,31	Bal.	24,92	3,87	9,39	0,37	0,38	0,016

Trois échantillons ont été préparés pour chacun de ces alliages et vieillis à 325 °C pendant 5 800 h pour les 3 aciers SAF et 3 000 h pour la soudure qui était trop fragile. Les trois échantillons ont permis d'avoir 3 conditions de contrainte de traction différentes : sans contrainte, faible contrainte (73 % de σ à température ambiante) et forte contrainte

(94 % de σ à température ambiante). Les valeurs des contraintes de traction sont reportées dans le **Tableau 31**.

Tableau 31 : Contrainte appliquée durant le vieillissement à 325 °C de l'étude de Zhou et al. [30].

Alliage	σ [MPa]	Faible contrainte [MPa]	Forte contrainte [MPa]
2304	297	217	280
2205	349	255	328
2507	421	314	397
25.10.4L	550	402	519

Comme le montrent les RDF obtenues pour les différents échantillons sur la **Figure 113**, seule la soudure soumise à une forte contrainte (94 % de σ) présente une différence significative par rapport à la condition vieillie sans contrainte. L'amplitude de la décomposition spinodale, qui est représentée par la valeur à l'ordonnée à l'origine et qui correspond au rapport de la concentration en Cr des domaines α' et de la concentration nominale en Cr de la ferrite, est plus élevée pour la soudure sous forte contrainte que sans contrainte, la différence étant de l'ordre de 0,12. Si l'échantillon SAF 2507 sous forte contrainte de traction présente une valeur légèrement supérieure à celle de la condition sans contrainte, inférieure à 0,01, l'échantillon de la soudure (25.10.4L) sous faible contrainte de traction (73 % de σ) présente au contraire une amplitude inférieure à la condition sans contrainte d'environ 0,02. Pour ce cas, cela ne permet pas de justifier d'un vieillissement accéléré sous l'effet de la contrainte.

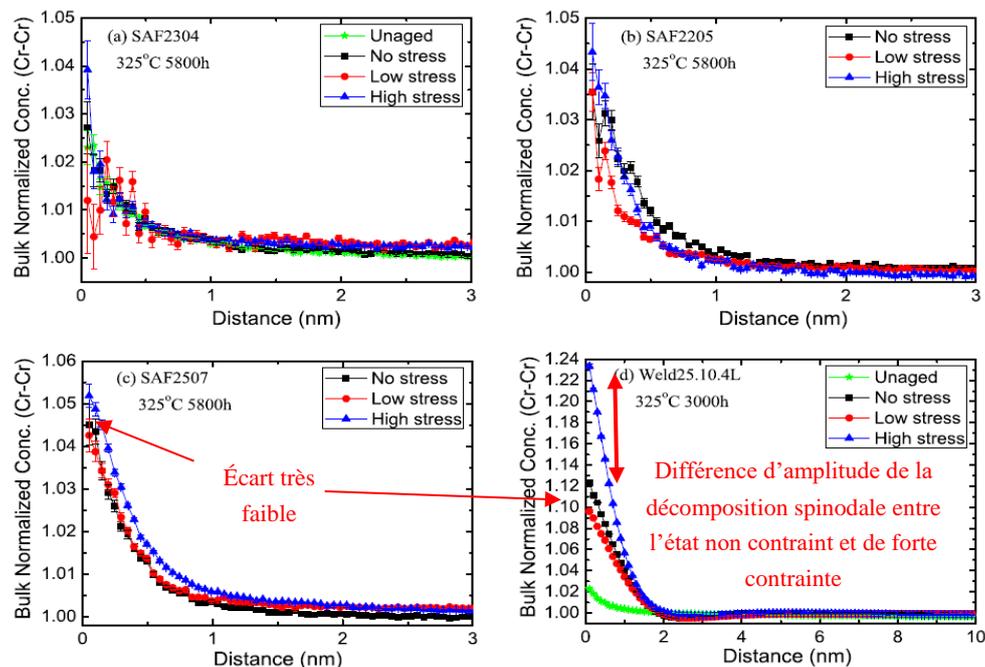


Figure 113 : Fonction de distribution radiale du Cr-Cr des échantillons de l'étude de Zhou et al. [30].

L'observation au MET par Zhou et al. [30] de l'échantillon 2507 et de la soudure (25.10.4L) après leur vieillissement sous une contrainte de traction à 94 % de σ , montre que la ferrite de l'échantillon 2507 contient peu de dislocations (**Figure 114 a**)), contrairement à la soudure où la densité de dislocations est très importante (**Figure 114 b**)). Les auteurs estiment que la contrainte résiduelle pour la ferrite de la soudure sous forte contrainte est donc très importante et dépasse la limite d'élasticité de la ferrite. Cette étude montre que l'état de contrainte de la ferrite doit être important pour qu'une différence puisse être constatée. Toutefois, des questionnements peuvent se poser sur l'effet que pourrait avoir une telle densité de dislocations sur l'évolution de la microstructure de la ferrite.

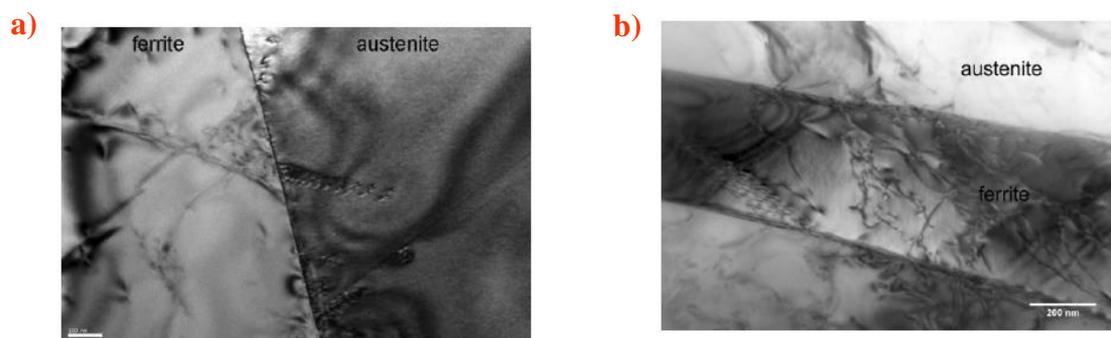


Figure 114 : a) Micrographie de microscopie électronique en transmission de SAF2507 vieilli 5 800 h à 325 °C sous une contrainte de traction de 397 MPa [30] ; b) Micrographie de microscopie électronique en transmission de 25.10.4L vieilli 3 000 h à 325 °C sous une contrainte de traction de 519 MPa [30].

Wawszczak et al. [31] ont étudié par DRX l'effet d'un traitement thermique sur l'état de contraintes résiduelles initial pour un acier purement ferritique laminé à froid. Les auteurs ont ainsi montré que les contraintes résiduelles d'ordre I et II à l'état initial diminuent à partir de 150 °C en raison de la réorganisation des dislocations. À 400 °C, les contraintes résiduelles introduites par le laminage, qui étaient d'environ 80 MPa, ont chuté à 20 MPa après traitement thermique. Ce travail montre très probablement que les contraintes résiduelles initiales mesurées dans l'alliage *J* avant vieillissement diminuent au cours du traitement thermique pour atteindre de faibles valeurs. Ceci n'est bien sûr pas le cas lorsque les alliages sont vieillis sous une contrainte en traction maintenue tout le temps du vieillissement.

Ces différents travaux montrent que le vieillissement de la ferrite peut être accéléré par des contraintes résiduelles si leur intensité est suffisamment importante et/ou maintenue durant tout le traitement thermique. Toutefois, dans le cas des aciers austéno-ferritiques en condition de service, ce n'est pas le cas. La réduction des contraintes résiduelles initiales induites par le traitement thermique, l'intensité trop faible de ces contraintes et/ou le degré d'avancement de la cinétique de transformation de phases trop faible expliquent le fait que la microstructure est identique avec ou sans l'austénite.

Le vieillissement moins important de l'alliage purement ferritique [1] (décomposition spinodale moins avancée et absence de nanoparticules de phase G), ne peut donc pas provenir de l'absence de contraintes résiduelles liée à l'absence de l'austénite. Cependant, les résultats que Brown et al. [2] ont obtenus pour des alliages modèles de FeCrNi purement ferritique et biphasé vieillis à 400 °C semblent indiquer le contraire. Les deux alliages qui ont été vieillis jusqu'à 1 000 h à 400 °C ont été étudiés par microdureté Vickers. Leur observation a été celle d'un durcissement plus rapide de la ferrite de l'alliage FeCrNi biphasé par rapport à celui de l'alliage purement ferritique. La conclusion était que la présence d'austénite, de l'ordre de 10 % pour l'échantillon de l'étude, accélérerait le vieillissement de la ferrite.

Ces auteurs ont évalué le durcissement de la ferrite en mesurant une dureté Vickers de 30 kg. Ainsi, l'analyse de dureté prend en compte les interfaces α/γ des alliages et pas seulement les grains de ferrite. La dureté de la ferrite uniquement n'est donc pas mesurée et ne peut en aucun cas être comparée à la dureté de l'échantillon purement ferritique. Cette méthode de mesure conduit à une dureté supérieure à celle de la ferrite à l'état initial, comme le montre le graphique de la **Figure 115** et comme l'avait rapporté Chung dans son article de review [32]. L'effet des interfaces d'austénite sur la dureté des aciers austéno-ferritiques avait déjà été observé par Solomon et Devine [33]. Ainsi pour Chung [32], si les effets d'interfaces α/γ sont considérés dans le cas de l'échantillon FeCrNi biphasé, qui biaisent la mesure, l'écart entre les deux ferrites est faible.

La conclusion de Brown et al. [2] selon laquelle, la présence d'une petite quantité d'austénite augmente significativement la vitesse initiale de la décomposition spinodale et le durcissement de la ferrite, est donc inexacte.

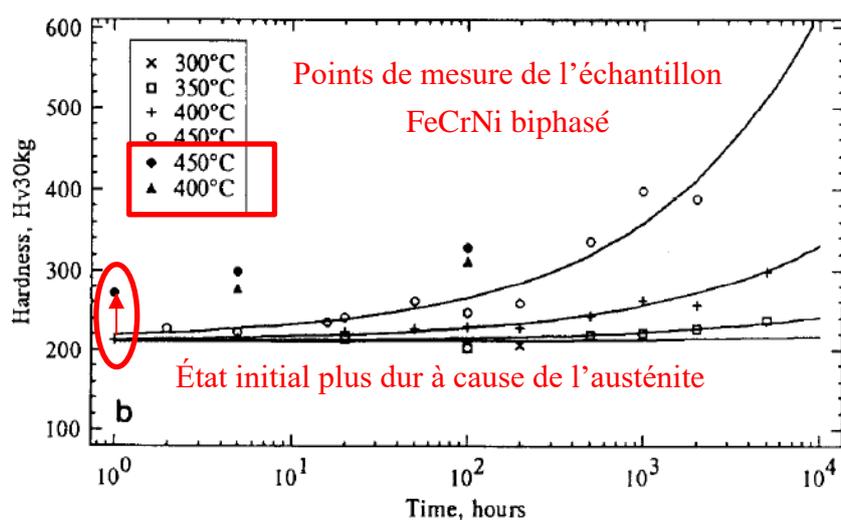


Figure 115 : Courbe de mesure Vickers à 30 kg des échantillons Fe-26%Cr-5%Ni duplex et purement ferritique (monophasé) [2].

IV-6 Conclusion et perspectives

Deux alliages austéno-ferritiques, avec et sans Mo de teneur en ferrite différente, ont été préparés par électrochimie pour supprimer l'austénite dans le but d'étudier l'influence des contraintes résiduelles initiales exercées par l'austénite sur le vieillissement de la ferrite. L'étude par sonde atomique a permis de montrer que la dissolution sélective de l'austénite n'a pas d'impact sur la composition chimique de la ferrite, qui reste inchangée.

Après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, les deux alliages présentent une évolution microstructurale de la ferrite identique, avec des caractéristiques identiques de la décomposition spinodale et de la phase G entre la ferrite avec et sans austénite. Que ce soit au cœur ou dans les fins couloirs de ferrite, les contraintes résiduelles initiales liées à la présence de l'austénite et existant avant traitement thermique, ne contribue pas à un vieillissement différent de la ferrite. La réduction des contraintes résiduelles initiales induites par le traitement thermique à 400 °C, l'intensité trop faible de ces contraintes et/ou le vieillissement trop court pour voir des effets pourraient expliquer le fait que la microstructure est identique avec ou sans l'austénite.

La différence de vieillissement entre un alliage purement ferritique et un alliage austéno-ferritique ne peut pas être expliquée par la présence de contraintes résiduelles.

Différentes perspectives peuvent être envisagées. L'aspect binomial des distributions du rayon des nanoparticules de phase G pourrait être vérifié avec une quantité d'analyse plus importante pour les larges et les fins couloirs de ferrite. De même, l'alliage C nécessite davantage d'analyses de sonde atomique pour approfondir la caractérisation de son évolution microstructurale. La condition de vieillissement de 1 000 h semble être trop courte et de nouvelles conditions, plus longues, seraient nécessaires pour vérifier si un effet significatif de la présence d'austénite sur le vieillissement de la ferrite peut être observé.

La longue mise en place de l'électrochimie, des différents vieillissements et de l'analyse monocristalline en DRX n'a pas permis d'avoir une bonne corrélation entre la contrainte mesurée pour un grain et la caractérisation en sonde atomique pour d'autres grains. Les futures études devront donc être menées avec un protocole permettant la caractérisation de la contrainte d'un grain puis de son évolution microstructurale. De plus, la grande taille des grains, de l'ordre du millimètre, offre la possibilité de dissoudre l'austénite sur une partie des grains, ce qui permet d'obtenir une ferrite avec et sans austénite pour un même grain. Les propriétés mécaniques de la ferrite pourraient également être étudié avec des méthodes plus spécifiques comme la micro-traction ou nano-compression en MEB.

Bibliographie

- [1] R. Badyka, Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2018.
- [2] J.E. Brown, G.D.W. Smith, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surface Science* 246 (1991) 285–291. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90428-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90428-U).
- [3] A.L. Lebaudy, R. Pesci, M. Fendler, X-ray Diffraction Residual Stress Measurement at Room Temperature and 77 K in a Microelectronic Multi-layered Single-Crystal Structure Used for Infrared Detection, *Journal of Electronic Materials* 47 (2018) 6641–6648. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6560-7>.
- [4] N. Benfetima, L. Priester, Influence of the crystallographic parameters of the grain boundary/grains system on the intergranular precipitation of austenite in a ferritic iron-nickel alloy, *Revue de Physique Appliquée* 21 (1986) 109–120. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01986002102010900>.
- [5] T.J. Headley, J.A. Brooks, A new Bcc-Fcc orientation relationship observed between ferrite and austenite in solidification structures of steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002) 5–15.
- [6] T. Siegmund, E. Werner, F.D. Fischer, The irreversible deformation of a duplex stainless steel under thermal cycling, *Materials Science and Engineering: A* 169 (1993) 125–134. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90607-G](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90607-G).
- [7] L. Mcirdi, Comportement et endommagement sous sollicitation mécanique d'un acier austéno-ferritique moulé vieilli, Thèse, Université de Lille, 2000.
- [8] J. Barralis, L. Castex, G. Maeder, Précontraintes et traitements superficiels, *Techniques de l'ingénieur* (1999). <https://doi-org.ezproxy.normandie-univ.fr/10.51257/a-v2-m1180>.
- [9] P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia, Residual stress : Part 1 - Measurement techniques, *Materials Science and Technology* 17 (2001) 355–365. <https://doi.org/10.1179/026708301101509980>.
- [10] P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia, Residual stress. Part 2 – Nature and origins, *Materials Science and Technology* 17 (2001) 366–375. <https://doi.org/10.1179/026708301101510087>.
- [11] S. Harjo, Y. Tomota, M. Ono, Measurements of thermal residual elastic strains in ferrite-austenite Fe-Cr-Ni Alloys by neutron and X-ray diffraction, *Acta Materialia* 47 (1998) 353–362. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00300-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00300-0).

- [12] M.N. Shiekhelsouk, V. Favier, K. Inal, S. Allain, O. Bouaziz, M. Cherkaoui, Residual and Internal Stress States in Duplex Steel with TWIP Effect, in: Berlin, 2006: pp. 833–838. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.524-525.833>.
- [13] L. Devillers-Guerville, Rupture d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, fragilisés par vieillissement à 350-400°C : Aspects microstructuraux - Simulation numérique de la dispersion et des effets d'échelle, Thèse, École nationale supérieure des mines de Paris, 1998.
- [14] S. Bugat, Comportement et endommagement des aciers austéno-ferritiques vieillis : une approche micromécanique, Thèse, École nationale supérieure des mines de Paris, 2000.
- [15] K. Inal, R. Pesci, J.L. Lebrun, O. Diard, R. Masson, Grain and phase stress criteria for behaviour and cleavage in duplex and bainitic steels, *Fatigue Fracture Engineering Material Structure* 29 (2006) 685–696. <https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2006.01056.x>.
- [16] R.N. Gunn, Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications, Abington publishing, 2003.
- [17] M. Hédin, Sensibilité aux conditions initiales de l'évolution microstructurale de la ferrite d'aciers austéno-ferritiques vieillis dans le domaine 300-400°C, Thèse, Université de Rouen Normandie, 1998.
- [18] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2014.
- [19] R.O. Williams, H.W. Paxton, The nature of aging of binary iron chromium alloys around 500°C, *Journal of the Iron and Steel Institute* 185 (1957) 358–374.
- [20] S. Novy, Mécanisme de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austéno-ferritiques, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2009.
- [21] F. Danoix, P. Auger, Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, *Materials Characterization* 44 (2000) 177–201. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(99\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(99)00048-0).
- [22] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaïmia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 4533–4540. <https://doi.org/10.1023/A:1018669217124>.
- [23] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, An atom-probe investigation of some correlated phase transformations in Cr, Ni, Mo containing supersaturated ferrites, *Surface Science* 266 (1992) 364–369. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)91047-F](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)91047-F).
- [24] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel,

Philosophical Magazine 92 (2012) 4354–4357.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2012.707340>.

- [25] C. Hatzoglou, B. Radiguet, G. Da Costa, P. Pareige, M. Roussel, M. Hernandez-Mayoral, C. Pareige, Quantification of APT physical limitations on chemical composition of precipitates in FeCr alloys, *Journal of Nuclear Materials* 522 (2019) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.022>.
- [26] E.A. Marquis, J.M. Hyde, Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours, *Materials Science and Engineering : R: Reports* 69 (2010) 37–62. <https://doi.org/10.1016/j.mserr.2010.05.001>.
- [27] F. Danoix, J. Lacaze, A. Gibert, D. Mangelinck, K. Hoummada, E. Andrieu, Effect of external stress on the Fe–Cr phase separation in 15-5PH and Fe-15Cr-5Ni alloys, *Ultramicroscopy* 132 (2013) 193–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.12.004>.
- [28] A. Dahlström, Influence d'une contrainte mécanique sur le vieillissement d'alliage Fe-Cr, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2019.
- [29] A. Dahlström, F. Danoix, P. Hedström, J. Odqvist, H. Zapolsky, Effect of stress on spinodal decomposition in binary alloys: Atomistic modeling and atom probe tomography, *Metallurgical and Materials Transactions A* 53 (2022) 39–49. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06467-3>.
- [30] J. Zhou, J. Odqvist, M. Thuvander, S. Hertzmann, P. Hedström, Concurrent phase separation and clustering in the ferrite phase during low temperature stress aging of duplex stainless steel weldments, *Acta Materialia* 60 (2012) 5818–5827. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.022>.
- [31] R. Wawszczak, A. Baczmański, M. Marciszko, M. Wróbel, T. Czeppe, K. Sztwiertnia, C. Braham, K. Berent, Evolution of microstructure and residual stress during annealing of austenitic and ferritic steels, *Materials Characterization* 112 (2016) 238–251. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.019>.
- [32] H.M. Chung, Aging and Life Prediction of Cast Duplex Stainless Steel Components, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 50 (1992) 179–213. [https://doi.org/10.1016/0308-0161\(92\)90037-G](https://doi.org/10.1016/0308-0161(92)90037-G).
- [33] H.D. Solomon, Jr.T.M. Devine, Duplex Stainless Steels: A Tale of Two Phases, in: ASM, Ohio, 1982: pp. 693–756.

Chapitre V : Étude de l'influence du gradient de composition chimique et des impuretés sur le vieillissement de la ferrite

Sommaire

V-1 INTRODUCTION.....	180
V-2 EFFET DU GRADIENT DE COMPOSITION CHIMIQUE SUR L'ÉVOLUTION NANOSTRUCTURALE DE LA FERRITE DE L'ALLIAGE J	181
V-2.1 Caractérisation SAT du gradient de concentration Cr/Ni avant vieillissement thermique des ferrites avec et sans austénite.....	181
V-2.2 Caractérisation MET du gradient de composition vers une interface α/γ après vieillissement	183
V-2.3 Effet du gradient de composition sur l'évolution nanostructurale de la ferrite de l'alliage J	185
V-2.3.a Effet du gradient de composition sur les transformations de phase de la ferrite.....	185
V-2.3.b Rapport Cr/Ni après le vieillissement thermique.....	187
V-2.3.c Effet sur la décomposition spinodale	187
V-2.3.d Effet sur la précipitation de la phase G	189
V-2.4 Gradient de composition Cr/Ni dans l'alliage C	191
V-2.5 Discussion	192
V-3 INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION DE LA PHASE G	193
V-3.1 Échantillon purement ferritique I_{rec}	193
V-3.2 Résultats de la caractérisation en sonde atomique de l'alliage purement ferritique I_{rec}	195
V-3.2.a Avant vieillissement	195
V-3.2.b Après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.....	197
V-3.3 Discussion sur les différences de cinétique de transformation de phase de l'alliage ferritique par rapport aux alliages austéno-ferritiques.....	200
V-3.3.a Composition de la ferrite des différents alliages	200
V-3.3.b Décomposition spinodale.....	201
V-3.3.c Nanoparticules de phase G	203
V-3.3.d Discussion.....	206
V-4 CONCLUSION ET PERSPECTIVES	208
BIBLIOGRAPHIE.....	209

V-1 Introduction

Ce chapitre examine l'influence de la composition chimique de la ferrite sur son vieillissement microstructural. En effet, les résultats du **Chapitre IV** révèlent que les contraintes résiduelles exercées par l'austénite à l'état initial ne sont probablement pas à l'origine des différences de cinétique des transformations de phases entre l'acier purement ferritique et les aciers austéno-ferritiques [1].

La caractérisation par sonde atomique du cœur de la ferrite et des fins couloirs de l'alliage *J* montre une différence d'évolution microstructurale, avec une densité numérique de nanoparticules de phase G plus faible dans le cas des fins couloirs. Cette différence est due à une variation de la composition chimique de la ferrite liée à un gradient de Cr/Ni vers les interfaces α/γ [2]. De plus, les analyses montrent la présence de nombreuses espèces chimiques sous forme de traces qui pourraient jouer un rôle sur la formation des nanoparticules de phase G.

La première partie de ce chapitre présente la caractérisation du gradient de composition chimique aux interfaces α/γ dans l'alliage *J* qui a été réalisée en sonde atomique et en MET pour apporter des données complémentaires à la caractérisation réalisée par Devillers-Guerville [2]. Ce gradient de composition qui se traduit par une augmentation de la concentration en Cr et une diminution de la concentration en Ni vers les interfaces α/γ , a une influence directe sur l'évolution microstructurale de la ferrite.

La seconde partie du chapitre est consacrée à la présentation, des résultats obtenus pour l'alliage purement ferritique, dénommé *I_{rec}*, qui est élaboré à partir du même alliage que l'échantillon purement ferritique *I* étudié par Badyka [1]. Les données obtenues sont comparées à celles des échantillons de cette étude, *J* et *C* de même vieillissement, de deux alliages modèles *10NiSiMn* et *10NiSiMnMo* avec des vieillissements de 500 et 5 000 h à 400 °C étudiés par Badyka [1], ainsi qu'à celles de l'échantillon d'acier austéno-ferritique *L350* vieilli 30 000 h à 350 °C (temps équivalent de 945 h à 400 °C) étudié par Novy [3]. La composition de la ferrite de ce dernier a servi de base pour l'élaboration du lingotin purement ferritique. L'ensemble de ces données permettront de discuter sur un effet de la composition chimique sur le vieillissement singulier de l'acier ferritique par rapport à ses homologues biphasés.

V-2 Effet du gradient de composition chimique sur l'évolution nanostructurale de la ferrite de l'alliage J

V-2.1 Caractérisation SAT du gradient de concentration Cr/Ni avant vieillissement thermique des ferrites avec et sans austénite

Comme déjà mentionné, l'alliage *J* présente un gradient de composition dans la ferrite [2]. Ce gradient se traduit par une augmentation de la concentration en Cr et une diminution de la concentration en Ni en direction des interfaces α/γ . Le **Tableau 32** réunit les compositions globales au cœur de la ferrite et celles des fins couloirs de ferrite pour les cas avec et sans austénite, déjà présentés dans le **Chapitre IV**.

La comparaison des compositions entre les fins couloirs et le cœur de la ferrite permet d'observer la variation de la concentration en Cr et en Ni correspondant au gradient de composition. Les fins couloirs sont enrichis en Cr, avec environ 1 %at. en plus, et appauvris en Ni, avec 1 %at. en moins par rapport aux larges couloirs. De plus, le Mo présente une légère variation avec, une concentration légèrement plus élevée pour les fins couloirs, d'environ 0,35 %at.. Peut-être que de très légères variations pourraient également concerner le Fe, Si et Mn, mais les écarts sont trop faibles pour prétendre à un gradient de ces espèces chimiques.

Comme montré dans le **Chapitre IV**, la dissolution sélective n'est pas responsable de cette variation de concentration chimique. Le gradient apparaît lors de la formation de l'austénite où les éléments α gènes sont rejetés (enrichissement en Cr et en Mo) et les éléments γ gènes absorbés (appauvrissement en Ni) par l'austénite [2].

Tableau 32 : Mesure de la composition de la ferrite [%at.], avec et sans austénite, pour l'alliages *J* avant vieillissement thermique en [%at.] au cœur et à proximité des interfaces α/γ (fins couloirs).

	Larges couloirs de ferrite		Fins couloirs de ferrite	
	Avec γ [%at.]	Sans γ [%at.]	Avec γ [%at.]	Sans γ [%at.]
Fe	61,70 ± 0,10	61,70 ± 0,30	61,10 ± 0,30	60,90 ± 0,03
Cr	26,00 ± 0,30	25,80 ± 0,40	27,10 ± 0,20	27,30 ± 0,04
Mo	2,07 ± 0,05	2,00 ± 0,20	2,40 ± 0,20	2,39 ± 0,01
Ni	6,60 ± 0,10	6,80 ± 0,20	5,70 ± 0,20	5,61 ± 0,04
Si	2,52 ± 0,04	2,60 ± 0,10	2,71 ± 0,05	2,72 ± 0,03
Mn	0,79 ± 0,03	0,78 ± 0,02	0,72 ± 0,01	0,74 ± 0,01

L'analyse des fins couloirs avec la sonde atomique se révèle délicate car l'estimation de la distance avec une interface α/γ du volume analysé est compliquée voire impossible. En effet, des grains d'austénite sous-jacent et invisibles depuis la surface peuvent être présents dans les pointes introduisant une interface α/γ .

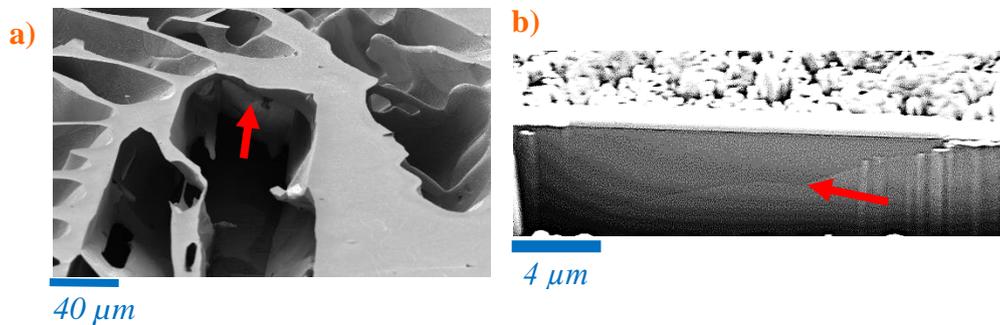


Figure 116 : a) Image MEB de la ferrite après dissolution sélective de l'austénite de l'échantillon d'alliage J non vieilli, la flèche montre une interface α/γ sous-jacente qui n'est pas visible lorsque l'austénite n'est pas dissoute ; b) Image MEB d'un lift-out réalisée dans un large couloir de ferrite de l'alliage J vieilli 1 000 h à 400 °C, la flèche montre interface α/γ sous-jacente visible dans le prélèvement.

De plus, ce gradient n'est pas parfaitement homogène en amplitude et en distance des interfaces α/γ , comme le montre l'agrandissement du profil de Cr d'un couloir de ferrite sur la **Figure 117 a)**. La **Figure 117 b)** et c) schématise le gradient de composition présent dans un couloir de ferrite. Les analyses de sonde réalisées au centre de larges zones ne présentent pas de variations significatives. En revanche, dans le cas d'une fine structure, la composition dépendra donc du gradient imposé par la présence des différentes interfaces α/γ qui la délimite.

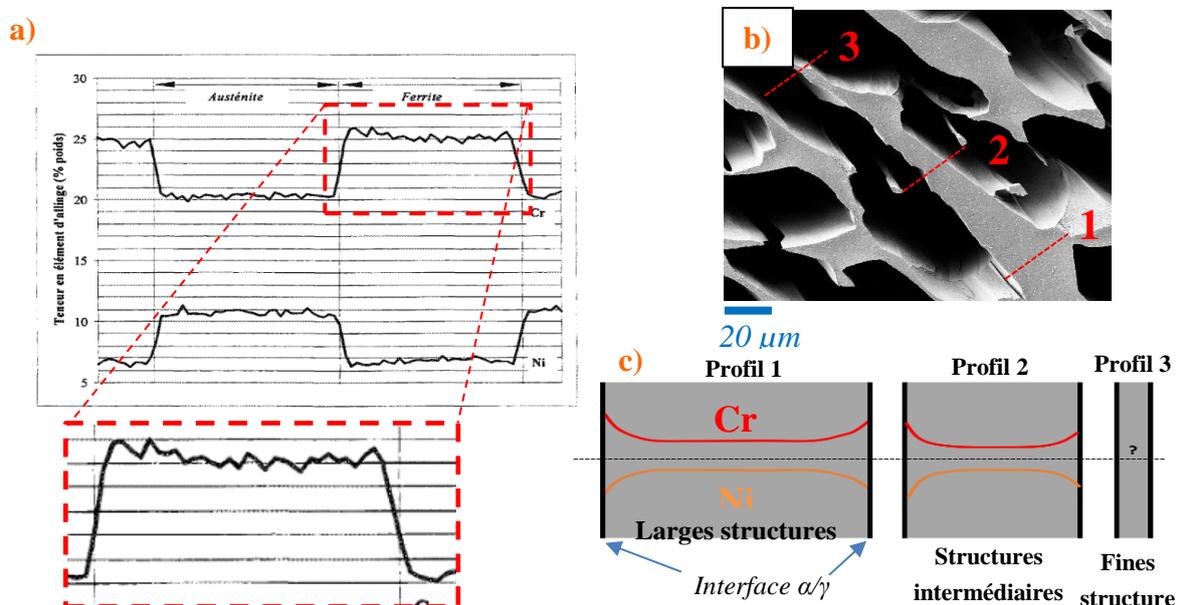


Figure 117 : a) Profils de concentration caractéristiques en Cr et Ni à la traversée des phases ferritique α et austénitique γ (Coude d'alliage J) obtenu avec une microsonde Cameca SX50. Pas d'échantillonnage = 1 μm [2] ; b) Image MEB de la ferrite après dissolution sélective de l'austénite sur un échantillon d'alliage J ; c) Schéma du profil de concentration de Cr et de Ni à travers un couloir de ferrite selon 3 largeurs différentes.

La **Figure 118** présente la concentration du Cr en fonction de la concentration du Ni pour chaque volume de sonde obtenu avant vieillissement. La variation entre le Cr et le Ni semble suivre une droite de pente -1,28. Dans le cas de l'alliage C non vieilli, les concentrations de Cr et de Ni varient également. Le faible nombre d'analyses induit une forte incertitude. Néanmoins, l'ajustement linéaire des données donne une pente de -2,15.

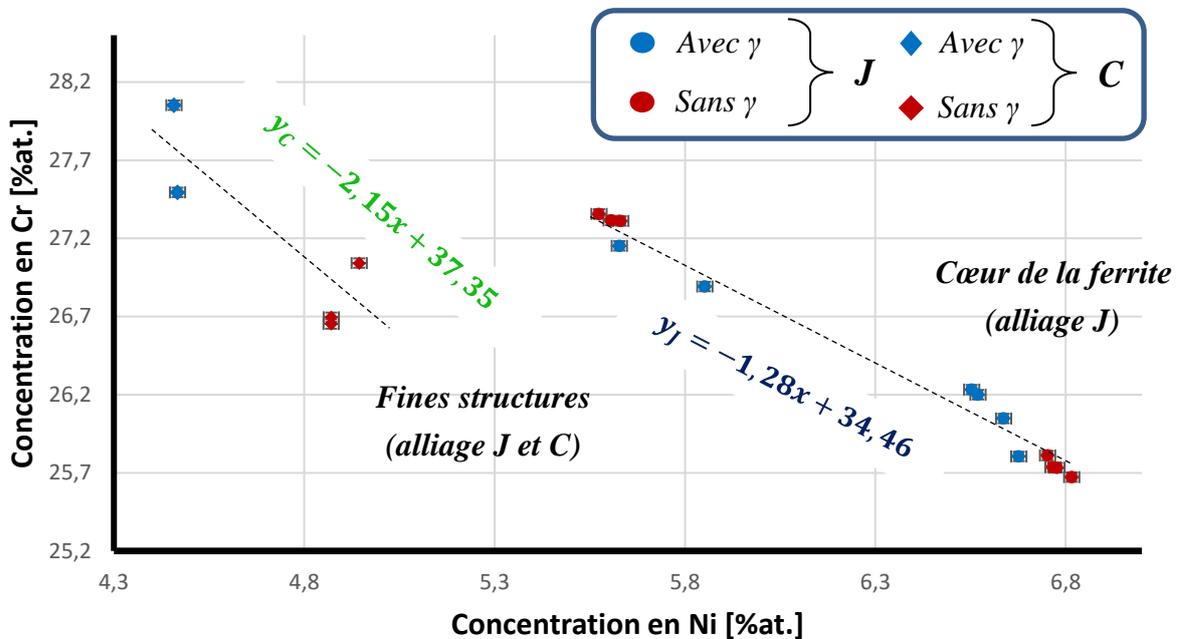


Figure 118 : Graphique de la concentration de Cr en fonction de la concentration de Ni des volumes de sonde des échantillons d'alliage J et C non vieilli.

V-2.2 Caractérisation MET du gradient de composition vers une interface α/γ après vieillissement

Un ensemble de lames électropolies ont été réalisées pour parvenir à isoler une interface α/γ pour la caractérisation au MET (**Figure 119 a**). L'image de la **Figure 119 b**) montre que l'austénite contient une forte densité de dislocations comparée à la ferrite, ce qui concorde avec la cartographie Kernel du **chapitre III**, où la différence des coefficients d'expansion thermique entre α et γ lors de la trempe provoque une déformation de l'austénite [4]. L'image de la **Figure 119 c**) montre la forte densité de nanoparticules de phase G (sphères blanches) qui se sont formées dans la ferrite lors du vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

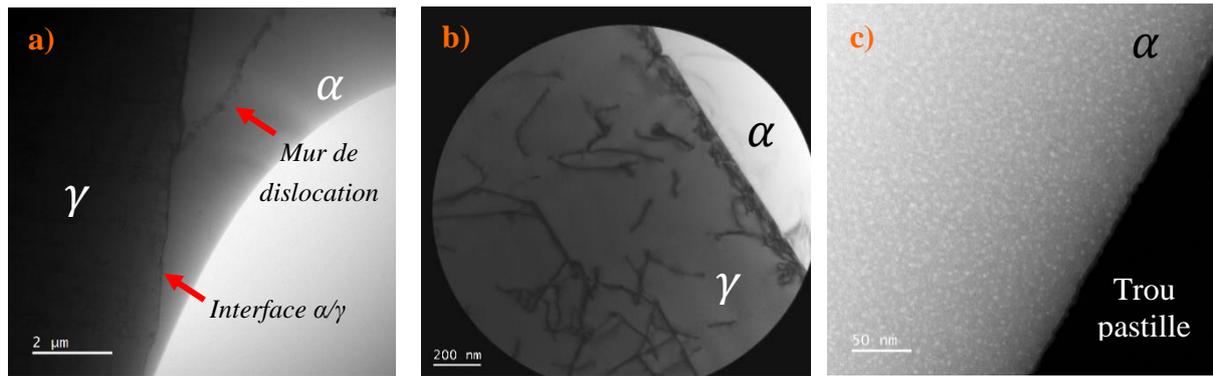


Figure 119 : Images MET de la pastille électropolie de l'échantillon d'alliage J vieilli 1000 h à 400 °C : a) STEM BF de l'interface à proximité du trou ; b) Image MET orientée $[100]_{\gamma}$; c) STEM DF de la ferrite orientée $[100]$. [Réalisées par Auriane Etienne].

La caractérisation du gradient de composition a été faite par EDX. À cause de la configuration de l'interface par rapport au trou de la lame, un amincissement de la lame peut conduire à un effet indésirable sur la mesure de composition, ce qui peut biaiser les résultats. Différents profils ont été réalisés pour être certain que le gradient mesuré soit bien intrinsèque au matériau et n'est pas causé par l'amincissement de la lame.

Le premier profil a été réalisé à travers l'interface avec la plus grande distance possible, d'environ 1,5 μm , par rapport au trou de la lame, comme présenté sur l'image de la **Figure 120 a)**. L'échantillonnage doit être suffisamment grand pour lisser les fluctuations de composition liées à la décomposition spinodale et à la phase G. Le profil de composition mesuré est présenté sur la **Figure 120 b)**. Comme attendu, le profil montre un gradient de composition du Cr et du Ni. Toutefois, la diminution du Cr se produit dans le sens d'amincissement de la lame.

Un second profil a été réalisé dans une zone éloignée de l'interface, qui correspond au cœur de la ferrite, de manière à avoir une distance similaire par rapport au trou de la lame électropolie que le profil précédent, comme sur la **Figure 120 c)**. L'objectif de ce profil est de pouvoir constater que le Cr et le Ni restent constant contrairement au profil vers l'interface et d'observer l'influence de l'amincissement de la lame sur la mesure. Au cœur de la ferrite, le profil du Cr et du Ni sur la **Figure 120 d)** est effectivement constant jusqu'à la proximité du trou où les deux éléments présentent une diminution de concentration.

En comparant les deux profils dans le sens de l'amincissement de la lame, le profil avec l'interface montre une diminution en Cr et une augmentation en Ni contrairement au profil au cœur de la ferrite où le Cr et le Ni diminuent conjointement. Finalement, les résultats MET montrent que, pour une interface, la concentration en Cr et Ni varie sur une distance de l'ordre du micromètre.

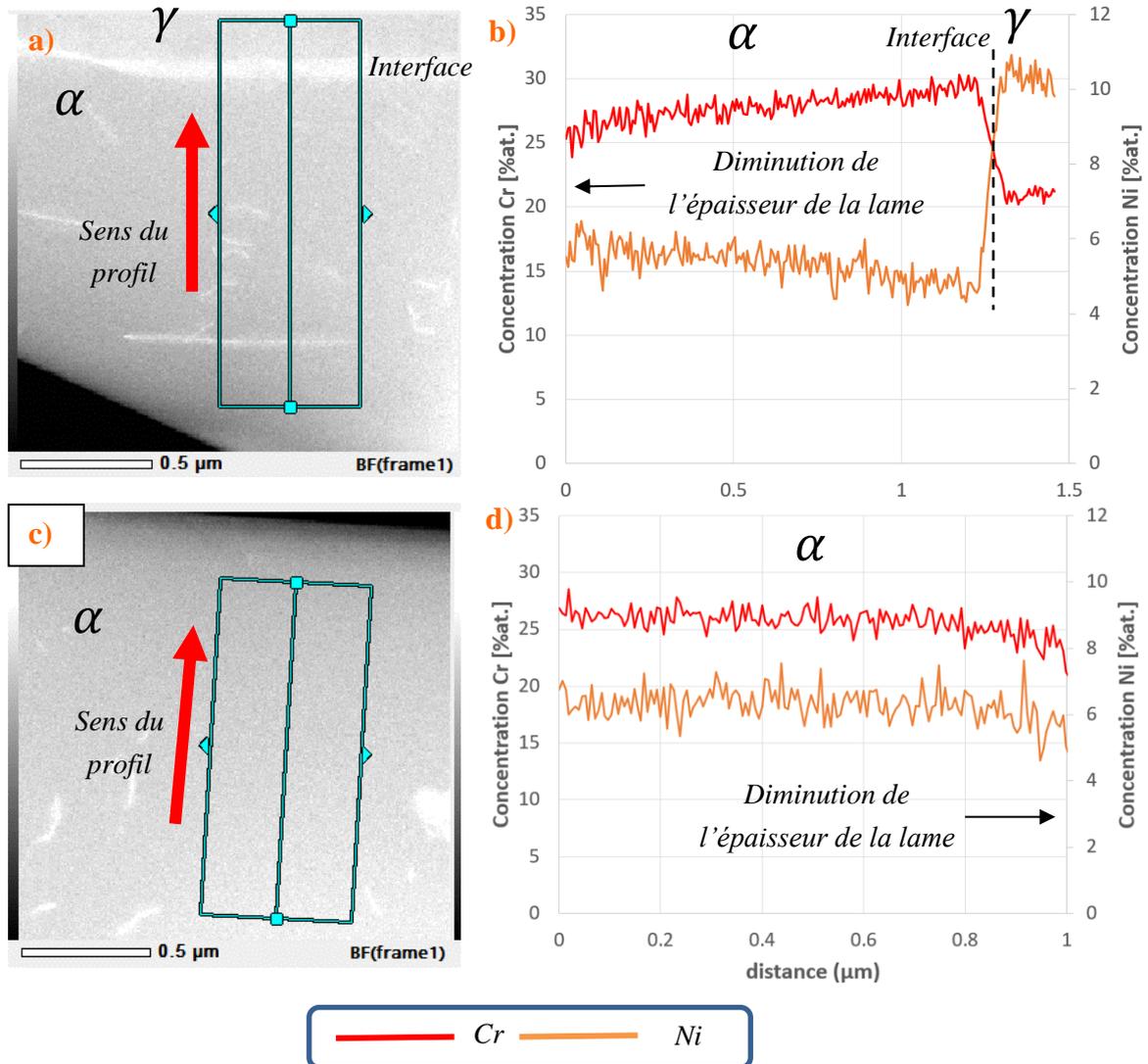


Figure 120 : a) Image MET de la zone avec interface ; b) Profil de concentration à travers l'interface α/γ correspondant aux indications de la figure a) ; c) Image MET d'une zone éloignée de l'interface α/γ (cœur de ferrite) ; d) Profil de concentration au cœur de la ferrite correspondant aux indications de la figure c).

V-2.3 Effet du gradient de composition sur l'évolution nanostructurale de la ferrite de l'alliage J

V-2.3.a Effet du gradient de composition sur les transformations de phase de la ferrite

Pour observer l'impact de la variation de concentration en Cr et en Ni sur l'évolution de la microstructure de la ferrite au cours du vieillissement, différents couloirs fins ont été analysés. Afin d'obtenir une information quantitative sur le gradient de concentration par sonde atomique, un prélèvement a été réalisé de façon à ce que l'une des extrémités du lift-out se

situé dans le large couloir, correspondant au cœur, et la seconde extrémité dans le fin couloir comme présenté sur la **Figure 121 a)** et **b)**. Ainsi, la distance à l'interface diminue progressivement vers la seconde extrémité.

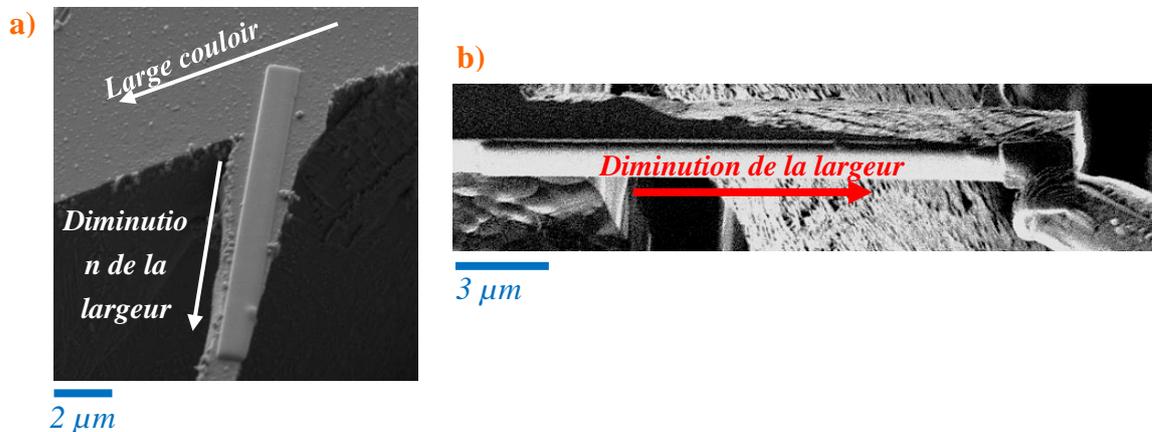


Figure 121 : a) Dépôt de Pt d'un lift-out réalisé sur une fine structure de ferrite sans austénite de l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C ; b) Vue de côté du lift-out après découpe au FIB.

Quatre analyses en sonde atomique ont été obtenues pour ce prélèvement. Les volumes de sonde associés sont présentés sur la **Figure 122**. La ferrite présente une nanostructure différente entre le volume obtenu dans le large couloir et celui obtenu vers la partie la plus fine du couloir. Cette différence concerne la densité de nanoparticules de phase G, qui diminue à mesure que la distance aux interfaces diminue, i.e. que la concentration en Ni diminue.

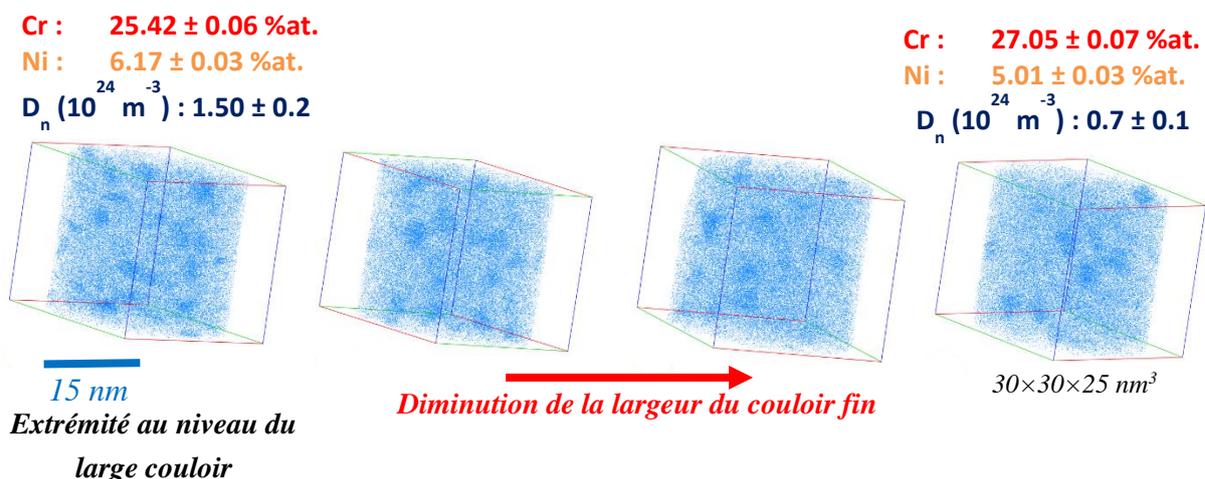


Figure 122 : Les volumes de sonde issus du prélèvement de la Figure 121. Les éléments Ni, Si, Mn et Mo sont représentés en bleu.

Étant donné que la variation du rapport Cr/Ni est exactement la même pour les deux types de ferrite (**Figure 118**) et qu'aucune différence de microstructure n'a pu être établie au

cours du vieillissement (**Chapitre IV**), les résultats seront présentés sans distinction selon la présence ou non de l'austénite dans la suite. Le Ni étant l'élément le plus impactant pour la formation de phase G, mais aussi connu pour favoriser la décomposition spinodale [1,5,6], les graphiques se référeront à la concentration de Ni des différents volumes de sonde.

V-2.3.b Rapport Cr/Ni après le vieillissement thermique

Le graphique de la **Figure 123** présente la concentration en Cr en fonction de celle en Ni des différents volumes analysés. Comme le montre la courbe de tendance, la relation entre la concentration en Cr et en Ni est linéaire. De plus, la valeur de la pente, qui est de -1,39, est proche de celle calculée pour l'état avant vieillissement, qui est de -1,28. Les rapports entre le Cr et le Ni sont donc conservés après un maintien de température de 1 000 h à 400 °C.

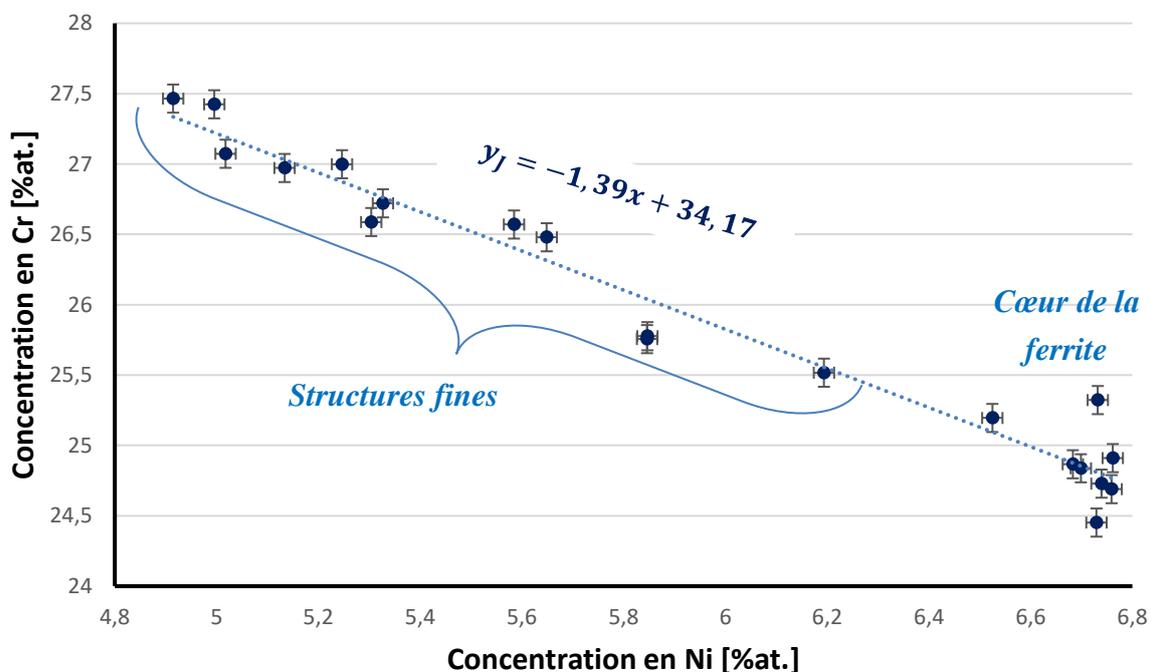


Figure 123 Concentration en Cr en fonction de la concentration en Ni mesurées en SAT pour l'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

V-2.3.c Effet sur la décomposition spinodale

Le graphique de la **Figure 124 a)** présente l'évolution de l'amplitude de concentration en Cr de la décomposition spinodale et la concentration en Ni. L'amplitude est constante et indépendante de la concentration de Ni. De même pour la longueur d'onde, qui est présentée sur le graphique de la **Figure 124 b)**, où celle-ci est constante malgré la variation de la concentration en Ni.

Le gradient de composition présent dans la ferrite de l'alliage *J* n'a pas d'impact significatif sur la décomposition spinodale du Fe et du Cr.

Différents auteurs [1,5,6] ont montré que le Cr et le Ni favorisent la cinétique de décomposition spinodale. Le fait d'avoir une décomposition spinodale identique dans le gradient de concentration pourrait s'expliquer par un effet de compensation : l'effet défavorable de la diminution de concentration en Ni sur la décomposition spinodale est compensé par l'effet favorable de l'augmentation de la concentration en Cr.

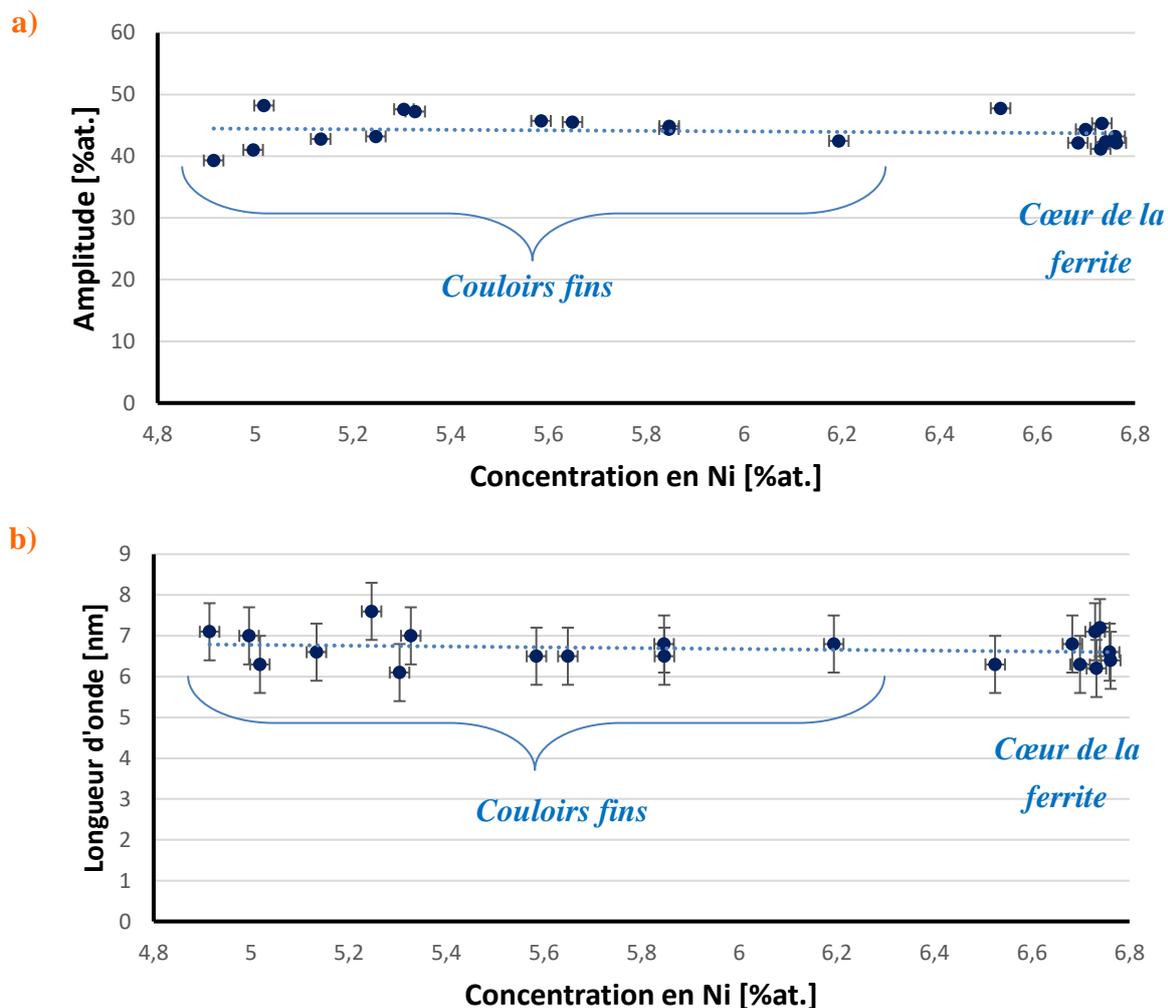


Figure 124 : Caractéristiques de la décomposition spinodale en fonction de la concentration en Ni pour la ferrite de l'alliage *J* après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C : a) Pour l'amplitude de concentration en Cr ; b) Pour la longueur d'onde.

V-2.3.d Effet sur la précipitation de la phase G

Contrairement au cas de la décomposition spinodale, la **Figure 122** montre sans ambiguïté une influence du gradient de composition sur la précipitation de la phase G. Le graphique de la **Figure 125** reporte l'évolution du rayon moyen r_{moy} en fonction de la concentration en Ni des volumes de sonde. Le rayon moyen mesuré pour chaque volume ne varie pratiquement pas. Seule une très légère diminution du rayon est observée lorsque la concentration en Ni diminue.

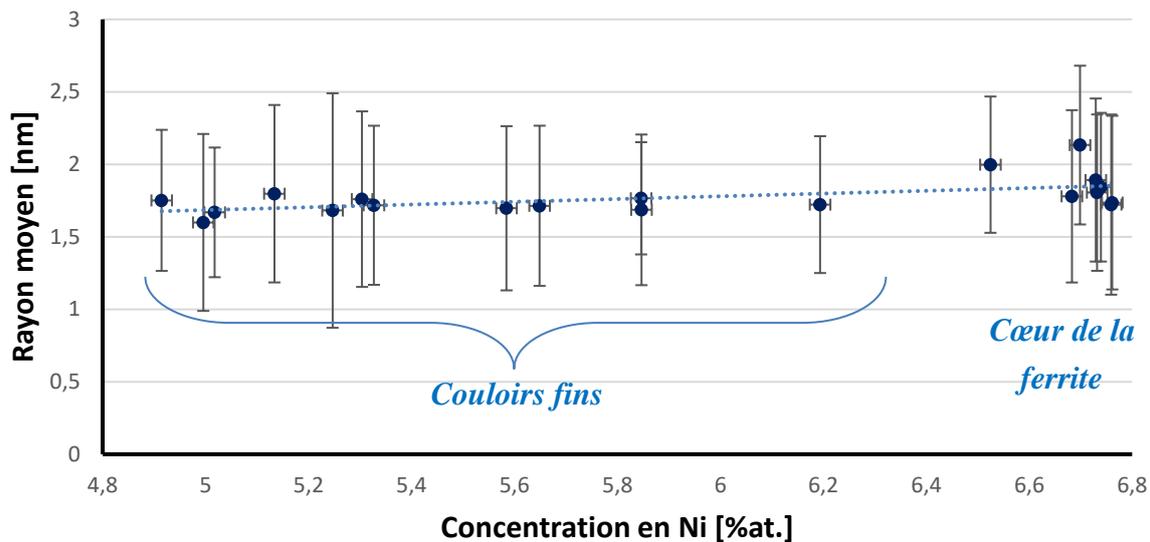


Figure 125 : Rayon moyen des nanoparticules de phase G en fonction de la concentration en Ni pour la ferrite de l'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

Le graphique de la **Figure 125** n'est pas suffisant pour rendre compte d'une variation du rayon des nanoparticules avec la concentration en Ni. Afin d'obtenir une précision accrue, les distributions de fréquences des rayons sont nécessaires. Les distributions présentées sur la **Figure 126** correspondent à l'ensemble des volumes issus du cœur de la ferrite et des couloirs fins de ferrite. Chaque distribution est construite avec un ensemble de plus de 2000 nanoparticules. Un écart est visible entre les deux distributions. Les couloirs fins, qui contiennent moins de Ni, ont tendance à avoir des nanoparticules de rayons légèrement plus petits qu'au cœur de la ferrite.

La distribution des fins couloirs à un aspect bimodal, qui est moins visible pour la distribution des larges couloirs. La distribution du rayon des nanoparticules de chaque volume de sonde atomique est reportée dans l'**Annexe I**. Alors que les volumes des larges couloirs présentent une concentration de Ni similaires, ce n'est pas le cas pour les volumes de fins couloirs, qui ont une gamme de concentrations en Ni de 4,9 %at. à 6,2 %at.. Les distributions des différents volumes de couloir ont une forme généralement semblable, tandis que les distributions de volumes de fins couloirs présentent des formes plus variables. De plus, certains

volumes semblent avoir un aspect bimodal. Si deux familles de nanoparticules se forment dans la ferrite, alors celles-ci ne semblent pas être systématiquement observées. Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour permettre de conclure.

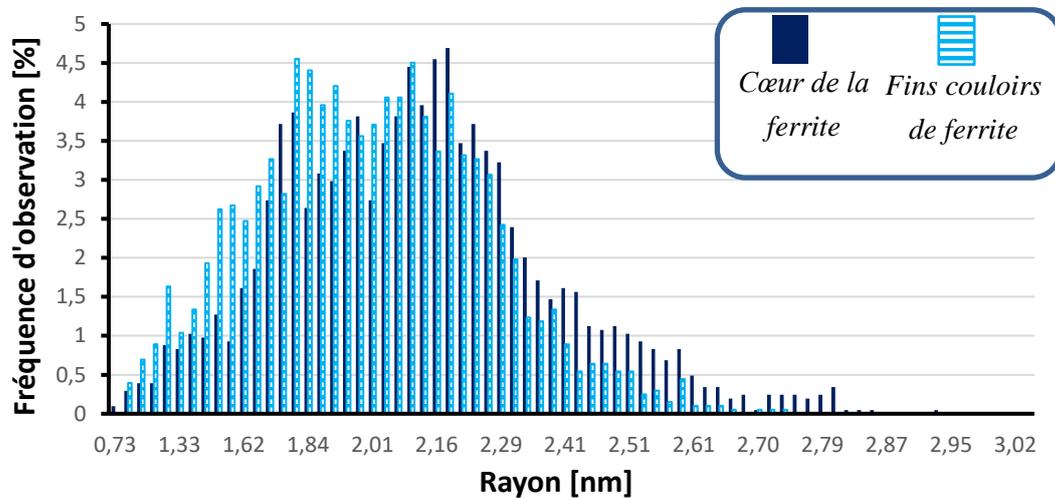


Figure 126 : Distribution de fréquence du rayon des nanoparticules de phase G aux interdomaines α et α' de la ferrite de l'échantillon d'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, pour les volumes au cœur de la ferrite et les volumes de couloirs fins de ferrite.

La densité numérique qui est comparée à la concentration en Ni sur le graphique de la Figure 125 b), montre clairement l'évolution de la densité de nanoparticules avec l'appauvrissement en Ni. Cette chute de densité correspond à une diminution de $1,8 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ nanoparticules pour 6,8 %at. de Ni à $0,3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ pour 4,9 %at. de Ni. Cela signifie qu'une réduction de 1,9 %at. de Ni pour la ferrite de l'alliage J conduit à diviser par 6 la densité de nanoparticules aux interdomaines α et α' . Les résultats montrent donc que la diminution de la concentration en Ni réduit la densité numérique des nanoparticules mais aussi très légèrement leur rayon.

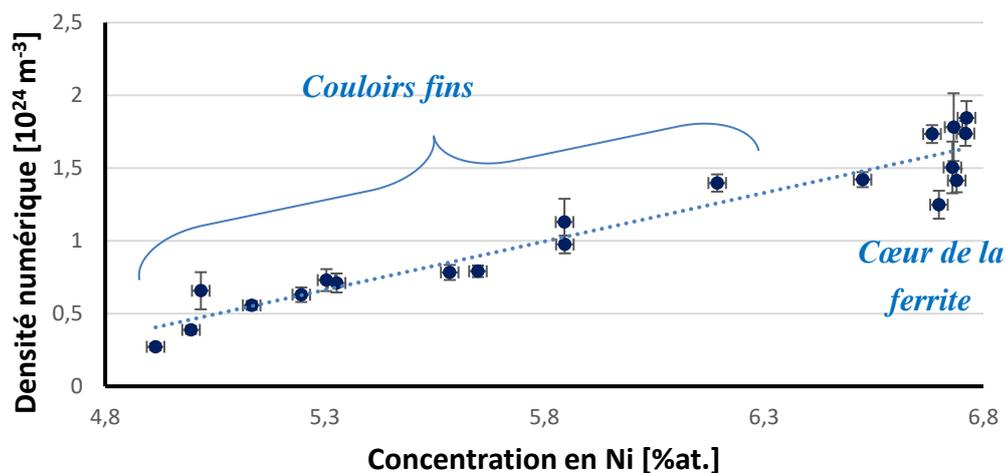


Figure 127 : Densité numérique des nanoparticules de phase G en fonction de la concentration en Ni pour la ferrite de l'alliage J après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

Une dernière observation concerne la composition des nanoparticules. Le graphique de la **Figure 128** met en relation la concentration moyenne d'éléments Ggènes (Ni + Si + Mn + Mo) des nanoparticules de phase G en fonction de la concentration en Ni des volumes de sonde. La concentration en éléments Ggènes des nanoparticules est constante, hormis pour deux volumes de concentration en Ni inférieure à 5,2 %at., qui ont des nanoparticules avec une concentration d'éléments Ggènes un peu moins importante.

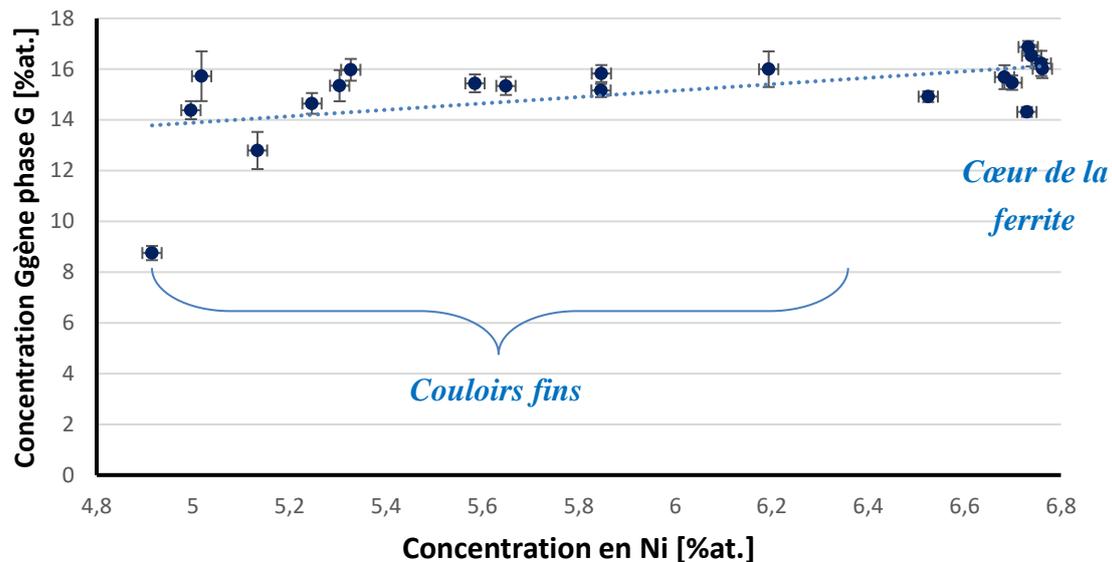


Figure 128 : Évolution de la concentration en éléments Ggènes (Ni+Si+Mn+Mo) des nanoparticules de phase G en fonction de la concentration en Ni des volumes de sonde atomique.

V-2.4 Gradient de composition Cr/Ni dans l'alliage C

La **Figure 129** reporte la concentration en Cr en fonction de la concentration en Ni des différents volumes analysés dans les alliages C et J avant et après vieillissement. Les séries de données obtenues pour l'alliage J avant et après vieillissement ne sont pas superposées. Les concentrations mesurées en Cr sont supérieures avant vieillissement. Cette différence sur la concentration en Cr est probablement liée à un léger effet d'évaporation préférentielle des domaines α' .

Cet effet d'évaporation préférentielle est également visible pour l'alliage C. Cet alliage étant moins riche en Ni, la variation de concentration en Ni entre cœur de ferrite et fins couloirs est moins importante que pour l'alliage J mais est néanmoins visible. Un gradient de concentration dans la ferrite de l'alliage C est donc bien présent.

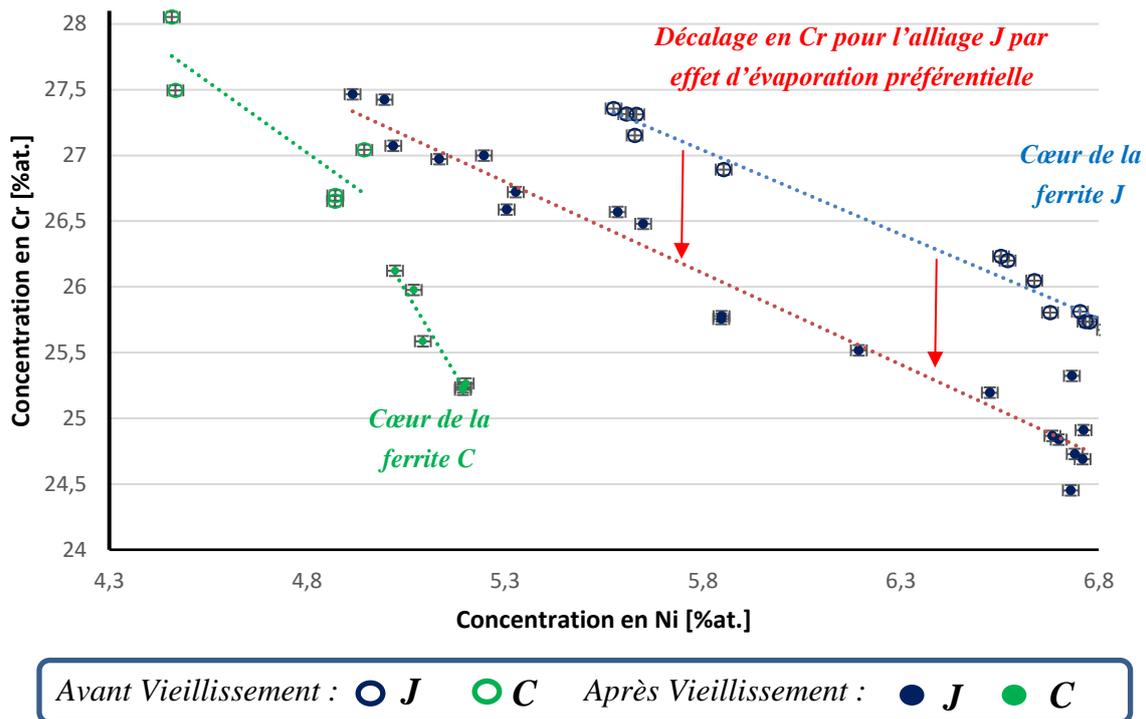


Figure 129 : Concentration en Cr en fonction de la concentration en Ni des volumes de sonde des échantillons d'alliage J et C avant et après vieillissement.

V-2.5 Discussion

L'impact du gradient de composition dans la ferrite à proximité des interfaces, et plus particulièrement la diminution de la concentration en Ni, réduit significativement la densité des nanoparticules de phase G et très légèrement leur rayon moyen. Pour des concentrations en Ni encore plus faibles, inférieures à 5,2 %at., la composition en éléments Ggènes semble diminuer également. En revanche, la décomposition spinodale n'est pas impactée par le gradient de concentration en Cr et en Ni, probablement en raison des contributions inverses de la diminution de la concentration en Ni qui ralentit la cinétique de décomposition spinodale [7,8] et l'augmentation de la concentration en Cr qui augmente la cinétique, compensant l'effet du Ni.

La caractérisation du gradient de composition de l'alliage J en sonde atomique et au MET a permis de vérifier que la variation de concentration en Cr et en Ni s'effectue sur des distances de l'ordre du micromètre des interfaces α/γ et que le rapport Cr/Ni évolue de manière linéaire. L'alliage C présente également un gradient de composition Cr/Ni dans la ferrite. L'austénite qui n'a pas d'impact direct sur le vieillissement de la ferrite par l'effet d'une contrainte exercée sur la ferrite (**Chapitre IV**), a un effet indirect avec sa formation qui introduit un gradient de composition Cr/Ni au niveau des interfaces α/γ .

Pour résumer :

- ❖ La caractérisation au MET d'un profil de concentration sur une interface α/γ de l'alliage J montre une variation de la concentration en Cr et en Ni sur une distance de l'ordre du micromètre.
- ❖ La décomposition spinodale dans la ferrite de l'alliage J n'est pas impactée par la variation de composition, l'effet lié à la diminution de la concentration en Ni semble compensé par l'effet lié à l'augmentation de la concentration en Cr.
- ❖ La précipitation de la phase G dans la ferrite de l'alliage J est fortement impactée par la diminution de concentration en Ni qui réduit la densité de nanoparticules et diminue très légèrement le rayon moyen. L'enrichissement en éléments Ggènes semble également diminuer lorsque la concentration de la ferrite en Ni est inférieure à 5,2 % at..

V-3 Influence des impuretés sur la cinétique de précipitation de la phase G

V-3.1 Échantillon purement ferritique I_{rec}

L'échantillon I , purement ferritique étudié par Badyka [1], présente la particularité de ne former aucune nanoparticule de phase G aux interdomaines α/α' malgré un vieillissement de 10 000 heures à 400 °C. Même l'alliage C qui ne contient pas de Mo, présente la formation de phase G avec un vieillissement plus court, de 1 000 h à 400 °C. Des doutes ont émergé quant à la qualité et la représentativité de l'échantillon I , avec la crainte qu'un problème ait pu survenir lors de sa fabrication. Cet acier présentait des propriétés mécaniques fortement détériorées et s'effritait au cours des manipulations de préparation d'échantillon. Afin de comprendre la nature des différences d'évolution microstructurale de la ferrite, en particulier l'absence de la phase G, par rapport aux aciers austéno-ferritiques, un traitement de mise en solution et de recristallisation de l'acier I a donc été réalisé.

Le nom « I » fera référence à l'acier ferritique étudié par Badyka [1], alors que l'échantillon de cette étude sera dénommé « I_{rec} ». La composition nominale de l'alliage I est reportée dans

le **Tableau 9** avec celles des alliages *J*, *C* et l'alliage duplex *L350* étudié par Novy [3]. La composition de l'alliage *I* a été choisie pour correspondre à la composition de la ferrite de l'acier *L350* [3].

Tableau 33 : Composition nominale en [%at.] et la teneur de ferrite δ des aciers de l'étude.

<i>Alliages</i>	δ [%]	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Nb</i>	<i>C</i>
I	100	Bal.	24,80	2,16	6,00	1,22	0,51	-	-	-	-
L350 [3]	29	Bal.	22,27	1,49	9,20	2,20	0,66	-	-	-	0,15
J	29	Bal.	23,90	1,45	9,40	2,10	0,90	0,14	0,04	0,07	0,17
C	12	Bal.	21,35	0,02	7,82	1,85	0,84	-	-	-	0,14

Le lingotin d'acier purement ferritique présentait à l'origine des problèmes de fragilisation, liés à une décohésion entre les grains due à la formation de la phase σ au niveau des joints de grains comme présenté sur la micrographie de la **Figure 130**.

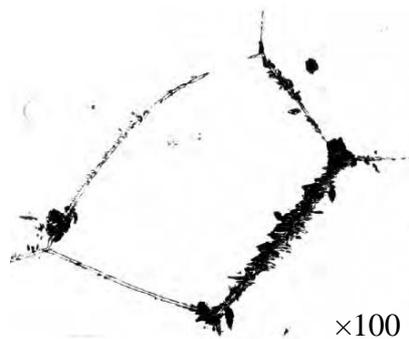


Figure 130 : a) Micrographie sur la coulée ferritique I où la phase σ est visible sur les joints de grains.

Graux Alexis d'EDF a préparé des cylindres à partir du lingotin initial d'acier I et a effectué un traitement thermomécanique sous contrainte grâce au simulateur thermo-mécanique Gleeble, comme le montre l'image de la **Figure 131 a)**.

Pour provoquer la recristallisation de l'acier et la dissolution de la phase σ , la température a été fixée à 1 100 °C avec une compression de 50 % de déformation. La courbe de la **Figure 131 b)** présente le maintien de température effectué sur l'échantillon, qui est de 10 min suivi d'une trempe à l'eau. Lors de la trempe, le signal du capteur de température a été perdu, d'où la remontée brutale de la courbe. La **Figure 131 c)** atteste de la relaxation de la contrainte intervenant lors de la recristallisation de la ferrite, à partir du suivi de la contrainte exercée sur le cylindre. Le résultat final correspond à un acier purement ferritique présentant

des grains de taille millimétrique sans phase σ aux joints de grains, comme le montre la micrographie de la **Figure 131 d**).

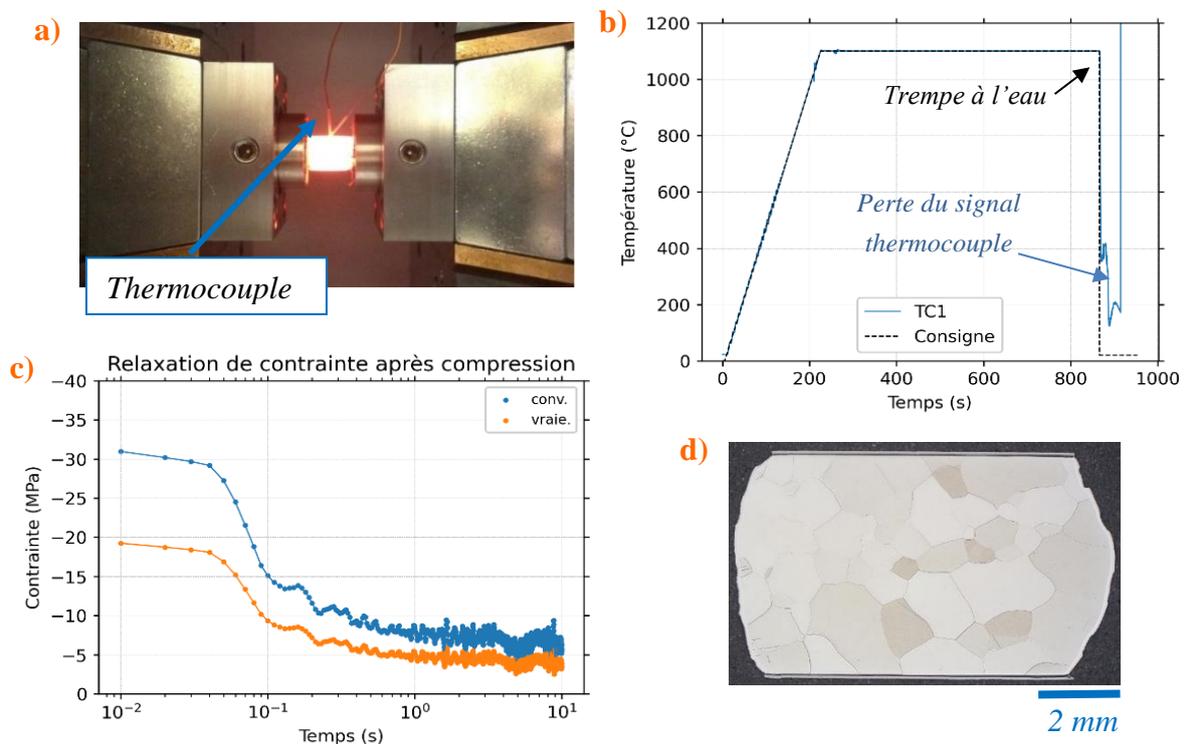


Figure 131 : a) Photographie de l'enceinte du simulateur thermo-mécanique Gleeble avec le plot cylindrique d'alliage *I* chauffé et comprimé ; b) Suivi de la température ; c) Relaxation de la contrainte appliquée sur l'échantillon durant le maintien en température ; d) Micrographie de l'échantillon *I_{rec}* non vieilli. [Réalisé par Graux Alexis de EDF].

La taille des grains de ferrite de l'échantillon *I_{rec}* est semblable à celle de l'alliage *J*, qui est de l'ordre du millimètre. La différence entre les deux aciers, outre la présence de l'austénite pour l'alliage *J*, est une vitesse de refroidissement beaucoup plus rapide pour le cylindre d'une épaisseur de 8 mm dans le cas de l'alliage *I_{rec}* par rapport au 15 cm d'épaisseur de la section de coude pour *J*. Le cylindre a ensuite été coupé en deux morceaux, l'un conservé dans l'état de référence et l'autre soumis à un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

V-3.2 Résultats de la caractérisation en sonde atomique de l'alliage purement ferritique *I_{rec}*

V-3.2.a Avant vieillissement

Seule une pointe a été analysée pour l'état de référence de l'échantillon *I_{rec}*. La composition de la ferrite mesurée avec la sonde atomique est reportée dans le **Tableau 17**. La ferrite de l'alliage purement ferritique *I_{rec}* présente une composition qui s'apparente à un alliage

de haute pureté. Aucune présence d'impureté tel que le P, le Cu ou encore le Nb n'est visible dans le spectre de masse du volume obtenu. Des captures d'écran du spectre de masse du volume sont présentées dans l'**Annexe J**.

Tableau 34 : Mesure de composition de la ferrite de l'échantillon I_{rec} avant vieillissement thermique en [%at.].

	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Co</i>
I_{rec}	$62,23 \pm 0,04$	$26,29 \pm 0,03$	$2,20 \pm 0,01$	$5,96 \pm 0,02$	$2,77 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,01$	-
	<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>W</i>	<i>P</i>	<i>As</i>
I_{rec}	-	-	-	-	-	-	-

Le volume de sonde atomique présenté sur la **Figure 132 a)** montre une distribution homogène du Cr et des éléments Ggènes. Les distributions de concentration du Cr et des éléments Ggènes sont présentées sur la **Figure 132 b)**. La distribution du Cr indique la présence de fluctuations de concentration similaires à celles observées dans les alliages *J* et *C* et présentées dans le **Chapitre IV**. La distribution des éléments Ggènes sont proches de celle d'une solution solide.

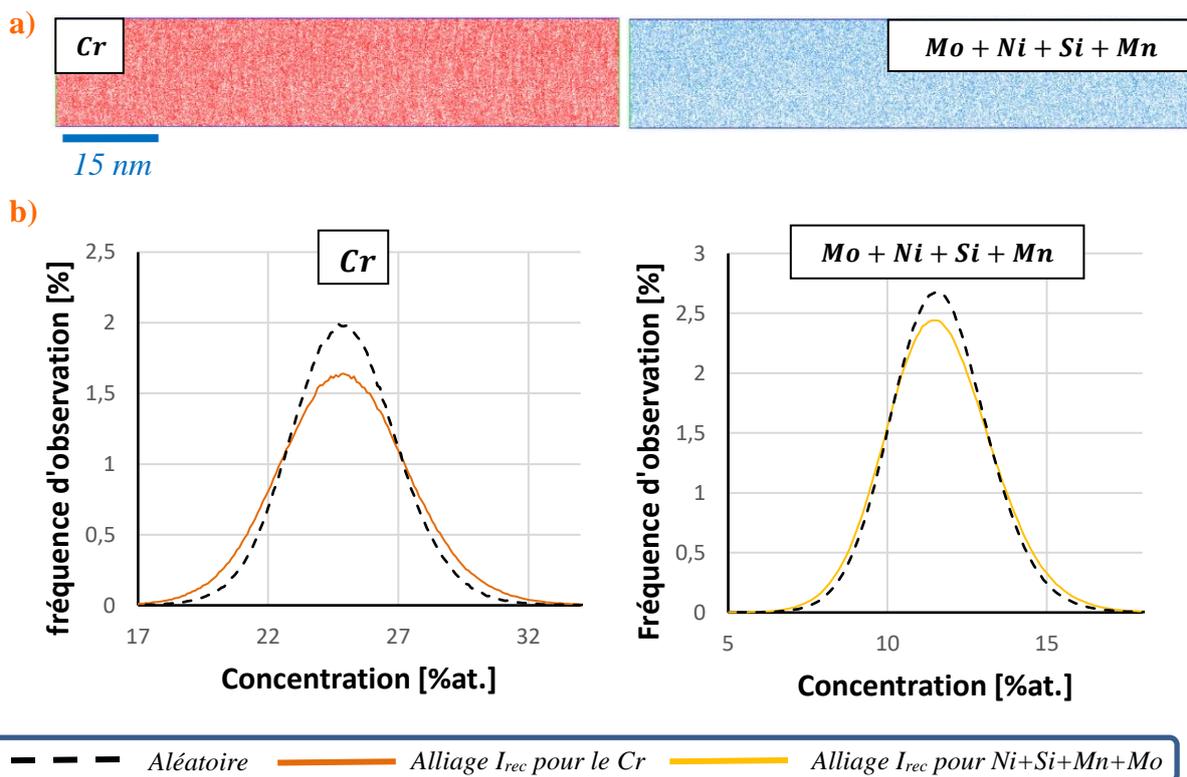


Figure 132 : a) Distribution des atomes de Cr (rouge) et des éléments Ggènes (bleu) dans un volume de sonde atomique obtenue par analyse de l'échantillon I_{rec} purement ferritique avant vieillissement ($V = 15 \times 15 \times 80 \text{ nm}^3$) ; b) Distribution de fréquence de la concentration en Cr dans l'échantillon I_{rec} avant vieillissement ; c) Distribution de fréquence de la concentration en Mo + Ni + Si + Mn du même échantillon.

V-3.2.b Après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C

La composition chimique obtenue pour le demi cylindre vieilli 1 000 h à 400 °C est donnée dans le **Tableau 35**. Les données ont été obtenues à partir de 5 volumes. La composition est comparée à celle de l'échantillon d'alliage *I* vieilli pendant 10 000 h à 400 °C, analysé par Badyka [1], qui comprend 2 volumes. Les volumes de l'échantillon *I* ne présentaient aucun pic lié à la présence d'impuretés. Les compositions sont bien similaires entre l'échantillon d'origine *I* et l'échantillon traité thermo-mécaniquement *I_{rec}*.

Tableau 35 : Composition nominale en [%at.] de la ferrite de l'échantillon *I_{rec}* après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C et *I* après 10 000 h à 400 °C.

	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	\sum Ggène
<i>I_{rec}</i>	63,70 ± 0,90	24,70 ± 0,80	2,30 ± 0,10	6,05 ± 0,08	2,82 ± 0,07	0,45 ± 0,03	11,60
<i>I</i>	64,00 ± 0,20	24,81 ± 0,05	2,14 ± 0,01	5,84 ± 0,06	2,77 ± 0,03	0,45 ± 0,01	11,20

La **Figure 133 a)** présente un volume de sonde pour l'alliage *I_{rec}* après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C. La décomposition spinodale s'est formée au cours du maintien de la température, tandis qu'aucun volume ne présente de nanoparticules de phase G aux interdomaines α/α' . Badyka [1] n'avait pas non plus observé de nanoparticules de phase G aux interdomaines α/α' dans la ferrite de l'échantillon *I* après un vieillissement de 10 000 h à 400 °C, comme présenté sur la **Figure 133 b)**. La décomposition spinodale est plus avancée pour *I* avec 10 000 h de vieillissement que *I_{rec}* vieilli 1 000 h.

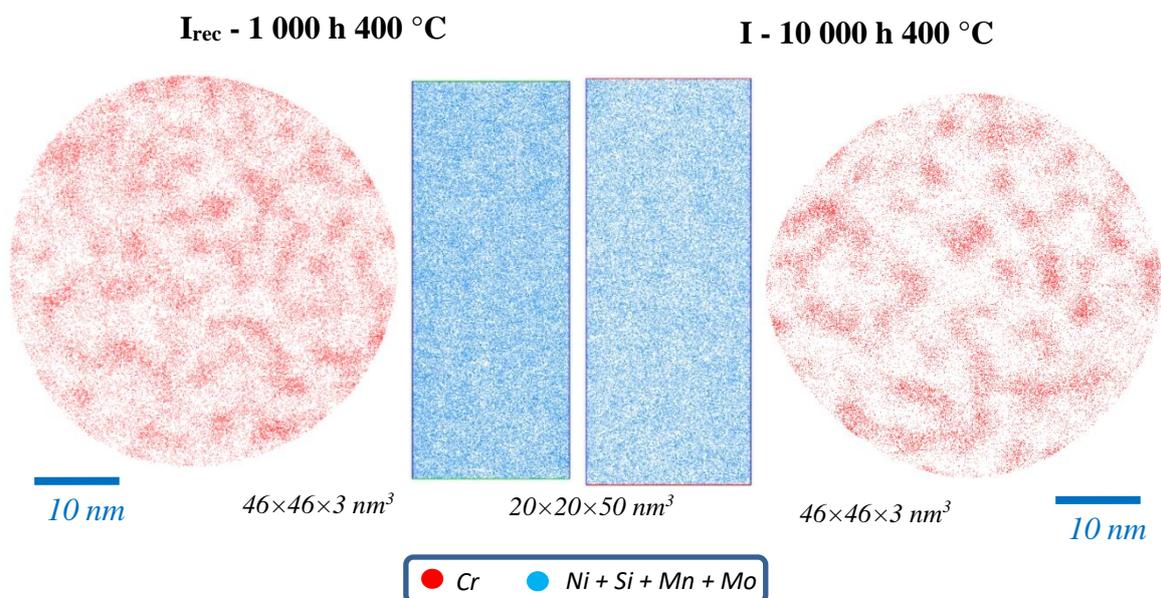


Figure 133 : Volumes de sonde atomique de la ferrite de l'échantillon *I_{rec}* après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C et *I* après 10 000 h à 400 °C [1].

Pour vérifier que les éléments Ggènes ne commencent pas à former de nanoparticules, la **Figure 134 a)** présente la distribution de fréquence de la concentration Ni+Si+Mn+Mo de l'échantillon d'alliage I_{rec} . L'élargissement de la distribution mesurée provient d'une répartition des différents éléments entre les domaines α et α' de la décomposition spinodale. Lorsque des particules de phase G se forment, à titre d'exemple, la **Figure 134 b)** présente la distribution pour les éléments Ggènes dans un volume de fins couloirs de ferrite d'alliage J après vieillissement. Dans ce cas, un décalage du pic associé aux nanoparticules de phase G est visible.

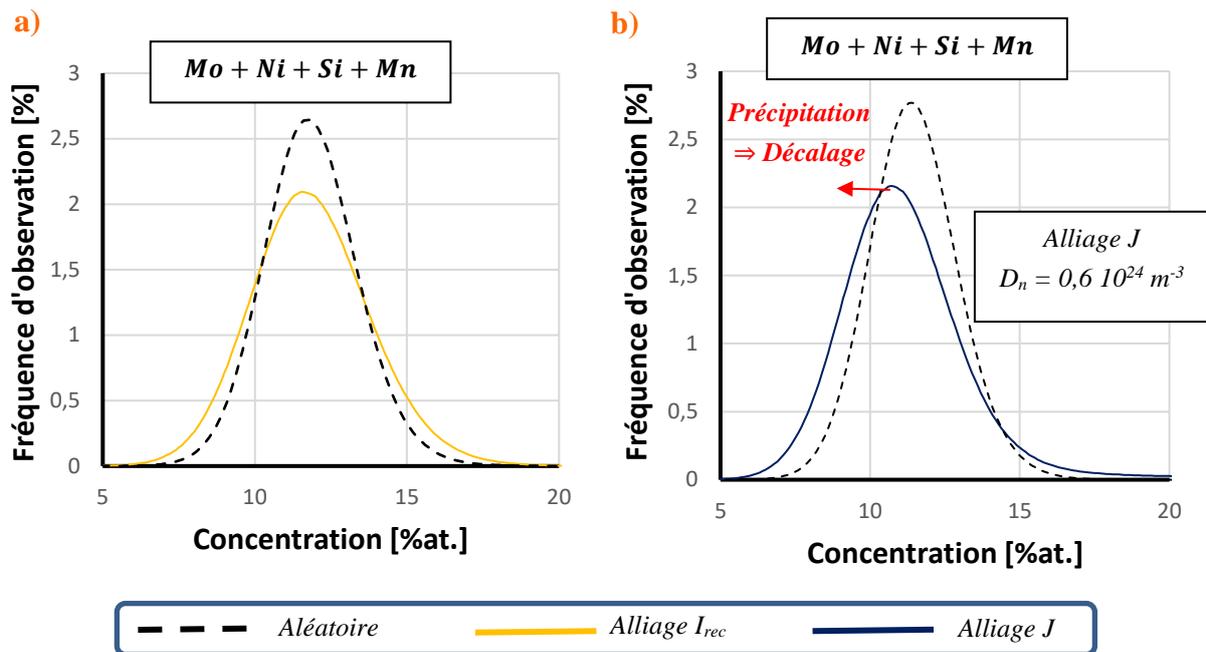


Figure 134 : a) Distribution de fréquence de la concentration des éléments Ggènes de l'échantillon I_{rec} après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C sans nanoparticules de phase G ; b) Distribution de fréquence de la concentration pour les éléments Ggènes d'un volume d'alliage J avec une précipitation aux interdomaines α/α' de phase G.

La **Figure 135 a)** présente des coupes de volume de sonde atomique des échantillons I_{rec} non vieilli et vieilli 1 000 h à 400 °C, ainsi que de l'échantillon I vieilli 10 000 h à 400 °C. Les distributions du Ni dans les différents volumes ne présentent aucun contraste lié à une répartition de cet élément entre les domaines α et α' . En revanche, dans le cas du Si et du Mo, le contraste lié à la décomposition spinodale, où le Si et le Mo se situent préférentiellement dans les domaines α' , est légèrement visible. La **Figure 135 b)** présente une distribution de concentration des éléments Ggènes pour un volume d'échantillon I vieilli 10 000 h à 400 °C [1]. Cette distribution est semblable à celle de l'échantillon I_{rec} (**Figure 134 a)**) avec un effet d'élargissement et un léger décalage, contrairement à celle de l'échantillon J où le décalage est très marqué avec un temps de vieillissement dix fois plus court (**Figure 134 b)**).

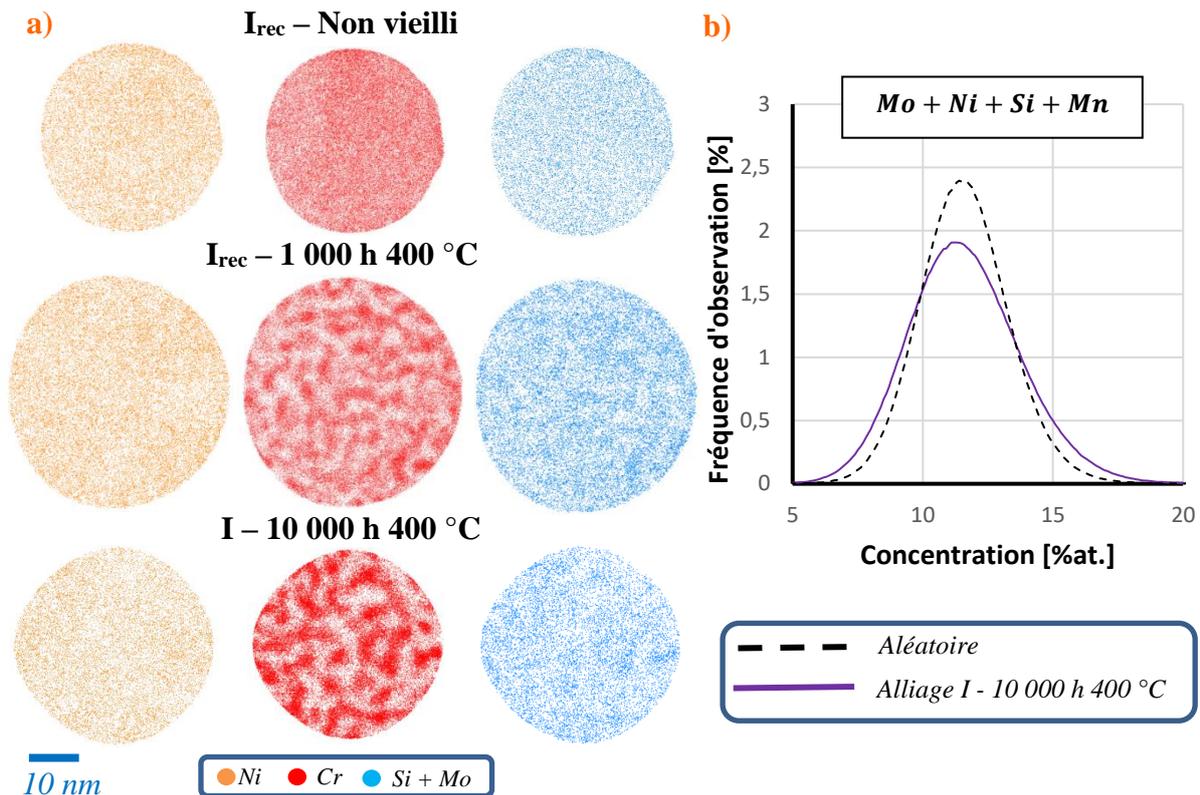


Figure 135 : a) coupe de volume de sonde pour les échantillons I_{rec} non vieilli, I_{rec} vieilli 1 000 h à 400 °C et I vieilli 10 000 h à 400 °C, affichage des atomes de Ni, de Cr et de Si + Mo ; b) Distribution de fréquence de la concentration des éléments Ggènes de l'échantillon I après un vieillissement de 10 000 h à 400 °C sans nanoparticules de phase G.

Les compositions des domaines α et α' pour les échantillons I_{rec} et I sont reportées dans le **Tableau 36**. La composition des domaines α' présente seulement une différence sur les concentrations de Fe, Cr, et Ni entre les deux échantillons. Le temps de vieillissement plus important pour l'échantillon I conduit à une concentration de Cr plus importante, tandis que celles du Fe et du Ni diminuent. Concernant les domaines α , les compositions sont similaires, et seul un léger écart de 1 %at. est présent pour le Cr et le Fe.

Tableau 36 : Composition en [%at.] des domaines α et α' de la décomposition spinodale de l'échantillon I_{rec} après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C et I après 10 000 h à 400 °C.

		<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>
<i>Domaine α'</i>	I_{rec}	$38,50 \pm 1,00$	$50,60 \pm 1,00$	$2,77 \pm 0,08$	$4,20 \pm 0,20$	$3,30 \pm 0,20$	$0,62 \pm 0,04$
	I	$33,40 \pm 4,00$	$56,70 \pm 5,00$	$2,85 \pm 0,07$	$3,20 \pm 0,07$	$3,25 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,03$
<i>Domaine α</i>	I_{rec}	$83,50 \pm 0,50$	$7,80 \pm 0,80$	$1,25 \pm 0,08$	$5,50 \pm 0,20$	$1,70 \pm 0,08$	$0,24 \pm 0,03$
	I	$84,70 \pm 0,30$	$6,80 \pm 0,30$	$1,30 \pm 0,20$	$5,30 \pm 0,20$	$1,74 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,01$

Les données caractéristiques de la décomposition spinodale sont fournies dans le **Tableau 37**. L'amplitude de concentration en Cr et la longueur d'onde sont un peu plus élevées dans le cas de l'alliage I, qui a été soumis à un vieillissement 10 fois plus important que l'échantillon I_{rec} .

Tableau 37 : Valeurs d'amplitude de composition et de longueur d'onde de la décomposition spinodale de l'échantillon I_{rec} après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C et I après 10 000 h à 400 °C.

	ΔCr [%at.]	λ [nm]
I_{rec}	$42,90 \pm 2,00$	$6,2 \pm 0,6$
I	$49,90 \pm 5,00$	$7,1 \pm 0,7$

V-3.3 Discussion sur les différences de cinétique de transformation de phase de l'alliage ferritique par rapport aux alliages austéno-ferritiques

Deux alliages modèles, $10NiSiMn$ et $10NiSiMnMo$, étudiés par Badyka [1], sont ajoutés à la comparaison des résultats obtenus pour les alliages J , C , $L350$ et I_{rec} . Bien que la température de vieillissement pour l'alliage $L350$ soit de 350 °C, la condition de 30 000 h a un temps équivalent à un traitement à 400 °C de 945 h (**Annexe L**), ce qui est proche de la condition de vieillissement de cette étude. Concernant les alliages $10NiSiMn$ et $10NiSiMnMo$, les temps de vieillissement disponibles sont de 500 h et 5 000 h à 400 °C. Ce seront les résultats de la condition de 5 000 h qui seront pris en compte car pour ce vieillissement la phase G y a été mise en évidence. Les compositions pour les alliages de Badyka et de Novy ont été de nouveau calculées pour quantifier les impuretés.

V-3.3.a Composition de la ferrite des différents alliages

La composition moyenne de la ferrite, les conditions de vieillissement ainsi que la teneur de ferrite pour l'ensemble des échantillons sont reportées dans le **Tableau 38**. L'alliage I_{rec} présente une composition globale similaire à celles de la ferrite des produits J , $10NiSiMnMo$ et $L350$. Les alliages C et $10NiSiMn$, qui ne contiennent pas de Mo présentent de légères différences sur les concentrations de Fe, Cr et Ni.

La grande différence entre I_{rec} et les alliages austéno-ferritiques réside dans la présence ou dans l'absence d'impuretés. Alors que l'alliage I_{rec} ne contient aucune impureté, les autres alliages en contiennent de diverses natures et à différentes concentrations. Pour le cas de

l'alliage *J*, des captures d'écran des pics du spectre de masse de ces impuretés sont présentés dans l'**Annexe K**.

Tableau 38 : Condition de vieillissement, teneur de ferrite et mesure de composition de la ferrite en [%at.] des échantillons d'alliages *I_{rec}*, *J*, *C*, 10NiSiMn, 10 NiSiMnMo et L350.

	I_{rec}	J	10NiSiMnMo [1]	L350 [3]	C	10NiSiMn [1]
Condition	1 000 h 400°C	1 000 h 400°C	5 000 h 400 °C	30 000 h 350 °C	1 000 h 400°C	5 000 h 400 °C
δ [%]	100	29,5	22,4	29,5	12,0	9,0
SAT	LEAP 5000	LEAP 5000	LEAP 4000	Ecowatap	LEAP 5000	LEAP 4000
Fe	63,70 ± 0,90	62,80 ± 0,70	63,70 ± 1,00	63,56 ± 0,08	66,00 ± 0,70	63,20 ± 0,20
Cr	24,70 ± 0,80	24,80 ± 0,80	25,00 ± 0,80	25,02 ± 0,07	25,40 ± 0,70	27,77 ± 0,08
Mo	2,30 ± 0,10	2,20 ± 0,10	2,10 ± 0,30	2,12 ± 0,02	0,04 ± 0,01	-
Ni	6,05 ± 0,08	6,70 ± 0,50	6,24 ± 0,03	6,53 ± 0,04	5,20 ± 0,10	5,90 ± 0,20
Si	2,82 ± 0,07	2,60 ± 0,30	2,30 ± 0,20	1,89 ± 0,02	2,33 ± 0,05	2,41 ± 0,04
Mn	0,45 ± 0,03	0,72 ± 0,03	0,59 ± 0,04	0,56 ± 0,01	0,67 ± 0,03	0,62 ± 0,04
Co	-	0,04 ± 0,01	< 0,01	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	< 0,01
Cu	-	0,09 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,01	-
Nb	-	0,01 ± 0,01	-	-	-	-
Al	-	0,01 ± 0,01	< 0,01	0,06 ± 0,01	-	0,02 ± 0,01
V	-	0,05 ± 0,01	< 0,01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,01
W	-	0,02 ± 0,01	-	-	-	-
P	-	0,06 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,10 ± 0,06	0,01 ± 0,01
As	-	0,01 ± 0,01	< 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	< 0,01
C*	0,03 ± 0,05	0,05 ± 0,07	0,01 ± 0,02	-	0,10 ± 0,10	0,05 ± 0,02
N*	0,01 ± 0,01	< 0,01	< 0,01	-	-	0,03 ± 0,02
∑ Ggènes	11,59	12,15	11,20	11,1	8,20	8,96

* : éléments difficiles à quantifier

V-3.3.b Décomposition spinodale

La distribution des atomes de Cr de chaque échantillon est présentée sur la **Figure 136**. Les différents volumes analysés ont été obtenus avec différentes sondes atomiques, qui n'ont pas les mêmes caractéristiques. La première différence entre les sondes concerne le rendement de détection des instruments, à savoir 52 % pour le LEAP 5000, 36 % pour le LEAP 4000 et 45 % pour l'Ecowatap, ce qui peut induire des différences de perception sur l'aspect visuel des domaines α' qui peuvent paraître plus ou moins denses alors que leur composition est similaire. De plus, pour l'Ecowatap, l'angle de vue est bien moins grand, ce qui entraîne une réduction de la largeur du volume reconstruit.

Les volumes des alliages I_{rec} , J et C ne présentent pas de différences significatives. La décomposition spinodale semble être similaire dans les trois cas. Concernant les alliages $10NiSiMn$ et $10NiSiMnMo$, la décomposition spinodale apparaît plus avancée car le temps de vieillissement est 5 fois plus important. Pour l'alliage $L350$, dont le temps de vieillissement est équivalent à un vieillissement de 1 000 h à 400 °C, semble plus proche des décompositions spinodales observées de I_{rec} , J et C .

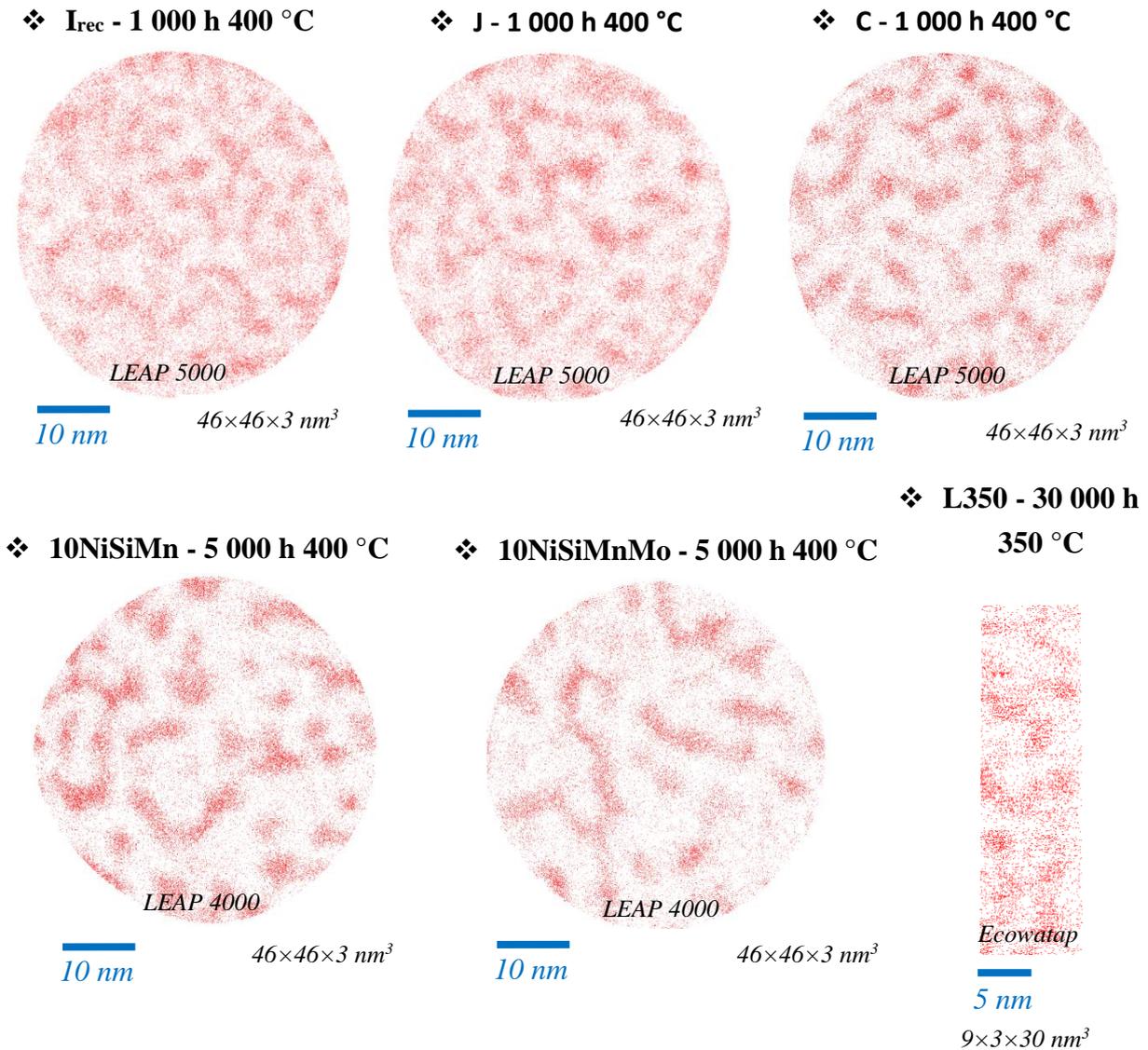


Figure 136 : Distribution du Cr des volumes de sonde atomique de la ferrite des échantillons d'alliages I_{rec} , J , C , $10NiSiMn$, $10NiSiMnMo$ et $L350$ après vieillissement thermique.

Les valeurs de l'amplitude et de la longueur d'onde de la décomposition spinodale sont reportées dans le **Tableau 39**. Les longueurs d'onde mesurées par Badyka [1] et Novy [3] n'ont pas été reportées, car celles-ci ont été obtenues avec la méthode d'Auto-corrélation qui donne des valeurs un peu différentes de celles obtenues par la méthode RDF qui a été utilisée dans

cette étude. Une nouvelle mesure a donc été réalisée à partir des volumes collectés par ces deux auteurs.

Les échantillons d'alliages I_{rec} , J , C et $L350$ ont une décomposition spinodale similaire pour un temps de vieillissement équivalent à 400 °C de 1 000 h. La présence d'impuretés des alliages J , C et $L350$ n'a pas d'influence significative sur la cinétique de décomposition spinodale. Les alliages modèles présentent une décomposition spinodale plus avancée car le temps de vieillissement est plus long.

Tableau 39 : Amplitude et longueur d'onde mesurée par RDF de la décomposition spinodale des échantillons d'alliages I_{rec} , J , C , $10NiSiMn$, $10NiSiMnMo$ après vieillissement à 400 °C et $L350$ pendant 30 000 h à 350 °C.

	I_{rec}	J	10NiSiMnMo [1]	L350 [3]	C	10NiSiMn [1]
Condition	1 000 h 400°C	1 000 h 400°C	5 000 h 400 °C	30 000 h 350 °C	1 000 h 400°C	5 000 h 400 °C
ΔCr [%at.]	42,90 ± 2,00	42,80 ± 5,00	62,30 ± 0,20	42,60 ± 0,50	46,10 ± 4,00	63,20 ± 0,30
λ [nm]	6,2 ± 0,6	6,7 ± 0,5	9,0 ± 0,9	6,2 ± 0,6	6,4 ± 0,3	8,3 ± 0,8

V-3.3.c Nanoparticules de phase G

La **Figure 137** présente la distribution des éléments Ggènes des différents volumes de sonde des différents alliages. Les nanoparticules de phase G sont présentes dans tous les aciers austéno-ferritiques. Ce qui contraste avec l'échantillon purement ferritique qui ne présente aucune nanoparticule, même après un vieillissement de 10 000 h à 400 °C (échantillon I analysé par Badyka [1]).

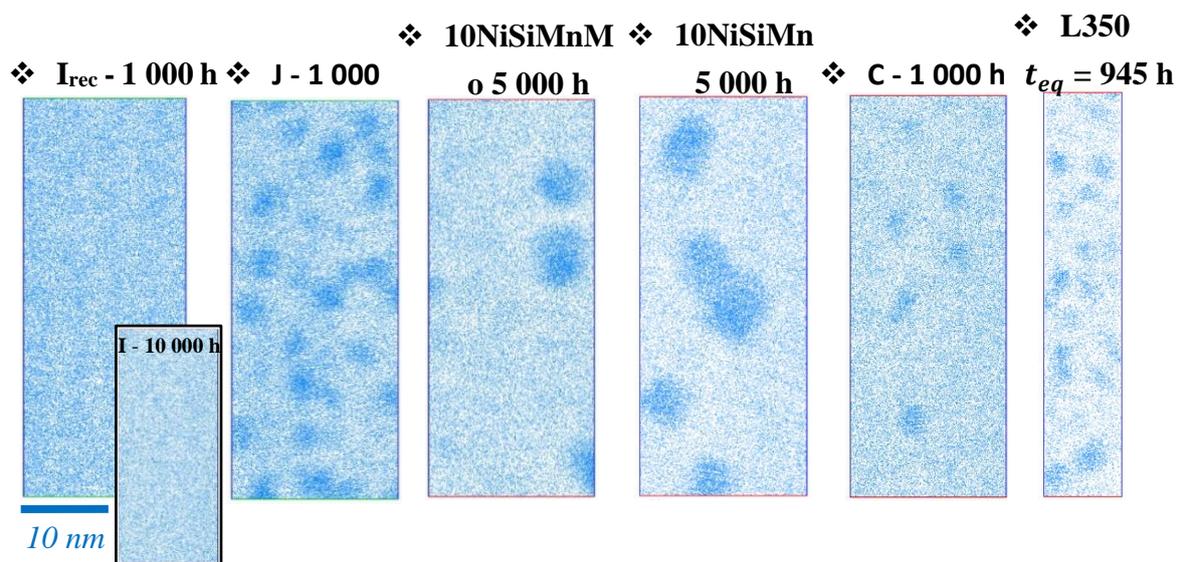


Figure 137 : Distribution des atomes de Ni+Si+Mn+Mo dans les volumes obtenus par sonde atomique ($V = 20 \times 20 \times 50 \text{ nm}^3$) après analyse de la ferrite des échantillons d'alliages I_{rec} , J , C , $10NiSiMn$, $10NiSiMnMo$ après vieillissement à 400 °C et $L350$ pendant 30 000 h à 350 °C ce qui correspond à un temps équivalent de 945 h à 400 °C.

Les caractéristiques de la phase G pour les différents échantillons sont reportées dans le **Tableau 40**. Le rayon moyen des nanoparticules est similaire pour les alliages *J*, *C* et *L350* vieillis avec un temps équivalent de 1 000h à 400 °C. Les nanoparticules des échantillons *10NiSiMn* et *10NiSiMnMo* vieillis plus longtemps (5 000 h) sont plus grandes.

En revanche, des différences marquées sont observées concernant la densité des nanoparticules. La faible densité D_n de nanoparticules mesurées dans la ferrite de l'échantillon d'alliage *C* et de l'alliage *10NiSiMn* s'explique par leur concentration en éléments Ggènes plus faible que celle des alliages riches en Mo (de 8,2 à 9 %at. contre 11 à 12 %at.). Par contre, les variations de densité observées dans les alliages *J*, *10NiSiMnMo*, *L350* et I_{rec} ne peuvent pas être expliquées par la teneur en éléments Ggènes. En effet, les compositions des ferrites de ces quatre alliages, et donc leur concentration en éléments Ggènes, sont similaires. Il est remarquable de noter que la densité de particules dans la ferrite de l'alliage modèle *10NiSiMnMo* est 10 fois plus faible que celle mesurée dans la ferrite de l'alliage *J*.

Tableau 40 : Valeurs caractéristiques du rayon moyen r_{moy} et de la densité numérique D_n de la phase G des échantillons d'alliages I_{rec} , *J*, *C*, *10NiSiMn*, *10NiSiMnMo* après vieillissement à 400 °C et *L350* pendant 30 000 h à 350 °C.

	I_{rec}	<i>J</i>	<i>10NiSiMnMo</i> [1]	<i>L350</i> [3]	<i>C</i>	<i>10NiSiMn</i> [1]
Condition	1 000 h 400°C	1 000 h 400°C	5 000 h 400 °C	30 000 h 350 °C	1 000 h 400°C	5 000 h 400 °C
D_n [$10^{24} m^{-3}$]	-	$1,6 \pm 0,1$	$0,03 \pm 0,01$	$4,6 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$
r_{moy} [nm]	-	$1,8 \pm 0,5$	$3,1 \pm 1,1$	$1,5 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,6$	$3,2 \pm 1,0$

Cette différence de densité de nanoparticules provient très probablement de la présence des impuretés de la ferrite. Le **Tableau 41** reporte la densité numérique des nanoparticules, la concentration en éléments Ggènes et la concentration totale en impuretés (P, Cu, Al et Nb) de chaque alliage. Une augmentation de la densité des nanoparticules est observable dans la ferrite avec l'augmentation de la concentration en impuretés.

Tableau 41 : Le temps de vieillissement t_v , la densité numérique de nanoparticules D_n , la concentration en impuretés et la concentration en éléments Ggènes de la ferrite des alliages I_{rec} , *J*, *C*, *L350*, *10NiSiMn* et *10NiSiMnMo* après un vieillissement thermique.

	t_v à 400 °C [h]	D_n [$10^{24} m^{-3}$]	$\sum P, Cu, Al, Nb$ [%at.]	$\sum Ggènes$ [%at.]
I_{rec}	1 000	-	-	11,60
10NiSiMnMo [1]	5 000	$0,03 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	11,20
J	1 000	$1,6 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,06$	12,15
L350 [3]	945 (équivalent)	$4,6 \pm 0,4$	$0,23 \pm 0,01$	11,10

Le **Tableau 42** présente les concentrations en impuretés moyennes mesurées pour la ferrite et pour les nanoparticules de phase G de l'alliage J et L350 après vieillissement équivalent de 1 000 h à 400 °C.

Tableau 42 : Concentration des éléments P, Cu, Al et Nb dans la ferrite et des nanoparticules de phase G formées après vieillissement équivalent de 1 000 h à 400 °C de l'alliage J et L350.

Alliage		P	Cu	Al	Nb
J	Ferrite	$0,06 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
	Nanoparticules	$0,48 \pm 0,14$	$0,75 \pm 0,14$	$0,15 \pm 0,13$	$0,19 \pm 0,20$
L350	Ferrite	$0,12 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	-
	Nanoparticules	$0,56 \pm 0,10$	$0,32 \pm 0,17$	$0,59 \pm 0,10$	-

Dans le cas de l'alliage J, la phase G présente un taux d'enrichissement moyen de 27,2 pour le Nb, 16,5 pour l'Al, 9,4 pour le Cu et 7,5 pour le P. La distribution de ces éléments par rapport aux éléments Ggènes sur la **Figure 138**, atteste sans ambiguïté leur localisation préférentielle dans les nanoparticules de phase G.

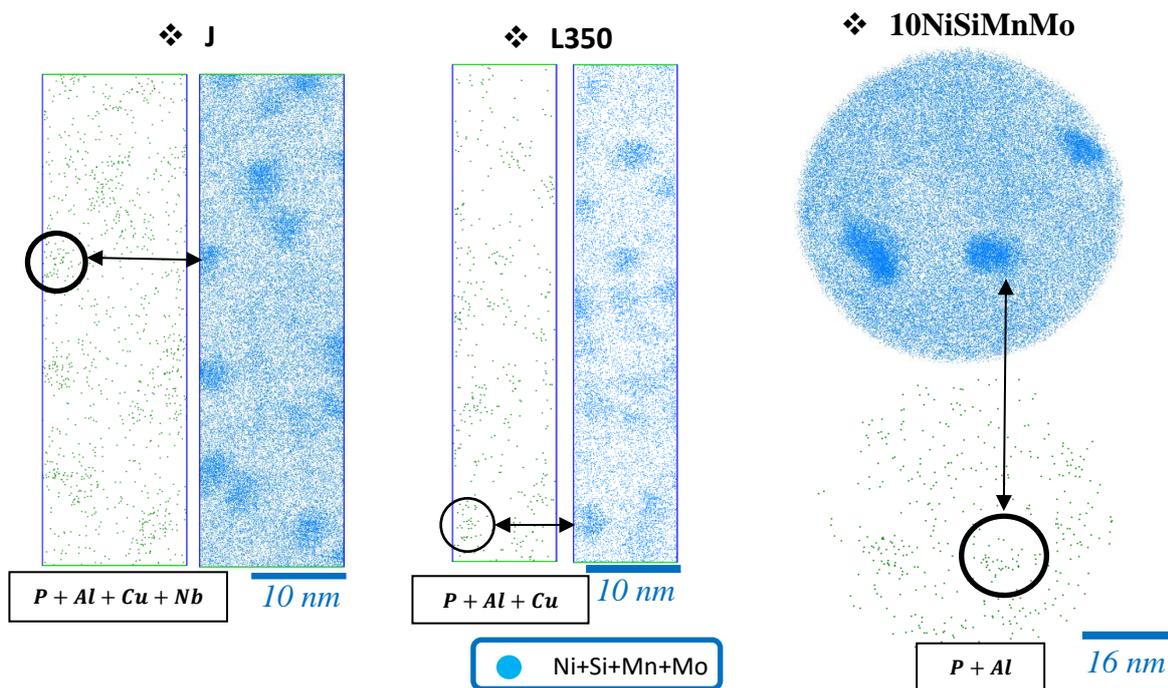


Figure 138 : Distribution des éléments Ggènes et des impuretés participant à la formation de phase G des volumes de sonde atomique pour les échantillons d'alliages J, L350 et 10NiSiMnMo après vieillissement.

V-3.3.d Discussion

Le traitement de recristallisation appliqué au cylindre d'alliage purement ferritique *I* n'a pas induit de différence de composition par rapport au lingotin. Le vieillissement pendant 1 000 h à 400 °C a conduit à la formation d'une décomposition spinodale sans la moindre présence de nanoparticules. Les mêmes observations avaient été faites par Badyka [1] pour un vieillissement 10 fois plus long de 10 000 h à 400 °C. La phase G ne précipite pas aux interdomaines dans l'alliage purement ferritique, mais ces résultats ne signifient pas que la phase G ne se forme pas sous la forme de particules aux joints de grains ou sur des dislocations préexistantes.

L'absence de précipitation de nanoparticules de phase G dans l'alliage purement ferritique ne peut pas être liée à la présence ou l'absence d'austénite puisque, comme montré dans le **Chapitre IV**, les contraintes résiduelles à l'état initial n'ont pas d'influence sur la cinétique de vieillissement pour ces conditions de recuit. Par contre, les résultats présentés ci-dessus montrent une forte corrélation entre la présence d'impuretés et la densité de nanoparticules à l'interface α/α' . Ainsi l'absence d'impuretés dans l'alliage ferritique semble expliquer l'absence de formation des nanoparticules de phase G aux interdomaines α/α' .

La phase G est bien connue pour précipiter selon un mécanisme de germination hétérogène sur les dislocations ou joints de grains [9–13]. Par ailleurs, dans la ferrite des alliages austéno-ferritiques, les nanoparticules apparaissent aux interdomaines α/α' . L'observation de Yeli et al. [14] où des nanoparticules de Cu et de Nb se forment dans la martensite puis s'enrichissent en Ni, Si, Mn a conduit les auteurs à estimer que le Cu et le Nb, très immiscibles dans le Fe et le Cr, forment des particules qui constituent des sites de germination pour la phase G.

Compte tenu de ces observations, le mécanisme des flux croisés de Ni et Si aux interdomaines α/α' [8] pourrait ne pas être suffisant pour expliquer correctement la formation de la phase G. La précipitation de la phase G nécessiterait donc la présence d'impuretés pour former des sites de germination au niveau des interdomaines α et α' . Ainsi, l'origine du vieillissement moins rapide pour un échantillon purement ferritique serait liée à l'influence des impuretés sur l'évolution microstructurale de la ferrite.

Pour résumer :

- ❖ L'échantillon purement ferritique ne forme pas de nanoparticules de phase G pour un vieillissement de 1 000 et 10 000 h à 400 °C.
- ❖ Les impuretés n'influencent pas la cinétique de formation de la décomposition spinodale.
- ❖ La densité numérique des particules de phase G est fortement corrélée à la concentration en impuretés de la ferrite pour une concentration en éléments Ggènes similaire. L'absence d'impuretés dans l'alliage ferritique semble expliquer l'absence de nanoparticules de phase G aux interdomaines α/α' .

V-4 Conclusion et perspectives

La formation de l'austénite au sein de la ferrite induit la création d'un gradient de concentration en Cr et en Ni dans les grains de ferrite. La concentration en Cr augmente et la teneur en Ni diminue à proximité de l'interface α/γ . Le gradient de composition au sein de la ferrite de l'alliage *J* impacte la précipitation de la phase G. La diminution de la concentration en Ni, à proximité des interfaces α/γ , entraîne une forte réduction de la densité des nanoparticules de phase G et une légère diminution du rayon. Pour des concentrations de la ferrite inférieures à 5,2 %at. en Ni, la phase G est moins enrichie en éléments Ggènes. La décomposition spinodale n'est pas affectée par le gradient de composition, probablement en raison des effets opposés de la diminution de la concentration en Ni qui ralentit la cinétique de décomposition spinodale et de l'augmentation de la concentration en Cr qui augmente la cinétique, compensant l'effet du Ni.

L'étude de la microstructure d'un alliage purement ferritique de même composition que la ferrite des alliages riches en Mo a montré qu'aucune nanoparticule de phase G ne se forme aux interdomaines α et α' en accord avec les résultats de Badyka [1]. Les résultats obtenus indiquent que les impuretés jouent un rôle déterminant pour la formation des nanoparticules. Le P, le Cu, l'Al et le Nb participent activement à la précipitation de la phase G. Alors que les alliages *J* et *L350* de qualité industrielle présentent une forte densité de nanoparticules, les alliages modèles plus purs montrent une densité plus faible. Ainsi, l'absence de précipitation de nanoparticules de phase G aux interdomaines α/α' dans l'alliage ferritique exempt d'impuretés est attribuée à l'absence d'impuretés. L'absence de phase G dans l'alliage purement ferritique et l'enrichissement en impuretés des nanoparticules des alliages austéno-ferritiques indiquent que la phase G se forme par un mécanisme de germination hétérogène associé à la précipitation des impuretés et au flux croisés du Ni et du Si aux interdomaines α/α' .

Différentes perspectives peuvent être envisagées pour approfondir les connaissances sur l'effet de la composition de ces aciers. Le gradient de composition des différents alliages pourrait être caractérisé de manière plus intensive. Celui-ci pourrait présenter des caractéristiques différentes selon la teneur en ferrite. Une étude au MET permettrait l'observation sur une échelle plus importante que celle de la sonde atomique, de l'évolution de la densité de précipitation couplée à un profil EDX. Pour compléter l'étude sur l'effet des impuretés, il serait intéressant d'élaborer et de caractériser la microstructure après vieillissement d'un alliage ferritique de même composition que l'alliage *I_{rec}* mais avec des impuretés (présence de P, de Cu, d'Al et de Nb) et d'un alliage austéno-ferritique de haute pureté.

Bibliographie

- [1] R. Badyka, Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2018.
- [2] L. Devillers-Guerville, Rupture d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, fragilisés par vieillissement à 350-400°C : Aspects microstructuraux - Simulation numérique de la dispersion et des effets d'échelle, Thèse, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 1998.
- [3] S. Novy, Mécanisme de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austéno-ferritiques, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2009.
- [4] T. Siegmund, E. Werner, F.D. Fischer, The irreversible deformation of a duplex stainless steel under thermal cycling, *Materials Science and Engineering: A* 169 (1993) 125–134. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90607-G](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90607-G).
- [5] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and single ferritic stainless steels, *Acta Metallurgica* 26 (1978) 429–442. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90169-4).
- [6] J.E. Brown, G.D.W. Smith, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surface Science* 246 (1991) 285–291. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90428-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90428-U).
- [7] M.K. Miller, J. Bentley, APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 285–292. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.285>.
- [8] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, An atom-probe investigation of some correlated phase transformations in Cr, Ni, Mo containing supersaturated ferrites, *Surface Science* 266 (1992) 364–369. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)91047-F](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)91047-F).
- [9] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttman, Atom probe and transmission electron microscopy study of aging of cast duplex stainless steels, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 301–313. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.301>.
- [10] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philosophical Magazine* 92 (2012) 4354–4357. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.707340>.
- [11] J.M. Vitek, G-Phase Formation in Aged Type 308 Stainless Steel, *Metallurgical Transactions A* 18A (1987) 154–156. <https://doi.org/10.1007/BF02646233>.

- [12] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaïmia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 4533–4540. <https://doi.org/10.1023/A:1018669217124>.
- [13] Y. Fan, T.G. Liu, L. Xin, Y.M. Han, Y.H. Lu, T. Shoji, Thermal aging behaviors of duplex stainless steels used in nuclear power plant: A review, *Journal of Nuclear Materials* 544 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152693>.
- [14] G. Yeli, M.A. Auger, K. Wilford, G.D.W. Smith, P.A.J. Bagot, Sequential nucleation of phases in a 17-4PH steel Microstructural characterisation and mechanical properties, *Acta Materialia* 125 (2017) 38–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.052>.
- [15] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Relationship between evolution of Mechanical properties of various cast duplex stainless steels and Metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes, *Materials Science and Technology* 6 (1990) 221–229. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.221>.
- [16] H.M. Chung, O.K. Chopra, Accelerated aging embrittlement of cast duplex stainless steel: Activation energy for extrapolation, in: *Jekyll Island, GA (USA), 1989*. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:21018167.

Conclusion générale et perspectives

Les aciers austéno-ferritiques sont des matériaux qui présentent les propriétés requises pour répondre au cahier des charges pour la conception de différentes pièces du circuit primaire des centrales nucléaires à eau pressurisée. Au cours du temps, sous l'effet de la température de service, les propriétés mécaniques du matériau évoluent en raison d'un durcissement structural de la ferrite sous l'effet de la température de service. Le Fe et le Cr de la ferrite se séparent par le biais d'un mécanisme de décomposition spinodale, tandis que les éléments d'additions vont intervenir dans la formation d'une phase G intermétallique, principalement sous la forme de nanoparticules aux interdomaines α/α' .

De manière générale, les aciers contenant du Mo ont tendance à durcir plus rapidement que les aciers sans Mo [1,2]. La raison est principalement due à une cinétique un peu plus avancée de la décomposition spinodale dans la ferrite des aciers avec Mo en raison de leur teneur plus élevée en Ni et une plus forte densité de nanoparticules de phase G aux interdomaines α et α' . Badyka [2] a toutefois observé un cas particulier lors de l'étude d'un échantillon d'acier purement ferritique ayant la même composition de ferrite qu'un acier austéno-ferritique contenant du Mo. Cet échantillon ne présentait aucune trace de nanoparticules de phase G tandis que l'acier austéno-ferritique en présentait une densité très forte [3].

L'objectif de cette thèse était donc de comprendre l'effet que l'austénite peut avoir sur l'évolution microstructurale de la ferrite au cours d'un vieillissement thermique. Une des pistes était la présence à l'état initial d'une contrainte résiduelle dans la ferrite, induite par l'austénite qui permettrait l'accélération de la cinétique de formation de la décomposition spinodale et/ou de la formation de phase G. Pour parvenir à étudier l'influence des contraintes résiduelles initiales, l'utilisation d'une méthode électrochimique a été nécessaire afin d'obtenir deux types de ferrites, l'une avec la présence d'austénite et l'autre en l'absence d'austénite. Ces deux ferrites ont la même composition, la même morphologie et la même histoire thermomécanique, leur seule différence étant la contrainte résiduelle induite par l'austénite.

Le **Chapitre III** a montré la possibilité de dissoudre sélectivement l'austénite dans les aciers austéno-ferritiques par voie électrochimique, et ainsi de conserver sur une partie d'un échantillon uniquement la structure ferritique de l'acier [4,5]. L'attaque de l'austénite dans l'échantillon contenant du Mo s'est avérée particulièrement efficace du fait de la bonne stabilité de la couche de passivation de la ferrite dans l'électrolyte acide utilisé. Une attaque électrochimique de plusieurs dizaines d'heures, permet de dissoudre l'austénite sur une centaine de micromètres de profondeur. En ce qui concerne l'acier sans Mo, la préservation de

la ferrite pendant la dissolution chimique de l'austénite est plus complexe à réaliser en raison de la plus faible résistance de la couche de passivation en milieu acide. Une dilution de la solution électrolytique s'est avérée nécessaire avec pour conséquence une augmentation d'un facteur 2 à 3 des temps nécessaires pour dissoudre l'austénite. La dissolution sélective de l'austénite permet d'obtenir, sur un même échantillon, une ferrite sans austénite avec les mêmes caractéristiques (composition, morphologie et histoire thermomécanique) que la ferrite sans austénite.

Les analyses DRX, présentées dans le **Chapitre IV**, ont permis de caractériser l'état de contrainte initial d'un grain de ferrite de l'alliage contenant du Mo. La ferrite analysée était soumise à une contrainte de compression uniaxiale selon une direction cristallographique {001}, comme cela avait déjà été observé pour d'autres travaux [6–9]. L'analyse par DRX de ce même grain, après dissolution de l'austénite, a permis de vérifier que la ferrite se relaxait de ces contraintes résiduelles initiales. La méthode des monocristaux par DRX permet donc de montrer que la ferrite avec austénite se trouve dans un état contraint, alors que sans austénite, la ferrite est complètement relaxée.

La caractérisation de la ferrite avec et sans austénite par sonde atomique a permis de vérifier que la dissolution sélective de l'austénite n'a eu aucun impact sur la composition chimique. Ainsi, les deux types de ferrite sont en tout point similaires, avec des compositions, morphologies et histoires thermomécaniques identiques. L'état de contrainte initial de ces deux types de ferrite est donc la seule différence. Les analyses de sonde se sont concentrées au centre de larges couloirs de ferrite qui correspondent au cœur de la phase, mais aussi sur des couloirs plus fins dans lesquels la contrainte exercée par l'austénite pourrait être plus intense. La caractérisation et la comparaison des microstructures n'ont pas révélé de différence. Que ce soit avec austénite ou sans austénite, les cinétiques de formation de la décomposition spinodale et de la phase G sont semblables.

Les différentes études menés sur l'effet d'une contrainte sur l'évolution microstructurale de la ferrite [10–13] montrent un état d'avancement plus avancée de la décomposition spinodale sous l'effet d'une traction appliquée en continue au cours du vieillissement. Cependant, les contraintes résiduelles initiales dans la ferrite peuvent se relaxer avec le traitement thermique [14]. Les résultats de sonde atomique montrent que les deux types de ferrite ont évolués de la même manière, ceci signifie qu'une réduction des contraintes résiduelles à l'état initiales peut se produire avec le traitement thermique à 400 °C. L'intensité de ces contraintes résiduelle pourrait être également trop faible et/ou le vieillissement trop court pour permettre de voir des effets sur la microstructure de la ferrite.

Les contraintes résiduelles à l'état initial ne sont donc pas la raison expliquant l'absence des nanoparticules de phase G dans l'acier purement ferritique. Une autre piste a été investiguée dans le **Chapitre V**, qui est celle de l'influence de la composition chimique. L'effet de composition lié à la présence d'un gradient de composition dans la ferrite a pu être caractérisé. Celui-ci se traduit par une augmentation de la concentration en Cr et une diminution de la concentration en Ni vers les interfaces α/γ . La diminution de la concentration de Ni conduit à une diminution de la densité des nanoparticules de phase G vers les interfaces. Les distributions du rayon des nanoparticules montrent aussi une légère réduction de leur taille avec la diminution de la concentration du Ni. De plus, pour des concentrations inférieures à 5,2 %at. de Ni dans la ferrite, les nanoparticules semblent moins enrichies en éléments Ggènes. Concernant la décomposition spinodale, aucune variation significative de ces caractéristiques n'est constatée. L'effet de l'augmentation de la concentration en Cr vers les interfaces α/γ , qui devrait avoir un effet d'augmentation de la cinétique de formation de la décomposition spinodale, semble être compensée par la diminution de la concentration en Ni, qui par opposition, a un effet de réduction de la cinétique de formation de la décomposition spinodale [15–17].

L'alliage purement ferritique étudié par Badyka [15] a fait l'objet d'une nouvelle étude pour comprendre pourquoi la phase G ne s'est pas formée pour cet alliage avec Mo. L'étude de l'échantillon I_{rec} à la sonde atomique révèle que cet alliage est exempt d'impuretés qui sont présentes dans les aciers austéno-ferritiques. La comparaison des résultats montre une tendance à l'augmentation de la densité de nanoparticules de phase G avec la concentration en impuretés dans les alliages. Parmi les différentes impuretés qui se trouvent dans ces aciers, le Nb, l'Al, le Cu et le P sont les éléments qui participent le plus à la formation de la phase G. Yeli et al. [18] ont suggéré que ces impuretés formaient des sites de germination préférentielle pour la précipitation de la phase G. L'absence d'impuretés dans l'acier purement ferritique et donc de nanoparticules de phase G, conduit donc à penser le flux croisé aux interfaces α/α' du Ni et du Si [19,20] ne permet pas d'expliquer seul la formation des particules de phase G aux interdomaines α/α' . Les nanoparticules de phase G aux interdomaines α et α' nécessiteraient donc la présence d'impuretés qui formeraient des sites de germinations hétérogènes.

Principales perspectives :

- Analyse d'autres conditions de vieillissement à 400 °C pour l'alliage J plus long ;
- Caractériser la contrainte résiduelle à l'état initial de plusieurs grains de ferrite et étudier les propriétés mécaniques de la ferrite à l'échelle du couloir ;

-
- Vérification de la nature cristallographique des nanoparticules de phase G à l'aide du MET et observation de la chute de densité numérique des nanoparticules avec la composition mesurée par EDX ;
 - Caractérisation du gradient de composition de manière plus approfondie ;
 - Étude d'un échantillon d'acier purement ferritique avec Mo contenant des impuretés et d'un échantillon austéno-ferritique avec Mo de hautes puretés.

Bibliographie :

- [1] C. Pareige, J. Emo, S. Saillet, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015) 383–389. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.017>.
- [2] R. Badyka, G. Monnet, S. Saillet, C. Domain, C. Pareige, Quantification of hardening contribution of G-Phase precipitation and spinodal decomposition in aged duplex stainless steel: APT analysis and micro-hardness measurements, *Journal of Nuclear Materials* 514 (2019) 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.002>.
- [3] S. Novy, Mécanisme de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austéno-ferritiques, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2009.
- [4] J. Champredonde, Étude et comparaison des méthodes de dosage de la ferrite dans les aciers inoxydables biphasés de type austéno-ferritique, Conservatoire National des arts et métiers, Paris, 1990.
- [5] A. Bautista, S.M. Alvarez, F. Velasco, Selective corrosion of duplex stainless steel bars in acid Part 1: Effect of the composition, microstructure and anodic polarizations, *Materials and Corrosion* 66 (2015) 347–356. <https://doi.org/10.1002/maco.201307419>.
- [6] M.N. Shiekhelsouk, V. Favier, K. Inal, S. Allain, O. Bouaziz, M. Cherkaoui, Residual and Internal Stress States in Duplex Steel with TWIP Effect, in: Berlin, 2006: pp. 833–838. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.524-525.833>.
- [7] S. Harjo, Y. Tomota, M. Ono, Measurements of thermal residual elastic strains in ferrite-austenite Fe-Cr-Ni Alloys by neutron and X-ray diffraction, *Acta Materialia* 47 (1998) 353–362. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00300-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00300-0).
- [8] L. Mcirdi, Comportement et endommagement sous sollicitation mécanique d'un acier austéno-ferritique moulé vieilli, Thèse, Université de Lille, 2000.
- [9] T. Siegmund, E. Werner, F.D. Fischer, The irreversible deformation of a duplex stainless steel under thermal cycling, *Materials Science and Engineering: A* 169 (1993) 125–134. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90607-G](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90607-G).

-
- [10] F. Danoix, J. Lacaze, A. Gibert, D. Mangelinck, K. Hoummada, E. Andrieu, Effect of external stress on the Fe–Cr phase separation in 15-5PH and Fe-15Cr-5Ni alloys, *Ultramicroscopy* 132 (2013) 193–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.12.004>.
- [11] J. Zhou, J. Odqvist, M. Thuvander, S. Hertzmann, P. Hedström, Concurrent phase separation and clustering in the ferrite phase during low temperature stress aging of duplex stainless steel weldments, *Acta Materialia* 60 (2012) 5818–5827. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.022>.
- [12] A. Dahlström, Influence d'une contrainte mécanique sur le vieillissement d'alliage Fe-Cr, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2019.
- [13] A. Dahlström, F. Danoix, P. Hedström, J. Odqvist, H. Zapolsky, Effect of stress on spinodal decomposition in binary alloys: Atomistic modeling and atom probe tomography, *Metallurgical and Materials Transactions A* 53 (2022) 39–49. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06467-3>.
- [14] R. Wawszczak, A. Baczmański, M. Marciszko, M. Wróbel, T. Czeppe, K. Sztwiertnia, C. Braham, K. Berent, Evolution of microstructure and residual stress during annealing of austenitic and ferritic steels, *Materials Characterization* 112 (2016) 238–251. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.019>.
- [15] R. Badyka, Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2018.
- [16] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and single ferritic stainless steels, *Acta Metallurgica* 26 (1978) 429–442. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90169-4).
- [17] J.E. Brown, G.D.W. Smith, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surface Science* 246 (1991) 285–291. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90428-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90428-U).
- [18] G. Yeli, M.A. Auger, K. Wilford, G.D.W. Smith, P.A.J. Bagot, Sequential nucleation of phases in a 17-4PH steel Microstructural characterisation and mechanical properties, *Acta Materialia* 125 (2017) 38–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.052>.
- [19] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 4533–4540. <https://doi.org/10.1023/A:1018669217124>.
- [20] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, Thèse, Université de Rouen Normandie, 2014.

Annexe

➤ Annexe A : Électropolissage et lift-out MEB/FIB

❖ Électropolissage

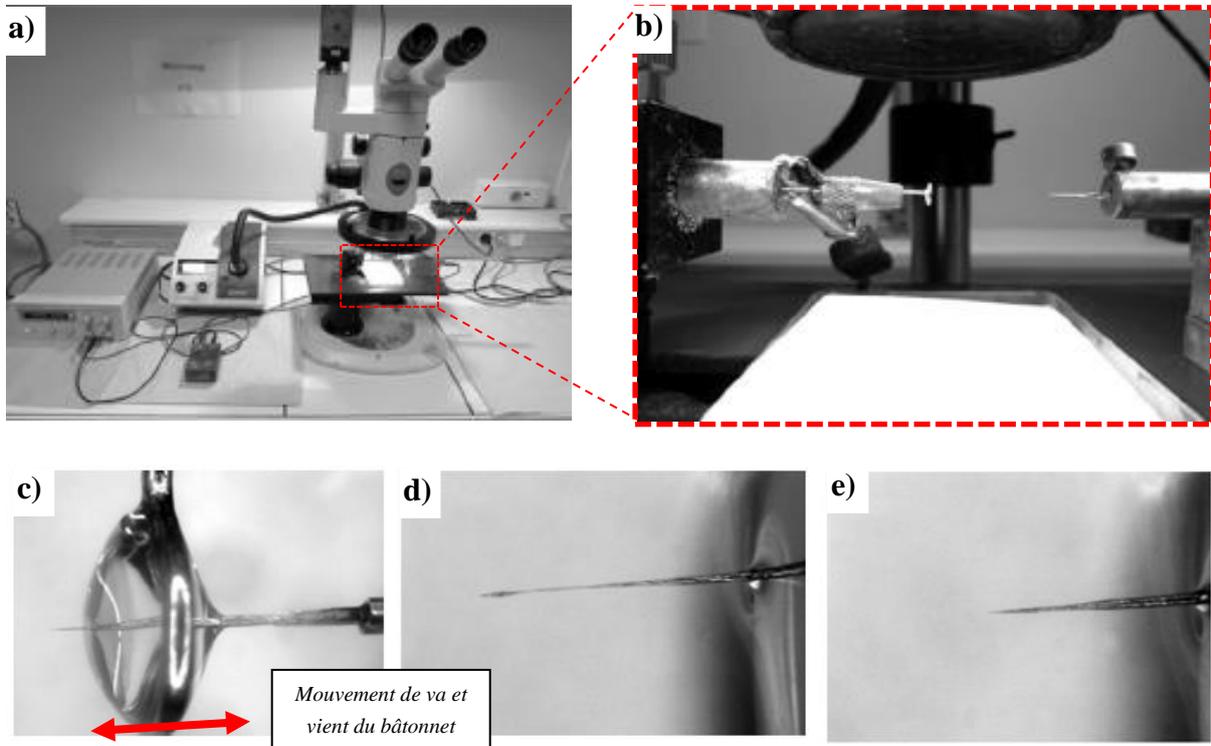


Figure Annexe 1 : a) Vue d'ensemble du montage de la microloop ; b) Vue rapprochée de l'anneau de Pt de 5 mm de diamètre et du bâtonnet ; c) Goutte d'électrolyte placée dans l'anneau ; d) Formation du col par mouvement de va et vient ; e) Rupture de la masselote par amincissement et obtention d'une pointe de diamètre inférieure à 100 nm.

La méthode d'électropolissage consiste à tailler le matériau qui est sous la forme d'un bâtonnet de section carrée et placé en anode avec un électrolyte. Les images de la **Figure Annexe 1 a) et b)** présente le type de matériel pouvant être utilisé. Une goutte de solution électrolytique (acide) est placée dans un anneau de platine et joue le rôle de cathode. Lorsque la pointe traverse la goutte d'acide en **Figure Annexe 1 c)**, alors le circuit électrique est fermé et le courant généré peut circuler. Une réaction d'oxydation se produit à la surface du bâtonnet (acide/métal) qui va provoquer sa dissolution et donc son amincissement. Un col va se former avec un mouvement de va et vient du bâtonnet à travers la goutte pendant son oxydation comme illustré avec l'image de la **Figure Annexe 1 d)**. Finalement, la réduction de l'épaisseur du col jusqu'à la rupture du bâtonnet, donc la séparation de la masselote, permet d'obtenir une pointe avec une extrémité de rayon de courbure inférieur à 100 nm sur la **Figure Annexe 1 e)**. La morphologie du col au cours de l'électropolissage définira l'angle de cône de la pointe produite.

❖ Lift-out

Cette méthode de mise en forme, au moyen d'un MEB (Microscope Électronique à Balayage) équipé d'un FIB (Focused Ion Beam), permet de prélever de la matière dans des zones précises de l'échantillon, comme par exemple des interfaces. La partie d'intérêt du matériau qui a été prélevée est découpée avec le FIB sous la forme d'un mur jusqu'à des dimensions de $20 \times 2 \times 4 \mu\text{m}^3$. Ensuite, le prélèvement est déposé sur un support en forme de pointe avec une extrémité plane (pré-pointe), ce qui est présenté sur la série d'images de la **Figure Annexe 2**.

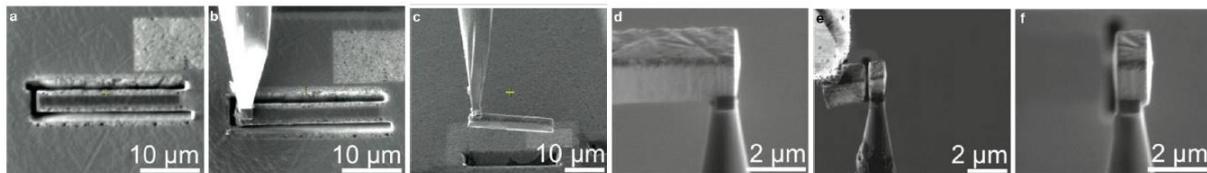


Figure Annexe 2 : Image MEB du processus de Lift-out. **a)** Découpe de la partie à prélever, **b)** Soudure du micromanipulateur sur l'extrémité découpée, **c)** Prélèvement de la matière après découpe de l'extrémité restante, **d)** Soudure du mur sur une pré-pointe à l'extrémité plane, **e)** Découpe de la partie soudée, **f)** Échantillon prêt à être usiné.

Lorsque le morceau de l'échantillon est soudé sur le support, la formation de la pointe consiste à l'usiner avec le FIB en utilisant des masques en forme d'anneau. Sur la **Figure Annexe 3**, l'anneau rouge représente la surface d'attaque du faisceau d'ions. Au départ, le courant employé est assez fort et le rayon central de l'anneau est élevé, puis au fur et à mesure que la pointe prend forme, le courant et le rayon central vont être diminués jusqu'à obtenir la pointe finale. Comme le faisceau d'ions provoque des dommages par irradiation aux ions, une opération de « cleaning » doit être opérée à 2 kV pour supprimer la partie altérée.

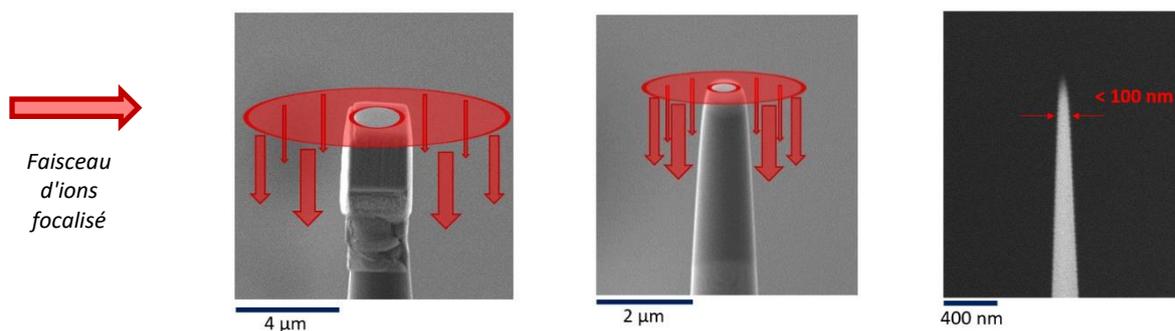


Figure Annexe 3 : Images MEB de l'opération d'usinage de la pointe avec le FIB. Le courant et le rayon central diminuent de **a)** à **b)** pour obtenir comme résultat final en **c)** une pointe avec une extrémité de rayon de courbure inférieure à 100 nm.

➤ Annexe B : Détermination du paramètre δz pour la reconstruction des volumes de SAT

La montre une coupe de la pointe analysée. Le volume en vert représente le volume qui contient les n atomes détectés soit n fois le volume atomique et donc le volume réel sondé correspond à :

$$(Equation Ann. 1) \quad V_{réel} = \frac{nv_{at}}{Q}$$

Où Q est le rendement de détection de l'appareil.

La surface de la pointe vue par le détecteur s'exprime par :

$$(Equation Ann. 2) \quad S_{Analyse} = \pi(R \sin(\gamma))^2$$

Où R correspond au rayon de courbure de l'extrémité de la pointe et γ l'angle de vue.

Considérant seulement la première couche d'atomes de volume atomique V_{at} , le volume de la couche atomique de surface vaut :

$$(Equation Ann. 3) \quad V_{surface} = \frac{n_{surface} \cdot v_{at}}{Q} = S_{Analyse} \cdot \delta z' = S_{Analyse} \cdot n_{surf} \cdot \delta z$$

Comme δz correspond à une distance interatomique (épaisseur de la couche) et $n_{surface}$ le nombre d'atomes en surface, δz s'exprime donc par :

$$(Equation Ann. 4) \quad \delta z = \frac{\delta z'}{n_{surf}} = \frac{v_{at}}{Q \cdot S_{Analyse}} = \frac{v_{at}}{Q \cdot R^2 \cdot \sin(\gamma)^2} = \frac{v_{at} \cdot (\beta E)^2}{Q \pi V^2 \sin(\gamma)^2}$$

$$\text{Car } R = \frac{V}{\beta E}$$

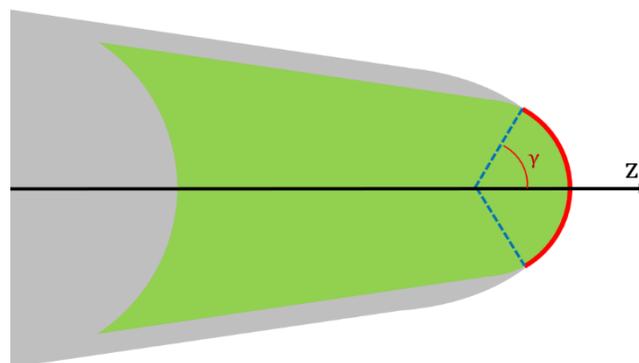


Figure Annexe 4 : Schéma de la pointe analysée.

➤ **Annexe C : Résumé du protocole de préparation des échantillons et matériel électrochimique utilisé**

➤ **Préparation de la surface**

❖ **Découpe avec Accutom 50 et 100 de Struers :**

Disque 30A15 ; avance du disque : $0,05 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; rotation du disque $3500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$

❖ **Polissage mécanique avec Labpol-60 de Struers :**

1^{er} étape : Disque SiC #500 → SiC #4000 correspondant à une taille de grains de $30 \mu\text{m}$ à $5 \mu\text{m}$.

2^{ème} étape : Solution diamantée en suspension sur draps, d'une taille de grains de $3 \mu\text{m}$ à 250 nm .

❖ **Polissage électrochimique avec Lectropol de Struers :**

Utilisation d'un électrolyte A2 de la gamme Struers

➤ **Mise en four**

Échantillons placés dans une ampoule de quartz sous atmosphère d'Argon.

Condition : 1000 h à $400 \text{ }^\circ\text{C}$



➤ **Matériel électrochimique**

- Cellule : 300 mL, surface d'orifice 1 cm^2 .
- Électrode de référence [Ag/AgCl].
- Contre électrode de Pt.
- Potentiostat BioLogic SP-150 : Logiciel BioLogic EC-Lab, Contrôle de tension $\pm 10 \text{ V}$ entre $[- 20 \text{ V} ; 20 \text{ V}]$, Résolution en tension de $5 \mu\text{V}$ à 200 mV , Gamme de courant $10 \mu\text{A}$ à 800 mA , Résolution en courant $0,760 \text{ nA}$.

➤ Annexe D : Composition de l'austénite des alliages J et C

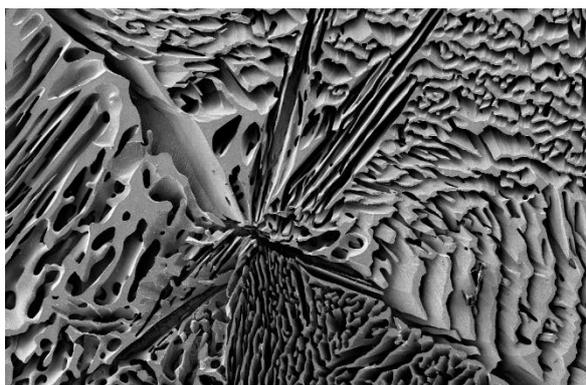
Seulement un volume de sonde atomique de l'austénite a été obtenu pour chacun des alliages lors d'un lift-out à proximité d'une interface α/γ . La composition de l'austénite est donnée en [%at.] :

	<i>J</i>	<i>C</i>
<i>Fe</i>	$62,53 \pm 0,02$	$65,10 \pm 0,05$
<i>Cr</i>	$21,59 \pm 0,02$	$22,23 \pm 0,04$
<i>Mo</i>	$1,35 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
<i>Ni</i>	$10,35 \pm 0,01$	$8,88 \pm 0,03$
<i>Si</i>	$2,38 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,01$
<i>Mn</i>	$0,92 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$
<i>Co</i>	$0,05 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
<i>Cu</i>	$0,12 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
<i>Nb</i>	$0,05 \pm 0,01$	-
<i>Al</i>	$0,01 \pm 0,01$	-
<i>V</i>	$0,04 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
<i>W</i>	$0,01 \pm 0,01$	-
<i>P</i>	$0,03 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
<i>As</i>	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
<i>C*</i>	$0,18 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$
<i>N*</i>	$0,43 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$

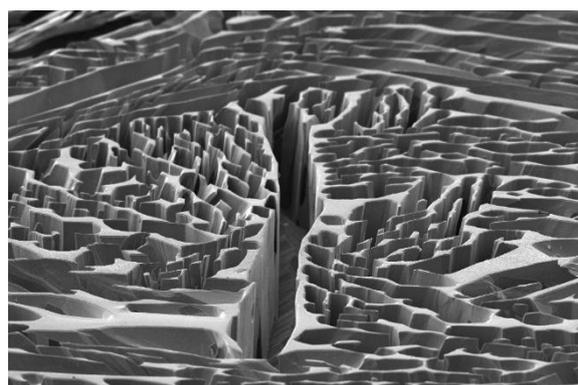
* : éléments difficiles à quantifier

➤ **Annexe E : Images MEB d'aciers inoxydables austéno-ferritiques après dissolution sélective de l'austénite**

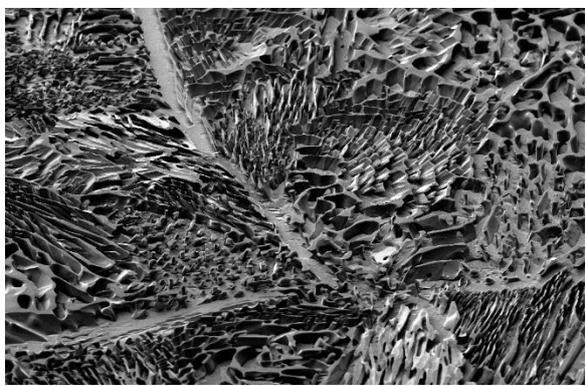
<i>Alliages</i>	δ [%]	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Nb</i>	<i>C</i>
J	29	<i>Bal.</i>	23,90	1,45	9,40	2,10	0,90	0,14	0,04	0,07	0,17
C	12	<i>Bal.</i>	21,35	0,02	7,82	1,85	0,84	-	-	-	0,14
K	24	<i>Bal.</i>	21,02	1,51	9,60	2,42	0,61	0,07	0,05	<0,01	0,15
10NiSiMo	27,8	<i>Bal.</i>	22,2	1,40	9,80	1,90	-	-	-	-	0,18
10NiSiMnMo	22,4	<i>Bal.</i>	21,7	1,40	9,90	1,90	0,80	-	-	-	0,14

40 μm

Ferrite d'un échantillon d'alliage 10NiSiMo après dissolution de l'austénite.

40 μm

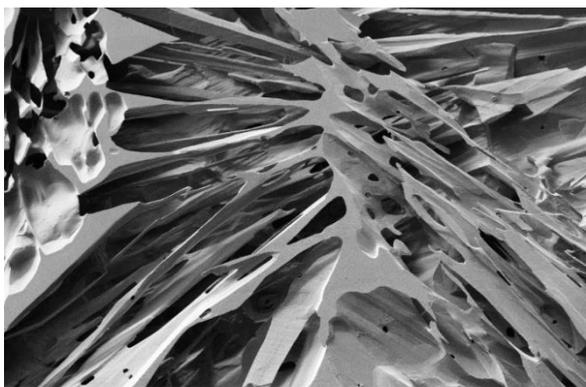
Ferrite d'un échantillon d'alliage 10NiSiMnMo après dissolution de l'austénite.

60 μm

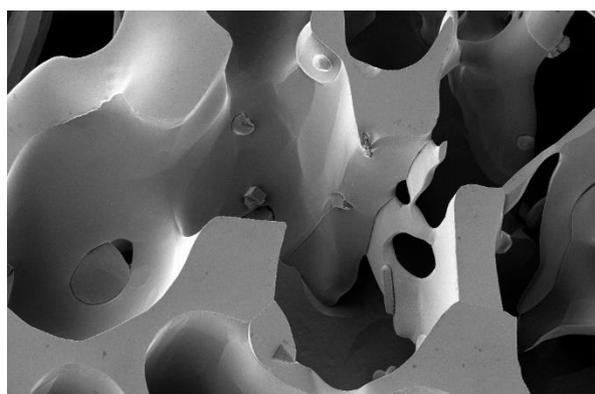
Ferrite d'un échantillon d'alliage J après dissolution de l'austénite.

40 μm

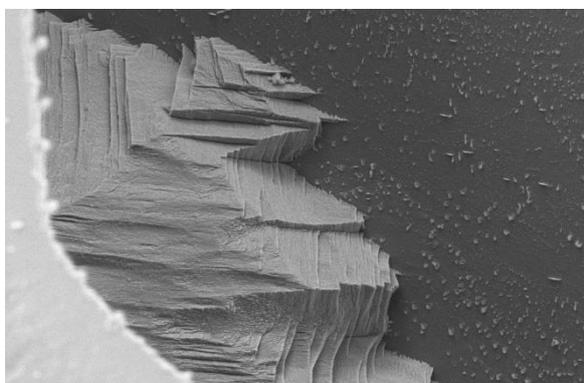
Ferrite d'un échantillon d'alliage J après dissolution de l'austénite.



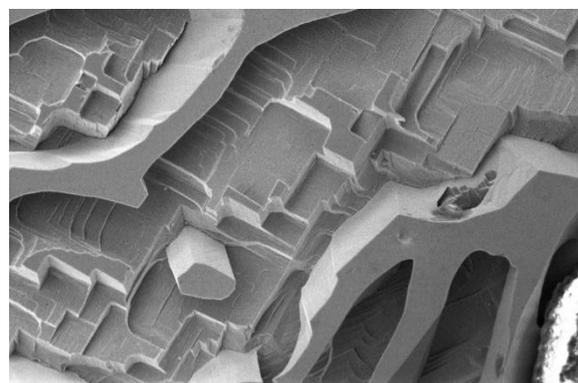
60 μm Ferrite d'un échantillon d'alliage C après dissolution de l'austénite.



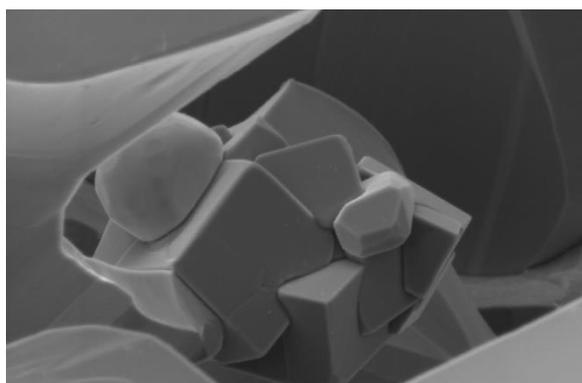
60 μm Ferrite d'un échantillon d'alliage K après dissolution de l'austénite et présence de précipités non caractérisés à la surface de la ferrite.



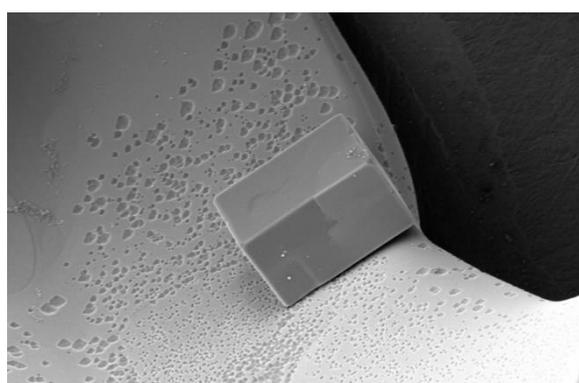
2 μm Austénite d'un échantillon d'alliage J après attaque électrochimique.



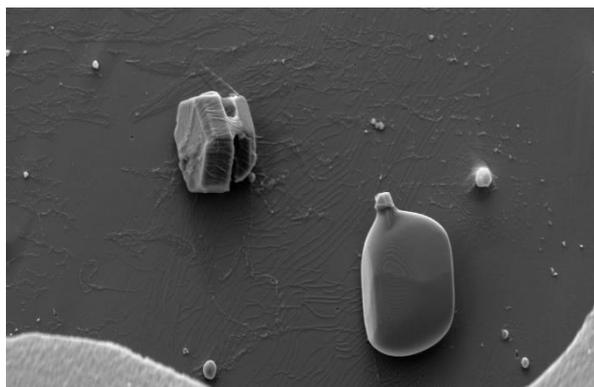
4 μm Austénite et ferrite d'un échantillon d'alliage 10NiSiMnMo après attaque électrochimique.



2 μm Aggloméra de nitrures de titane et de précipités non caractérisés à la surface de la Ferrite d'un échantillon d'alliage K.

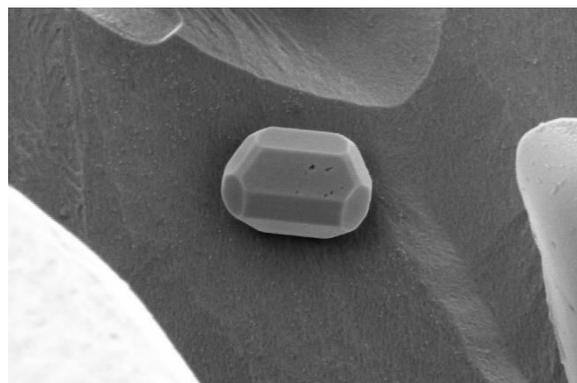


4 μm Nitrure de titane à la surface de la ferrite d'un échantillon d'alliage K.



4 μm

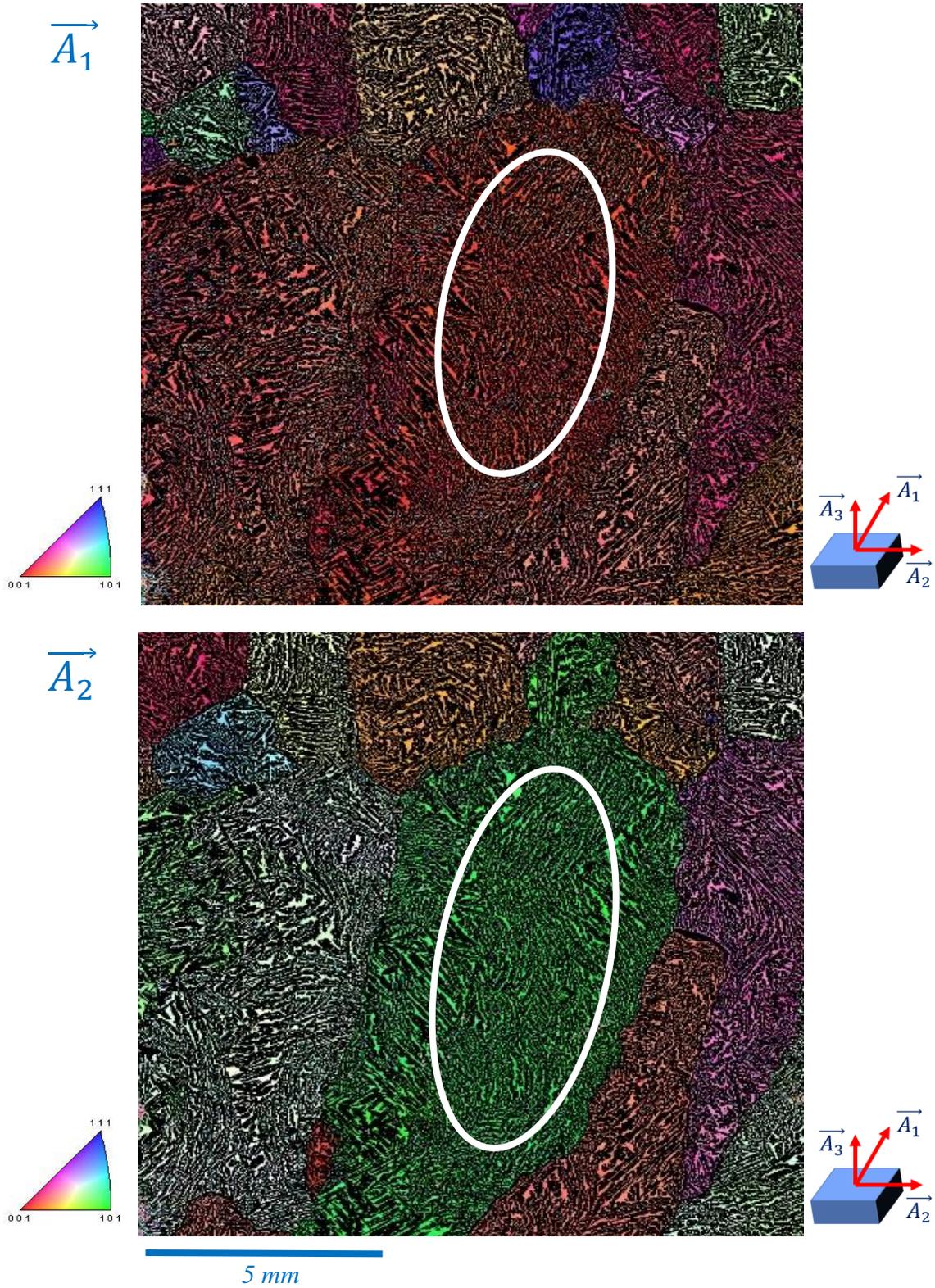
Précipités non caractérisés à la surface de la Ferrite d'un échantillon d'alliage 10NiSiMnMo.



2 μm

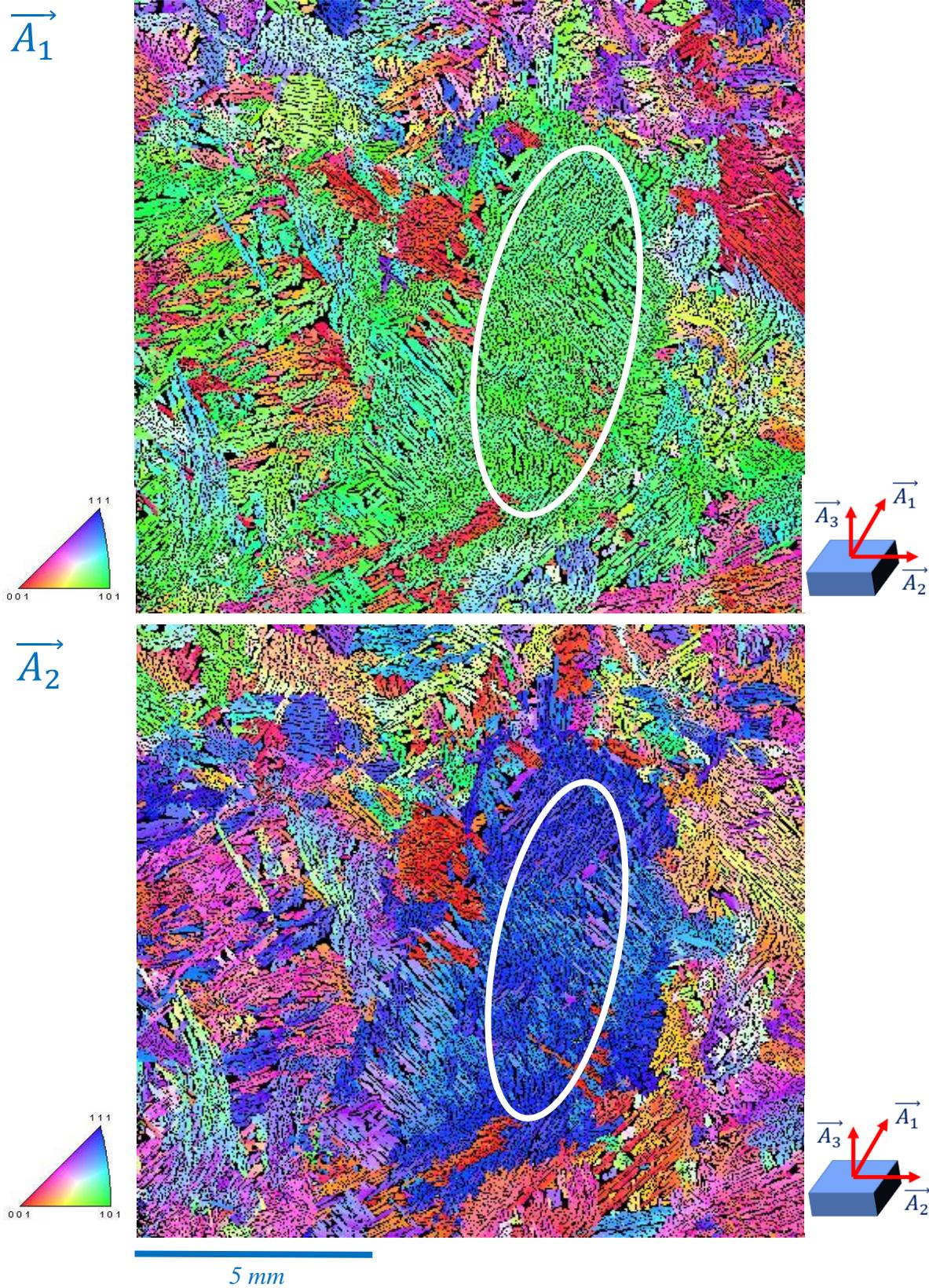
Précipités non caractérisés à la surface de l'austénite d'un échantillon d'alliage K.

➤ **Annexe F : Cartographies EBSD pour la ferrite de l'échantillon J.EBSD**

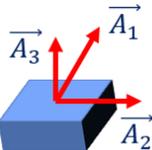
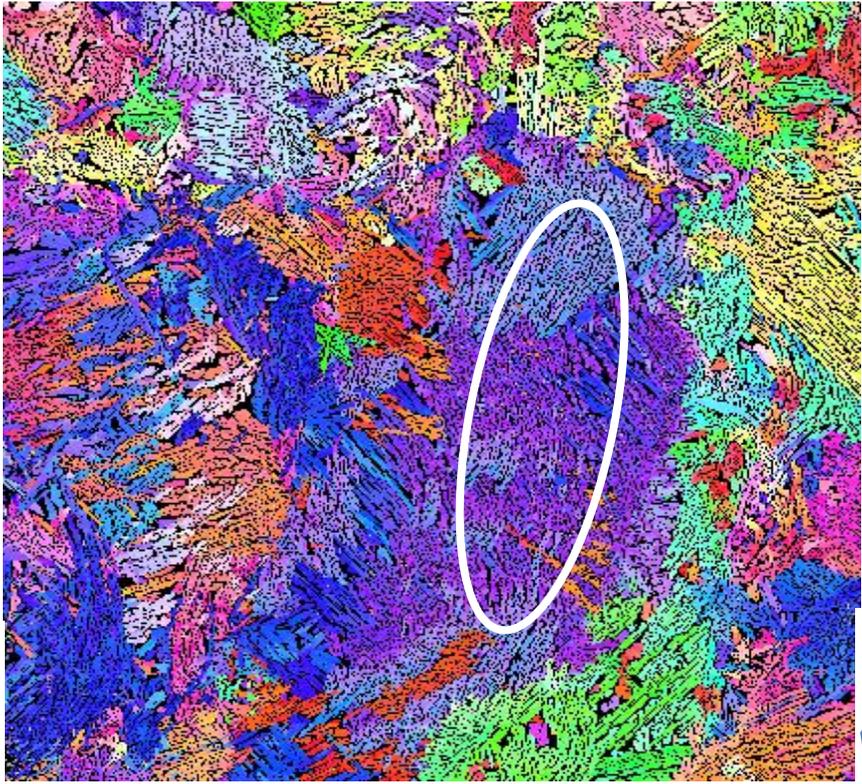
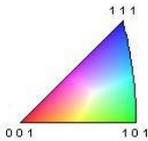




➤ **Annexe G : Cartographies EBSD pour l'austénite de l'échantillon J.EBSD**



\vec{A}_3



5 mm

➤ Annexe H : Distributions du rayon des nanoparticules au cœur de la ferrite de l'alliage J

❖ Ensemble des distributions de rayon des nanoparticules

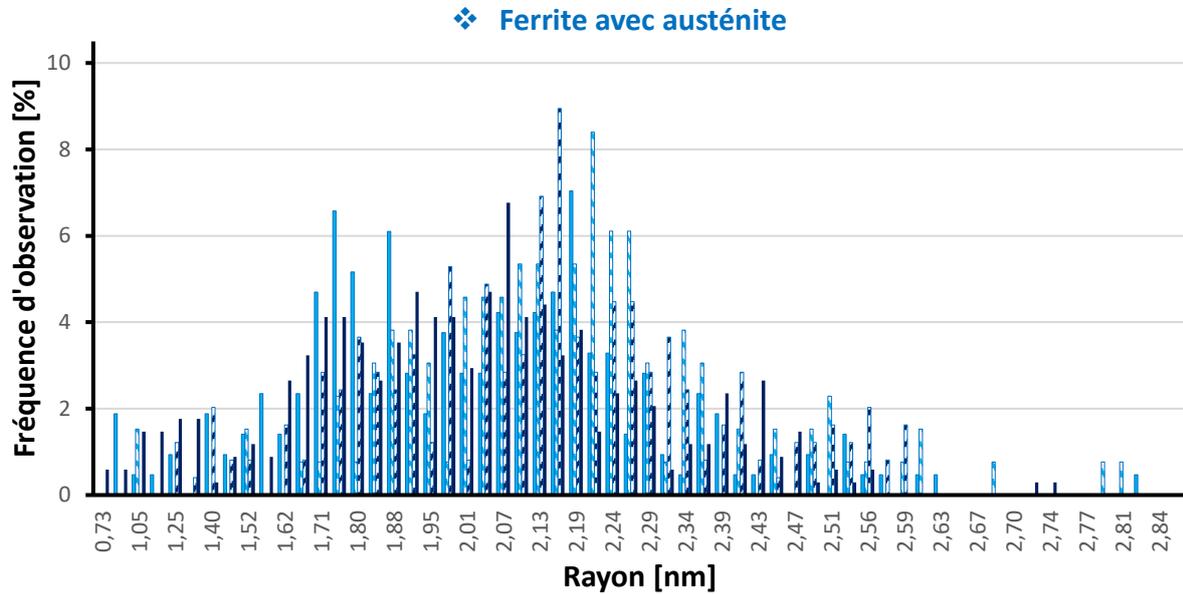


Figure Annexe 5 : Ensemble des distributions des nanoparticules de phase G de chaque pointe de sonde atomique de la ferrite avec austénite après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

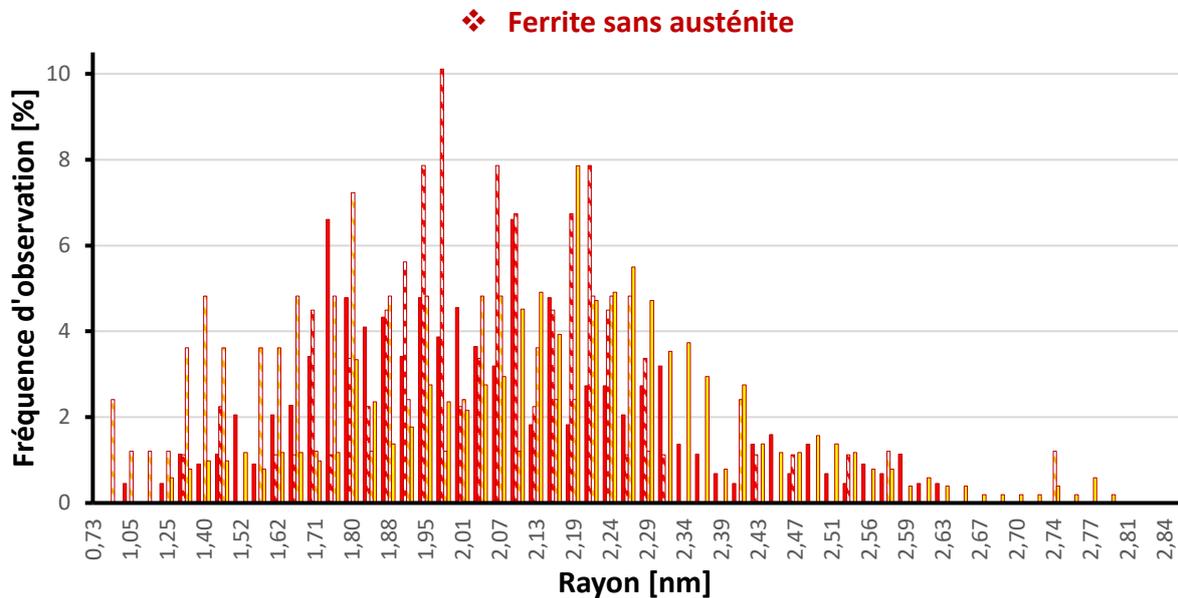


Figure Annexe 6 : Ensemble des distributions du rayon des nanoparticules de phase G de chaque pointe de sonde atomique de la ferrite sans austénite après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

❖ Distribution des pointes individuelles

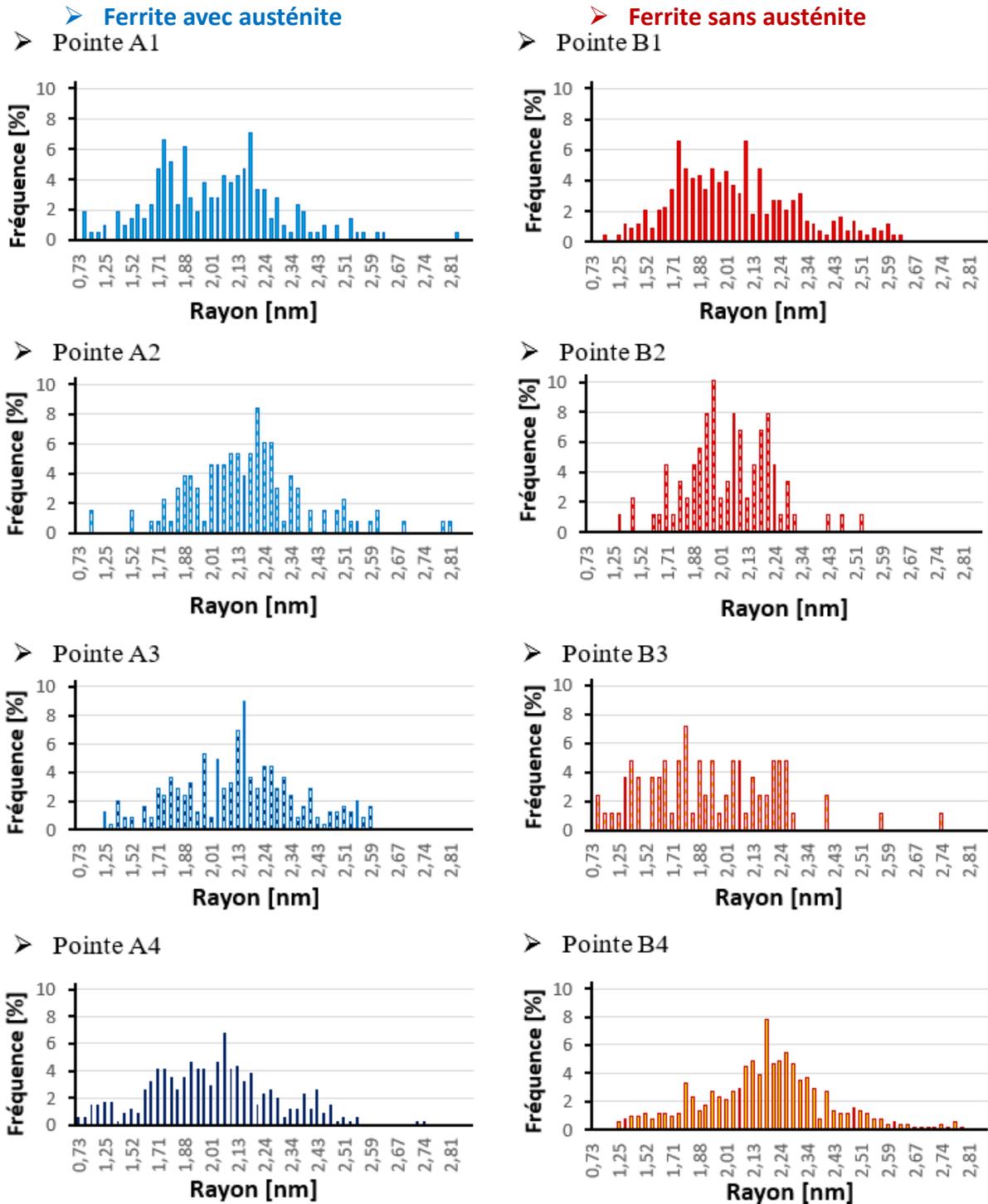


Figure Annexe 7 : Distributions du rayon des nanoparticules de phase G de chaque pointe de sonde atomique de la ferrite sans austénite après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

➤ **Annexe I : Distribution du rayon des nanoparticules de phase G des différents volumes de sonde atomique de l'alliage J vieilli 1 000 h à 400 °C**

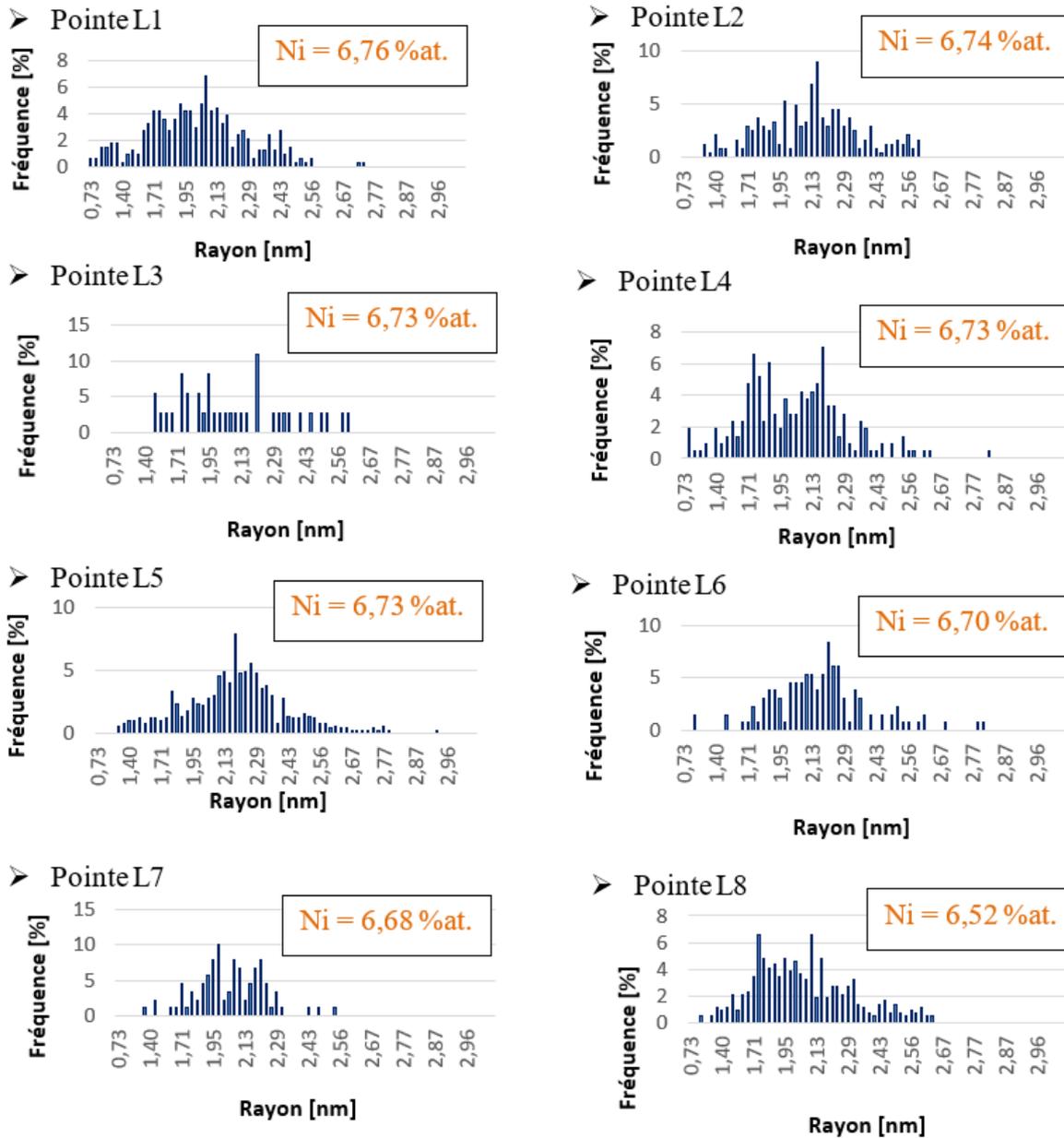


Figure Annexe 8 : Distributions des nanoparticules de phase G de chaque pointe de sonde atomique des larges couloirs de ferrite après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

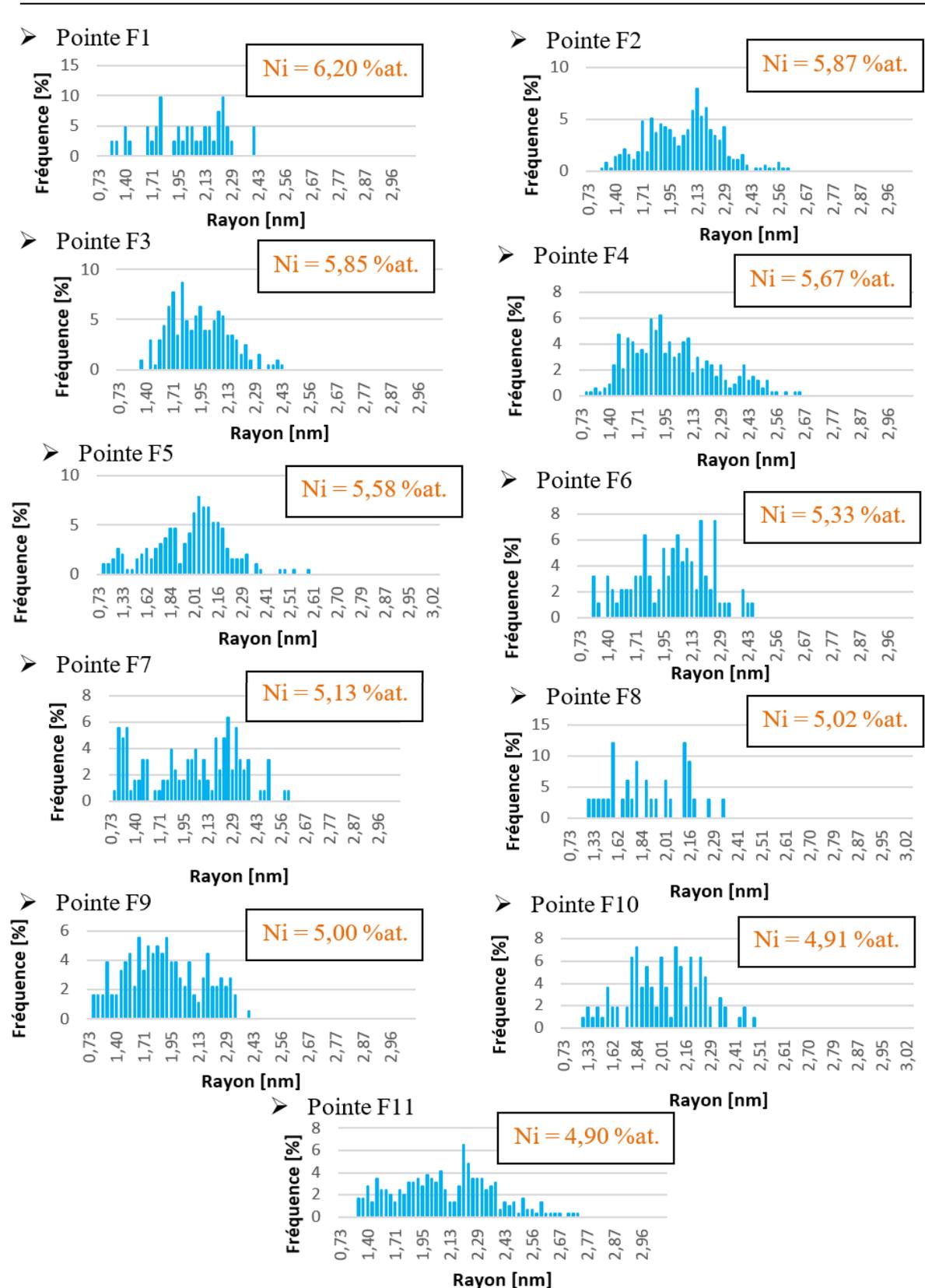
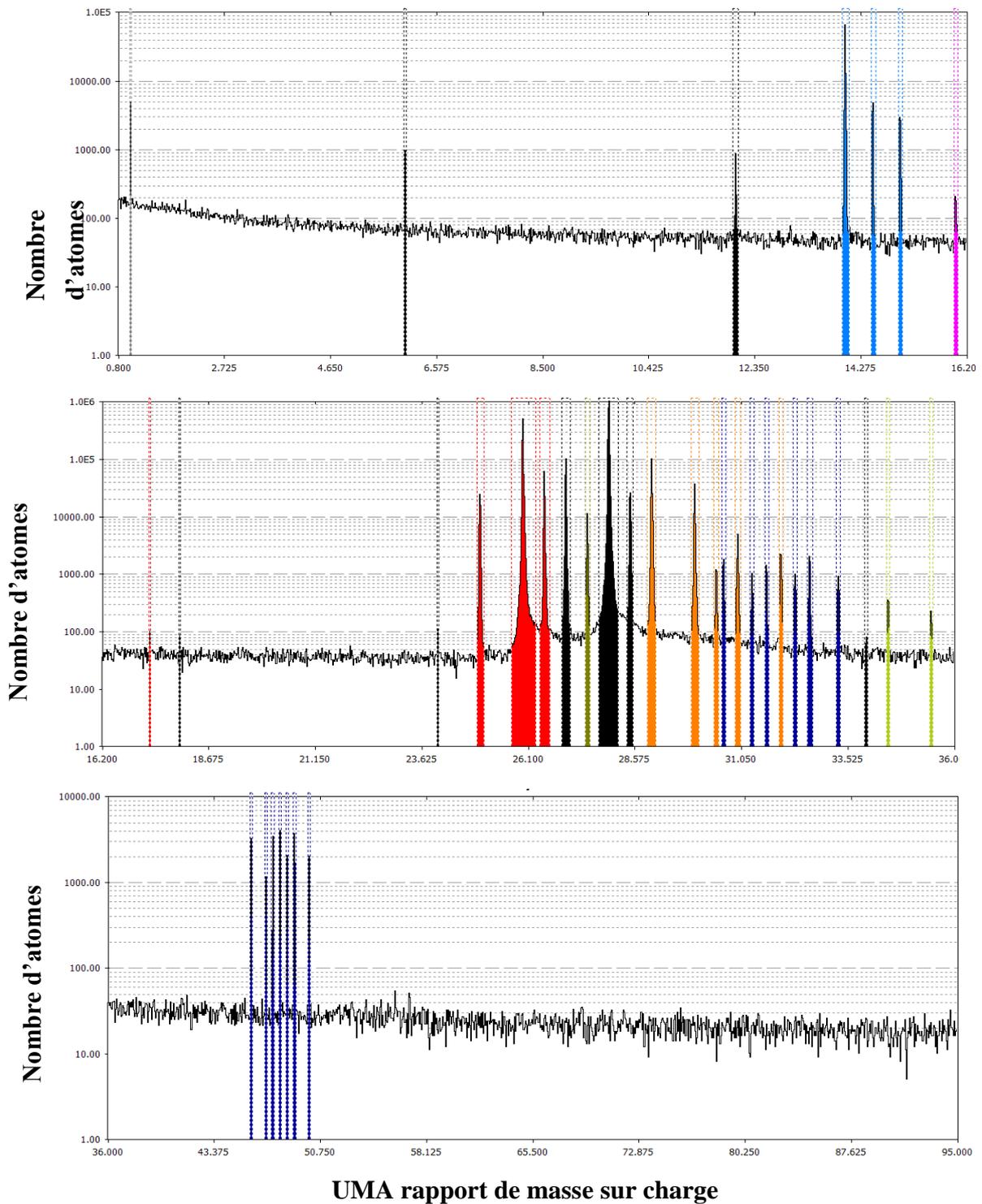
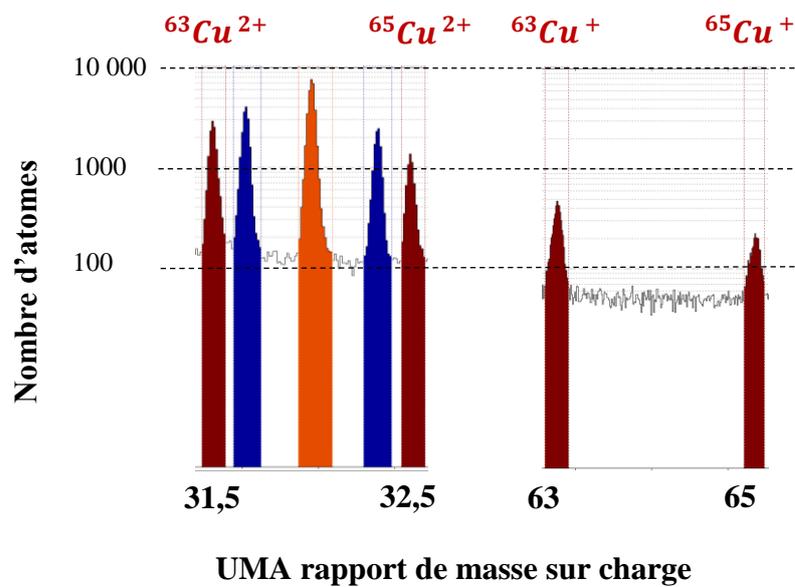
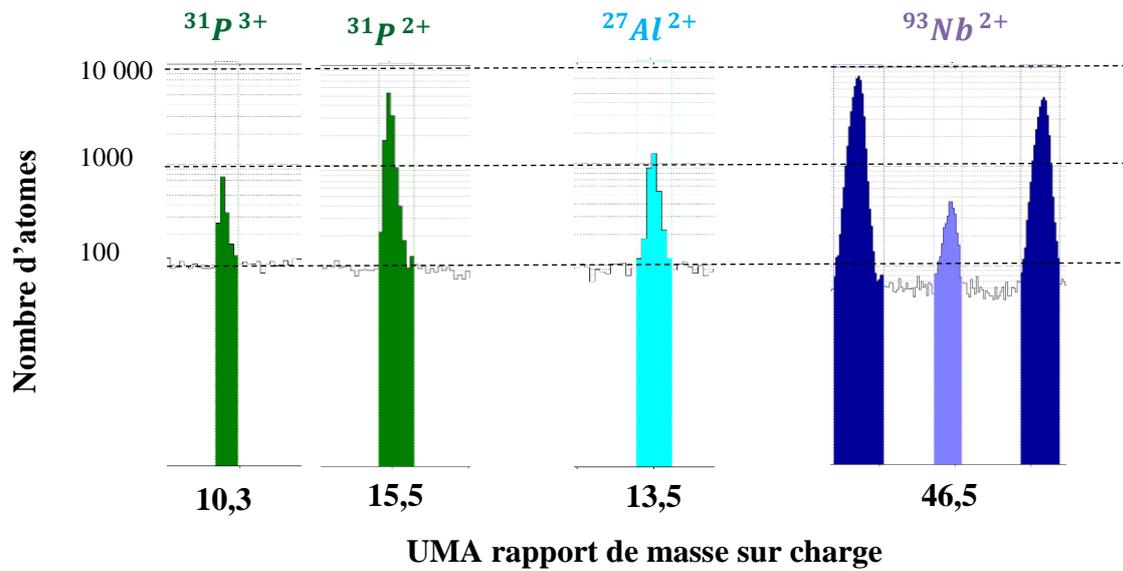


Figure Annexe 9 : Distributions des nanoparticules de phase G de chaque pointe de sonde atomique des fins couloirs de ferrite après un vieillissement de 1 000 h à 400 °C.

➤ **Annexe J : Spectre de masse du volume de ferrite I_{rec} avant vieillissement**



➤ **Annexe K : Pic d'impuretés des spectres de masses de l'alliage J**

➤ Annexe L : Équivalence Temps-Température

L'une des problématiques dans l'étude du vieillissement de la ferrite aux températures de service des centrales nucléaires, de 285 à 325 °C, concerne la cinétique de son évolution nanostructurale. Envisager de produire des vieillissements artificiels en laboratoire de plusieurs dizaines d'années n'est pas réalisable. Pour palier ce problème, des études ont montré la possibilité d'accélérer le vieillissement avec une température plus élevée. La force motrice de décomposition est considérée comme très peu variable pour un intervalle de température assez faible entre le vieillissement T_v et celle de fonctionnement $T_{éq}$. Comme la force motrice varie très peu pour une température plus élevée et que le processus de décomposition est activé thermiquement, alors la microstructure de la ferrite pour un temps de vieillissement correspond à une extrapolation pour des temps plus importants de vieillissement à la température de service. Une loi de type Arrhenius permet d'établir une équivalence en temps de T_v à $T_{éq}$:

$$\text{Equation Ann. (5)} \quad t_{éq} = t_v e^{\left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_{éq}} - \frac{1}{T_v} \right) \right]}$$

Où Q est l'énergie d'activation apparente selon le domaine (pris avec une valeur de 241 kJ.mol⁻¹), R la constante des gaz parfait, t_v le temps de vieillissement, T_v la température de vieillissement, $t_{éq}$ le temps qui aurait été nécessaire pour obtenir le même vieillissement avec la température de service $T_{éq}$.

Abstract

Austeno-ferritic steels used in the design of various cast components (valves, pump bodies, etc.) in the primary circuit of second-generation nuclear power plants exhibit changes in their mechanical properties at service temperatures between 285°C and 325°C. These two-phase alloys, which combine ferrite and austenite, exhibit a microstructural hardening that occurs within the ferrite. This hardening is associated with two phase transformations, including, firstly, spinodal decomposition into an α phase rich in Fe and an α' phase rich in Cr, and secondly, the formation of a G phase rich in alloying elements Ni, Si, Mn, Mo. While austeno-ferritic steels containing Mo present a greater hardening than steels without Mo, the observation of a purely ferritic steel containing Mo, on the contrary, showed less hardening due to the absence of G phase precipitation.

The aim of this study was to understand the influence of austenite on the aging of ferrite, which was the main hypothesis put forward to explain the reason for the lesser hardening of purely ferritic steel. To confront this hypothesis, the use of an electrochemical method allowed for the selective dissolution of austenite to obtain austenite-free ferrite, with the same composition, morphology, and thermo-mechanical history as the ferrite with austenite. The study by atom probe tomography of the microstructural evolution of these two ferrites, as well as that of a purely ferritic steel under aging conditions of 1,000 hours at 400°C, allowed for the investigation and understanding of the following points:

- The results showed that the presence of austenite induces residual compressive stresses at the initial state on the ferrite, which are not the cause of the enhanced aging of austeno-ferritic steels, as no significant difference in microstructure was observable between ferrites with and without austenite.
- The characterization of the effect of the Cr/Ni composition gradient near the α/γ interfaces on the microstructural evolution of ferrite was conducted. The evolution of Cr and Ni concentrations towards the α/γ interfaces does not impact the spinodal decomposition but affects the formation of the G phase, with the main effect being a significant decrease in nanoparticle density towards the α/γ interfaces.
- As residual stresses in the initial state are not the cause of the difference in aging between purely ferritic and austeno-ferritic steels, the hypothesis of a chemical composition effect was considered. The results showed that the number density of G phase particles is strongly correlated with the impurity concentration in the ferrite. The absence of impurities in the ferritic alloy appears to explain the absence of G phase nanoparticles at the α/α' interdomains and thus the lesser aging of the ferritic alloy.

Keywords: austeno-ferritic steel, aging, phase transformation, residual stress, spinodal decomposition, G phase, atom probe tomography, selective dissolution, composition gradient, impurities.

Résumé

Les aciers austéno-ferritiques utilisés dans la conception de diverses pièces moulées (valves, corps de pompe, etc.) du circuit primaire principal des centrales nucléaires de 2^{ème} génération présentent une évolution de leurs propriétés mécaniques aux températures de service comprises entre 285 °C et 325 °C. Ces alliages biphasés, qui combinent la ferrite et l'austénite, vont présenter un durcissement microstructural qui se produit au sein de la ferrite. Ce durcissement est lié à deux transformations de phases comprenant, d'une part, la décomposition spinodale en une phase α riche en Fe et une phase α' riche en Cr, et d'autre part, la formation de phase G riche en éléments d'alliage Ni, Si, Mn, Mo. Alors que les aciers austéno-ferritiques contenant du Mo présentent un durcissement plus important que les aciers sans Mo, l'observation d'un acier purement ferritique contenant du Mo présentait, au contraire, un durcissement moins important en raison de l'absence de précipitation de la phase G.

Cette étude avait pour objectif de comprendre l'influence de l'austénite sur le vieillissement de la ferrite, qui était l'hypothèse principale avancée, pour expliquer la raison du durcissement moins important de l'acier purement ferritique. Pour parvenir à confronter cette hypothèse, l'utilisation d'une méthode électrochimique a permis la dissolution sélective de l'austénite pour obtenir une ferrite sans austénite, de même composition, morphologie et histoire thermo-mécanique que la ferrite avec austénite. L'étude par sonde atomique tomographique de l'évolution microstructurale de ces deux ferrites, ainsi que celle d'un acier purement ferritique pour une condition de vieillissement de 1 000 h à 400 °C, a permis l'étude et la compréhension des points suivant :

- Les résultats ont montré que la présence d'austénite induit à l'état initial des contraintes résiduelles de compression sur la ferrite, qui ne sont pas la cause du vieillissement plus rapide des aciers austéno-ferritiques, puisqu'aucune différence significative de microstructure n'était observable entre les ferrites avec et sans austénite.
- La caractérisation de l'effet du gradient de composition Cr/Ni à proximité des interfaces α/γ sur l'évolution microstructurale de la ferrite a été réalisée. L'évolution des concentrations en Cr et Ni vers les interfaces α/γ n'impacte pas la décomposition spinodale mais affecte la formation de la phase G, avec comme principal effet une forte diminution de la densité de nanoparticules vers les interfaces α/γ .
- Les contraintes résiduelles à l'état initial étant hors de cause, l'hypothèse d'un effet de la composition chimique a été envisagé. Ainsi, les résultats ont montré que la densité numérique des particules de phase G est fortement corrélée à la concentration en impuretés de la ferrite. L'absence d'impuretés dans l'alliage ferritique semble expliquer l'absence de nanoparticules de phase G aux interdomaines α/α' et donc le vieillissement moindre de l'alliage ferritique.

Mots clés : acier austéno-ferritique, vieillissement, transformation de phase, contrainte résiduelle, décomposition spinodale, phase G, sonde atomique tomographique, dissolution sélective, gradient de composition, impuretés.