



**HAL**  
open science

# Évolution microstructurale à haute température et propriétés mécaniques d'aciers austénitiques Fe-Cr-Ni

Raluca Voicu

► **To cite this version:**

Raluca Voicu. Évolution microstructurale à haute température et propriétés mécaniques d'aciers austénitiques Fe-Cr-Ni. Matériaux. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2008. Français. NNT : 2008INPT132G . tel-04559243

**HAL Id: tel-04559243**

**<https://hal.science/tel-04559243>**

Submitted on 25 Apr 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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par L'Institut National Polytechnique de Toulouse

Discipline ou spécialité : *Sciences et Génie des Matériaux*

---

Présentée et soutenue par Raluca VOICU

Le 31 octobre 2008

**Titre : Évolution microstructurale à haute température et propriétés mécaniques  
d'aciers austénitiques Fe-Cr-Ni**

---

### JURY

M. A. Hazotte	Professeur, Université P. Verlaine, Metz	Examineur
M. F. Tancret	Professeur, Université de Nantes	Rapporteur
Mme. R. Molins	Maitre de recherche, Ecole des Mines Paris	Rapporteur
M. J. Furtado	Docteur-Ingénieur, Air Liquide	Examineur
M. J. Lacaze	Directeur de recherche au CNRS	Directeur de thèse
M. E. Andrieu	Professeur, INP de Toulouse	Directeur de thèse
M.F. Rezai-Aria	Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux	Invité
Mme. D. Poquillon	Maitre de conférence, INP de Toulouse	Invitée

---

**Ecole doctorale** : Sciences de la Matière

**Unité de recherche** : C.I.R.I.M.A.T.

**Directeurs de Thèse** : M. Jaques Lacaze et M. Eric Andrieu



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Mécanique-Microstructure-Oxydation du centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux de Toulouse (CIRIMAT-UMR 5085, INPT/UPS/CNRS).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Alain Hazotte, Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. J'adresse également mes plus sincères remerciements à Madame Régine Molins du Centre des Matériaux des Mines de Paris, ainsi qu'à Monsieur Franck Tancret Professeur à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, en tant que rapporteurs pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences afin d'examiner et de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur Fhrad Rezai-Aria, professeur à l'Ecole des Mines d'Albi Carmaux d'avoir porté un regard pertinent sur mon travail.

J'adresse mes enfin vifs remerciements à Monsieur Jader Furtado du Centre de Recherche Claude Delorme d'Air Liquide pour avoir encadré cette thèse et avoir fait partie du jury.

La partie expérimentale de ce travail n'aurait pas pu être réalisée sans les compétences techniques de nombreuses personnes. Je tiens à témoigner ma gratitude à Jean-Claude Salabura, Jean-Baptiste Dechamps et Ronan Mainguy (CIRIMAT) pour leur aide technique précieuse en ce qui concerne les essais mécaniques, Marie-Christine Lafont (CIRIMAT) pour les analyses en microscopie électronique en transmission, Philippe de Parseval (LMTG) pour les analyses à la microsonde de Castaing, Djar Oquab, Yannic Thebault, Cédrique Charvillat, Alexandre Freulon pour leur aide technique tout au long de ma thèse.

Je remercie très sincèrement l'ensemble du personnel du laboratoire (permanents, doctorants, stagiaires) au sein duquel règne une ambiance très chaleureuse. Plus particulièrement je tiens à saluer Fabienne et Christel qui ont démarré et terminé l'aventure avec moi et qui m'ont toujours soutenue dans les moments difficiles. Merci également Greg, Loïc et les plus jeunes doctorants, Aliou, Aurélie, Paul pour les moments partagés ensemble.

Je tiens à remercier aussi mes amis : Céd, Alex, Francois, Boby, Caro, ainsi que Maelënn et le groupe « C.S. ».

Enfin, je vais rendre hommage aux trois personnes qui m'ont encadré durant ces trois dernières années. Merci donc à Eric Andrieu qui m'a fait confiance en me proposant cette thèse. Il a su m'initier aux essais mécaniques et les réflexions qu'il a pu porter sur mon travail ont toujours été d'une grande richesse. Je remercie Dominique Poquillon pour sa disponibilité ainsi que pour son enthousiasme, son dynamisme et sa joie communicative qui m'ont accompagnés tout au long de cette thèse. Merci enfin à Jacques Lacaze à qui je dois une bonne partie de mes connaissances en métallurgie et de nombreuses compétences transversales. Au cours de ces trois années j'ai eu la chance de bénéficier de ses conseils précieux, de sa grande disponibilité ainsi que de sa gentillesse que j'ai découverte derrière un fort caractère.

A mes parents.



## TABLE DES MATIERES

Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	xvii
Introduction générale et contexte de l'étude.....	1

### Chapitre I Revue bibliographique

I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1. LE PROCEDE.....	4
I.2. LE MATERIAU.....	6
I.2.1. Historique du matériau - évolution des matériaux des tubes de reformage.....	6
I.2.2. Procédés de fabrication des tubes.....	9
I.2.3. Composition chimique et microstructure.....	10
I.3. LE VIEILLISSEMENT.....	11
I.3.1. Carbures et carbonitrides.....	13
I.3.2. Phases intermétalliques.....	17
I.4. COMPORTEMENT MECANIQUE.....	21
I.4.1. Revue de connaissances sur le processus de fluage.....	21
I.4.2. Comportement en fluage des alliages HP-40 à l'état brut de coulée.....	25
I.4.3. Comportement en fluage des alliages HP-40 vieillis.....	35
I.5. EXPERTISE DES TUBES ROMPUS EN SERVICE.....	38
I.5.1. Observations visuelles.....	38
I.5.2. Propriétés mécaniques des tubes rompus en service.....	43
I.5.3. Le vieillissement microstructural.....	47
I.5.4. Endommagement.....	49
I.5.5. Couplage évolution microstructurale- endommagement.....	51
I.5.6. Effet de l'environnement.....	52
SYNTHESE.....	56
BIBLIOGRAPHIE.....	57

### Chapitre II Expertise du tube rompu en service

II. EXPERTISE DU TUBE ROMPU EN SERVICE (FABRICANT A).....	62
II.1. EXPERTISE VISUELLE.....	63
II.2. ANALYSE DE L'ENDOMMAGEMENT.....	64
II.3. ANALYSE DU VIEILLISSEMENT.....	69
II.4. COMPORTEMENT MECANIQUE DES TUBES ROMPUS.....	70
II.5. EFFET DE L'ENVIRONNEMENT.....	73
SYNTHESE.....	75
BIBLIOGRAPHIE.....	76

## Chapitre III Techniques expérimentales et matériaux

III.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX .....	77
III.1.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES.....	78
III.1.1.	Techniques d'analyses et observations microstructurales globales.....	78
III.1.2.	Techniques d'analyses et observations microstructurales ponctuelles.....	82
III.1.3.	Caractérisation mécanique.....	87
III.1.4.	Caractérisation de l'endommagement .....	92
III.2.	PRESENTATION DES MATERIAUX ETUDIES .....	94
III.2.1.	Compositions chimiques .....	95
III.2.2.	Microstructures à l'état de réception.....	97

## Chapitre IV Etude de vieillissement

IV.	ETUDE DE VIEILLISSEMENT .....	103
IV.1.	VIEILLISSEMENT THERMIQUE SIMULE .....	104
IV.1.1.	Diagramme TTT et phase G .....	104
IV.1.2.	Effets de l'atmosphère .....	109
IV.2.	VIEILLISSEMENT THERMO- MECANIQUE SUR SITE.....	119
IV.2.1	Microstructures du tube A vieillis sur site .....	120
IV.2.2 .	Traitements isothermes sur les matériaux vieillis en service.....	123
IV.2.3 .	Microstructure du tube B vieilli en service.....	124
IV.2.4	Microstructure du matériau rompu en service .....	127
	SYNTHESE.....	132
	BIBLIOGRAPHIE .....	135

## Chapitre V Etude du comportement mécanique

	ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE.....	137
V.1.	ESSAIS DE DURETE.....	137
V.2.	ESSAIS DE TRACTION LENTE .....	140
V.3.	ESSAIS DE FLUAGE.....	148
V.3.1.	Fluage des alliages bruts de coulée.....	150
V.3.2.	Effet du vieillissement simulé .....	159
V.3.3.	Procédures de chargement thermiques .....	160
V.3.4.	Effet de l'histoire thermo-mécanique.....	168
	SYNTHESE.....	177
	BIBLIOGRAPHIE .....	178

## Chapitre VI Etude de l'endommagement et dimensionnement des tubes

VI. ETUDE DE L'ENDOMMAGEMENT.....	180
VI.1. OBSERVATION DES EPROUVETTES DE FLUAGE .....	180
VI.2. QUANTIFICATION DE L'ENDOMMAGEMENT.....	185
VI.3. DIMENSIONNEMENT DES TUBES .....	190
BIBLIOGRAPHIE .....	200
Conclusion générale et perspectives .....	201

### Annexes

Liste Annexes.....	204
Annexe III-1 Profils EDS des compositions chimiques dans l'épaisseur des tubes étudiés.....	205
Annexe III-2 Compositions chimiques moyennes des matériaux étudiés.....	207
Annexe III-3 Campagne de traitements thermiques réalisés sur les matériaux bruts de coulée.....	210
Annexe IV-1 Cartographies EDS et profils de composition chimique réalisés en surface interne et externe des tubes A et B vieillis à 1000 °C sous air.....	211
Annexe IV-2 Bilan des analyses MET réalisées sur les alliages A et B vieillis 9 mois à 1000 °C sous air.....	214
Annexe IV-3 Compositions chimiques (analyses MEB-EDS) des phases observées dans les tubes A et B vieillis sur site et micrographies des zones de surface de ces tubes.....	217
Annexe IV-4 Résultats des analyses en rayons-X réalisées sur le tube A vieilli en service.....	221
Annexe IV-5 Compositions chimiques des phases observées dans le tube A rompu en service obtenues par MEB-EDS et EPMA.....	222
Annexe IV-6 Intervalles de compositions chimiques des phases observées dans tous les matériaux de cette étude.....	223
Annexe IV-7 Analyses quantitatives de la fraction surfacique des précipités dans les alliages A et B vieillis au laboratoire à 1000 °C et vieillis en service (A-Top et A-Middle).....	227
Annexe V-1 Microstructure de l'alliage A-Top après vieillissements sans et avec contrainte à 1050 °C sous air.....	231



## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I : Revue bibliographique

Figure I- 1 : Méthodes utilisées pour la production de l'hydrogène : a) voie chimique ; b) voie thermique [1] .....	4
Figure I- 2 : Schéma d'une unité de tubes reformeurs [3] .....	5
Figure I- 3 : Profils de température dans les tubes reformeurs [4, 5] .....	6
Figure I- 4 : Evolution métallurgique de la nuance HK-40 pour les tubes reformeurs [9] .....	7
Figure I- 5 : Evolution métallurgique de la nuance HP-40 pour les tubes reformeur [9] .....	8
Figure I- 6 : a) Microstructure d'un alliage HK-40 carburé après 25000 heures en service [34] ; b) transformation in-situ de $M_{23}C_6$ en $M_7C_3$ .....	15
Figure I- 7 : Diagramme TTT reporté par Ibanez et coll. [17] montrant le déplacement du domaine de stabilité de la phase G en fonction de la teneur en silicium des alliages .....	18
Figure I- 8 : Etapes d'un fluage typique .....	22
Figure I- 9 : Représentation schématique des modes de déformation en fonction de la température .....	23
Figure I- 10 : Hypothèses de a) Larson-Miller et b) Dorn [d'après Techniques de l'ingénieur] .....	24
Figure I- 11 : Evolution de la résistance en fluage à plusieurs températures pour plusieurs nuances d'acier inoxydable austénitique [7] .....	25
Figure I- 12 : Effet de la teneur en niobium sur les propriétés en fluage de la nuance HP-40 modifiée au niobium [7] .....	26
Figure I- 13 : Effet de la teneur en silicium sur la durée de vie en fluage à 1038 °C de la nuance HP-40 modifiée avec 0,5% pds. de niobium [52] .....	27
Figure I- 14 : Effet de la teneur en titane sur l'allongement à la rupture et la durée de vie en fluage de la nuance 31Cr-43Ni-Nb, Ti [52] .....	27
Figure I- 15 : Evolution du paramètre Larson-Miller (LMP) avec la contrainte appliquée en fluage sur différents nuances de l'alliage HP-40 : données de la littérature sur des alliages neufs et données standard des deux fabricants : « A » et « B » [60] ; gamme de température de 800 à 1100°C [14, 20, 51, 52, 61] .....	33
Figure I- 16 : Diagramme de Norton tracé à partir des données de la littérature [14, 20, 51] sur différentes nuances de l'alliage HP-40 à l'état brut de coulée à plusieurs températures .....	34
Figure I- 17 : Evolution du paramètre Larson-Miller sur différentes nuances de l'alliage HP-40 vieillis (symboles pleins) par rapport aux données sur les mêmes alliages bruts de coulée [14, 20, 51, 52, 61] .....	35
Figure I- 18 : Diagramme de Norton tracé à partir des données de la littérature [14, 20, 51] sur différentes nuances de l'alliage HP-40 à l'état brut de coulée et vieillis .....	37

Figure I- 19 : Images des tubes après service a) rupture ductile vue de face ; b) rupture ductile vue de profile ; c) rupture fragile perte de matériau [70]; d) rupture ductile fissure longitudinale .....	40
Figure I- 20 : a) Section du tube HP45Nb rompu en service ; b) facies de la rupture [12] .....	41
Figure I- 21 : a) zone de prélèvement des échantillons; b) échantillons D1et D2 prélevés dans la zone rompue [65].....	42
Figure I- 22 : Amincissement de la parois du tube près de la zone rompue [73].....	43
Figure I- 23 : Mesures du tube rompu au niveau de la fissure [69] (en mm).....	43
Figure I- 24 : Evolution de la résistance maximale en traction en fonction de la température : données de la littérature sur tubes rompus et données standards de deux fabricants, « A » et « B ».....	45
Figure I- 25 : Positionnement des essais sur matériaux extraits des tubes rompus dans le diagramme de Larson Miller. La zone matérialisée correspond aux résultats sur matériaux à l'état brut de coulée représentés sur la Figure I- 17 .....	46
Figure I- 26 : Microstructure du tube rompu montrant la morphologie de carbures a) haut du tube ; b) bas du tube [65] .....	47
Figure I- 27 : Microstructure du tube rompu en service après 8 ans bas du tube [60] a) section longitudinale(LS) ; b) section transversale(TS) .....	47
Figure I- 28 : Microstructure du tube rompu en service après 12 ans [75] ; a) haut du tube ; b) milieu du tube ; c) bas du tube .....	48
Figure I- 29 : Evolution microstructurale sur des tubes rompus en service en fonction de la position dans la hauteur du tube [12, 65-67, 71, 73, 75, 76] .....	48
Figure I- 30 : Endommagement a) cavités et chaines de cavités [65] ; b) fissures [60] ; c) fissures traversant l'épaisseur du tube [66] .....	49
Figure I- 31 : Schéma représentant la distribution de l'endommagement non-homogène dans un tube rompu en service [4] .....	49
Figure I- 32 : Distribution du dommage dans un tube reformeur en HK-40 [68].....	51
Figure I- 33 : Courbes caractéristiques représentant le couplage du vieillissement microstructural et de l'endommagement [71] .....	51
Figure I- 34 : a) Surface externe rugueuse : typique d'un tube neuf ou vieilli sur site ; b) surface lisse typique après nitruration [70].....	53
Figure I- 35 : Zone appauvrie en chrome en surface interne d'un tube HP45Nb rompu en service [12].....	53
Figure I- 36 : Zone carburée dans une section aminci du tube rompu en service [73].....	55

## Chapitre II : Expertise du tube rompu en service

Figure II- 1: a) Section d'un tube rompu en service; b) vue détaillée de la fissure; c) gonflement du tube dans la zone endommagée .....	63
Figure II- 2: Image MEB (électrons secondaires) du facies de la rupture : a) interfaces de dendrites; b) zoom sur a).....	63

Figure II- 3: Couronne découpée dans le tube rompu montrant une striction importante près de la rupture et permettant le repérage des quatre zones d'étude .....	64
Figure II- 4: Structure de solidification (grains colonnaires et grains équiaxes et fissures aux joints de grains).....	65
Figure II- 5: Images MEB a) électrons secondaires ; b) électrons rétrodiffusés ; et c) image binaire utilisée pour la quantification de l'endommagement, réalisés en surface interne de la zone1 .....	66
Figure II- 6: Images MEB en électrons rétrodiffusés et images binaires correspondantes réalisés au cœur de chaque zone.....	67
Figure II- 7: A) Images MEB en électrons rétrodiffusés et images binaires utilisées pour la quantification de l'endommagement dans la zone 2 .....	68
Figure II- 8: Développement de l'endommagement dans l'épaisseur du tube rompu.....	68
Figure II- 9: Profil de l'endommagement moyen en fonction de la déformation macroscopique sur la couronne du tube rompu en service.....	69
Figure II- 10: Image MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure du tube fissuré .....	69
Figure II- 11 : Courbes de traction réalisées à 980 °C, à $10^{-5}s^{-1}$ , sous argon, sur matériau neuf et échantillons prélevés dans le tube rompu à différents endroits.....	70
Figure II- 12: Evolution de la résistance maximale en traction avec la température et la vitesse de déformation : données de la littérature sur tubes rompus, données standards des deux fabricants et données de notre étude sur matériau neuf et sur tube rompu en service.....	71
Figure II- 13: Effet de la vitesse de déformation sur la résistance maximale en traction du matériau neuf B à 1000°C sous air synthétique.....	72
Figure II- 14: Positionnement des résultats de fluage réalisés sur le tube rompu sur le diagramme de Norton à la température de service (980°C) tracé à partir des résultats de notre étude sur matériaux neufs et vieilliss en service .....	73
Figure II- 15 : Surfaces externes des tubes a) rompu en service ; b) vieilli sur site -bas du tube ; c) vieilli sur site - haut du tube .....	74
Figure II- 16: Zones appauvries en chrome dans la zone 4 : a) surface interne ; b) surface externe .....	75

### Chapitre III : Techniques expérimentales et matériaux

Figure III- 1: Schéma de la découpe dans l'épaisseur du tube des échantillons analysés et schéma de principe du GDMS.....	78
Figure III- 2 : Schéma de la découpe dans l'épaisseur du tube des échantillons analysés en et schéma de principe de l'ICPMS .....	79
Figure III- 3 : Exemple d'images utilisées pour l'approche quantitative de la fraction surfacique des précipités ; a) image MEB d'origine en électrons rétrodiffusés ; b) détection initiale des précipités en contraste sombre ;c) image prête pour des mesures quantitatives des précipites de b); d) détection initiale des précipités en contraste claire (blanc) ; e) image prête après ouverture pour des mesures quantitatives des précipites de d).....	81

Figure III- 4 : Préparation des sections transverses pour les analyses MET .....	85
Figure III- 5: a) Schéma de découpe dans l'épaisseur du tube des échantillons pour traitements thermiques ; b) échantillons sellés dans une ampoule en quartz sous argon avant traitement thermique ; c) traitement thermique isotherme ; d) traitement thermique à deux paliers .....	86
Figure III- 6 : a) Machine électromécanique de traction MTS ; b) Montage de drapeaux et thermocouples sur l'éprouvette .....	88
Figure III- 7: a) Schéma d'usinage des éprouvettes dans le tube ; b) Géométrie des éprouvettes de traction (unité= mm).....	89
Figure III- 8: Bancs de fluage a) vertical ; b) horizontal permettant de réaliser des essais de fluage de longue durée sous atmosphère.....	89
Figure III- 9: Plans des éprouvettes de fluage (unité=mm).....	90
Figure III- 10 : Exemple de « fit » d'une courbe de fluage réalisé sur les données dans l'intervalle de temps 0 à $2.5 \times 10^5$ s. Test de fluage sur B brut de coulée à 980 °C, 40MPa sous argon.....	91
Figure III- 11: Evolution de la vitesse de fluage a) avec le temps ; b) avec la contrainte vraie.....	92
Figure III- 12: a) Image MEB en électrons rétrodiffusés; b) image binaire de a) qui donne la fraction surfacique de l'endommagement.....	93
Figure III- 13: Zones d'analyse de l'endommagement sur une éprouvette de fluage.....	93
Figure III- 14 : Distribution de l'endommagement et évolution de la section de l'éprouvette tout au long du fût.....	94
Figure III- 15 : Profil de la composition chimique dans l'épaisseur du tube A brut de coulée obtenu par analyses EDS. La distance entre deux fenêtres de mesure successives est d'environ 2 mm, les 400 $\mu$ m du bord des surfaces (interne et externe) n'ont pas été analysés. ....	96
Figure III- 16 : Images optiques des sections des tubes A et B bruts de coulée montrant la structure des grains .....	98
Figure III- 17 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés des matériaux bruts de coulée a) A zone colonnaire ; b) A zone équiaxe ; c) B1 ; d) B2 .....	98
Figure III- 18 : Images MEB en électrons rétrodiffusés au cœur des matériaux bruts de coulée a) A et b) B couplées aux analyses EDS (% pds.) .....	99
Figure III- 19 : Diagrammes DRX dans l'épaisseur des tubes bruts de coulée a) A et b) B.....	100
Figure III- 20 : a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'alliage B brut de coulée ; b) Image binaire montrant la fraction surfacique (FS) des carbures $Cr_7C_3$ ; c) Image binaire montrant la fraction surfacique(FS) des carbures NbC.....	101
Figure III- 21 : a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'alliage A brut de coulée ; b) Image binaire montrant la fraction surfacique (FS) des carbures $Cr_7C_3$ ; c) Image binaire montrant la fraction surfacique(FS) des carbures NbC.....	101

#### Chapitre IV : Etude de vieillissement

Figure IV- 1 : Microstructures de l'alliage A vieilli sous air a) 1000 heures à 650 °C ; b) 1 heure à 950 °C ; c) 100 heures à 950 °C .....	104
---	-----

Figure IV- 2: Diagramme TTT construit à partir de données de la littérature [1, 8-10] et les résultats expérimentaux de cette étude .....	107
Figure IV- 3 : Microstructures de l'alliage A vieilli 3 mois à 980 °C dans une ampoule en quartz scellée sous argon a) vue d'ensemble ; b) agrandissement de a) .....	108
Figure IV- 4: Images MEB en électrons rétrodiffusés de l'alliage A vieilli à 980 °C pendant 100 heures sous a) air et b) argon .....	109
Figure IV- 5 : Microstructure de l'alliage B vieilli à 980 °C pendant 100 heures sous a) air et b) argon.....	110
Figure IV- 6: a) Images MEB des surfaces interne et externe du tube B vieillis 6 mois à 1000 °C sous air ; b) schéma correspondant des phases en présence dans l'épaisseur du tube (compositions chimiques données en % massique).....	110
Figure IV- 7 :a) Images MEB des surfaces interne et externe du tube A vieillis 6 mois à 1000 °C sous air ; b) schéma correspondant des phases en présence dans l'épaisseur du tube (compositions chimiques données en % massique).....	111
Figure IV- 8 : Microstructure au cœur de l'alliage A vieillis 9 mois à 1000 °C sous air .....	111
Figure IV- 9 :Zones appauvries en chrome en surface interne des tubes : Images MEB a) A et b) B vieillis 6 mois à 1000 °C sous air ; Profils de compositions réalisés à partir du cœur (-600 μm) vers les bords (0 μm) ;c) A et d) B vieillis 6 mois à 1000 °C sous air.....	112
Figure IV- 10 :a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de la surface externe du tube A vieilli pendant 9 mois à 1000 °C sous air montrant la présence d'une zone appauvrie en chrome partiellement couverte d'oxyde interne ; b) profil chimique réalisé dans cette zone.....	113
Figure IV- 11 : Couches d'oxydes formées en surface externe des tubes vieillis 9 mois à 1000 °C sous air a) A et b) B.....	114
Figure IV- 12 : Images MEB en électrons rétrodiffusés et analyse EDS des phases présentes dans la zone appauvrie en chrome (ZA Cr) des alliages vieillis à 1000 °C sous air 6 mois a) B ; b) A.....	115
Figure IV- 13 :Images MEB en électrons rétrodiffusés et analyses EDS des phases présentes dans la zone appauvrie en carbone Z\C des alliages vieillis à 1000 °C sous air 6 mois a) B ; b) A.....	116
Figure IV- 14 : Image MEB en électron rétrodiffusés a) vue d'ensemble montrant les deux zones : appauvrie en chrome (ZA Cr) et intermédiaire (ZI CN) ; b) zoom dans la zone marquée par la flèche (ZI CN) présentant la nature de carbonitrides qui y précipitent .....	116
Figure IV- 15 : Cartographies des concentrations d'éléments dans la zone appauvrie en carbone (Z\C) contenant de carbonitrides (C\N)(Cr36Ni32Nb9Si8Fe4) dans le tube A vieilli 9 mois à 1000 °C sous air .....	118
Figure IV- 16 : Micrographies optiques des sections prélevés en haut (Top), milieu (Middle) et bas (Bottom) des tubes A et B vieillis sur site montrant la structure des grains .....	119

Figure IV- 17: Microstructure des matériaux A vieillis sur site Top, Middle et Bottom .....	120
Figure IV- 18: Images MEB couplées à des analyses EDS montrant les phases présentes dans les matériaux A vieillis en service a) Top; b) Middle ; c) Bottom .....	121
Figure IV- 19 : Microstructures et nature des phases après vieillissement à 1050 °C pendant dix minutes et deux heures sous air du tube A vieilli en service.....	123
Figure IV- 20: Images MEB couplées à des analyses EDS montrant les phases présentes dans le matériau B-Top vieilli en service a) surface externe ; b) milieu ; c) surface interne.....	125
Figure IV- 21: Microstructure du matériau B-Top vieillis en service a) surface externe ; b) milieu; c) surface interne.....	125
Figure IV- 22 : Microstructure du matériau B-Middle vieillis en service a) surface externe ; b) milieu; c) surface interne du tube .....	126
Figure IV- 23: Images MEB couplées à des analyses EDS montrant les phases présentes dans le matériau B-Middle vieilli en service a) surface externe ; b) milieu ; c) surface interne.....	126
Figure IV- 24: Microstructure du matériau B-Bottom vieillis en service a) surface externe ; b) milieu; c) surface interne.....	126
Figure IV- 25 : Images MEB couplées à des analyses EDS montrant les phases présentes dans le matériau B-Bottom vieillis en service a) surface externe ; b) milieu ; c) surface interne.....	127
Figure IV- 26: a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure (vue d'ensemble) ; b) Image MEB en électrons rétrodiffusés couplé à des analyses EDS montrant la nature de phases en présence .....	128
Figure IV- 27: Image MEB en électrons rétrodiffusés a) surface interne du tube rompu montrant la présence d'une zone intermédiaire (ZI CN) (cf. Figure IV- 7) ; b) zoom de la région encadrée en pointillé .....	128
Figure IV- 28: a) Diagramme DRX sur précipités en poudre du matériau rompu en service ; b) intervalle $2\theta$ (30÷50) sur le diagramme a) montrant des pics non identifiés aux carbures MC ou $M_{23}C_6$ .....	129
Figure IV- 29 : Zones appauvries en chrome observée en a) surface externe et b) surface interne du tube A rompu en service .....	130
Figure IV- 30: Schéma des transformations de phases dans l'alliage A lors des vieillissements .....	131
Figure IV- 31: Schéma de l'évolution microstructurale des nuances A de l'état brut de coulée jusqu'à l'état rompu en service .....	134

## Chapitre V : Etude du comportement mécanique

Figure V- 1: Micrographie optique montrant les régions des indentations réalisées lors des mesures de microdureté en surface externe du tube B brut de coulée ; b) résultats des mesures de microdureté sur les tubes A et B après différents vieillissements à 1050 °C, sous air .....	137
Figure V- 2: Effet du vieillissement sur la macrodureté des alliages étudiés (les zones ZI CN et Z↓C sont définies dans la figure IV- 7 correspondant à l'alliage A vieilli à 1000 °C sous air).....	138
Figure V- 3 : Courbes de traction des alliages bruts de coulée à 1000 °C, $10^{-5}s^{-1}$ sous air et faciès de rupture correspondant .....	140
Figure V- 4 : Micrographie MEB a) fissures aux interfaces interdendritiques; b) agrandissement de a; c) faciès de rupture sur l'éprouvette A après traction lente à 1000 °C, $10^{-5}s^{-1}$ sous air .....	141
Figure V- 5 : Effet de l'atmosphère sur le comportement en traction lente, $10^{-5}s^{-1}$ à 1000 °C de l'alliage A brut de coulée (section 2 mm <sup>2</sup> ) .....	142
Figure V- 6: Courbes de traction réalisées à 1000 °C, $10^{-5} s^{-1}$ sous air synthétique a) effet de la section de l'éprouvette ; b) effet de l'orientation dans l'épaisseur du tube (sections 2x4 mm <sup>2</sup> ) .....	143
Figure V- 7 : Effet de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage B à 1000 °C sous air synthétique (section 8 mm <sup>2</sup> ) .....	144
Figure V- 8 : a) Courbes de traction et b) résultats correspondants, obtenus sur l'alliage A brut de coulée, et après service (Top, Middle, Bottom) .....	145
Figure V- 9: Définition des grandeurs dans le protocole d'analyse appliqué aux courbes de traction lente .....	146
Figure V- 10: Diagramme Larson-Miller rassemblant les essais de traction lente et de fluage de cette étude et des données de fluage de la littérature[1-4].....	151
Figure V- 11: Effet cumulé de l'environnement et de la dimension de la section de l'éprouvette sur le comportement en fluage.....	152
Figure V- 12: Courbes de fluage réalisées à 980 °C sous argon à différentes contraintes sur les deux nuances brutes de coulée.....	152
Figure V- 13: Effet de la température sur le comportement en fluage (50 MPa, argon) de l'alliage A brut de coulée a) déformation en fonction du temps ; b) zoom sur a ; c) vitesse de fluage en fonction de la déformation vraie .....	153
Figure V- 14: Effet de la température sur le comportement en fluage (50 MPa, argon) de l'alliage B brut de coulée a) déformation en fonction du temps ; b) vitesse de fluage en fonction de la déformation vraie .....	154
Figure V- 15: Effet de la température sur le fluage à faible contrainte des alliages bruts de coulée (20 MPa, argon) .....	154
Figure V- 16: Diagramme de Norton tracé à la température de service, 980 °C pour les deux alliages bruts de coulée prélevés dans la zone à grains colonnaires sauf indication contraire.....	155

Figure V- 17: Effet cumulé de la dimension de l'éprouvette et de la taille de grains sur la vitesse stationnaire de fluage de l'alliage A brut de coulée (fluage 980 °C, 20 MPa, argon) .....	156
Figure V- 18: Représentation des essais de fluage réalisés sur les alliages bruts de coulée à 980 °C sous argon, dans un graphique vitesse de déformation en fonction de la contrainte vraie .....	157
Figure V- 19: Essais de fluage à 980 °C sous argon sur les alliages bruts de coulée : représentation de la vitesse de déformation vraie en fonction de la déformation vraie.....	158
Figure V- 20: Diagramme de Norton montrant l'effet du vieillissement simulé sur le comportement en fluage des deux alliages A et B (pour repérer les zones, voir Chapitre IV).....	159
Figure V- 21: Diagramme TTT construit lors de cette étude montrant les phases présentes après chaque procédure de chargement thermique avant les essais de fluage .....	160
Figure V- 22: Courbes de fluage de l'alliage A brut de coulée réalisées à 980 °C 40 MPa sous argon avec différentes vitesses de chargement thermique : 98, 50 ou 1,8 °C/min.....	161
Figure V- 23: Courbes de fluage de l'alliage B brut de coulée réalisées à 980 °C 40 MPa sous argon avec différentes vitesses de chargement thermique : 98, 50 ou 1,8 °C/min.....	162
Figure V- 24: Microstructures des alliages a) A et b) B après fluage à 980 °C 40 MPa sous argon en utilisant un chargement thermique de 98 °C/min.....	162
Figure V- 25: Courbes de fluage (980 °C, 50 MPa, air) des alliages bruts de coulée après le deuxième protocole de chargement thermique (prévieillissement de 2 heures à 1050 °C).....	163
Figure V- 26 : Comparaison entre deux protocoles de fluage: « classique » et avec « pré vieillissement » pour les deux alliages bruts de coulée a) A et b) B .....	164
Figure V- 27: Images MEB en électrons rétrodiffusés des éprouvettes A rompues après a) fluage à 980 °C, 50 MPa, argon ; b) prévieillissement à 1050 °C 2heures 5MPa et fluage à 980 °C, 50 MPa, air.....	165
Figure V- 28: Microstructures de l'alliage A après a) « prévieillissement » à 1050 °C 2heures 5MPa et fluage à 980 °C, 50 MPa, air jusqu'à rupture; b) vieillissement isotherme à 1050 °C, 2 heures sous air ; c) vieillissement en 2 paliers : 1050 °C, 2 heures et 980 °C, 5 heures sous air .....	165
Figure V- 29: Microstructures du matériau A brut de coulée vieillis : a) 2 heures à 1050 °C sous air ; b) 2 heures à 1050 °C et 5 heures à 980 °C sous air ;c) 2 heures à 1050 °C et 5 heures à 930 °C sous air .....	166
Figure V- 30: Microstructure observée sur l'éprouvette A après fluage à 980 °C 50 MPa sous argon a) fût de l'éprouvette ; b) zone proche de la rupture .....	166

Figure V- 31: Courbes de fluage obtenues sur l'alliage B après fluage « classique » à 980 °C 50 MPa argon et en appliquant le protocole avec prévieillissement à 1050 °C 2 heures 5MPa suivi de fluage à 980 °C sous air, à 50 et respectivement 30 MPa .....	167
Figure V- 32 : Diagramme de Norton rassemblant les résultats de fluage obtenus sur les alliages bruts de coulée et sur ceux-ci après vieillissement au laboratoire à 1000 °C pendant 3,6 ou 9 mois sous air ou après application des protocoles de chargement thermiques 1 et 2 .....	168
Figure V- 33: Courbes de fluage montrant a) l'effet du vieillissement sur site ; b) l'effet de la température sur les alliages : vieillis sur site A-Top et A brut de coulée.....	169
Figure V- 34: Courbes des essais de fluage réalisées à 980 °C sous argon sur l'alliage B vieilli en service.....	170
Figure V- 35: Diagramme de Norton rassemblant les résultats de fluage obtenus à la température de service, 980 °C pour les deux alliages A et B à l'état : bruts de coulée, vieillis au laboratoire, vieillis en service ou après les deux procédures de chargement thermique.....	171
Figure V- 36: a) Images optique et en MEB en électrons rétrodiffusés de l'éprouvette A-Middle1 montrant les grains et une concentration de l'endommagement au milieu du fût de l'éprouvette ; b) agrandissement de l'image MEB .....	173
Figure V- 37: Images optiques et images MEB en électrons rétrodiffusés des éprouvettes a) A-Middle 2 et b) A-Middle 3 après fluage à 980 °C 20 MPa sous argon.....	173
Figure V- 38: Image MEB en électrons secondaires montrant la topographie typique (perpendiculaires à la direction de la contrainte appliquée) des fissures observées après fluage sur l'éprouvette A-Middle 3 .....	174
Figure V- 39: Schéma de découpe des échantillons dans les trois éprouvettes A-Middle, pour les analyses microstructurales .....	175
Figure V- 40 : Microstructure de l'alliage A-Middle après fluage a) 666 et 1555 heures et b) 166 heures à 980 °C, 20 MPa sous argon.....	176
Figure V- 41: Distribution de la phase G tout au long du profil de l'éprouvette A-Middle 1 en partant du congé jusqu'au milieu de l'éprouvette après fluage à 980 °C à 20 MPa sous argon.....	176

## Chapitre VI Etude de l'endommagement et du dimensionnement des tubes

Figure VI- 1: Cavités observées dans le réseau interdendritique sur l'éprouvette A après fluage à 980 °C 20MPa argon (essai interrompu, zone à grains colonnaires).....	181
---	-----

Figure VI- 2: Chaînes de cavités et fissures observées sur l'éprouvette A (zone à grains équiaxes) après fluage à 980 °C à 20 MPa sous argon a) dans les espaces interdendritiques ; b) aux joints de grains.....	181
Figure VI- 3: Facies de rupture des nuances a) B et b) A après fluage à 1050 °C 50 MPa sous argon .....	182
Figure VI- 4: Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés des fûts des éprouvettes a) A et b) B après fluage à 1050 °C 50 MPa sous argon.....	183
Figure VI- 5: a) Faciès de rupture (haut et bas) ; b) image MEB du fût (bas) en électrons secondaires et rétrodiffusés ; c) image optique après attaque chimique révélant les grains du fût (bas) de l'éprouvette B après fluage à 1030 °C à 50 MPa sous argon.....	183
Figure VI- 6: Micrographies MEB de l'éprouvette A après fluage à 980 °C 50 MPa sous argon a) des faciès de rupture ; b) fût en électrons rétrodiffusés ; c) image optique du fût après attaque chimique révélant les grains.....	184
Figure VI- 7: Eprouvette A après fluage à 980 °C à 20 MPa sous argon images MEB en électrons secondaires des faciès de rupture a) haut ; b) bas; c) image MEB en électrons rétrodiffusés du fût; d) images optiques des grains équiaxes .....	185
Figure VI- 8: Fraction surfacique de l'endommagement mesurée sur les éprouvettes a) A et b) B après fluage à 980 °C 20 MPa sous argon.....	187
Figure VI- 9: Distribution de l'endommagement (fraction surfacique) sur deux éprouvettes A après fluage à 50 MPa sous argon à 1050 °C et 980 °C, S/S0 représente le rapport entre S la section mesurée après fluage et S0 la section initiale mesurée avant l'essai. Les symboles pleins se rapportent à S/S0, les symboles vides à l'endommagement D.....	187
Figure VI- 10 : Profil de l'endommagement (fraction surfacique) et évolution de la section des trois éprouvettes B après fluage à 50 MPa sous argon à 1050, 1030 et 980 °C. Les symboles pleins se rapportent à S/S0, les symboles vides à l'endommagement D.....	188
Figure VI- 11: Distribution de l'endommagement sur deux éprouvettes A-Middle après fluage à 980 °C à 20 MPa sous argon présentant un comportement mécanique en fluage différent.....	189
Figure VI- 12 : Loi de Norton moyenne identifiée initialement d'après les données de la littérature et les essais sur les alliages A (vieillis sur site) et B (brut de coulée) étudiés.....	190
Figure VI- 13 : Maillage utilisé pour la modélisation du comportement mécanique: élasticité linéaire isotrope pendant le chargement, suivi du fluage pendant le maintien .....	192
Figure VI- 14: Tube (30 cm) sous 20 bars, température de 950 °C en peau interne, de 1000 °C en peau externe. Variation des contraintes dans l'épaisseur, $SM_{TT}=\sigma_{\theta\theta}$ ; $SM_{ZZ}=\sigma_{zz}$ ; $SM_{RR}=\sigma_{rr}$ . Etat initial des contraintes.....	193

Figure VI- 15: Tube (30 cm) sous 20 bars, température de 950 °C en peau interne, de 1000 °C en peau externe. Variation des contraintes dans l'épaisseur, SM_TT= $\sigma_{\theta\theta}$ ; SM_ZZ= $\sigma_{zz}$ ; SM_RR= $\sigma_{rr}$ . Etat des contraintes après 100 000 heures de fluage .....	193
Figure VI- 16: Tube de 30 cm sous 20 bars, température de 950 °C en peau interne, de 1000 °C en peau externe, déformation équivalente en fluage après 100 000h, a) cartographie; b) variation le long d'AR0 -AR1 (épaisseur du tube) .....	194
Figure VI- 17: Tube de 13m, conditions thermiques sur la paroi interne et la paroi externe du tube .....	195
Figure VI- 18: Tube long, variation axiale de la température, composantes de la contrainte le long de la paroi interne du tube pour 20 bars, SM_TT= $\sigma_{\theta\theta}$ ; SM_ZZ= $\sigma_{zz}$ ; SM_RR= $\sigma_{rr}$ . Etat initial des contraintes .....	196
Figure VI- 19: Tube long, variation axiale à t=100 000 h, de la déformation cumulée en fluage .....	196
Figure VI- 20 : Lois de Norton pour les matériaux bruts de coulée et vieillis en service. La loi n=6,73 se réfère à l'équation (2). La loi n=8 à l'équation (3).....	197



## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I- 1: a) Composition du gaz-source; b) Composition du gaz dans le conduit commun de sortie [3].....	5
Tableau I- 2: Evolution des compositions chimiques(% pds.) des alliages utilisés pour les tubes de reformage [7, 8] [11] .....	9
Tableau I- 3 : Composition (% pds) des aciers austénitiques HK-40, HP-40, HP-45 et HP-55 .....	11
Tableau I- 4 : Liste et caractéristiques des phases pouvant précipiter dans la nuance HP-40 ou dans des alliages similaires [11, 18].....	13
Tableau I- 5 : Compositions (at. %) pour M <sub>6</sub> C et la G phase selon la littérature .....	16
Tableau I- 6 : Propriétés mécaniques en fluage des différents nuances de l'alliage HP-40 ; * paramètre Larson-Miller recalculé avec $LMP=T(22,9+\log tr)\times 10^{-3}$ à partir des valeurs expérimentales de la littérature comme le temps de rupture (h) et les températures (K).....	31
Tableau I- 7: Compositions chimiques (%pds.) ou*(ppm) de différentes nuances de l'alliage HP-40 testées en fluage dont les résultats sont présentés dans le Tableau I- 6, «-» indique l'absence de l'élément .....	32
Tableau I- 8 : Caractéristiques des tubes rompus en service et principaux résultats des expertises correspondante, les données manquantes sont indiquées par «-» .....	40
Tableau I- 9 : Propriétés mécaniques des tubes rompus en service .....	44

### Chapitre II : Expertise du tube rompu en service

Tableau II- 1 : Endommagement moyen calculé pour chaque région (surface interne, milieu, surface externe) dans les quatre zones différenciées sur le tube rompu .....	67
---	----

### Chapitre III : Techniques expérimentales et matériaux

Tableau III- 1 : Etat et dimensions (en mm) des tubes fournis pour cette étude par Air Liquide .....	94
Tableau III- 2: Compositions moyennes données par les analyses EDS globales (% pds.).....	96
Tableau III- 3 : Contraste en électrons rétrodiffusés et compositions moyennes (% pds.) des deux phases majoritaires précipitant dans la matrice $\gamma$ des deux matériaux bruts de coulée A et B ; ++ indiquent que le signal du C est très fort ; $\varepsilon$ et 0 montrent qu'il y a ou pas de trace de l'élément analysé.....	99

## Chapitre IV : Etude de vieillissement

Tableau IV- 1 : Conditions des traitements thermiques isothermes et nature de phases observées après vieillissements au cœur des alliages A et B ( $\searrow$ indique une fraction surfacique très faible de la phase respective ou bien une teneur très faible de l'élément qui la précède .....	106
Tableau IV- 2 : Extrêmes des compositions chimiques des phases présentées dans le tableau IV-1.....	107
Tableau IV- 3 : Compositions chimiques des deux type de carbonitrures observés dans le tube A vieilli 9 mois à 1000 °C sous air, obtenus par EPMA .....	117
Tableau IV- 4 : Bilan des évolutions microstructurales dans le tube A vieilli sur site lors du vieillissement à 1050 °C sous air.....	124

## Chapitre V : Etude du comportement mécanique

Tableau V- 1 : Comparaison des résultats de traction lente obtenus sur des éprouvettes fines (2 mm <sup>2</sup> ) à 1000 °C sur les deux alliages A et B avec les données des fabricants A et respectivement B.....	141
Tableau V- 2: Tableau rassemblant les résultats des essais de traction lente obtenus sur les alliages bruts de coulée et vieillis sur site ainsi que les contraintes équivalentes et les temps équivalents calculés lors du protocole de corrélation des essais de traction lente aux essais de fluage $\epsilon_r$ (%) déformation à rupture ; $R_m$ (MPa) résistance maximale en traction ; $t_r$ (h) temps à rupture ; $\sigma_{\text{équivalente}}$ (MPa) contrainte plateau ; $t_{r \text{ équivalent}}$ (h) durée du plateau ; LMP paramètre Larson Miller ; le sens de prélèvement des éprouvettes utilisées est $\perp$ à l'axe vertical du tube sauf pour les deux éprouvettes B prélevées dans le sens // à celui-ci.....	147
Tableau V- 3: Résultats des essais de fluage réalisés sur les alliages A et B bruts de coulée, vieillis (au laboratoire et en service) et rompu en service ; $\epsilon_r$ : déformation à rupture (%), $t_r$ : temps à rupture (h), $\dot{\epsilon}_e$ : vitesse minimum de fluage (s <sup>-1</sup> ). Certains tests ont été interrompus une fois la vitesse minimum de fluage obtenue, ainsi les valeurs en gras représentent les déformations et respectivement les temps à rupture, tandis que les autres correspondent aux déformations et respectivement aux temps passés en fluage.....	148
Tableau V- 4 : Comparaison des résultats de traction lente et de fluage sur les deux alliages bruts de coulée.....	150
Tableau V- 5 : Résultats des essais de fluage obtenus sur les deux alliages A et B lors de différentes procédures de chargement thermique, $\epsilon_r$ : déformation à rupture (%), $\epsilon_c$ : déformation cumulée en fluage (%), $t_r$ : temps à rupture (h), $t_c$ : temps cumulé en fluage (h), $\dot{\epsilon}$ : vitesse stationnaire de fluage (s <sup>-1</sup> ). Les durées en gras indique que le test a été conduit jusqu'à rupture .....	161

Tableau V- 6: Résultats du protocole avec « prévieillissement » à 1050 °C 2 heures 5 MPa et fluage à différentes contraintes appliquées à 980 °C sous air obtenus sur l'alliage B .....	167
Tableau V- 7: Résultats des tests de fluage réalisés sur l'alliage A-Middle à 980 °C , 20 MPa, sous argon .....	172

## **Chapitre VI : Etude de l'endommagement et du dimensionnement des tubes**

Tableau VI-1: Bilan des éprouvettes analysées lors de l'étude de l'endommagement indiquant l'endommagement moyen obtenu sur chaque éprouvette. Les éprouvettes rompues en fluage sont notées en gras .....	186
Tableau VI- 2 : Données pour le calcul éléments finis sur tube brut de coulée. $A(T)$ se réfère à l'équation (2), $Y(T)$ est le module d'Young, $\alpha(T)$ le coefficient de dilatation thermique. Le coefficient de Poisson est pris constant et égal à 0,33.....	191
Tableau VI- 3: Données pour le calcul éléments finis sur tube vieilli. $A(T)$ se réfère à l'équation 4, $Y(T)$ est le module d'Young, $\alpha(T)$ le coefficient de dilatation thermique. Le coefficient de Poisson est pris constant et égal à 0,33.....	198



## Contexte de l'étude

L'hydrogène trouve diverses utilisations dans un grand nombre de secteurs, parmi lesquels l'industrie alimentaire, pétrochimique, électronique, aérospatiale. La production d'hydrogène est donc un vrai enjeu industriel. Actuellement Air Liquide utilise le craquage du gaz naturel pour produire de l'hydrogène ou du Syngaz (mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone). Les pièces maitresses d'une usine productrice d'hydrogène sont les reformeurs à vapeurs ou les tubes radiants dans lesquels ont lieu les réactions de craquage. Ces tubes sont également les parties les plus sollicitées thermo-mécaniquement de cette structure.

La problématique qui nous occupe concerne la durabilité de ces tubes radiants, qui sont conçus pour fonctionner 100 000 heures dans des conditions « normales » de service, à une température de 980°C et une pression interne allant de 10 à 40 bars. Ces conditions sont celles des unités de production d'Air Liquide car cette étude est une collaboration entre le CIRIMAT et cette entreprise leader dans la production de gaz.

En réalité, des facteurs fortement liés aux conditions de fonctionnement comme une température de service élevée, un champ de contrainte bi ou triaxial induit d'une part par la pression interne du gaz et d'autre part par le propre poids des tubes, la carburation, l'oxydation, les surchauffes et les arrêts en service, peuvent induire une forte diminution de la durabilité de ces structures.

L'objectif de cette étude est donc de comprendre les couplages entre le vieillissement microstructural et le comportement mécanique en fluage afin d'établir un nouveau critère de fin de vie des tubes reformeurs.

Notre étude est axée, dans un premier temps, sur le suivi de l'évolution microstructurale de nuances brutes de coulée après vieillissements « simulés » au laboratoire, vieillissement sur site ou après rupture en service. Les traitements isothermes « simulés » réalisés lors de cette étude ont permis la construction d'un diagramme TTT. Les effets de la température et de l'environnement ont été mis en évidence. Lors des observations microstructurales sur les tubes issus du retour d'expérience sur site, nous avons également observé la dégradation microstructurale notamment sur les parties les plus chaudes de l'installation. L'effet induit sur le comportement en fluage a été quantifié, et dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés au comportement mécanique en fluage de tous les états étudiés. L'étude systématique du comportement mécanique en fluage nous a permis de mettre en évidence plusieurs facteurs qui influencent la durée de vie de ces alliages dont le vieillissement et un changement de mécanisme de fluage au passage des fortes aux faibles contraintes. Par ailleurs des observations et des mesures quantitatives de l'endommagement de fluage ont conforté les résultats mécaniques. Dans le but d'augmenter le temps à rupture, deux procédures de chargement thermique ont été proposées.

Ce document est organisé en six chapitres. Le premier dresse l'état de l'art des connaissances sur les aciers HP 40 1% Nb et présente le procédé de production. Ce chapitre est important pour la compréhension de l'évolution microstructurale et des propriétés mécaniques au cours du vieillissement. Nous présenterons également les données disponibles dans la littérature concernant les expertises des retours d'expériences sur site ainsi que les études sur les effets de l'environnement sur ces matériaux.

Une expertise d'un tube rompu en service, illustrant la problématique de cette étude, a été réalisée dans le deuxième chapitre.

Les différents moyens expérimentaux utilisés au cours de cette étude ainsi qu'une présentation des matériaux à l'état de réception sont exposés dans le chapitre III.

Les trois chapitres suivants sont consacrés à la présentation des résultats. Les chapitres IV et V présentent respectivement l'évolution microstructurale et le comportement mécanique des aciers à l'état brut de coulée ou vieillis (au laboratoire ou sur site). Le chapitre VI traite, quant à lui, de l'étude d'endommagement et de sa modélisation. Enfin, la dernière partie apporte une conclusion générale sur les résultats et annonce les perspectives de cette étude.

## Chapitre I Revue bibliographique

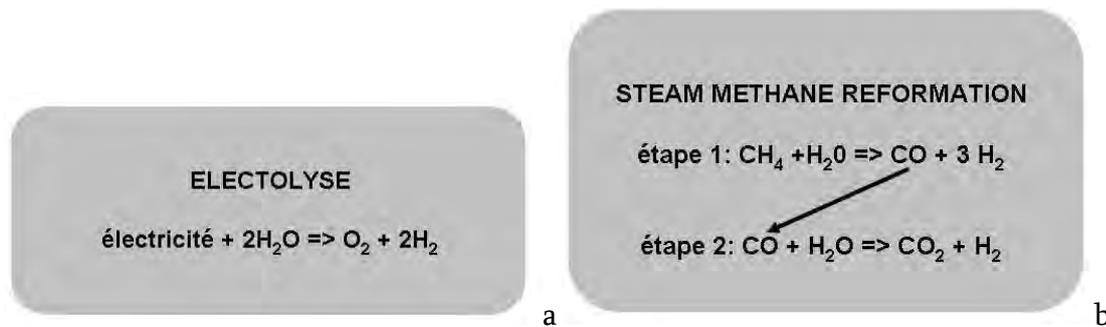
### Sommaire

I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I.1. LE PROCEDE .....	4
I.2. LE MATERIAU .....	6
<i>I.2.1. Historique du matériau - évolution des matériaux des tubes de reformage.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.2. Procédés de fabrication des tubes .....</i>	<i>9</i>
<i>I.2.3. Composition chimique et microstructure .....</i>	<i>10</i>
I.3. LE VIEILLISSEMENT .....	11
<i>I.3.1. Carbures et carbonitrures.....</i>	<i>13</i>
<i>I.3.2. Phases intermétalliques .....</i>	<i>17</i>
I.4. COMPORTEMENT MECANIQUE .....	21
<i>I.4.1. Revue de connaissances sur le processus de fluage.....</i>	<i>22</i>
<i>I.4.2. Comportement en fluage des alliages HP-40 à l'état brut de coulée .....</i>	<i>25</i>
<i>I.4.3. Comportement en fluage des alliages HP-40 vieillis .....</i>	<i>35</i>
I.5. EXPERTISE DES TUBES ROMPUS EN SERVICE .....	38
<i>I.5.1. Observations visuelles .....</i>	<i>38</i>
<i>I.5.2. Propriétés mécaniques des tubes rompus en service .....</i>	<i>43</i>
<i>I.5.3. Le vieillissement microstructural .....</i>	<i>47</i>
<i>I.5.4. Endommagement.....</i>	<i>49</i>
<i>I.5.5. Couplage évolution microstructurale- endommagement.....</i>	<i>51</i>
<i>I.5.6. Effet de l'environnement.....</i>	<i>52</i>
SYNTHESE .....	56
BIBLIOGRAPHIE.....	57

## I. Revue bibliographique

### Le procédé

La production de l'hydrogène peut se faire par deux procédés : thermique et chimique. La méthode chimique [1] par électrolyse consiste à faire passer un courant dans l'eau, et par transfert ionique, à séparer l'hydrogène de l'oxygène (Figure I- 1a). La méthode thermique [1] est la plus employée. Aujourd'hui 95% de l'hydrogène disponible est produit à partir de combustibles fossiles par reformage. Le processus appelé SMR (« steam methane reformation ») nécessite deux étapes. Premièrement, une réaction de la source (hydrocarbures) avec de la vapeur d'eau a lieu à haute température, pour obtenir de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, connu sous le nom de gaz de synthèse (Syngaz). Deuxièmement, une réaction eau-gaz se produit pour obtenir de l'hydrogène et du dioxyde de carbone à partir du monoxyde de carbone produit lors de la première étape (Figure I- 1 b).



**Figure I- 1 :** Méthodes utilisées pour la production de l'hydrogène : a) voie chimique ; b) voie thermique [1]

La production du syngaz se déroule dans des unités de fours reformeurs. La Figure I- 12 montre le schéma de principe d'une de ces unités comportant un conduit principal d'entrée soudé à des conduits de distribution (conduits secondaires) qui transportent la source vers des tubes radiants verticaux où a lieu la réaction endothermique. Ces derniers sont soudés à des tubes secondaires de sortie eux-mêmes reliés à un conduit principal de sortie. Les tubes radiants étudiés lors de cette étude sont les parties les plus sollicitées thermo-mécaniquement de cette structure. Leur nombre peut varier entre 15 et 200. Ils ont un diamètre interne de 60 à 120 mm, une épaisseur de 8 à 20 mm et peuvent atteindre 10 à 14 m de long. La source, qui est généralement du méthane hydro-désulfuré, est envoyée dans la section de reformage où le méthane saturé par de la vapeur d'eau est décomposé grâce à un catalyseur (nickel). Le mélange de gaz, dont la composition en mol% est donnée dans le Tableau I- 1a, est chauffé jusqu'à 530°C avant l'entrée dans la section de reformage dans laquelle la pression est de 2,5 MPa. Le produit de la réaction dans le conduit principal de sortie consiste essentiellement (Tableau I- 1b) en de l'hydrogène [2, 3].

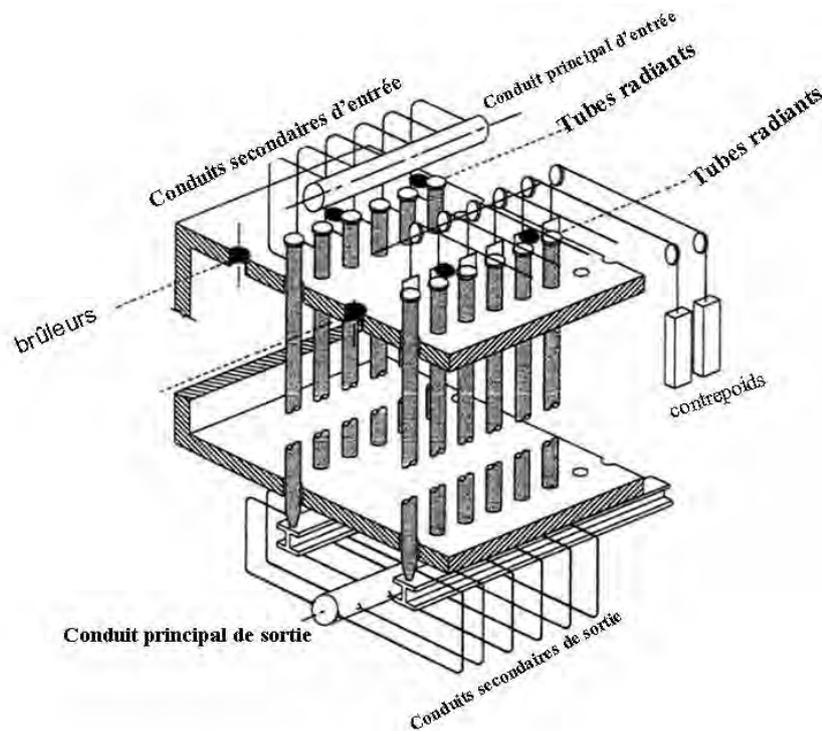


Figure I- 2 : Schéma d'une unité de tubes reformeurs [3]

La réaction (en deux étapes) qui a lieu dans la section de reformage conduit au bilan suivant :  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ . Afin de fournir la chaleur nécessaire à cette réaction endothermique, les tubes sont chauffés de l'extérieur à l'aide de brûleurs à gaz. L'environnement dans les tubes est carburant, mais généralement modérément, en sorte que, le plus souvent, il n'y a pas de dépôt de coke en surface interne des tubes. Les produits de réaction sont ensuite dirigés vers le collecteur commun de sortie à une température d'environ 870°C et une pression interne de 1,8 MPa.

Composant	Composition (mol%)
CH <sub>4</sub>	84,49
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,76
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,18
CO	0,13
CO <sub>2</sub>	0,17
H <sub>2</sub>	8,42
N <sub>2</sub>	0,8
CH <sub>3</sub> OH	0,05

Composant	Composition (mol%)
H <sub>2</sub>	74,14
CH <sub>4</sub>	3,55
CO	14,58
CO <sub>2</sub>	7,52
N <sub>2</sub>	0,21

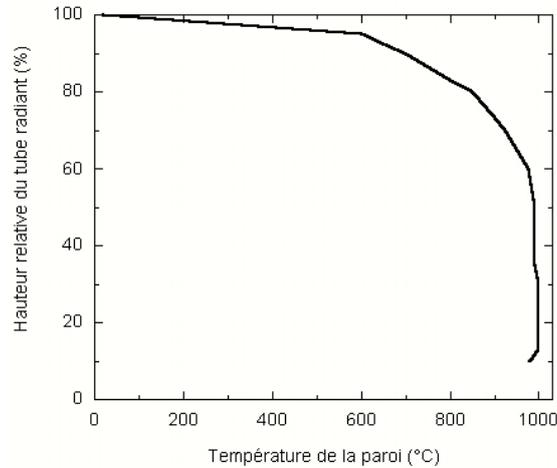
a

b

Tableau I- 1 : a) Composition du gaz-source ; b) Composition du gaz dans le conduit commun de sortie [3]

Les tubes ont été conçus pour une température maximale de service d'environ 980°C. Toutefois la température n'est pas homogène le long des tubes comme le montre la Figure

I- 3. Plusieurs causes expliquent ce profil de température et certaines sont détaillées dans le cadre de l'étude de Le May et coll. [4].



**Figure I- 3 :** *Profils de température dans les tubes reformeurs [4, 5]*

Les arrêts de la production peuvent induire des gradients thermiques dans la longueur du tube mais aussi dans son épaisseur. Des dérives dans la régulation des brûleurs peuvent également induire des gradients thermiques dans le tube. De plus, si une perte de l'activité du catalyseur pendant son cycle de vie est enregistrée, elle peut être compensée par une augmentation de température imposée par les brûleurs. Au bilan, la température n'est pas uniforme à travers la section du tube et des zones plus chaudes (surchauffes locales) peuvent apparaître en surface externe. Les surchauffes locales peuvent être aussi internes si le catalyseur s'agglomère.

Les tubes reformeurs sont soumis au fluage sous la pression interne du gaz (qui varie entre 10 et 40 bars) à laquelle se rajoute leur propre poids. Ils sont prévus pour une durée de vie de 100 000 heures mais des facteurs comme la carburation, l'oxydation, les surchauffes et les arrêts peuvent réduire sensiblement cette durée de vie. Depuis la mise au point du procédé, les matériaux employés pour les tubes ont évolué afin de mieux répondre aux exigences imposées par le mode de fonctionnement : bonnes propriétés mécaniques à haute température (fluage, fatigue thermique), résistance à l'environnement (oxydation, carburation, « metal dusting », à la nitruration et à la corrosion par les halogènes), facilité d'approvisionnement, coût.

## **Le matériau**

### **I.2.1. Historique du matériau - évolution des matériaux des tubes de reformage**

Avant de présenter le matériau de notre étude, l'acier HP40 Mod.1%Nb, nous allons retracer rapidement les évolutions métallurgiques y ayant conduit. Historiquement, l'acier HP40Mod.Nb (40Fe35Ni25Cr<sub>x</sub>Nb) est issu d'une longue évolution des nuances d'aciers riches en chrome et nickel. Pour être classé dans la catégorie inoxydable, un acier doit

contenir au moins 10,5% de chrome et moins de 1,2% de carbone, en masse. Selon la teneur en éléments d'alliages, différentes structures peuvent être obtenues. Il existe ainsi des aciers inoxydables à structure ferritique, martensitique, austénitique ou ferrito-austénitique (duplex). En fonction de la teneur en carbone, deux alliages peuvent être différenciés : type C (résistant à la corrosion) et type H (résistant à chaud). Parmi les nuances austénitiques type H se trouvent les aciers inoxydables Fe-Ni-Cr. Les premiers réacteurs de pyrolyse construits au début des années 1950 étaient des unités de petite capacité avec des tubes horizontaux en acier inoxydable AISI304 (18Cr8Ni0,08C). Au cours des 30 années suivantes, les diamètres des tubes et les températures de fonctionnement maximum ont augmenté, rendant nécessaire l'utilisation de matériaux plus résistants en termes de durée de vie, comme l'AISI310 (24Cr20Ni0,08C), l'Incoloy 800 (30Cr19Ni0,05C) ou le HK40 (25Cr20Ni0,4C).

La nuance HK40 est une nuance résistante à l'oxydation ainsi qu'à la corrosion à chaud, présentant une résistance au fluage raisonnable à haute température (1000°C). Par ailleurs, ce matériau présente une fragilisation importante en service due à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains. La transformation d'une partie de l'austénite en phase  $\sigma$  (fragilisante pour le matériau) peut avoir lieu après une exposition entre 760 et 870°C et pour des teneurs en carbone faibles (0,02-0,03%). Une première tentative d'amélioration a consisté à rajouter du silicium (HK-40 Mod.Si) ou du titane (HI-ka1a), mais le véritable pas a été fait par la compagnie International Nickel Ltd. [6], vers les années 1970, par l'addition de niobium (de 1,2 à 1,5%) dans la nuance HK40 pour donner la nuance IN519 (24Cr24Ni1,5Nb). La formation des carbures de niobium, combinée à une augmentation de la teneur en nickel et une légère diminution de celle en chrome, induit une augmentation de la résistance au fluage (d'environ 25% à 1000°C) pour des teneurs en carbone faibles (0,3-0,35%) et réduit la fraction volumique des carbures de chrome [7]. En 1985 Wen-Tai et Honeycombe [8] décrivent cette évolution du HK40Mod.Nb (24Cr-24Ni-0,33C-1,6Nb) et de l'IN519 (25Cr20Ni0,4C) (addition de niobium) jusqu'au IN519Z (additions de niobium et zirconium) et l'IN519TZ (additions de niobium, titane et zirconium). La Figure I- 4 résume l'évolution métallurgique de la nuance HK-40.

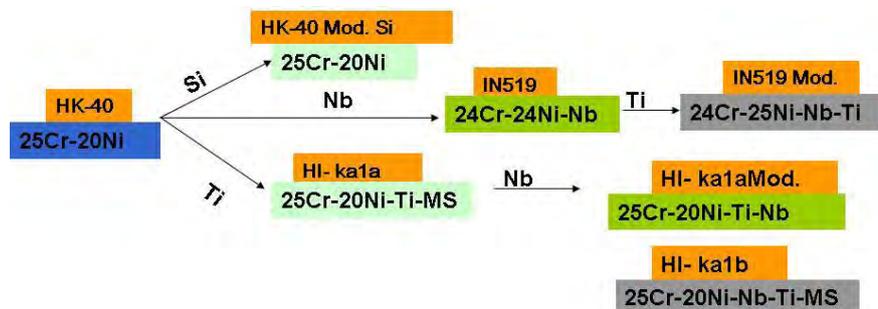


Figure I- 4 : Evolution métallurgique de la nuance HK-40 pour les tubes reformeurs [9]

Les optimisations ultérieures ont conduit à des tubes reformeurs en HP40 (H pour « heat resistant » et P qui indique la teneur en nickel), avec ajout de niobium. Cette nuance présente une remarquable augmentation de la résistance au fluage ainsi qu'une meilleure

résistance à la carburation que les nuances précédentes. La Figure I- 5 présente l'évolution de la nuance HP40 au fil du temps. Grâce à une amélioration des propriétés en fluage, l'épaisseur des tubes a pu être réduite de 18 mm à 12 mm diminuant ainsi leur coût. Par ailleurs, les premiers tests de fluage ont montré que la teneur en silicium ainsi que celle en niobium devaient être bien contrôlées afin d'obtenir un meilleur comportement en fluage. L'optimum en niobium a été estimé à 0,8-1% par des essais de fluage [7]. Au début des années 1980 les progrès réalisés dans la métallurgie des tubes centrifuges ont permis l'élaboration d'alliages microalliés. Par la suite, des éléments comme le niobium, le titane, le zirconium et, plus récemment, des terres rares (Ce, La, Hf) ont été ajoutés à la nuance HP40Mod.Nb pour donner HP-40 Microallié qui a remplacé le HP-40Mod.Nb. Plusieurs études [8, 10] mentionnent l'effet important de ces éléments d'addition sur les propriétés de ces aciers austénitiques inoxydables. Nunes et coll. [10] indiquent dans leurs travaux une nette amélioration des propriétés de fluage par l'addition d'yttrium (0,0007-0,012%) dans le HP40Mod.Nb.

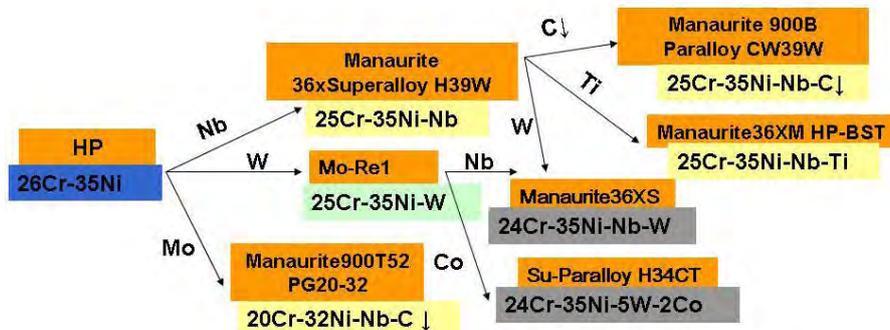


Figure I- 5 : Evolution métallurgique de la nuance HP-40 pour les tubes reformeur [9]

Si l'évolution des matériaux utilisés a permis d'augmenter la tenue en fluage et la résistance à la carburation, des changements de conception dans les unités des tubes reformeurs peuvent induire une augmentation de la température des parois des tubes jusqu'à 1150°C. Cette température est trop importante pour la nuance HP-Microallié. En 1984, les métallurgistes expérimentent des alliages avec des teneurs plus importantes en nickel (45%) et chrome (35%), comme par exemple la nuance Micro (DIN GX45NiCrSiNb45-35) résistante à l'oxydation et avec des propriétés de fluage convenables. Des recherches ont confirmé qu'un minimum de 28% de chrome est nécessaire pour former une couche d'oxyde stable et continue permettant de prévenir la carburation et le « metal dusting » [7]. C'est l'une des raisons pour lesquelles les nuances HP-Microallié avec 25% de chrome sont limitées en termes de résistance à la carburation. Cependant à des températures supérieures à 900°C l'oxyde de type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut se volatiliser. De nos jours les nuances utilisées pour les tubes reformeurs sont des alliages microalliés comme HP-Micro et ET45 Micro (45Ni35CrNb+additions) combiné avec des HP40Mod.Nb et parfois pour les zones plus froides des tubes, de la nuance HK40. L'alliage de cette étude est la nuance HP40Mod.1%Nb. La synthèse de l'évolution des teneurs en chrome, nickel, niobium des alliages est présentée dans le tableau suivant.

Nuance	Cr	Ni	Mn (max.)	C (max.)	Si (max.)	Nb	Autres	Fe
AISI 304	18-20	8-12	2	0,08	1		Al, Ti, V, Zr, W, N, Cs	reste
AISI 310	24-26	19-22	2	0,25	1,5			reste
Incoloy 800	19-23	30-35	1,5	0,1	1	-		reste
HK40	23-27	19-22	1,5	0,35-0,45	1,75			reste
IN519	24	24	1	0,4	1	1,2-1,5		reste
HP40	26	33	0,9	0,4	1,8	-		reste
HP40Mod. Nb	23	33	1	0,4	1,8	0,8-1		reste
HP Microally	25	35		0,45		1		reste

**Tableau I- 2 :** Evolution des compositions chimiques (% pds.) des alliages utilisés pour les tubes de reformage [7, 8, 11]

### I.2.2. Procédés de fabrication des tubes

Les premiers tubes obtenus par coulée centrifuge ont été disponibles sur le marché dès le début des années 1950. L'évolution du procédé d'élaboration des aciers austénitiques inoxydables utilisés pour les tubes des fours reformeurs depuis les années 1950 a permis d'augmenter les possibilités des matériaux en termes de température de service et durée de vie. Vers le milieu des années 1960, les tubes étaient produits exclusivement par centrifugation, au détriment d'autres procédés. Comparés aux tubes forgés ou aux tubes fabriqués par coulée statique, les tubes obtenus par coulée centrifuge présentent certains avantages : niveau de pureté élevée dû au processus de coulée centrifuge; les différentes combinaisons de diamètres et d'épaisseurs de parois peuvent être réalisées plus économiquement; la concentricité des tubes est assurée par le processus de centrifugation et l'alésage; une taille des grains plus élevée favorise une meilleure résistance au fluage. La structure de solidification est une structure dendritique radiale qui comporte soit des grains colonnaires dans toute l'épaisseur du tube soit une zone avec une structure équiaxe en surface interne et une zone de grains colonnaires plus importante en surface externe. Une première optimisation du processus de fabrication a été la modification des vitesses de refroidissement des moules métalliques afin d'obtenir une structure équiaxe d'environ 30% de l'épaisseur de la paroi en surface interne du tube. La structure de grains colonnaires confère une bonne résistance au fluage alors que la structure de grains très fins en surface interne permet d'avoir une bonne résistance à la carburation [5]. Un usinage de cette zone est ensuite nécessaire afin de réduire les risques d'amorçage des fissures et la diffusion du carbone (en atmosphère carburante) en surface interne [7].

### I.2.3. Composition chimique et microstructure

La microstructure de la nuance HP40Mod.Nb utilisée pour les tubes reformeurs est constituée d'une matrice  $\gamma$ -(Fe, Ni, Cr) cubique à faces centrées (c.f.c.) renforcée par un réseau de carbures eutectiques de type M(C,N) (M=Nb, Ti, Ta, W...) et  $M_{23}C_6$  (M=Cr, Fe, Ni...) pour une teneur massique en carbone de 0,2 à 0,4% ou bien M(C,N) (M=Nb, Ti, Ta, W...) et  $M_7C_3$  (M=Cr, Fe, Ni...) pour une teneur en carbone supérieure à 0,4% [20]. Les carbures primaires précipitant aux joints de grains limitent leur glissement lors du fluage mais peuvent également conduire à une chute de la teneur en chrome à leur voisinage. Cet appauvrissement local en chrome appelé « sensibilisation » conduit au phénomène bien connu de corrosion intergranulaire. Pour éviter ce problème, des nuances HP40 stabilisées généralement avec une teneur basse en carbone ont été introduites. Ainsi de faibles ajouts de niobium et de titane dans ce type d'alliages conduisent à une fragmentation et un affinement du réseau de carbures interdendritiques ayant comme résultat une forte augmentation de la résistance au fluage [8].

L'influence des éléments d'alliage qui rentrent dans la composition de l'acier HP40 Mod. Nb (Tableau I- 2) est discutée dans les paragraphes qui suivent. Le nickel qui est un élément gammagène, a pour but de stabiliser l'austénite alors que le chrome lui confère une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation, par la formation d'une couche d'oxyde barrière de diffusion pour l'oxygène ou le carbone. Le nickel réduit la différence entre les coefficients d'expansion thermique du métal de base et de la couche d'oxyde, diminuant ainsi la contrainte à l'interface métal/oxyde pendant le refroidissement. Le silicium est utilisé comme désoxydant, il améliore la résistance à l'écaillage [12] et est souvent ajouté en faible teneur, 1% ou moins, afin d'améliorer la soudabilité [13]. L'aluminium a également un effet désoxydant et augmente la résilience. Le manganèse, comme le silicium, intervient en faible quantité (moins de 1,5%) comme désoxydant. Il augmente la solubilité de l'azote dans la matrice austénitique. Il peut remplacer en partie le nickel (2 à 6%) mais la résistance à la corrosion est légèrement diminuée [11]. Il lie le soufre sous forme MnS et réduit ainsi l'influence négative du sulfure de fer. Le molybdène améliore la tenue en milieu corrosif. Sa teneur ne doit pas dépasser 0,1%. Associé à l'azote (>0,08%) il diminue fortement la soudabilité. Le niobium et le titane ont une très bonne affinité pour le carbone en fixant cet élément sous une forme stable. Ils confèrent au matériau d'une part une bonne résistance à la corrosion intergranulaire en particulier sur les soudures et accroissent la résistance mécanique à haute température. Par ailleurs, une teneur en niobium de moins de 0,3% induit une diminution de la résistance à rupture. D'autre part, pour des teneurs d'environ 2% non seulement la résistance à la rupture diminue mais aussi la soudabilité [13, 14]. Le carbone est un élément critique pour ces aciers résistant à haute température et induit un effet durcissant du fait de la précipitation des carbures dans la matrice [11, 13]. L'azote stabilise l'austénite et augmente la durée de vie en fluage du fait de la précipitation des nitrures dans la matrice. Il augmente la diffusion du chrome mais empêche la germination des  $Cr_{23}C_6$  interdendritiques [11]. Le vanadium affine le grain primaire donc la structure de coulée. Formant des carbures, il contribue à la diminution de la vitesse de fluage et il réduit la sensibilité à la surchauffe.

Enfin, comme le vanadium, le tungstène favorise la formation de carbures. Le zirconium améliore la soudabilité pour des teneurs supérieures à 0,01%. Mais pour des teneurs supérieures à 1%, la soudabilité diminue ainsi que la résistance à la rupture en fluage [13].

## Le vieillissement

La nuance HP-40, plus récente que celle de l'alliage HK40, diffère par une teneur plus élevée en nickel ainsi que par l'ajout de niobium. Le Tableau I- 3 donne les compositions nominales de ces deux alliages utilisés pour les tubes reformeurs. Il faut cependant noter que des éléments mineurs (Al, Mo, Ta, Ti, V, W, Zr) peuvent avoir des effets significatifs sur les propriétés de ces alliages et sont couramment ajoutés. Ils ne sont pas mentionnés dans le Tableau I- 3. Les compositions des nuances HP-45 et HP-50 étudiés par Shi et Lippold [15] sont également présentées dans ce tableau.

	C	Si	Mn	Nb	Cr	Ni	Fe
HK-40	0,4	1,5	1,5	0	25	20	Base
HP-40	0,4	1,5	1,5	1,5	25	35	Base
HP-45	0,41	1,15	1,04	0,9	25,6	33,6	Base
HP-50	0,38	1,56	1,22	1,37	25,1	33,6	Base

**Tableau I- 3 :** *Composition (% pds) des aciers austénitiques HK-40, HP-40, HP-45 et HP-50*

La microstructure à l'état brut de solidification de la nuance HK-40 est constituée d'une matrice  $\gamma$  (c.f.c.) qui est une solution solide de fer, nickel et chrome et d'un réseau de carbures interdendritiques eutectiques riches en chrome ( $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$ ). Le HP-40 présente le même type de microstructure. La solubilité du carbone dans la matrice  $\gamma$  diminue rapidement avec la température et avec l'augmentation de la teneur en nickel. Pour des teneurs massiques en carbone de 0,1 à 0,4%, les  $M_{23}C_6$  sont observés [16] alors que pour des teneurs supérieures à 0,4% ce sont les  $M_7C_3$  qui précipitent [17, 18, 20]. L'ajout d'éléments comme le niobium et le titane conduit à un affinement de la microstructure de la nuance HP-40 par précipitation supplémentaire des carbures de type MC.

Les carbures secondaires intradendritiques qui précipitent lors du vieillissement dans la matrice  $\gamma$  freinent le mouvement des dislocations [19] et améliorent la tenue en fluage. Wang et Northwood [20] montrent dans leurs étude que l'augmentation de la teneur en carbone dans un alliage HP-40 modifié au niobium détermine une augmentation de la fraction volumique des  $M_7C_3$  et non pas de celle des MC. Par ailleurs, l'ajout jusqu'à 1,5% pds. de niobium dans l'alliage brut induit une diminution de la fraction volumique des  $M_7C_3$ , une augmentation de la fraction volumique des NbC et aucun effet concernant les  $M_{23}C_6$ . Deux types de carbures eutectiques MC et  $M_7C_3$  (ou  $M_{23}C_6$ ) alternent dans les

espaces interdendritiques dans la nuance HP-40 à l'état brut. La formation d'un tel réseau eutectique discontinu augmente la résistance en fluage de ces alliages diminuant la vitesse d'avancement des fissures à l'interface carbure/matrice [8, 14, 21], mais réduit également la ductilité en fluage [11]. Pour une teneur massique en carbone d'environ 0,4% en poids et une teneur en niobium allant de 0 à 1,25% Soares et coll. [14] montrent que la microstructure initiale de l'alliage HP-40 est formée d'un mélange de carbures  $M_7C_3$  et MC. Dans des alliages avec une teneur légèrement plus faible en chrome d'environ 20% et 1,97% Nb, les mêmes auteurs trouvent des carbures eutectiques de type  $M_{23}C_6$  et MC alors que pour Ibanez et coll. [17] dans une nuance similaire les carbures eutectiques étaient de type  $M_7C_3$  et MC. La présence des carbures de type  $M_{23}C_6$  dans l'étude de Soares et coll. [14] est expliquée plus tard dans le cadre de l'étude d'Almeida et coll. [22] par une teneur importante en niobium d'environ 2% pds. [14] mais aussi par la présence du titane [22], les deux induisant une consommation du carbone de par la précipitation préférentielle des MC. Par ailleurs, la différence de processus de fabrication/solidification pour les alliages étudiés par Soares et coll. [14] et Ibanez et coll. [17] peut également être une explication pertinente. Ainsi, les premiers utilisent un alliage qui provient d'une coulée statique alors que les seconds étudient eux, une coulée centrifuge. Lors de la centrifugation, la vitesse de solidification est plus rapide, en conséquence, le temps de diffusion est diminué. Caballero et coll. [23] suivent la fraction volumique des carbures  $M_{23}C_6$  qui précipitent lors du refroidissement dans un acier austénitique X45Cr13 et trouvent que plus la vitesse de refroidissement est faible (20°C/s), plus la fraction volumique des précipités est importante. Récemment, Nunes et coll. [24] montrent qu'une fragmentation du réseau des carbures eutectiques associée à une augmentation de la résistance en fluage à forte charge (980°C, 41,3 MPa) a lieu en ajoutant de l'yttrium dans l'alliage HP-40 modifié au niobium. La fragmentation du réseau interdendritique du fait d'une précipitation de carbures eutectiques riches en yttrium est accompagnée dans ces alliages d'une augmentation de la quantité de précipités nanométriques intragranulaires de type NbC et/ou une diminution de la fraction volumique de la phase G.

De nouvelles phases peuvent précipiter lors des maintiens isothermes ou bien comme résultat des transformations de phases des précipités déjà existants. Ces transformations peuvent être plus complexes dans les zones de surface qu'au cœur du matériau du fait des interactions avec l'environnement : oxydation avec appauvrissement en chrome, précipitation d'oxyde et pénétration d'azote (nitruration). Le Tableau I- 4 rassemble à partir des données de la littérature les transformations de phases dans les aciers austénitiques, les phases observées dans les alliages HK-40, HP-40 ou autres nuances similaires. Les phases ont été regroupées en trois classes, solution solide  $\gamma$ , carbonitrures et phases intermétalliques.

Phase	Exemple de formule chimique	Structure cristallographique et paramètres de maille (nm)
Austénite c.f.c.- $\gamma$		Fm3m a=0,359
$M_7C_3$	$(Cr, Fe)_7C_3$	Pnma a=0,693-0,696, c=0,454-0,451
$M_{23}C_6$	$(Cr, Fe, Ni)_{23}C_6$	Fm3m a=1,06-1,07
$M_6C$ ou $M_6(C,N)$	$(Fe,Cr)_{21}Mo_3C_6$ $(Cr,Mo)_3(Ni,Fe)_2SiC$ $Cr_3Ni_2SiN$	Fd3m a=1,085-1,128
MC or M(C,N)	NbC, NbN, TiC, TiN, (Nb,Ti)(C,N)	Fm3m a=0,40-0,46
phase Z	$Cr_2Nb_2(C,N)_2$	P4/nmm a=0,3037, c=0,7391
$Cr_2N$	$Cr_2(C, N)$	Hcp, $P\bar{3}1m$ a=0,478, c=0,444
Phase G	$(Ni,Fe,Cr)_{16}(Nb,Ti)_6Si_7$	Fm3m a=1,115-1,120
$\sigma$	$(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$	P42/mnm a=0,880, c=0,454

**Tableau I- 4 :** Liste et caractéristiques des phases pouvant précipiter dans la nuance HP-40 ou dans des alliages similaires [11, 18].

## Carbures et carbonitrures

### Carbures $M_7C_3$ et $M_{23}C_6$

Les carbures eutectiques  $M_7C_3$  (M=Cr, Fe, Ni...) qui apparaissent lors de la solidification sont généralement considérés comme ayant une structure orthorhombique [25] mais certains auteurs trouvent une structure complexe [26] ou pseudo hexagonale [18]. Lors du vieillissement à hautes températures les carbures  $M_7C_3$  (M=Cr, Fe, Ni...) se transforment en  $M_{23}C_6$  (M=Cr, Fe, Ni...) et le temps de transformation complète dépend de la température de maintien et de la composition chimique de l'alliage. Soares et coll. [14] montrent que dans des alliages HP-40 contenant 0,69 et 1,23% de niobium vieillis pendant 1000 h à 700°C, les carbures de type  $M_7C_3$  gardent leur stœchiométrie alors qu'après le même temps de maintien à 900 et 1100°C la transformation  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  est complète. De même Ibanez et coll. [17] observent la transformation complète de  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  dans deux alliages HP-40 modifiés avec 1,97% massiques de niobium et différents teneurs en silicium après vieillissement à 900°C pendant 1000 heures. Wang et Northwood [20] ont montré qu'après des maintiens de 10 à 200 heures à 1100°C d'une nuance HP-40 modifiée au niobium, les  $M_7C_3$  sont toujours présents et des précipités secondaires de type  $M_{23}C_6$  apparaissent dans le réseau eutectique ainsi que dans la matrice. Toutefois, aucune transformation des  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  n'a lieu. Kihara et coll. [27] observent la microstructure

des alliages HK-40 (25Cr-25Ni-0,3C) avec et sans ajout de niobium à l'état brut de coulée et après vieillissement. Après 85 heures à 1038°C les carbures eutectiques  $M_7C_3$  se transforment en  $M_{23}C_6$  et une fine précipitation intradendritique de type  $M_{23}C_6$  apparaît, alors que les NbC semblent stables.

La sursaturation en carbone dans la matrice, qu'elle soit due à un refroidissement rapide après solidification [14] ou induite par la transformation des  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  [28], favorise la précipitation de carbures secondaires intradendritiques de type  $M_{23}C_6$ . Ces précipités forment une « bande de ségrégation des carbures » au niveau des interfaces des cellules dendritiques où leur précipitation et leur coalescence sont plus rapides qu'au centre des bras des dendrites [28]. En augmentant la teneur en niobium de 0 à 2% pds. dans une nuance HP40 la morphologie des carbures secondaires intradendritiques  $M_{23}C_6$  est plus fine et leur fraction volumique est moins importante après 1000 heures à 900°C [8, 21]. Weiss et coll. [29] ont montré que dans un acier 316 (17,4Cr12,3Ni2Mo1,6Mn0,2Si0,066C) une déformation à froid après mise en solution à haute température et avant le vieillissement induit une accélération de la précipitation des carbures et notamment des carbures secondaires dans la matrice [18].

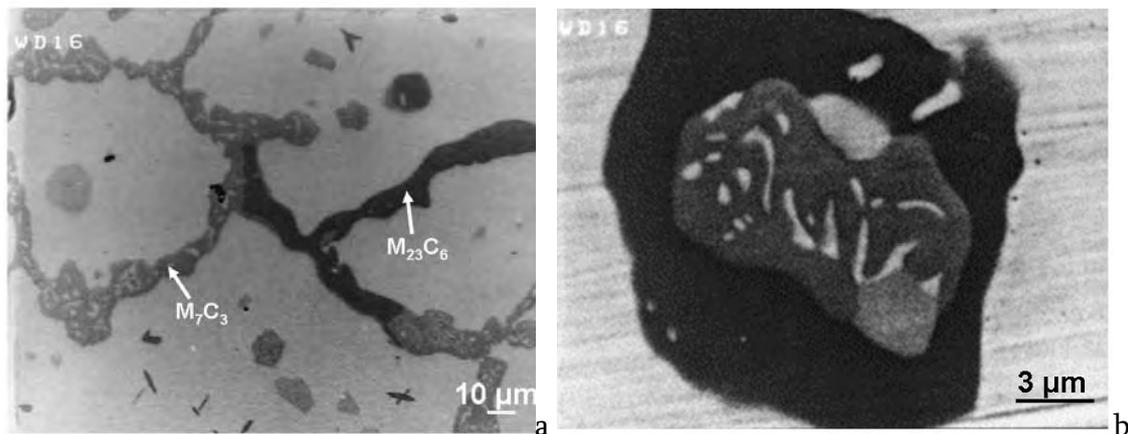
En augmentant la teneur en chrome de l'alliage, la solubilité du carbone dans la matrice est diminuée, mais la cinétique de précipitation des  $M_{23}C_6$  est accélérée. J. Laigo et coll. [30] ont montré, en utilisant plusieurs techniques d'analyse, la présence des  $M_7C_3$  et non pas de  $M_{23}C_6$  dans un alliage brut de coulée HP-40Mod.Nb avec 0,36% de carbone. Ces observations expérimentales contredisent, d'une part, les observations antérieures [16] mais aussi leurs propres simulations thermodynamiques réalisées lors d'une autre étude [31]. De plus, les mêmes auteurs [30] montrent qu'après 100 heures à 950°C sous air, les carbures  $M_7C_3$  sont complètement transformés en  $M_{23}C_6$ . Aucune information n'est donnée concernant une précipitation de phases secondaires intradendritiques.

Par ailleurs, Zhu et Wang [32] montrent l'effet bénéfique des carbures intergranulaires sur les propriétés de fluage en comparant deux alliages HK-40 et HP-40. Ainsi la résistance en fluage supérieure de la nuance HP-40 est attribuée, dans cette étude, à une fraction volumique plus importante des carbures eutectiques  $M_{23}C_6$  (7,9%) comparé à 5,3% dans la nuance HK-40. Nishino et Kagawa, cités dans [32], indiquent que la solubilité du carbone dans la matrice  $\gamma$  en équilibre avec les carbures  $M_{23}C_6$  peut être exprimée par :

$$\log C (\% \text{ pds. dans } \gamma) = -6100/T (\text{°C}) + 4,21 - 0,0186 (\text{Cr}\% \text{ pds.} + \text{Ni}\% \text{ pds.}).$$

La teneur en carbone dans la solution solide  $\gamma$  diminuant avec l'augmentation en nickel, la fraction volumique des carbures eutectiques  $M_{23}C_6$  est supérieure dans la nuance HP-40 à celle observée dans l'alliage HK-40. Asbury et coll. [33] remarquent, eux aussi, mais dans un acier 16Cr-10Ni-Mn, Mo, Nb, V que la présence de ces carbures  $M_{23}C_6$  aux joints de grains peut empêcher leur glissement et améliorer la tenue en fluage. Les carbures  $M_{23}C_6$  peuvent précipiter lors du vieillissement dans la matrice sur des dislocations induites par la coalescence des carbures eutectiques ayant des formes géométriques marquées (cube, aiguille) [18].

Dans le cadre de leur étude, Kaya et coll. [34] trouvent que lors de la carburation de l'alliage, des carbures  $M_{23}C_6$  peuvent se transformer pour donner un complexe eutectoïde identifié ainsi grâce à son apparence poreuse, qui comprend des  $M_7C_3$  contenant des défauts et des précipités « vermiculaires » de  $\gamma$  (Figure I- 6 a). Les  $M_7C_3$  coalescés ont une structure hexagonale et les précipités  $M_7C_3$  plus fins qui ont précipité dans les particules de  $\gamma$  ont une structure hexagonale.



**Figure I- 6 :** a) Microstructure d'un alliage HK-40 carburé après 25000 heures en service [34]; b) transformation in-situ de  $M_{23}C_6$  en  $M_7C_3$

Des études antérieures proposent pour les carbures  $M_7C_3$  une structure orthorhombique aux hautes températures (environ 1200°C) et une structure hexagonale pour des températures plus basses alors que Kaya et coll. [34] trouvent une structure orthorhombique pour une température de service d'environ 800°C. Dans le cadre de leur étude, Alonso et coll. [35] observent également cette transformation  $M_{23}C_6$  en  $M_7C_3$  dans un alliage HK-40 après exposition à haute température en atmosphère carburante. Ces derniers ont une morphologie plutôt classique globulaire et ont été identifiés par des analyses par diffraction des rayons X, mais aucune information n'est donnée concernant la structure cristallographique. L'ajout de molybdène dans l'alliage peut induire une transformation partielle des  $M_{23}C_6$  en  $M_6C$  lors du vieillissement. Les deux carbures peuvent coexister sauf quand le niobium entre dans la composition des  $M_6C$  les rendant ainsi plus stables que les  $M_{23}C_6$  [11].

#### Carbonitrides $M_6(C,N)$ (M=Fe,Cr,Mo,W,Nb,V)

La phase  $M_6(C,N)$  est connue comme un carbure  $\eta$ . Cette appellation peut porter à confusion avec la phase  $\eta$  (phase de Laves). Le carbure  $M_6(C, N)$  apparaît comme un composé formé par au moins deux atomes métalliques différents et le carbone (et/ou l'azote). Sa composition varie, elle peut être riche en molybdène  $(Fe,Cr)_{21}Mo_3C_6$  (qui correspond plutôt à un carbure de type  $M_4C$ ) dans les alliages contenant du Mo, elle peut être riche en niobium  $Fe_3Nb_3C$  dans les aciers austénitiques, ou encore riche en silicium

$M_5SiC$  [11]. Dans l'alliage NF709 20-25 stabilisé avec 0,14% pds. de niobium la phase  $Cr_3Ni_2SiC$  se forme après un vieillissement de longue durée à une température d'environ 460°C mais qui ne dépasse pas 670°C. Une telle composition a été reportée par différents auteurs comme Padilha et Rios [18] dans l'acier 316 irradié ou vieilli. Le paramètre de maille pour cette composition est proche de celui des  $M_{23}C_6$ , ce qui peut rendre difficile l'identification de cette phase (voir Tableau I- 4).

Lee et coll. [36] trouvent deux types de précipités après irradiation d'un alliage 316 modifié au titane et silicium. Le premier, ayant une structure c.f.c. avec un paramètre de maille  $a=1,1$  nm, a été identifié comme étant la phase G avec une teneur en silicium de 16% at. (

Tableau I- 5) ; le second, avec une structure cubique,  $a=1,08$  nm, a été identifié comme un carbure  $M_6C$  contenant 9% at. de silicium. La teneur en silicium de cette dernière phase, comme le montre le

Tableau I- 5 est semblable à celle trouvée par Chen et coll. [37] qui l'identifient à tort comme étant la phase G. Haro et coll. [38] observent une transformation des carbures eutectiques de composition chimique (77Cr-17Fe-3Ni-0,75Si-0,98Mo) en nouvelles phases dont les compositions sont reportées dans le

Tableau I- 5, après vieillissement à 750°C pendant 2000 heures sous air, sans donner des informations sur leur identification (

Tableau I- 5). La formule plus générale pour  $M_6C$  en présence de silicium est  $(Cr,Mo)_3(Ni,Fe)_2SiC$ . Selon Sourmail [11] et Padilha et Rios [18] l'azote favorise la précipitation des  $M_6(C,N)$  au détriment des  $M_{23}C_6$ . Une phase similaire  $Cr_3Ni_2SiN$  contenant de l'azote a été trouvée par Jargelius-Petterson cité dans [11], après 5 et 3000 heures de vieillissement à 850°C dans un acier 20Cr25Ni5Mo0,2N d'où l'appellation  $M_6(C,N)$  adoptée dans le

Tableau I- 5.

Cr	Fe	Ni	Mo	Nb	Si	Ti	Phase	Ref.
7	7	69	1		16		G	Lee [36]
32	20	31	7		9	1	$M_6C$	Lee [36]
4,02	4,81	50,8	-	19,8	20,3	-	G	Chen [37]
16	43	26	3		10	0,7	G	Thomas[18]
38	42	13	1		4	-		Haro [38]
41	23	21	2		8	-		Haro [38]
28	4,5	41		19	7,5			Kenik [39]

**Tableau I- 5 :** *Compositions (at. %) pour  $M_6C$  et la G phase selon la littérature*

Kenik et coll. [39] observent une phase E avec des teneurs importantes en silicium, niobium, chrome, nickel et fer dans un alliage HP après vieillissement en service lors de la production de styrène (105000 h à des températures de 927 à 1066°C). La teneur en carbone dans cette phase est faible et l'azote n'est pas détecté. La composition chimique de

cette phase (composition massique normalisée) est de 41Ni-28Cr-19Nb-7,5Si-4,5Fe. Elle est très semblable à celle trouvée par Williams [40] et Lee et coll. [36] dans les aciers 316 irradiés après vieillissement à 425-600°C, 33Ni-32Cr-14Mo-14Fe-6Si. Ces auteurs ont identifié ces phases comme étant des carbures  $\eta$  riches en silicium avec une structure cubique et un paramètre de maille  $a = 1,10$  nm. Cependant Shi et Lippold [15] associent la phase riche en silicium observée sur des tubes HP-45 et HP-50 après 9 et 12 ans de service à 815°C, à la phase G. Powel et coll. [41] montrent que la phase G et les carbures  $M_6C$  ont été souvent confondus dans la littérature. Le dernier a une structure c.f.c. comme les  $M_{23}C_6$  et la phase G, mais un groupe d'espace Fd3m qui le différencie des deux autres (Fm3m). Par ailleurs si les structures cristallographiques sont proches, les compositions chimiques sont clairement différentes,  $Fe_3Nb_3C$  ou  $Cr_3Ni_2SiC$  par rapport à  $Ni_{16}Nb_6Si_7$ .

### Carbures MC et M(C,N)

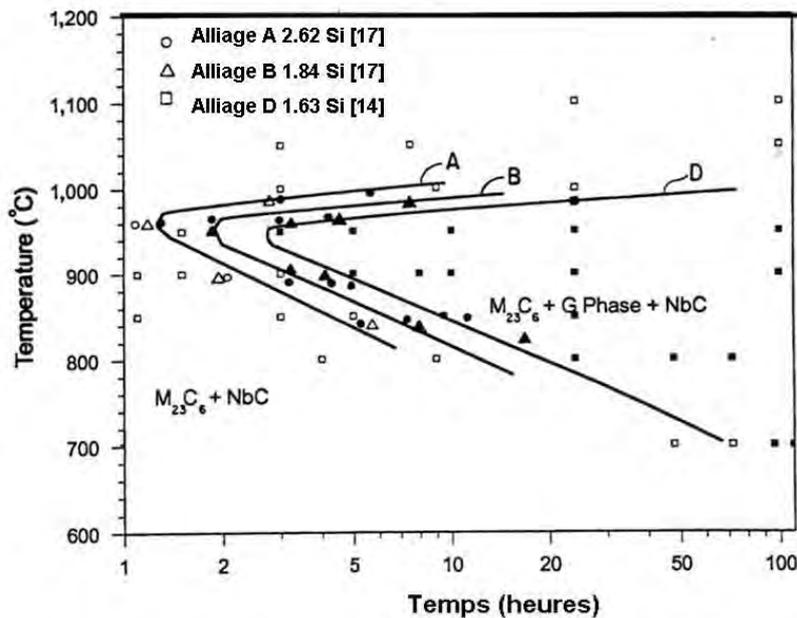
Dans les aciers austénitiques, les carbures M(C,N) précipitent seulement quand des « éléments stabilisants » comme Nb, Ti, Zr, V ou Ta sont ajoutés dans l'alliage afin de ralentir la formation des carbures  $M_{23}C_6$  riches en chrome. Ces carbonitrides ont une structure c.f.c. avec un groupe d'espace Fm3m et un paramètre de maille qui varie significativement avec la teneur en carbone et en azote, de 0,40 à 0,46 nm. Wen-Tai et Honeycombe [8] montrent l'effet positif des ajouts de niobium, titane et zirconium à un alliage IN-519 (25Cr-24Ni-0,3C) sur les propriétés mécaniques en fluage du fait de la précipitation de la phase MC. Dans la nuance HP-40, cette phase peut précipiter comme un carbure eutectique MC riche en niobium ou/et comme des particules secondaires intradendritiques [18]. Lors du vieillissement de l'acier HP-40 entre 700 et 1000°C, la fraction volumique des carbures MC diminue et des particules rondes identifiées comme étant de la phase G précipitent le long des interfaces carbures primaires/matrice [14] (voir le paragraphe suivant concernant la phase G). Après vieillissement à 1100°C, la phase G n'est pas observée et les seules phases en présence dans l'alliage HP-40 sont les carbures eutectiques  $M_{23}C_6$  et les précipités intradendritiques MC et  $M_{23}C_6$  [14, 20]. La décomposition des carbures MC et des carbonitrides M(C,N) est un phénomène non négligeable dans les aciers austénitiques, que Sourmail et coll. [11] ont abordé, répertoriant les cas pour lesquels la phase G ( $Ni_{16}Nb_6Si_7$ ) ou la phase Z (CrNbN) sont données comme produits de transformation.

## **Phases intermétalliques**

### La phase G

La phase G est une phase riche en silicium (voir Tableau I- 4) de formule chimique  $(Ni,Fe,Cr)_{16}(Nb,Ti)_6Si_7$  [11, 18, 42, 43]. Barbabela et coll. observent la phase G dans un acier HK-40 modifié au niobium après 60000 heures à 890°C [19] et dans une nuance HP-40 modifiée au niobium après 1000 heures à 900°C [21]. Ils suggèrent que la formation de la phase G est liée à l'instabilité des carbures MC riches en niobium à 900°C [21] et au

vieillessement de longue durée [19]. Powell et coll. [41] montrent que cette transformation des carbures  $M(C,N)$  riches en niobium en phase G a lieu dans l'acier 20-25 à des températures de 500 à 850°C. Ces derniers observent également que la formation des  $(Cr,Fe)_{23}(C,N)_6$  est fortement liée à cette transformation et suggèrent que le relâchement du carbone et de l'azote dans la matrice  $\gamma$  en sont responsables. Soares et ses collaborateurs ont étudié un alliage HP-40 modifié avec jusqu'à 2% pds. de niobium vieilli 1000 heures à 700, 900 et 1100°C [14] et une nuance de HP-40 modifiée au niobium avec différents ajouts de silicium vieillis à 900°C pendant 1000 heures [17]. Ils remarquent la transformation des carbures MC riches en niobium en phase G entre 700 et 1000°C et observent qu'elle est favorisée par le silicium [17], alors que, après vieillissement à 1100°C, ce sont les carbures MC qui sont stables [14]. La Figure I- 7 présente un diagramme TTT qui regroupe les résultats de vieillissement des deux auteurs [14, 17] et qui montre un déplacement du domaine de stabilité de la phase G en fonction de la teneur en silicium des alliages HP-40Mod.Nb étudiés.



**Figure I- 7 :** Diagramme TTT reporté par Ibanez et coll. [17] montrant le déplacement du domaine de stabilité de la phase G en fonction de la teneur en silicium des alliages

Plus récemment, Rodriguez et coll. [42] observent la formation de la phase G après seulement une semaine à 750°C dans un alliage KHR45 avec 33% pds. Cr, 55% pds. Ni et 0,4% pds. Nb, et suggèrent qu'une augmentation de la teneur en niobium favorise la formation de la phase G. Ecob et coll. [44], en étudiant le vieillissement de l'alliage 20-25 à 750, 850 et 930°C observent la transformation des carbures MC en phase G aux joints de grains à 930°C et partout dans la microstructure à 750 et 850°C. Ils proposent alors que l'instabilité des carbures MC soit associée à la ségrégation du silicium ou encore à une co-ségrégation silicium-oxygène autour d'eux. De plus, ils suggèrent que le carbone peut être soluble dans la phase G. Par ailleurs leurs clichés de diffraction de la phase G indiquent un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  qui est caractéristique des carbures  $M_6C$ . La phase G semble plutôt

se former quand le carbone n'est pas disponible et elle est stabilisée par rapport à  $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiC}$  probablement du fait de sa teneur plus élevée en nickel. L'effet de la phase G sur les propriétés mécaniques n'est pas encore bien établi et il est plutôt controversé.

Soares et coll. [14] montrent que ce n'est pas la phase G en elle-même mais sa morphologie et sa distribution qui affectent les propriétés mécaniques. Ces auteurs ont montré, en étudiant un acier HP-40 modifié avec 1,23% de niobium, qu'un vieillissement de 1000 heures à 700°C induit une diminution de la vitesse stationnaire en fluage et une augmentation de la durée de vie. Ceci est expliqué par l'évolution microstructurale du matériau : lors du vieillissement, la transformation partielle des carbures eutectiques  $\text{M}_7\text{C}_3$  en  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , et celle des carbures MC en phase G, sont associées à une précipitation fine et abondante de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  dans la matrice  $\gamma$ . Nunes et coll. [10] trouvent une augmentation des propriétés de fluage due, d'une part, à la fragmentation du réseau de carbures interdendritiques et la précipitation de particules nanométriques riches en niobium, et, d'autre part, à une diminution de la fraction volumique de la phase G causée par l'ajout d'yttrium dans l'alliage. Almeida et coll. [22] montrent que des ajouts de titane dans une nuance HP-40 modifiée au niobium peuvent induire une fraction volumique plus faible de phase G et une plus fine précipitation secondaire dans la matrice, facteurs qui expliquent sa meilleure résistance au fluage que la nuance sans ajouts. Dans ses travaux de thèse, Shi [15] propose la déformation élastique due au désaccord paramétrique entre le précipité et la matrice comme moteur de la modification de la microstructure de l'alliage.

Ecob et coll. [44] étudient l'influence de la phase G sur la vitesse en fluage et la ductilité d'un alliage 20Cr25Ni0,6Nb pré-vieilli à 750 et 850°C. Après vieillissement, la fraction volumique de la phase G est dix fois plus importante que celle des NbC remplacés. En fluage sous forte charge (140 MPa), les éprouvettes contenant la phase G ont une vitesse minimale de fluage deux fois plus importante que le matériau qui contient des carbures NbC. Sous faible charge (50 MPa), les mêmes auteurs observent un effet durcissant de la phase G qui augmente quand la taille et l'espacement entre ces précipités augmentent. Contrairement aux NbC, cette phase n'agit pas comme un obstacle fort vis-à-vis du mouvement des dislocations puisque dans ce cas l'effet durcissant vient du faible espacement entre les carbures NbC qui ralentissent considérablement le mouvement des dislocations. L'effet durcissant de la phase G vient de sa grande déformabilité. L'effet de la phase G sur le comportement mécanique en fluage dépend donc de sa morphologie, la présence de la phase G aux joints de grains sous forme de plaquettes coalescées, qui devrait conduire à un fluage plus rapide, permet en fait une relaxation de la contrainte aux joints de grains du fait de sa déformabilité. Hoffman [45] reporte une diminution des propriétés mécaniques dans un alliage 20Cr32Ni1Nb qui contient la phase G après 6 et 21 mois en service à 852°C. Il montre également que la diminution de la résistance maximale en traction et de l'allongement à rupture augmente avec la coalescence de la phase G.

### La phase Z

Quand l'azote est présent en teneur suffisante comme dans les alliages 347 ou 20-25 stabilisés au niobium, la phase Z ( $\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{N}_2$ ) peut se former. Hughes et coll. [46] observent la phase Z dans un alliage 347 avec une teneur en azote de 0,006% pds. Les conditions pour sa formation ainsi que sa stabilité par rapport aux autres carbonitrures ne sont pas très claires. Sourmail [11], dans une revue sur les aciers austénitiques inoxydables (nuances 20/25 et AISI 300) accepte les résultats antérieurs de Jack et Jack [47] et donne pour la phase Z une structure tétragonale avec un groupe d'espace  $P4/nmm$ , paramètre de maille  $a=0,3037$  nm et  $c=0,7391$  nm et une formule chimique  $\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{N}_2$ . L'étude expérimentale de Raghavan [48] sur l'acier 347AP contenant 0,3% pds. de niobium et 0,09% pds. d'azote montre que la phase Z se forme à haute température, après traitement isotherme d'une heure à  $1027^\circ\text{C}$ . Après vieillissement durant 8000 heures à  $593^\circ\text{C}$  dans le cadre de la même étude, la phase Z reste le précipité prédominant, avec quelques particules de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  et de phase  $\sigma$ . Les auteurs suggèrent que la phase Z se forme à l'état solide et montrent que dix secondes de traitement thermique à  $1300^\circ\text{C}$  sont suffisantes pour dissoudre toutes les particules de phase Z. Robinson et coll. cités dans [48] situent le solvus entre  $1300$  et  $1350^\circ\text{C}$  dans un alliage contenant des teneurs plus importantes en niobium et azote. Concernant la stabilité de cette phase, Uno et coll. [49] trouvent que seule la phase Z précipite dans un alliage 18/10 avec 0,15% pds. d'azote, 0,04% pds. de carbone et 0,07% pds. de niobium, cette teneur en niobium étant trop faible pour consommer tout le carbone et tout l'azote disponibles. Ceci indique le fait que la phase Z se forme suffisamment vite en cas de compétition entre NbC et NbCrN.

Par ailleurs Raghavan [48] trouve que les particules de NbC précipitant dans l'alliage 18/12 avec 0,8% pds. de niobium et 0,07% pds. de carbone sont plus stables que la phase Z qui se forme dans l'alliage 18/12 avec 0,3% pds. de niobium et 0,02% pds. de carbone, 0,1% pds. d'azote. La phase Z précipite à l'état solide alors que les particules NbC se forment lors de la solidification. Raghavan [48] suggère également que la phase Z peut dissoudre le carbone et l'azote, sans en apporter de preuves et adopte la formule chimique  $\text{CrNb}(\text{C},\text{N})$ . Pour des teneurs suffisantes en niobium, la phase Z et les carbures MC riches en niobium peuvent coexister [11]. La formation de la phase Z reste cependant à mieux comprendre. En effet, Knowles et Andrén cités dans [11] annoncent la formation de la phase Z à partir des carbures  $\text{M}(\text{C},\text{N})$  alors que Robinson et Jack [11] suggèrent une précipitation indépendante de cette phase.

### La phase $\sigma$

La phase  $\sigma$  a une structure tétragonale (groupe d'espace  $P42/mnm$ ) avec des paramètres de maille  $a=0,88$  nm et  $c=0,454$  nm. Sa composition varie significativement et une formule chimique est difficile à établir. Dans un alliage 316 la composition typique est 44Fe-29,2Cr-8,3Mo% pds. alors que Alonso et al [35] trouvent eux dans un alliage HK-40 après exposition à haute température dans une atmosphère carburante une phase  $\sigma$  avec une composition de 44,9Fe-43,4Cr-9,7Ni-2,8Si% pds.. De plus, ils observent que la formation de cette phase induit un appauvrissement en chrome et silicium, éléments nécessaires pour la formation des oxydes ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) protecteurs [35]. La phase  $\sigma$  se forme quand

la teneur en carbone chute sous une valeur critique et quand le chrome équivalent est supérieur à 18% pds. Les éléments comme Cr, Nb, Ti et Mo sont connus pour favoriser la formation de la phase  $\sigma$ . De même, le silicium accélère sa précipitation [11]. Hansel et coll. [50] observent la présence de la phase  $\sigma$  et l'absence de la phase G dans un alliage IN-519 (25Cr-23,6Ni-0,3C) avec 1,5% pds. Nb après service (environ 100 000 heures) cela étant probablement dû au faible taux de silicium (0,8% pds.) et de nickel (23,6% pds).

### Cr<sub>2</sub>N

Cette phase se forme généralement dans les aciers austénitiques inoxydables non-stabilisés avec des teneurs importantes en azote (0,1 à 0,2% pds.). Elle a une structure hexagonale compacte avec des paramètres de maille  $a=0,478$  nm et  $c=0,444$  nm. Elle peut dissoudre de faibles teneurs d'autres éléments métalliques présents dans la matrice, comme le fer, le chrome, le nickel et de très faibles quantités de carbone. Ce dernier augmente considérablement ses paramètres de maille [18].

Après avoir détaillé la microstructure et le vieillissement des alliages inoxydables Fe-Ni-Cr type HP40, nous allons faire le point sur les données disponibles concernant leur comportement mécanique.

## **Comportement mécanique**

Cette partie est consacrée à une étude bibliographique sur le comportement mécanique des alliages austénitiques inoxydables Fe-Ni-Cr, type HP-40. Peu d'études s'intéressent au comportement en traction de ces alliages à l'état brut de coulée. Ce type d'essai est en revanche utilisé sur ces alliages après service pour déterminer leur tenue mécanique résiduelle. Quelques résultats de ce type seront présentés dans cette étude bibliographique, dans la partie concernant l'endommagement. Lors du processus de production de l'hydrogène, les tubes radiants sont soumis au fluage. Dans un premier temps, nous ferons un court rappel des connaissances sur le processus de fluage. Nous présenterons ensuite quelques résultats obtenus en fluage, mettant en évidence les différents facteurs qui modifient le comportement mécanique : la composition chimique, la structure de solidification, le vieillissement. La pertinence de l'approche développée lors de cette étude, à savoir la prise en compte des facteurs comme le vieillissement microstructural, l'environnement et le niveau de chargement afin de mieux comprendre le comportement mécanique en fluage de la nuance HP-40Mod.Nb est confortée par ces résultats de la littérature. Son importance est soulignée par certains travaux qui relient ces paramètres très influents aux propriétés mécaniques en fluage.

## Revue de connaissances sur le processus de fluage

Conventionnellement, le fluage correspond à la déformation d'un élément de structure sous charge maintenue constante au cours du temps. Son étude repose donc sur l'enregistrement de cette déformation qui présente souvent la forme schématisée dans la Figure I- 8, sur laquelle on distingue trois stades : le fluage primaire (ou transitoire I), le fluage secondaire (ou stationnaire II), et le fluage tertiaire (III).

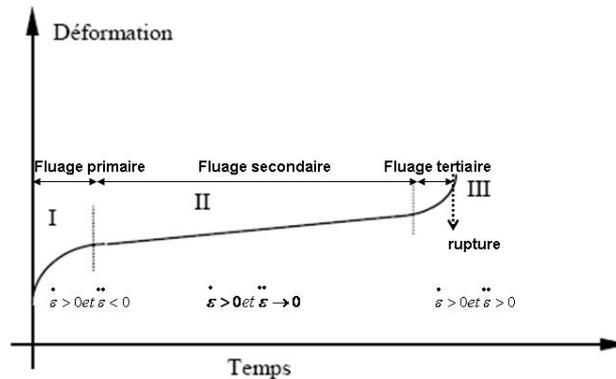
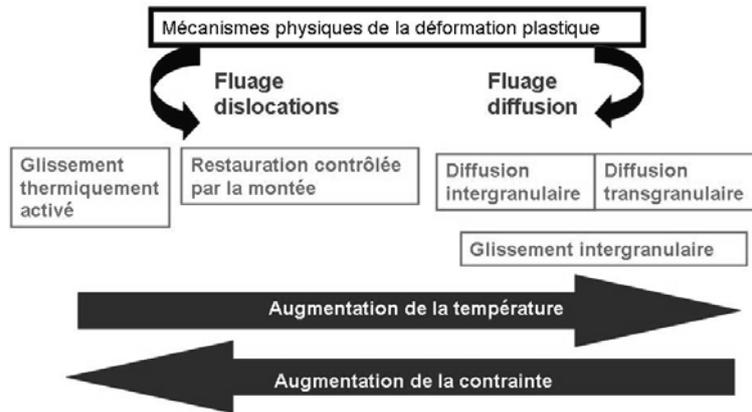


Figure I- 8 : Etapes d'un fluage typique

Si à basse température, ce sont en général le fluage primaire et secondaire qui occupent la majorité de la durée de l'essai, lorsque la température ou la contrainte augmente le fluage secondaire s'établit plus rapidement et le fluage tertiaire prend plus d'importance. La vitesse de déformation reste toujours positive. En revanche pour les trois stades de fluage, différentes accélérations de la déformation ( $\dot{\epsilon}$ ) sont identifiées. Lors du fluage primaire l'accélération est négative ( $\ddot{\epsilon} < 0$ ). Cela induit une stabilisation de la déformation. La vitesse de déformation décroît alors que la résistance augmente, avec le temps. Le fluage primaire peut être modélisé en prenant en compte le temps et les paramètres de durcissement, ainsi la vitesse primaire de fluage peut elle être exprimée comme :  $\dot{\epsilon} = C(\sigma) \exp[-\alpha(\sigma)t]$  où  $t$  représente le temps et  $C$  et  $\alpha$  sont des fonctions de la contrainte ou comme  $\dot{\epsilon} = A\sigma^n \epsilon^m$  avec  $m < 0$ ,  $n > 0$  et  $A$  une constante. Cette étape est vue comme un durcissement macroscopique du matériau (augmentation de la densité de dislocations, empilement de ces dernières sur les joints de grains ou sur les précipités). Pendant le fluage secondaire l'accélération oscille autour d'une valeur nulle ( $\ddot{\epsilon} \rightarrow 0$ ). L'érouissage est concurrencé par la restauration lors de cette étape qui conduit au minimum de la vitesse de déformation. Le fluage secondaire est gouverné par la diffusion qui dépend fortement de la température. Dans le cas d'une diffusion à courte distance, le fluage est contrôlé par le mouvement des dislocations, pour une température supérieure à  $0,5T_f$  (température de fusion en K), on parle alors de fluage dislocations. En cas de diffusion à grande distance, typiquement celle de la taille de grains, la déformation résulte d'un déplacement de matière assuré par la diffusion trans ou intergranulaire (fluage diffusion), la température est supérieure à  $0,7T_f$ . La loi de fluage la plus utilisée pour le fluage secondaire a été proposée par Norton (la vitesse stationnaire de fluage est une fonction puissance de la contrainte et dépend également de la température).

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

K est une constante qui dépend du matériau et de la température, A est une constante qui dépend de l'inverse de la taille de grain L et est directement proportionnelle au coefficient de diffusion D, et cela notamment en cas de fluage diffusion. La Figure I- 9 présente schématiquement ces différents modes de déformation.



**Figure I- 9 :** Représentation schématique des modes de déformation en fonction de la température et de la contrainte

L'exposant de la loi de Norton n est lié au mécanisme de fluage du matériau. Un exposant de Norton n proche de 1 indique un fluage par diffusion intergranulaire (Coble) ou transgranulaire (Nabarro-Herring) des atomes ; pour des valeurs de n entre 3 et 8 le fluage est contrôlé par le mouvement des dislocations. Pour  $n > 17$ , observé pour des alliages à durcissement structural, la résistance au glissement des joints de grains est déterminée par la mobilité des dislocations et par la présence de précipités durcissants aux joints de grains. Cela détermine une concentration de contrainte dans ces zones et une germination des fissures.

De nombreux modèles ont été établis à partir de l'idée de Bailey et Orowan selon laquelle on atteint un régime stationnaire lorsque l'écrouissage associé à l'accumulation de déformation et à l'augmentation de la densité des dislocations est compensé par la restauration, phénomène régi par le temps et la diffusion. D'autres modèles suggèrent que la restauration est gouvernée par un mécanisme de montée des dislocations. Pendant le fluage tertiaire, l'accélération devient positive ( $\ddot{\epsilon} > 0$ ), la déformation augmente rapidement et une accumulation de l'endommagement a lieu sous forme de petites cavités qui se rejoignent en formant des microfissures qui croissent et conduisent à la rupture.

#### Approche macroscopique de dimensionnement en fluage et modèles de prédiction du temps ou de la déformation critique

Les modèles semi-empiriques, bâtis à partir des variables macroscopiques tirées d'un essai, sont les plus utilisés dans les sciences de l'ingénieur pour extrapoler la durée de vie sur un large domaine de températures et contraintes. C'est le cas des modèles de Monkman-Grant et de Larson-Miller.

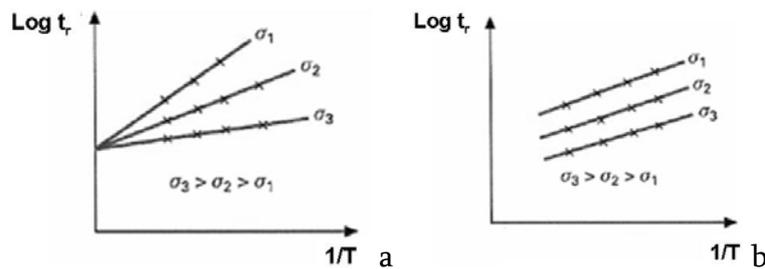
Relation de Monkman-Grant

De nombreux matériaux suivent la relation définie par Monkman-Grant en 1956 telle que  $\dot{\epsilon}_s t_r = \text{constante}$ . L'application de cette relation suppose que les mécanismes mis en jeu sont inchangés dans la plage de température et de contrainte considérée. D'après cette relation, le temps à rupture  $t_r$  est inversement proportionnel à la vitesse de fluage stationnaire  $\dot{\epsilon}_s$ . Cette hypothèse revient à considérer que le fluage secondaire est le stade dominant, en négligeant les stades primaire et tertiaire. Cette relation est très utilisée car elle permet de prévoir le temps à rupture à partir du début du fluage dès que le stade stationnaire est atteint.

Méthode de Larson-Miller

La construction d'un diagramme de Larson-Miller consiste à représenter le logarithme de la contrainte de fluage appliquée en fonction du paramètre de Larson-Miller LMP défini par :

- a)  $LMP(\sigma) = T(C + \log(t_r))$ , pour estimer le temps à rupture.
  - b)  $LMP(\sigma) = T(C + \log(t_a\%))$ , pour estimer le temps  $t_a$  mis pour atteindre a% de déformation.
- où C est une constante, de l'ordre de 20 (pour des temps exprimés en heures) pour les aciers austénitiques inoxydables. Cette représentation permet de prévoir la durée de vie d'un essai à partir d'une courbe maîtresse intégrant des résultats provenant d'essais à différentes températures et contraintes. Les hypothèses de la méthode de Larson-Miller reposent sur la relation de Monkman-Grant et sur un mécanisme de fluage thermiquement activé, considérant que l'énergie d'activation Q est une fonction de la contrainte et que C est une constante indépendante de la contrainte. Inversement, la méthode de Dorn considère l'énergie d'activation Q comme étant une constante indépendante de la contrainte, tandis que C est une fonction de la contrainte.

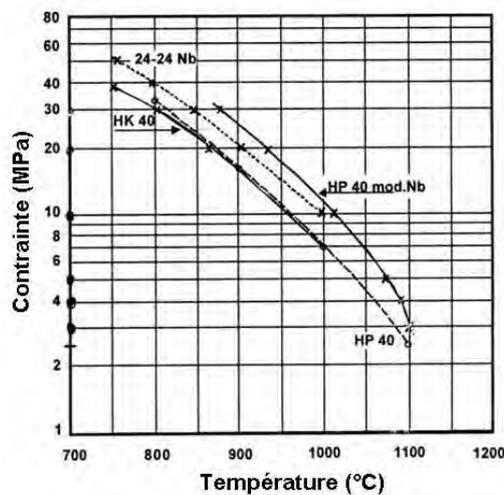


**Figure I- 10 :** *Hypothèses de a) Larson-Miller et b) Dorn [d'après Techniques de l'ingénieur, vol M329 et M140]*

## Comportement en fluage des alliages HP-40 à l'état brut de coulée

### Effet de la composition chimique

Un nombre important de travaux de la littérature s'intéressent à l'effet de la composition chimique sur le comportement en fluage des aciers austénitiques inoxydable Fe-Ni-Cr et notamment les nuances HK et HP. D'après les travaux de Kirchheiner et coll. [7] la teneur en niobium a un rôle très important sur les propriétés mécaniques en fluage. Ces auteurs comparent les alliages HK-40, 24-24Nb, HP-40 et la nuance HP-40 Nb à partir de données de la littérature, comme le montre la Figure I- 11. L'alliage HP-40 avec 15% pds. de plus de nickel présente une légère augmentation de la résistance en fluage que la nuance HK-40, alors que pour la nuance 24-24 Nb avec seulement 4% pds. de plus de nickel que HK-40 mais 1,2 à 1,5% pds. de niobium cette augmentation est nettement supérieure.

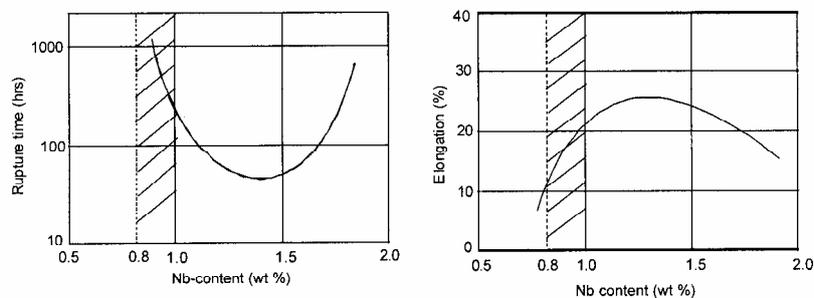


**Figure I- 11 :** Evolution de la résistance en fluage à plusieurs températures pour plusieurs nuances d'acier inoxydable austénitique [7]

Cet effet est attribué à une fragmentation du réseau de carbures eutectiques riches en chrome du fait de la précipitation de carbures riches en niobium aux joints de grains et dans les espaces interdendritiques. Ces carbures ont un point de fusion important (3500°C) ainsi qu'une très faible solubilité dans la matrice austénitique  $\gamma$ , facilitant leur stabilité lors de l'exposition à haute température. En revanche, la teneur en niobium a peu d'effet sur la ductilité en fluage de la nuance 24-24 Mod.Nb, alors que l'alliage HP-40Mod. 1,2-1,5% Nb présente une forte augmentation de la ductilité mais une diminution dramatique du temps à la rupture.

Kihara et coll. [27] étudient un alliage 25Cr-25Ni-0,3%C avec différentes teneurs en niobium allant de 0 à 3,57% pds. et trouvent qu'en augmentant la teneur en niobium la fraction volumique des NbC augmente et celle des carbures riches en chrome ( $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$ ) diminue. L'alliage sans ajout de niobium présente à 20 MPa une vitesse de fluage importante et une déformation et un temps de rupture très faibles. Les carbures intergranulaires riches en chrome forment un réseau continu qui garde la même

morphologie après des temps de vieillissement courts (100 heures à 1038°C). A plus faible contrainte (10 MPa), la même nuance présente une augmentation de la déformation à la rupture expliquée dans cette étude par un changement de la morphologie du réseau de carbures qui devient discontinu après un vieillissement long (1500 heures à 1038°C). Les nuances sans ajouts de niobium ou bien avec 3,57% niobium pour lesquels les carbures eutectiques sont uniquement  $Cr_{23}C_6$  ou bien majoritairement NbC présentent des vitesses de fluage plus élevées. En effet une diminution de la vitesse de fluage est observée dans les alliages contenant 1 à 2,5% Nb. Cela est dû à la coexistence des carbures eutectiques riches en chrome et niobium. Muralidharan et coll. [51] étudient deux nuances de HP-40 avec 1% et 2,1% de niobium. A haute température (1093°C) et faible contrainte (6,9 MPa), la nuance avec 2,1%Nb a une vitesse de fluage ainsi qu'une déformation à la rupture plus élevées et un temps de rupture plus petit que la nuance avec 1%Nb. La même tendance est retrouvée sur les deux alliages à plus basse température et forte charge (982°C et 27,58 MPa) et à haute température et contrainte intermédiaire (1039°C et 13,79 MPa). Le meilleur comportement en fluage de la nuance HP-40 1%Nb est attribué à une fraction volumique forte de précipités  $M_{23}C_6$  (4,78%) et faible de M(C,N) (1,06%) comparé à la nuance avec 2,1%Nb avec 0,82%  $M_{23}C_6$  et 4,02% M(C,N). Ces auteurs [51] soulignent l'importance des carbures  $M_{23}C_6$  pour l'augmentation de la résistance en fluage de ces alliages. Shibasaki et coll. cités dans [7] présentent dans la Figure I- 12 l'influence de la teneur en niobium sur le temps et la déformation à la rupture dans un alliage HP40 modifié au niobium. Le meilleur compromis (représenté par des zones hachurées dans la Figure I- 12) en termes de résistance et de déformation à la rupture en fluage a été trouvé pour 0,8 à 1% pds. Nb avec une déformation à la rupture supérieure à 10%.



**Figure I- 12 :** Effet de la teneur en niobium sur les propriétés en fluage de la nuance HP-40 modifiée au niobium [7]

Hormis la teneur en niobium, il est nécessaire de bien contrôler également la teneur en silicium de l'alliage. Cette dernière peut induire une diminution de la résistance en fluage de l'alliage HP-40 modifié au niobium [7]. En effet Yoshimoto et coll. [52] soulignent l'effet du silicium dans un alliage (25Cr-35Ni-0,5C-0,5Nb) avec 1,75% pds. de silicium et moins de 1% pds. de silicium (Figure I- 13).

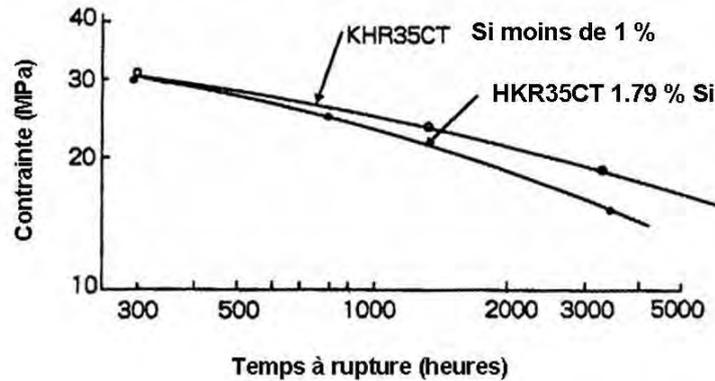


Figure I- 13 : Effet de la teneur en silicium sur la durée de vie en fluage à 1038°C de la nuance HP-40 modifiée avec 0,5% pds. de niobium [52]

Les alliages fortement alliés au silicium voient leur temps à la rupture en fluage diminuer même à relativement faible niveau de contrainte [52]. La même étude montre que la résistance au fluage des nuances alliées aux éléments comme Nb,Ti,Si (HP-40-Mod. Nb, Ti, Si et 31Cr-43Ni-Nb, Ti) est plus importante que celle des nuances HP-40Mod. Nb, W, Mo. De plus, un effet du titane (Figure I- 14) sur le temps à rupture et l'allongement en fluage d'une nuance 31Cr-43Ni-Nb, Ti est étudié par ces auteurs [52].

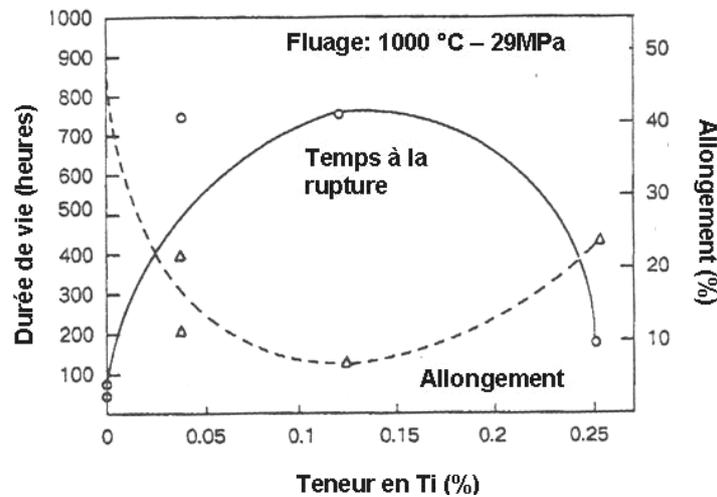


Figure I- 14 : Effet de la teneur en titane sur l'allongement à la rupture et la durée de vie en fluage de la nuance 31Cr-43Ni-Nb, Ti [52]

Yoshimoto et coll. [52] rejoignent les observations de Shibasaki et coll. cités dans [7] qui montrent qu'il existe un optimum de teneur en niobium afin d'augmenter les propriétés en fluage de ces alliages, et que les teneurs en titane et silicium doivent également être bien contrôlées. Contrairement aux observations précédentes, Piekarski et coll. [16] mettent en évidence une diminution de la résistance en traction ainsi que de la ductilité à 900°C dans un alliage 30Ni-18Cr-0,3%C par l'ajout simultané de niobium et de titane.

L'ajout des éléments comme les terres rares Ce, La, Hf à la nuance HP-40 modifiée au niobium et titane peut augmenter davantage la résistance en fluage ainsi que la ductilité et la résistance à la carburation.

Nunes et coll. [10] ont montré que l'ajout d'une faible teneur en yttrium de 0,012% dans la nuance HP-40 modifiée avec 0,89% de niobium et contenant 1,3% de silicium induit une augmentation de la résistance au fluage de cette nuance. Lors de la solidification les carbures d'yttrium précipitent en premier pour ensuite constituer des sites de germination hétérogène pour les autres carbures eutectiques riches en chrome et niobium, qui forment alors un réseau très fragmenté. Plus récemment le même auteur a comparé [53] trois nuances HP-40Nb contenant différentes teneurs en yttrium (0,0007%, 0,07% et 0,012%Y). Il trouve de meilleures propriétés de fluage pour une teneur intermédiaire de 0,012% d'yttrium. Ceci est à nouveau expliqué par une forte fragmentation du réseau de carbures eutectiques mais également par une diminution de la fraction volumique de la phase G qui se forme lors du vieillissement à partir des carbures NbC et une précipitation nanométrique de carbures NbC dans la matrice  $\gamma$ .

#### Autres paramètres affectant le comportement mécanique en fluage : caractéristiques des grains et du réseau de carbures

Afin de mieux comprendre l'influence de la morphologie des grains sur les propriétés en fluage des superalliages polycristallins, DeMestral et Eggeler [54] prennent en compte plusieurs facteurs comme la forme des grains, leur cristallographie et la morphologie des joints de grains. Dans le cas des grains équiaxes petits, il y a une grande densité de joints de grains perpendiculaires à la direction de la contrainte principale appliquée. Dans le cas des structures colonnaires, leur nombre est faible, ce qui rend cette dernière configuration souhaitable pour des structures soumises au fluage. La position de ces joints de grains « mal orientés » et la configuration qu'ils ont est importante et explique la dispersion expérimentale en termes de vitesse et déformation cumulée en fluage. Ainsi, une configuration avec plusieurs joints de grains « mal orientés » proches (cas équiaxe) va induire une vitesse de fluage plus importante et une rupture plus rapide qu'une configuration avec peu de joints de grains transverses (cas colonnaire) [54]. En revanche, la vitesse de propagation d'une fissure semble être plus lente dans une structure à grains équiaxes que dans une structure colonnaire [7]. Zhu et coll. [55], en étudiant la propagation de fissure dans un alliage HK-40 en fluage à 871°C sur des éprouvettes entaillées (type CT), trouvent que plus l'angle de désorientation des grains colonnaires par rapport à l'entaille est important plus la résistance à la propagation de la fissure est grande. Les fissures se propagent aux joints de grains et une relation de dépendance entre la vitesse de propagation de la fissure et l'orientation des grains colonnaire a été proposée :

$$da/dt = A [K_I \cos^2(\theta/2)]^m,$$

avec A et m constantes,  $\theta$  l'angle d'inclinaison des grains par rapport au plan de l'entaille, a la longueur de l'entaille et  $K_I$  facteur d'intensité de contrainte.

Wu et coll. [56] mettent en avant un effet important des conditions de solidification sur la morphologie des grains et la distribution de carbures dans un alliage 25Cr-20Ni-0,3C. En augmentant la vitesse de refroidissement, la formation de grains colonnaires est favorisée mais le taux de carbures eutectiques est diminué, alors que l'introduction d'un champ électromagnétique lors de la centrifugation induit un raffinement des grains colonnaires et une augmentation du taux de carbures précipitant aux joints de grains, et par conséquent

une augmentation de la résistance au fluage. Le rôle de ces carbures eutectiques dans le cadre des propriétés mécaniques semble important. Leur présence aux joints de grains confère une résistance au glissement de ces derniers et augmente la résistance en fluage. Pourtant, leur précipitation peut induire de la corrosion intergranulaire qui entraîne une baisse de la ductilité, de la ténacité mais aussi de la résistance au fluage [11, 18]. Par ailleurs, leur présence sous forme de précipités secondaires durcit la matrice  $\gamma$  et augmente les propriétés mécaniques en fluage [14] [22]. Hong et coll. [57] ont, quant à eux, réalisé une corrélation entre la morphologie des précipités  $M_{23}C_6$  et l'orientation des joints de grains. L'acier AISI 304 (Ni8,3-Cr18,2-Mn1,5-Si0,5-C0,07) utilisé dans ces travaux [57] est différent de l'alliage de la présente étude, cependant, leur approche reste intéressante. Ainsi, ils trouvent qu'en augmentant le degré de désorientation entre deux grains voisins, la morphologie des carbures  $M_{23}C_6$  change d'une forme lamellaire à une morphologie triangulaire. Les joints de grains où ce changement de morphologie est prépondérant présentent une densité plus importante de cavités. De plus, contrairement à Wu et coll. [56], ils trouvent que la présence d'une densité importante de carbures aux joints de grains semble induire un nombre plus important de cavités sur ces interfaces [57] et une diminution de la résistance en fluage.

Kolbe et coll. [58] s'intéressent à la morphologie du réseau de carbures et trouvent qu'une configuration continue des espaces interdendritiques induit une baisse des propriétés mécaniques en fluage. Cela est dû, d'une part, au réseau de carbures eutectiques qui précipitent préférentiellement dans ces espaces, et, d'autre part, aux microporosités qui peuvent se former dans ces régions lors de la solidification. Toutes ces études montrent donc que c'est un effet cumulé de la morphologie, de la distribution et de la fraction volumique de ces carbures qui doit être pris en compte afin de bien définir le rôle de ces précipités riches en chrome sur les propriétés en fluage. Terminons maintenant par quelques données concernant l'endommagement et la propagation des défauts qui caractérise le fluage tertiaire de nos matériaux.

Zhu et coll. [32] étudient la propagation de fissure dans deux alliages HK-40 (25Cr-21Ni-0,39C) et HP-40 (25Cr-35Ni-0,4C) par la méthode de suivi du potentiel électrique. Ils trouvent que la vitesse d'avancement de la fissure est plus lente, et que le temps et la déformation à la rupture sont plus importants pour la nuance HP-40 que pour la nuance HK-40. L'avancement macroscopique de la fissure a lieu par un processus continu de germination, croissance, coalescence de cavités, ensuite formation de la fissure et propagation de celle-ci aux interfaces interdendritiques. Les mesures de densité de cavités réalisées par Dunlop et Twigg [59] sont en accord avec la théorie. La croissance des cavités a lieu par condensation de lacunes et germination continue de celles-ci lors du fluage. Pour la même valeur de déformation, la fraction volumique de cavités augmente avec la vitesse de fluage secondaire. Dans le cadre de l'étude [32], la nuance HP-40 présente une vitesse du fluage plus lente et une fraction volumique de cavités plus importante que la nuance HK-40. Ceci est en accord avec les conclusions de Muralidharan et coll. [51] concernant l'importance des carbures  $M_{23}C_6$  sur le comportement mécanique. La meilleure résistance en fluage de la nuance HP-40 est expliquée par la morphologie du réseau de

carbures et par le taux de précipités  $M_{23}C_6$  dans ces alliages. La morphologie des carbures  $M_{23}C_6$  dans le HP-40 est lamellaire. Ils forment un réseau interrompu défavorisant le glissement de joints de grains qui est l'une des causes de la germination des cavités. Les carbures dans le HK-40 forment un réseau plutôt continu. La fraction volumique des carbures dans HP-40 est d'environ 7,9% alors dans HK-40 elle est de 5,3%, la teneur en carbone dans la solution solide  $\gamma$  diminuant avec l'augmentation de celle en nickel.

Pour faire la synthèse de toutes ces données nécessaires à la compréhension des mécanismes en jeu et à leur utilisation pour dimensionner en fluage des structures en différentes nuances d'HP-40, nous avons rassemblé les valeurs disponibles dans le Tableau I- 6.

Alliage (label employé dans l'article en référence)	Réf.	T (°C)	$\sigma$ (MPa)	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	tr (h) *	$\epsilon_r$ (%)	LMP
HP-1Nb	[51]	1093	6,9	$5,2 \times 10^{-9}$	1500	6	35,62
HP-1Nb	[51]	1093	13,79		210		34,45
HP-1Nb	[51]	982	27,58		800		32,38
HP-2Nb	[51]	1093	6,9	$2,2 \times 10^{-8}$	990	12	35,37
HP-2Nb	[51]	1093	13,79		110		34,07
HP-2Nb	[51]	982	27,58		610		32,235
HP-Nb/3	[20]	950	60		100	16	
HP-Nb/3	[20]	950	70	$1,8 \times 10^{-6}$	25	19,7	
HP-Nb/3	[20]	950	80		9	25,5	
HP-Nb/3	[20]	870	70		1000	32,7	
HP-Nb/3	[20]	870	80		140	19,8	
HP-Nb/3	[20]	870	90		105	19,4	
HP-Nb/11	[20]	870	70		140	21	
HP-Nb/11	[20]	870	80		100	22,2	
HP-Nb/11	[20]	870	90		70	7,3	
HP-Nb/11	[20]	950	60		50	13	
HP-Nb/11	[20]	950	70	$1,4 \times 10^{-6}$	20	16,2	
HP-Nb/11	[20]	950	80		-	14,1	
HP-Nb/4	[20]	870	70		105	6,5	28,48
HP-Nb/4	[20]	870	80		60	11,7	28,21
HP-Nb/4	[20]	870	90		30	12,9	27,86
HP-Nb/4	[20]	950	60		20	14,6	29,59
HP-Nb/4	[20]	950	70	$2,2 \times 10^{-6}$	9	10,6	29,17
HP-Nb/4	[20]	950	80		6,5	14	29
HP-Nb/7	[20]	870	70		850	50,8	29,52
HP-Nb/7	[20]	870	80		300	21,8	29
HP-Nb/7	[20]	870	90		80	17,3	28,35
HP-Nb/7	[20]	950	60		105	25,7	28
HP-Nb/7	[20]	950	70		50	17,9	28
HP-Nb/7	[20]	950	80		15	25,5	29,45
HP-Nb/A	[14]	925	45	$5 \times 10^{-7}$	90		29,77
HP-Nb/B	[14]	925	45	$1,4 \times 10^{-7}$	150		30,04
HP-Nb/C	[14]	925	45	$3,5 \times 10^{-7}$	140		30
HP-Nb/D	[14]	925	45	$8 \times 10^{-7}$	100		29,83

**Tableau I- 6 :** Propriétés mécaniques en fluage des différentes nuances de l'alliage HP-40  
 \* paramètre Larson-Miller recalculé avec  $LMP=T(22,9+\log tr) \times 10^3$  à partir des valeurs expérimentales de la littérature comme le temps de rupture (h) et les températures (K)

HP-40-0,5Nb-1,75Si-0,1Ti-0,5C	[52]	1038	30		300		33,27
HP-40-0,5Nb-1,75Si-0,1Ti-0,5C	[52]	1038	25		800		33,82
HP-40-0,5Nb-1,75Si-0,1Ti-0,5C	[52]	1038	15		3500		34,67
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	982	20		6250		33,5
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	982	23		4500		33,3
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	982	25		3000		33,1
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	982	30		1500		32,73
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	982	36		275		31,8
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	982	38		250		31,75
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	871	70		75		28,34
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	871	68		150		28,68
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	871	65		450		29,23
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	871	63		550		29,33
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	871	55		1400		29,79
HP-40-0,9Nb-0,8Si-0,4C	[52]	871	50		2300		30,04

Suite du **Tableau I- 6**

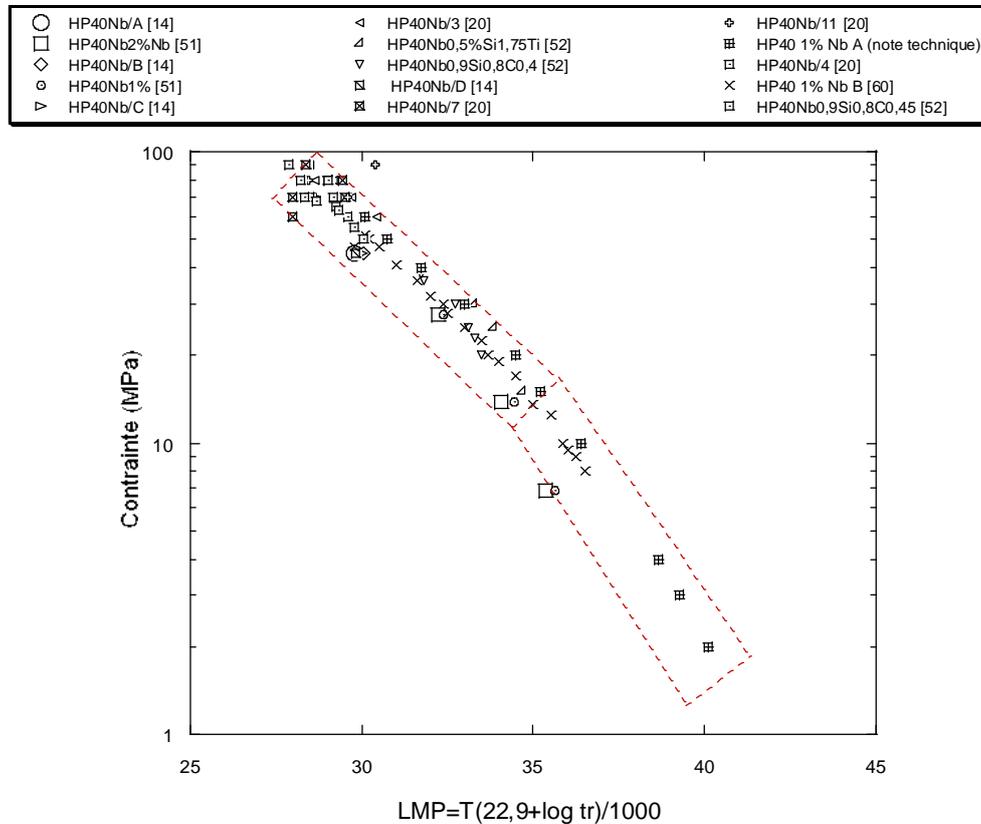
Les compositions chimiques des différents alliages étudiés dans les différents travaux cités et dont les propriétés en fluage sont présentées dans le Tableau I- 6 sont données dans le tableau ci-dessous (Tableau I- 7).

Alliage/réf.	Fe	Ni	Cr	Nb	C	Si	N	P	S	Ti	Mn	O
HP-1Nb [51]	Bal	34,6	22,7	1	0,4	1,5	-				0,75	
HP-2Nb [51]	Bal	35,2	23	2,1	0,41	1,5	-				0,76	
HP-Nb/3 [20]	Bal	35,43	24,83	1,05	0,56	0,88	-	0,013	0,003		1,02	
HP-Nb/11 [20]	Bal	34,95	24,71	0,93	0,62	1,29	-	0,019	0,006		0,89	
HP-Nb/7 [20]	Bal	34,28	24,31	0,93	0,44	0,76	-	0,019	0,009		0,6	
HP-Nb/4 [20]	Bal	35,7	25,05	0,89	0,35	0,84	-	0,013	0,008		0,79	
HP-Nb/A [14]	Bal	32,6	26	0	0,43	1,81	115*	<20*	40*		0,92	245*
HP-Nb/B [14]	Bal	33,8	24,3	0,69	0,43	1,71	115*	<20*	40*		1,11	245*
HP-Nb/C [14]	Bal	33,4	22,3	1,23	0,39	1,8	115*	<20*	40*		1,11	245*
HP-Nb/D [14]	Bal	32,6	20,4	1,97	0,39	1,63	115*	<20*	40*		0,97	245*
HP-40-0,9Nb-0,8Si [52]	Bal	35	25	0,9	0,45	0,8	-					
HP-40-0,5Nb-1,75Si [52]	Bal	35	25	0,5	0,5	1,75	-			0,1		
HP-40 Nb[60]	Bal	35	25	1,5	0,45	1,5	-					

**Tableau I- 7** : Compositions chimiques (%pds. ou ppm quand il y a une étoile \*) de différentes nuances de l'alliage HP-40 testées en fluage dont les résultats sont présentés dans le Tableau I- 6

«-» indique l'absence de la quantification de l'élément

Tous les résultats de fluage sont représentés dans la Figure I- 15 dans un diagramme Larson-Miller.

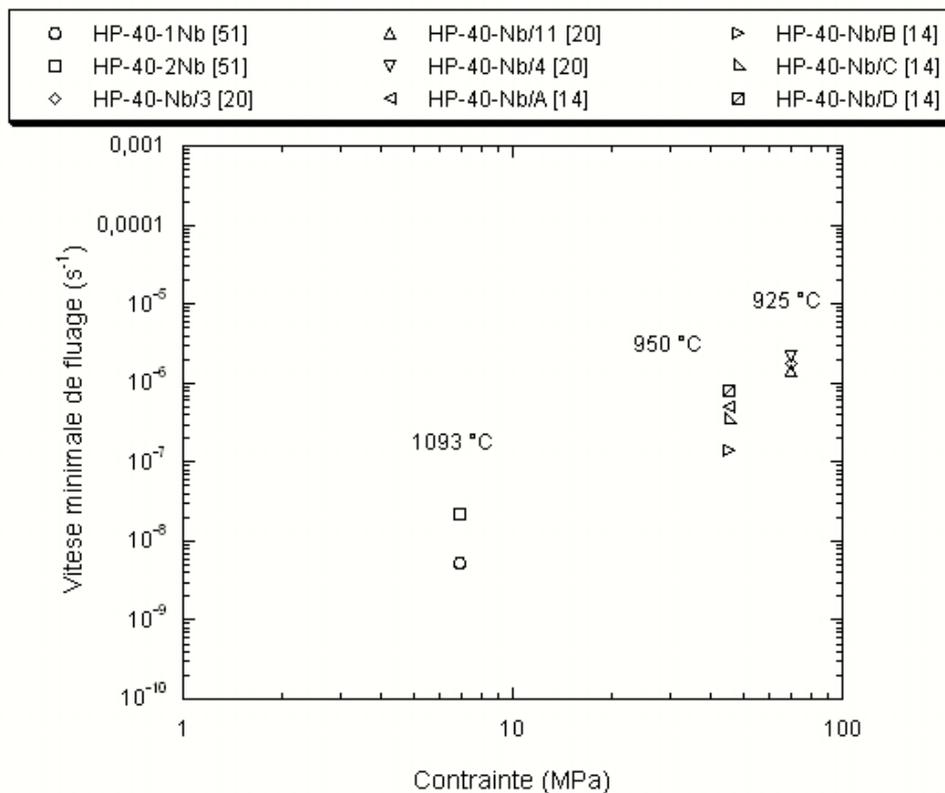


**Figure I- 15 :** Evolution du paramètre Larson-Miller (LMP) avec la contrainte appliquée en fluage sur différentes nuances de l'alliage HP-40 : données de la littérature sur des alliages neufs et données standard des deux fabricants : A et B [60] ; gamme de température de 800 à 1100°C [14, 20, 51, 52, 61]

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé deux alliages HP40 fournis par deux fabricants différents, notés A et B. Les résultats de fluage sur des alliages à l'état brut de coulée [14, 20, 51, 52, 61] nuance HP-40Mod.Nb, sont en accord avec les données des deux fabricants (A et B [60]). Un domaine regroupant ces résultats a été tracé en pointillés sur la Figure I- 15. Très peu de données sont disponibles à faible niveau de contrainte. Les auteurs s'intéressent rarement à l'effet conjoint des différents paramètres comme la température, l'environnement, le niveau de chargement sur le mécanisme de fluage. La nuance HK-40 modifiée au titane et niobium étudiée par Shinoda et coll. [61] présente un meilleur comportement mécanique en fluage comparée à la nuance classique. Par ailleurs, des essais de fluage à 30 MPa placent ce matériau en dehors du domaine tracé pour la nuance HP-40, sa durée de vie étant inférieure. Le même comportement est observé à fort niveau de contrainte (de 60 à 90 MPa) sur la Figure I- 15 pour les alliages HP-40/7 et HP-40Nb/4 [20]. La faible teneur en carbone de ces alliages (voir compositions chimiques dans

le Tableau I- 7) qui induit une diminution de la fraction volumique des carbures dans le réseau interdendritique peut expliquer leurs faibles durées de vie en fluage.

Un léger changement de pente semble se dessiner sur le diagramme de Larson-Miller au passage des fortes aux faibles contraintes. Un tel changement de mécanismes de fluage a été mis en évidence par Kloc et coll. [62] en étudiant le comportement en fluage d'un alliage AISI-316H (wt% 16,9Cr-12,5Ni-2,45Mo-1,2Mn-0,4Si-0,07C). L'alliage étudié dans ces travaux [62] est différent de la nuance HP-40Mod.Nb, néanmoins son observation présente un intérêt pour la suite. Le changement a lieu entre 50 et 100 MPa à 650 et 750°C, montrant un passage du fluage « exponentiel » à fortes contraintes à un fluage viscoplastique pour des faibles chargements. A ces températures, les vitesses de fluage varient entre  $10^{-13}$  et  $10^{-10} \text{ s}^{-1}$  pour les faibles charges (<50 MPa) et entre  $10^{-9}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à fortes contraintes (>100 MPa). Jusqu'à environ 50 MPa les vitesses de fluage sont proportionnelles à la contrainte appliquée alors qu'à plus fortes charges le comportement visqueux en fluage est remplacé par un fluage suivant une loi puissance avec un exposant d'environ 7. La dépendance de la vitesse de fluage à la température est moins importante dans le régime visqueux de fluage que dans le régime de fluage selon une loi puissance. Peu d'informations sont disponibles pour les aciers HP40 en termes de vitesse minimales de fluage. La Figure I- 16 regroupe ces données dans un diagramme type Norton pour plusieurs températures.



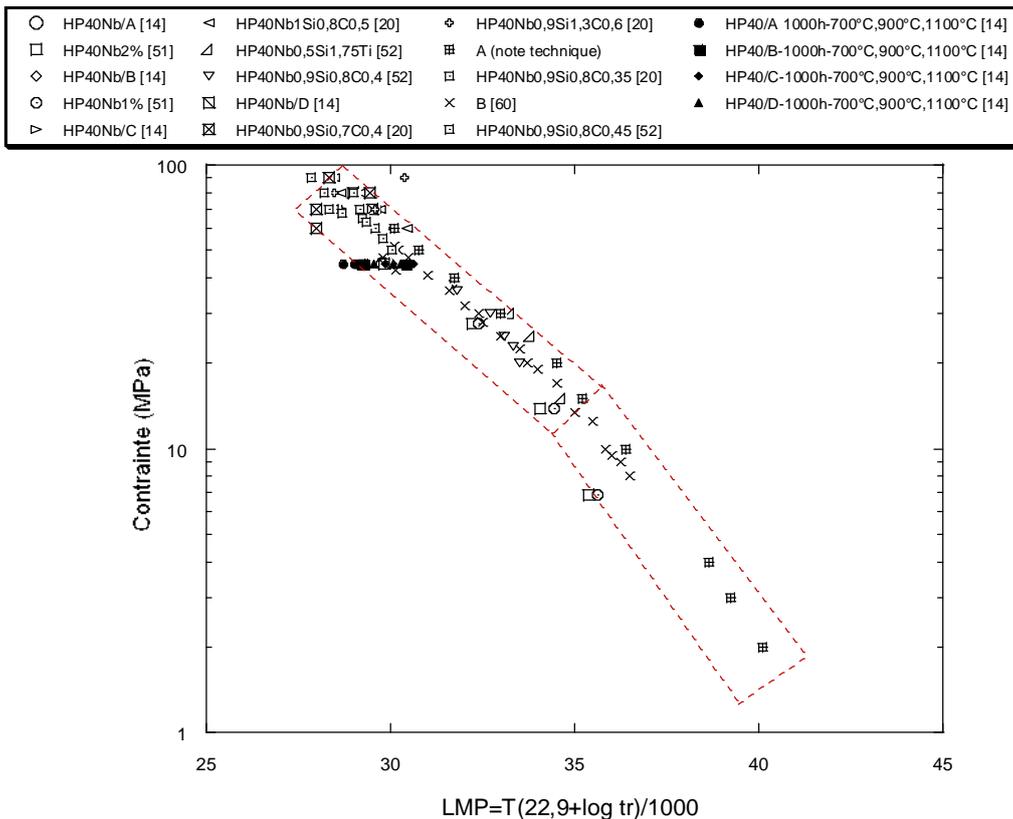
**Figure I- 16 :** *Diagramme de Norton tracé à partir des données de la littérature [14, 20, 51] sur différentes nuances de l'alliage HP-40 à l'état brut de coulée à plusieurs températures*

Les alliages HP-40Nb/A sans ajout de niobium et la nuance HP-40Nb/D avec la teneur en niobium la plus importante de 1,97% présentent les vitesses de fluage les plus élevées. Les auteurs [14] ne donnent pas d'explication concernant ce comportement mécanique. En revanche, d'autres études sur le même type d'alliages en proposent. Ainsi, dans [7], les auteurs montrent que les nuances sans ajouts de niobium présentent des vitesses de fluage importantes du fait de la présence d'un réseau continu de carbures riches en chrome. Par ailleurs, certains auteurs [51] montrent que l'ajout d'une teneur trop importante de niobium (2%pds.) dans un alliage HP-40 peut diminuer fortement la fraction volumique des carbures eutectiques riches en chrome et empêcher ou ralentir la précipitation secondaire dans la matrice  $\gamma$  induisant ainsi une diminution encore plus importante de la résistance en fluage que celle de la nuance non modifiée. Les alliages avec des teneurs en niobium intermédiaires, HP-40Nb/B et HP-40Nb/C (avec 0,69% et 1,23% Nb) présentent des vitesses de fluage plus lentes (Figure I- 16). Muralidharan et coll. [51] trouvent eux aussi une vitesse de fluage moins importante sur un alliage HP-40 modifié avec 1% de niobium comparé à la même nuance avec un ajout de 2% de niobium, montrant par mesures quantitatives des phases que la fraction des carbures eutectiques est légèrement diminuée dans la première nuance et fortement diminuée dans la seconde. Wang et coll. [20], étudiant le comportement en fluage d'un alliage HP-40Mod.Nb avec différentes teneurs en carbone dont les compositions chimiques sont présentées dans le Tableau I- 7, concluent sur le fait qu'en augmentant la teneur en carbone, la vitesse de fluage diminue.

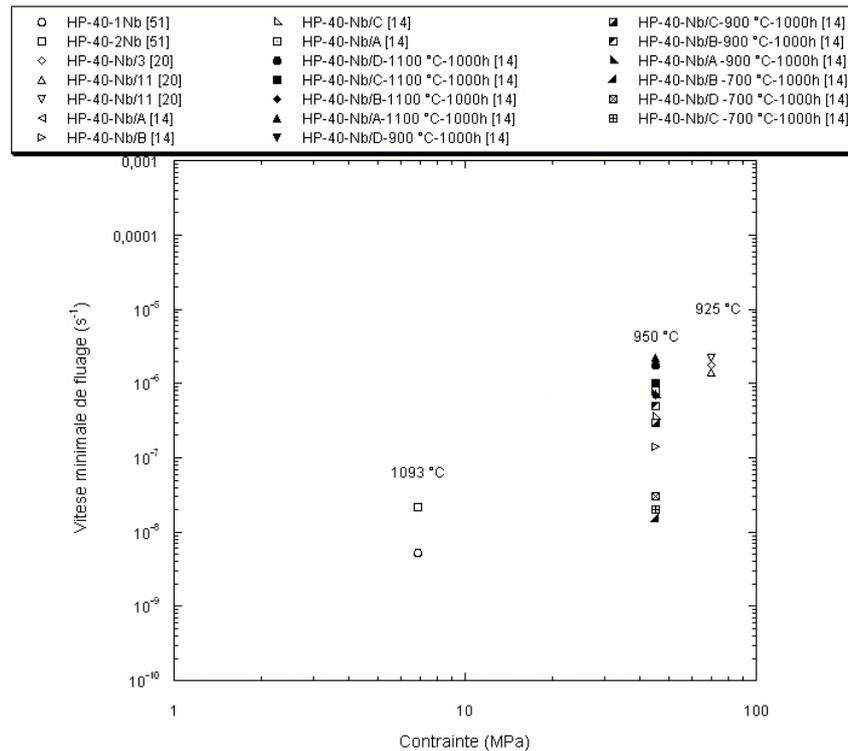
### Comportement en fluage des alliages HP-40 vieillis

A partir de données reportées par Soares et coll. [14], l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique en fluage des alliages HP-40 est mis en évidence dans la Figure I- 17. Les essais de fluage réalisés à 925°C et 45 MPa par Soares et coll. [14] sur différentes nuances de l'alliage HP-40 (Tableau I- 6) après vieillissement montrent dans un premier temps, un effet de la précipitation secondaire intradendritique qui apparaît dans la matrice  $\gamma$  lors du vieillissement. Les échantillons vieillis à basse température (700°C) présentent des vitesses de fluage plus lentes, ainsi que des durées de vie importantes, grâce à la fine morphologie de la précipitation secondaire intradendritique et à une fragmentation du réseau de carbures eutectiques par l'ajout de différentes teneurs en niobium. Cette augmentation de la résistance en fluage sous l'effet des carbures secondaires  $M_{23}C_6$  a été également mise en évidence par Wen-Tai et coll.[63] dans un alliage HK-40. Cependant, les deux études montrent également qu'à des températures plus élevées ou pour des maintiens plus importants, une coalescence de ces carbures a lieu induisant cette fois une diminution des propriétés en fluage. Par ailleurs, la fraction volumique de ces précipités intradendritiques diminue et leur coalescence est ralentie avec l'augmentation de la teneur en niobium [14]. Lors du vieillissement, les carbures eutectiques NbC se transforment en phase G ( $Ni_{16}Nb_7Si_6$ ). Après vieillissement, à des températures très élevées de 1050-1100°C les carbures NbC sont stables. Les durées de vie en fluage des échantillons vieillis à ces températures sont indépendantes de leur teneur en niobium. De plus, leur comportement mécanique en fluage est moins bon que celui des alliages vieillis à plus basse température

contenant de la phase G qui semble fragmenter le réseau de carbures eutectiques et induire ainsi une augmentation de la résistance en fluage [14]. D'après les travaux d'Ecob et coll. [44] sur un alliage 20-25Mod.Nb, la précipitation de la phase G a peu d'effet sur la ductilité en fluage du fait de sa capacité importante de déformation qui lui permet de relaxer plastiquement les contraintes aux interfaces. Ils trouvent qu'à très forte contrainte (140 MPa), la transformation des carbures NbC en dix fois plus de précipités de phase G, induit une augmentation de la vitesse de fluage indiquant une forte diminution de l'effet durcissant comparée aux carbures NbC. A faible niveau de contrainte (50 MPa) l'effet durcissant de la phase G augmente avec l'augmentation de la taille ainsi que de l'espacement de ces précipités. Contrairement aux carbures NbC, les précipités de phase G n'agissent pas comme des obstacles pour le mouvement de dislocations, où une diminution de l'espacement entre les particules induit une augmentation de la résistance en fluage, mais c'est leur taille importante et leur « déformabilité » qui induisent une diminution de la vitesse de fluage. D'après les travaux de Ribeiro et Almeida [22], l'ajout du titane à une nuance HP-40 Mod.Nb induit une augmentation de la résistance en fluage, expliquée par une morphologie plus fines des carbures secondaires et surtout par l'effet inhibiteur du titane qui contrôle la transformation des carbures (Nb,Ti)C en phase G lors du vieillissement.



**Figure I- 17 :** Evolution du paramètre Larson-Miller sur différentes nuances de l'alliage HP-40 vieillis (symboles pleins) par rapport aux données sur les mêmes alliages bruts de coulée [14, 20, 51, 52, 61]



**Figure I- 18 :** *Diagramme de Norton tracé à partir des données de la littérature [14, 20, 51] sur différentes nuances de l'alliage HP-40 à l'état brut de coulée et vieillis*

Soares et coll. [14] étudient l'effet de 1000 heures de vieillissement à plusieurs températures sur la vitesse de fluage de plusieurs nuances HP-40 modifiées avec différentes teneurs en niobium. Le pré-vieillissement à basse température (700°C) diminue la vitesse de fluage de ces alliages. Cet effet est beaucoup moins important sur l'alliage non-modifié au niobium. Ce comportement est expliqué par la microstructure après vieillissement qui à cette température contient des carbures eutectiques riches en chrome. La fraction volumique des carbures NbC est fortement diminuée, une partie de ces carbures se transformant en phase G. Cependant le matériau après vieillissement contient également une fine précipitation secondaire intradendritique riche en chrome. En augmentant la température de vieillissement à 900°C la diminution de la vitesse de fluage est encore observée pour la nuance HP-40Nb1,97%, en revanche sur les autres alliages (faiblement ou non-alliés) les vitesses de fluage sont comparables à celles obtenues sur les mêmes nuances à l'état brut de coulée. Après vieillissement à 900°C, la microstructure contient des carbures  $M_{23}C_6$  et de la phase G. La précipitation secondaire observée dans la matrice est plus coalescée sauf dans le cas l'alliage HP-40Nb/D. Ce dernier contient une teneur importante en niobium (1,97%) qui diminue la coalescence des précipités et leur fraction volumique, ce qui pourrait expliquer son meilleur comportement en fluage. Si la température de vieillissement est encore augmentée à 1100°C, les vitesses de fluage sont comparables à celles obtenues sur les alliages bruts de coulée et nettement supérieures à celles observés sur les alliages vieillis à 700 et 900°C. Après vieillissement à 1100°C les carbures primaires et secondaires riches en chrome ont coalescé, la phase G n'est pas présente et les carbures NbC sont stables.

Plusieurs travaux se sont intéressés à l'effet du vieillissement et notamment celui de la phase G sur les propriétés mécaniques des nuances HP-40. Les auteurs suggèrent [14] une contribution plus importante sur la résistance en fluage d'un réseau fragmenté contenant de la phase G et des carbures de Nb comparée à une configuration avec seulement des NbC. D'après les travaux de Knowles et coll. [64] réalisés sur un alliage 20Cr32Ni1Nb, la phase G a un effet fragilisant. Ecob et Lobb [44] mettent en évidence plutôt un effet de la morphologie et de la distribution de la phase G sur le fluage. Ces derniers concluent ainsi que l'effet durcissant de la phase G augmente avec l'augmentation de la taille et de l'espacement entre ces précipités [64]. Nous venons de faire un bilan sur les données disponibles concernant les propriétés mécaniques et les évolutions microstructurales des matériaux proches de ceux de notre étude. Pour préciser notre objet, focalisons-nous sur le retour d'expérience industrielle.

## Expertise des tubes rompus en service

On propose dans cette partie de passer en revue les quelques expertises disponibles dans la littérature [3, 12, 60, 65-71] qui ont été réalisées sur des tubes radiants utilisés pour la production d'hydrogène et cela après leur rupture en service. Le Tableau I- 8 rassemble ces résultats et indique les mécanismes d'endommagement les plus représentatifs qui ont mené à leur rupture. Le tableau présente, d'une part, les sites préférentiels d'accumulation de l'endommagement ainsi que sa morphologie et, d'autre part, la cause et le type de la rupture.

### I.5.1. Observations visuelles

Les processus conduisant à la rupture sont très divers :

- entretien ou arrêt des installations conduisant à l'établissement de différences de températures dans le matériau, ou bien entre le matériau et les couches formées à sa surface (oxyde, dépôt de coke<sup>1</sup>), générant des contraintes mécaniques importantes;
- effet de l'atmosphère environnante, oxydation, nitruration et carburation<sup>2</sup> d'une part, déchromisation d'autre part ;
- fatigue-fluage du matériau durant les étapes de décokage<sup>3</sup> conduisant à un dépassement des limites de déformation;
- fluage des tubes sous leur propre poids associé à un amincissement de section;
- surchauffe avec ou sans augmentation de la pression.

---

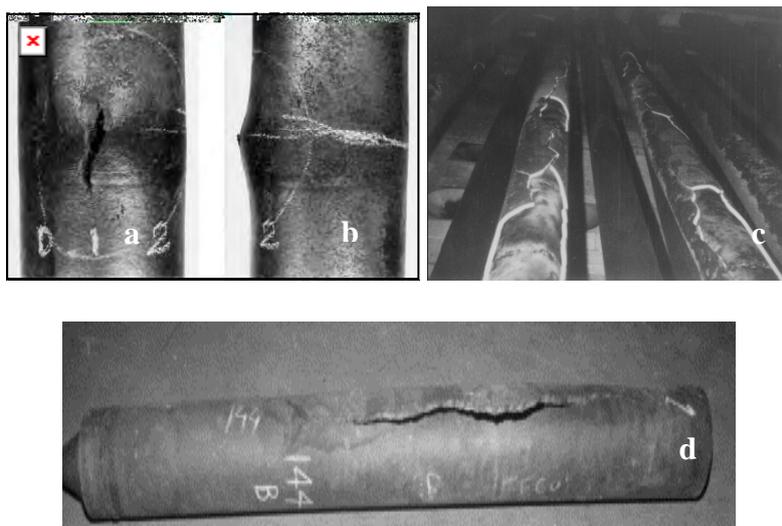
<sup>1</sup> Coke : résultat du processus de cokage (formation par craquage thermique d'un dépôt de coke sur les surfaces d'un système soumis à de hautes températures)

<sup>2</sup> Carburation : phénomène interne d'enrichissement en carbone fortement lié à l'activité de carbone du gaz (milieu charbonneux) ( $a_c < 1$ ) évolue exponentiellement avec la température

<sup>3</sup> Décokage : nettoyage du coke déposé sur les parois du tube par combustion, suivit du passage d'un flux de gaz (azote)

La Figure I- 19 présente les deux principaux mécanismes de rupture observés sur les tubes radiants :

- aspect ductile (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** a,b) : rupture due à l'épuisement de la capacité propre de déformation des tubes, parfois associée à une augmentation de la température, qui se traduit dans le matériau par la formation de cavités [65, 67, 70, 72] ;
- aspect « fragile »<sup>4</sup> (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** c,d) : rupture due aux chocs thermiques, soit durant les traitements d'élimination du coke, soit lors de l'arrêt des installations, soit en cas d'une surchauffe locale pouvant survenir suite à un endommagement du catalyseur [66, 70].



**Figure I- 19 :** *Images des tubes après service a) rupture ductile vue de face ; b) rupture ductile vue de profil ; c) rupture fragile avec perte de matériau [70]; d) rupture ductile caractérisée par une fissure longitudinale*

#### Rupture de type fragile

Dans leurs travaux Ray et coll. [66] examinent deux tubes en HK-40 Nb microallié, rompus en service. Ils observent, d'une part, l'absence d'une expansion significative du diamètre externe des tubes qui est de 2% et 11% et, d'autre part, que dans les deux cas la rupture est matérialisée par une longue fissure longitudinale. Les ruptures ont un aspect fragile et sont attribuées à une surchauffe locale induite par l'endommagement du catalyseur. Jakobi et coll. [70] mettent eux aussi en évidence deux cas de rupture d'apparence fragile dans des tubes de pyrolyse. Le premier cas est en accord avec les observations de Ray et coll. [66], la rupture est présente sous la forme d'une fissure longitudinale importante, de plusieurs mètres (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**d). Dans le deuxième cas, des « fenêtres » se sont détachées du tube. La rupture se produit donc avec une perte de morceaux de matière comme le montre la Figure I -19 c.

<sup>4</sup> Le terme « fragile » a été choisi pour caractériser une rupture brutale avec perte de matière et absence d'un endommagement de fluage (cavités)

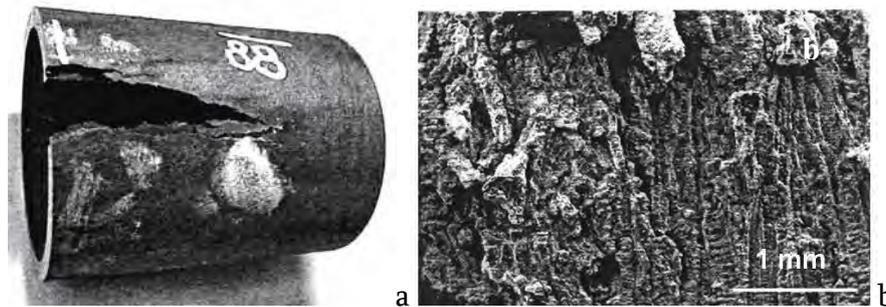
## Chapitre I : Revue bibliographique

Réf. article	Matériau	Production	Température de fonctionnement pression	Temps en service	Type d'endommagement	Cause de la rupture	Type de rupture	Carburation	décarburation
Shariat et coll.[65]	HP40Nb Manoir Industries	hydrogène	900-1000°C 15-30 bars	12096 h	Cavités et fissures	Fluage associé à une température élevée de service (1049°C)	Pas fragile	-	-
Ray et coll. [66]	HK40	ammoniaque	870-890°C 3 bars	32256 h	-coalescence des carbures inter- et intra-dendritiques - baisse de la résistance mécanique - température très élevée observée en service	Surchauffe bas du tube causé par l'endommagement du catalyseur	fragile	non	non
Guan et coll.[67]	HP40	Craquage d'éthylène	700-900°C	80000 h	Tube A -amincissement des parois du tube de 47% - cavités et fissures (13,2%)	-	-	oui	-
					Tube B-cavités (5,7%)	-	-	-	-
					Tube C-cavités (5,2%)	-	-	-	-
Shu Shi [12]	HP-45Nb	-	843-887°C 9 bar	72576 h	Zone appauvrie en chrome	effet conjugué d'une surchauffe locale et d'une dégradation métallurgique	-	-	oui
Brear et coll.[68]	HK40	-	700-850°C		Endommagement homogène avec des fissures radiales	Endommagement par fluage	-	-	-
Webb et coll. [69]	HP40	ammoniaque	-	56450 h	croissance en fatigue/fluage des fissures préexistantes	excentricité du tube après usinage d'environ 25%	-		
Twancy et coll. [3]	HP40Nb	Hydrogène Zone de soudure	873°C 18,8 bars	22000 h	-fragilisation des joints de grains par la phase de Laves -carburation	mauvais choix des matériaux pour la zone de soudure	-	oui	-
Jakobi et coll. [70]	Fe-Ni-Cr	Craquage d'éthylène	-	-	fissures courtes associées à un gonflement sur le tube, cavités interdendritiques	endommagement par fluage	ductile	oui	-
					fissure longitudinale, carbures cisailés (fragmentés)	endommagement par choc thermique	fragile	oui	-
Gong et coll.[71]	HK40	hydrogène	850°C 20 bars	80000 h	cavités et vieillissement microstructural	fluage	-		
Jaganathan et coll. [60]	HP40NbTi	fertilisants engrais	906°C 34 bars	64500 h	déformation du tube, carbures fissurés, vieillissement microstructural	fluage, surchauffe locale	ductile	-	-

**Tableau I- 8 :** *Caractéristiques des tubes rompus en service et principaux résultats des expertises correspondante, les données manquantes sont indiquées par « - »*

### Rupture de type ductile

Dans ses travaux de thèse, Shi [12] examine un tube en alliage HP45Nb après service pendant 9 ans à des températures variant entre 843 et 887°C et sous une pression d'environ 9 à 10 bars. Le tube présente une rupture longitudinale matérialisée par une fissure courte et une déformation locale. Cette dernière est due au phénomène de fluage et a un aspect noirci (Figure I- 20-b) indiquant des températures de fonctionnement élevées pendant la propagation.

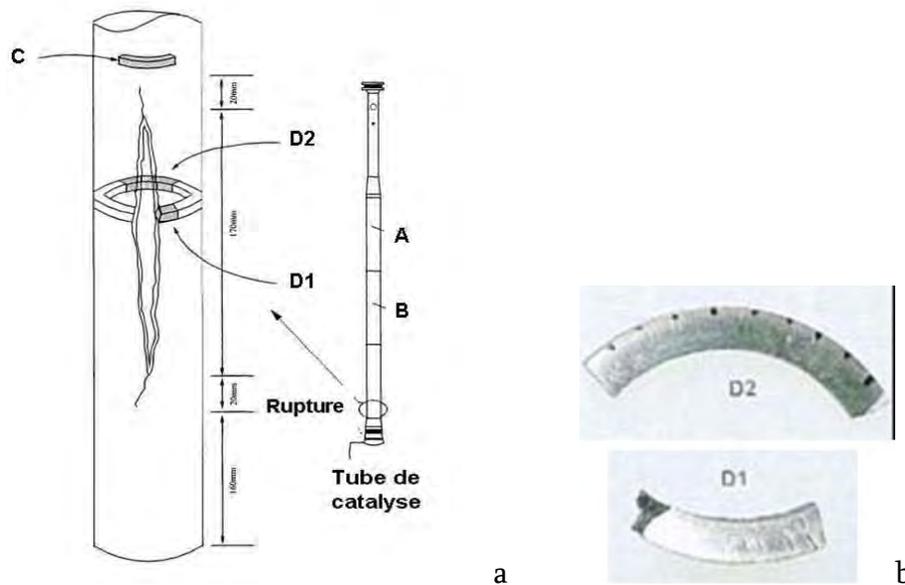


**Figure I- 20 :** a) Section du tube HP45Nb rompu en service ; b) facies de la rupture [12]

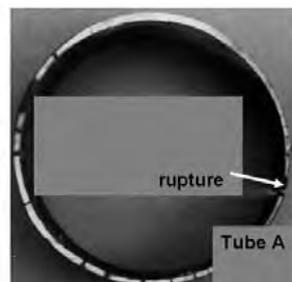
Une étude de Shariat. et al [65] sur un tube en HP-40Nb rompu après 18 mois en service a montré que la rupture survient dans la partie basse du tube, c'est-à-dire dans une zone de forte déformation radiale, marquée par un bombement local. De plus, cette rupture présente un aspect typique de fluage avec de nombreuses fissures longitudinales. Afin de mieux comprendre la cause de la rupture cinq échantillons ont été prélevés lors de l'expertise à plusieurs endroits sur la hauteur du tube selon le schéma de la Figure I- 21 a. Les observations dans l'épaisseur du tube, après attaque électrolytique (5% acide oxalique) ont montré que tous les échantillons présentent une structure colonnaire en surface externe et des grains équiaxes près de la surface interne. L'endommagement semble concentré en surface externe.

A l'échelle microscopique, les échantillons A et B prélevés en haut et au milieu du tube ne présentent pas de cavités. Sur l'échantillon C provenant du bas du tube, loin de la rupture, des cavités sont observées dans le 1/3 de la section externe. Sur l'échantillon D2 prélevé dans la zone opposée à la rupture des microfissures sont présentes sur le 1/3 de la section externe et des cavités sont observées dans toute l'épaisseur du tube. Quant à l'échantillon D1, issu de la zone rompue, il présente des macro-fissures, des microfissures mais aussi des cavités orientées parallèlement au rayon du tube et concentrées dans le tiers externe. Du fait de l'apparence de la rupture et de la localisation de l'endommagement en surface externe Shariat et coll. [65] concluent sur le fait que cette rupture a été provoquée par une surchauffe (1049°C d'après des calculs d'estimation) qui a accéléré localement le fluage et l'endommagement associé. Guan et coll. [73] examinent trois tubes en HP-40 cassés en service dont un présente une

rupture caractérisée par une fissure longitudinale courte et une expansion du diamètre. Le taux élevé de déformation montre que le tube a fonctionné à des températures plus élevées que la température de service. Une partie du tube s'est amincie passant d'une épaisseur initiale de 6,5 mm à une épaisseur de 3 mm. De plus, plusieurs fissures sont visibles près de la zone rompue ainsi qu'une zone interne carburée sur une épaisseur importante. La partie opposée à la rupture ne présente pas d'amincissement mais contient des cavités et des microfissures. La rupture est survenue suite à un cumul de processus : fluage à haute température et carburation.



**Figure I- 21 :** a) zone de prélèvement des échantillons; b) échantillons D1 et D2 prélevés dans la zone rompue [65]

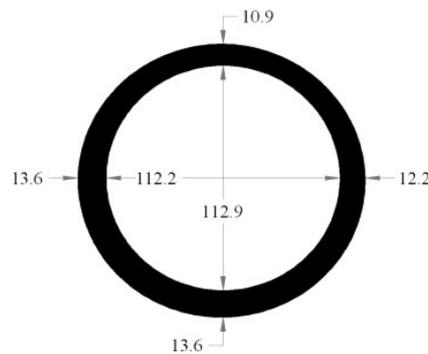


**Figure I- 22 :** Amincissement de la paroi du tube près de la zone rompue [73]

Enfin, l'expertise de Webb et coll. [69] sur un tube en HP40 mod.Nb rompu en service a permis de montrer l'importance de l'histoire des tubes avant service et notamment de l'étape de fabrication. Cette étude démontre qu'après 7 ans de service chez Saskferco<sup>5</sup> la rupture d'apparence ductile (supposée comme étant due au fluage) est réellement

<sup>5</sup> Saskferco Ammonia Plant : exploite une usine d'urée et d'ammoniaque à Saskatchewan, Canada

survenue à cause de l'excentricité du tube. Les mesures des dimensions du tube réalisées dans la zone rompue (en pointe de la fissure) sont présentées dans la Figure I-23. L'épaisseur du tube varie de 10,9 mm à 13,6 mm (2,7 mm correspondant à une variation de 25%). Cette excentricité semble provenir, non pas de l'histoire en service du tube mais d'un simple défaut d'usinage. Les tubes reformeurs sont usinés conformément au standard ASTM A-608 Centrifugal Cast Tubes en accord avec ASTM A-530 [74]. Aucun de ces standards ne spécifie le fait que les surfaces interne et externe des tubes doivent être concentriques. Suite à cette expertise les standards ont été modifiés en incluant la concentricité des tubes comme étant un impératif.



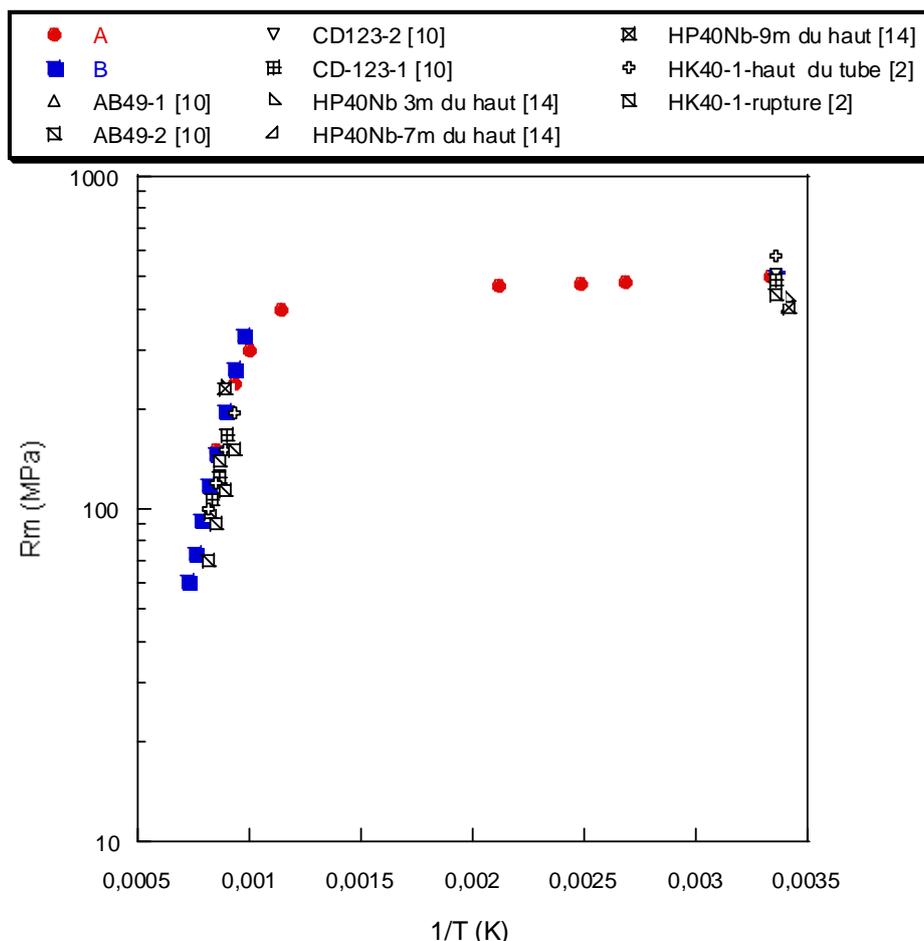
**Figure I- 23 :** *Mesures du tube rompu au niveau de la fissure [69] (en mm)*

### I.5.2. Propriétés mécaniques des tubes rompus en service

Dans le cadre de leurs expertises sur des tubes radiants rompus en service, certains auteurs font une évaluation de la dégradation (abaissement) des propriétés mécaniques en traction. Ainsi un bilan des résultats en traction obtenus dans le cadre de différentes études [2] [10] [14] est présenté dans le Tableau I- 9. Ces résultats sont comparés à ceux des fabricants dans la Figure I- 24.

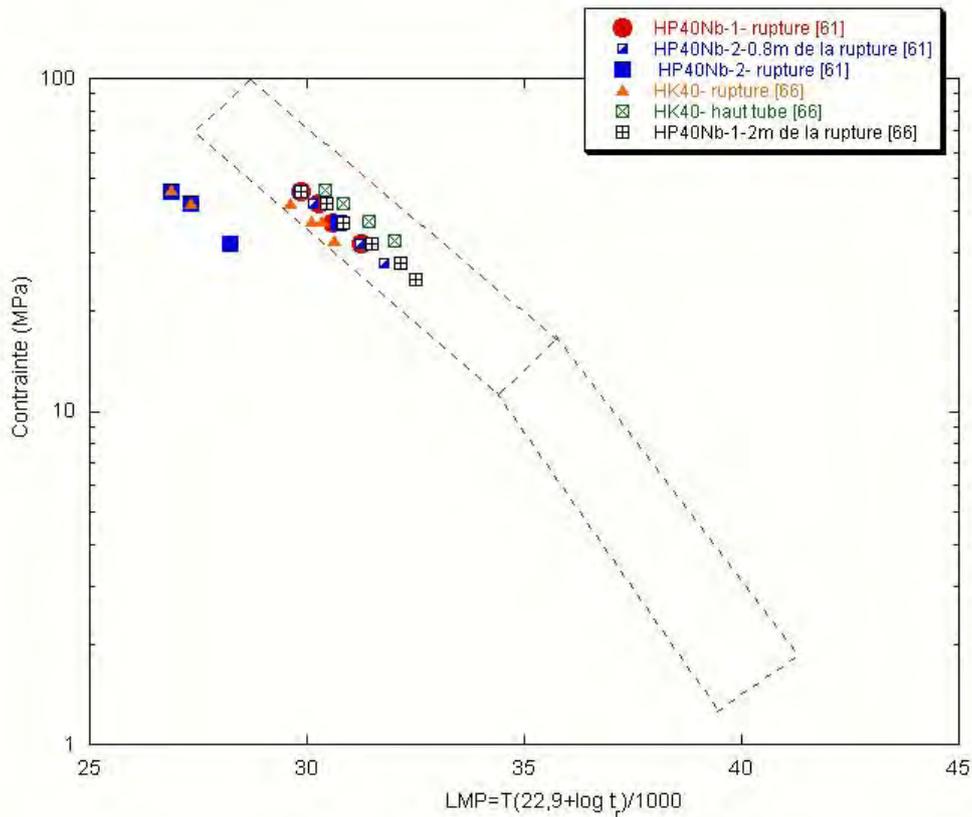
Ref.	Tube	Fluage				HV	Traction • $\dot{\epsilon} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$				
		T (°C)	$\sigma_{\text{appl.}}$ (MPa)	$t_r$ (h)	A (%)		T(°C) $\Delta T = \pm 2^\circ\text{C}$	R0,2% (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	
[66]	HK40-1 haut du tube	900	46,25	1104	2		950	90	100		
		920	42,32	895	4		900	112,5	120		
		940	37,36	1034	3		850	138	150		
		960	32,55	1211	3		800	175	195		
							25	388	575		
	HK-40-1 rupture bas du tube	900	46,25	71	21	156	950	63	70		
		900	42,32	223	31	165	900	75	90		
		920	42,32	69	34	160	850	95	113		
		920	37,36	358	36	150	800	138	150		
		940	37,36	83	28		25	250	440		
		960	32,55	85	29						
	HK40-2 rupture bas du tube					199 192 199 189					
						HV (30kg)	• $\dot{\epsilon} = 4,16 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$				
	[60]	HP40Nb-1 rupture	900	46	276	18	181	25	295	507	8
			920	42	192	23	187	835	139	167	28
940			37	276	19	178					
960			32	300	23	188	885	103	126	37	
							935	83	103	39	
HP40Nb-1 à 0,88 m de la rupture		900	46	319	8	174	25	242	487	8	
		920	42	233	23	175	835	140	166	31	
		940	37	344	13	177					
		960	32	260	19	180	885	102	124	40	
		980	28	283	13		935	100	107	30	
		1000	25	400	12						
HP40Nb-2 rupture		900	46	326	15	184	25	275	472	5	
		920	42	306	14	186	835	135	157	26	
		940	37	205	11	196	885	99	121	18	
		960	32	283	16	187	935	84	99	26	
P40Nb-2 à 2 m de la rupture		900	46	353	20	198	25	301	464	4	
		920	42	429	17	194					
		940	37	331	18	185					
		960	32	442	12	185	835	139	166	21	
		980	28	575	9		885	126	140	23	
	1000	25	435	7		935	82	97	28		
[75]	HP40Nb à 3-4 m du haut du tube	850	20	6606			20		430	3,2	
		850	30	2371			850		232	25	
		850	40	1023							
		850	50	692							
		850	55	457							
		850	60	224							
	HP40Nb à 7 m du haut du tube						20		404	2,9	
							850		227	23	
	HP40Nb à 9 m du haut du tube	850	20	3953			20		404	3,1	
		850	30	1853							
		850	50	616			850		230	20	
		850	55	457							

Tableau I- 9 : Propriétés mécaniques des tubes rompus en service



**Figure I- 24 :** Evolution de la résistance maximale en traction ( $R_m$ ) en fonction de la température : données de la littérature sur tubes rompus et données standard de deux fabricants A et B

Sous l'effet de l'activation thermique, le glissement aux joints de grains, le mouvement des dislocations ainsi que les phénomènes de diffusion sont favorisés. Une baisse de la résistance maximale en traction est donc observée si on augmente la température (Figure I- 24). Aux basses températures (20 à 600°C), la résistance en traction décrit un plateau sur les matériaux neufs. Il existe donc une température seuil à partir de laquelle l'effet de l'activation thermique est mis en évidence. De plus, pour des essais de traction lente, plus longs, un vieillissement microstructural a lieu pendant l'essai. L'effet du vieillissement n'est pas négligeable. Ainsi les essais de traction réalisés sur des tubes rompus en service (dans la zone rompue) présentent une diminution de la résistance maximale en traction alors que ceux réalisés sur des échantillons prélevés loin de la rupture présentent des résistances mécaniques comparables, voire meilleures, que les données des fabricants. Ce comportement est expliqué par un vieillissement microstructural et l'absence d'endommagement dans ces zones. Il est valable pour des essais réalisés à température ambiante ainsi que pour ceux réalisés à haute température. La Figure I- 25 reporte les résultats des essais de fluage réalisés sur des matériaux prélevés sur tubes rompus, dans un diagramme de Larson Miller (Figure I- 17).

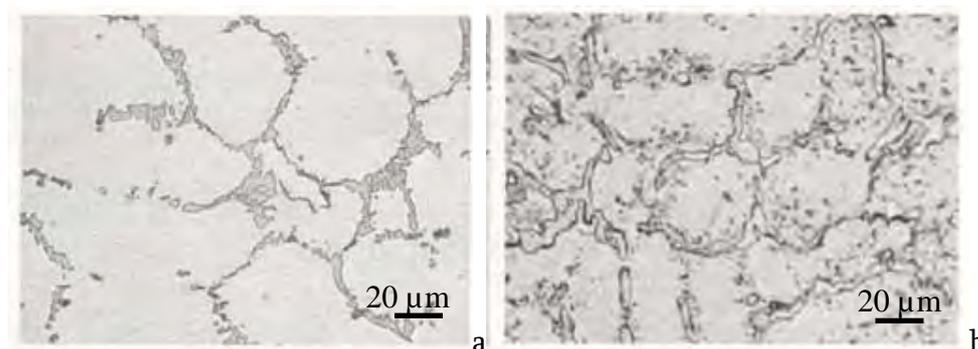


**Figure I- 25 :** *Positionnement des essais sur matériaux extraits des tubes rompus dans le diagramme de Larson Miller. La loi utilisée pour le calcul du paramètre LMP comporte le temps à rupture (heures) et la température (K). La zone matérialisée correspond aux résultats sur matériaux à l'état brut de coulée représentés sur la Figure I- 17*

Le domaine pointillé représenté dans la Figure I- 25 est celui qui définit l'évolution de la contrainte appliquée en fluage avec le paramètre LMP sur des alliages neufs, tel que déterminé sur la Figure I- 17 (ce domaine a été tracé à partir des résultats de la littérature et des données « standard » des deux fabricants A et B). Les résultats sur des alliages rompus en service ont été superposés à ce domaine. Les échantillons prélevés dans la zone rompue sont représentés avec des symboles colorés vides alors que ceux prélevés loin de la rupture le sont avec des symboles colorés plein. Les essais de fluage réalisés sur des échantillons prélevés dans les zones rompues des tubes après service se placent en dehors du domaine « pointillé » et présentent des durées de vie en fluage très courtes. Les échantillons de fluage prélevés loin des zones rompues présentent des résistances en fluage comparables à celles des matériaux neufs et vieillis, toutefois ces résultats se placent dans la partie inférieure du domaine. Ce comportement s'explique par un effet de vieillissement microstructural et par l'absence d'endommagement conséquent dans ces zones.

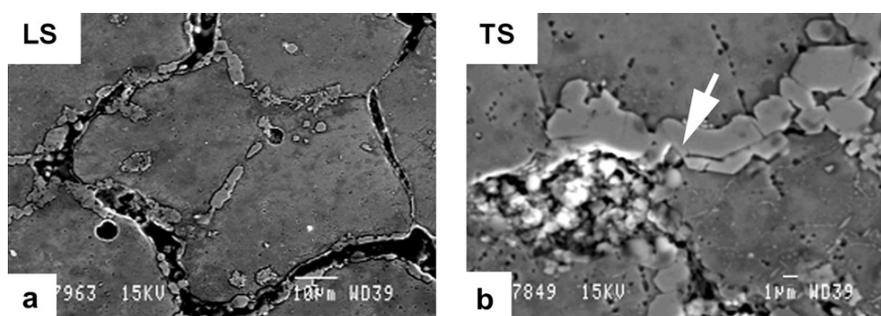
### I.5.3. Le vieillissement microstructural

Plusieurs études qui portent sur l'évolution de la microstructure dans les tubes rompus en service sont disponibles [12, 60, 65-67, 71, 75]. La plupart de ces études présentent le « profil » de vieillissement de la microstructure le long du tube rompu en service. Après 1,5 et 4 années de durée de vie en service, Shariat et coll. [65] et Ray et coll. [66] observent dans la zone rompue de tubes radiants une matrice  $\gamma$  et un réseau de carbures eutectiques interdendritiques coalescés, ainsi qu'une précipitation secondaire intradendritique (Figure I- 26).



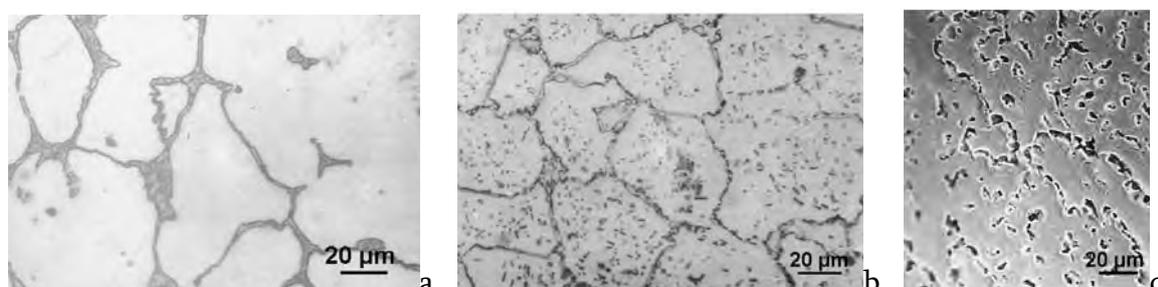
**Figure I- 26 :** *Microstructure du tube rompu montrant la morphologie de carbures a) haut du tube ; b) bas du tube [65]*

Dans le cadre de l'étude de Swaminathan [60], le vieillissement se traduit par la matrice enveloppant un réseau comportant des carbures de type  $Cr_{23}C_6$  (résultant de la transformation de  $Cr_7C_3$  dans leur forme stable) et des phases riches en nickel, niobium et silicium dont la précipitation est liée à la disparition des carbures eutectiques riches en niobium de type  $NbC$  et qui apparaissent en gris clair sur la Figure I- 27. Dans ses travaux de thèse, Shu [12] observe le même état de vieillissement sur un tube en HP45Nb rompu après 9 ans de service.



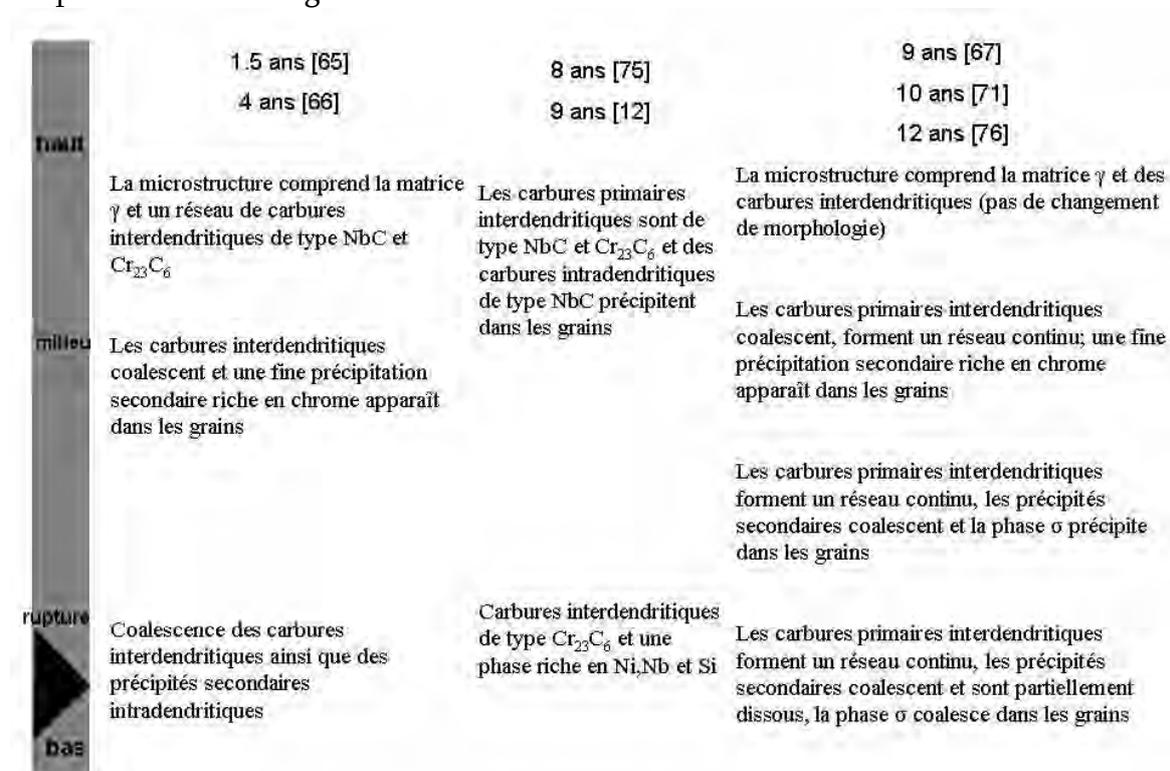
**Figure I- 27 :** *Microstructure du tube rompu en service après 8 ans (bas du tube [60]) a) section longitudinale(LS) ; b) section transversale(TS)*

Gong et coll. [71], Jiang et coll. [75] et Guan et coll. [67] décrivent sur des tubes rompus en service après 9, 10 et 12 ans des microstructures semblables avec une matrice austénitique  $\gamma$ , un réseau discontinu de carbures primaires interdendritiques coalescés, une précipitation secondaire intradendritique, une phase  $\sigma$  (riche en fer, chrome, nickel) ayant précipité dans les grains et cela en bas du tube, près de la zone de rupture. La Figure I- 28 présente ce type de microstructure.



**Figure I- 28 :** *Microstructure du tube rompu en service après 12 ans [75] ; a) haut du tube ; b) milieu du tube ; c) bas du tube*

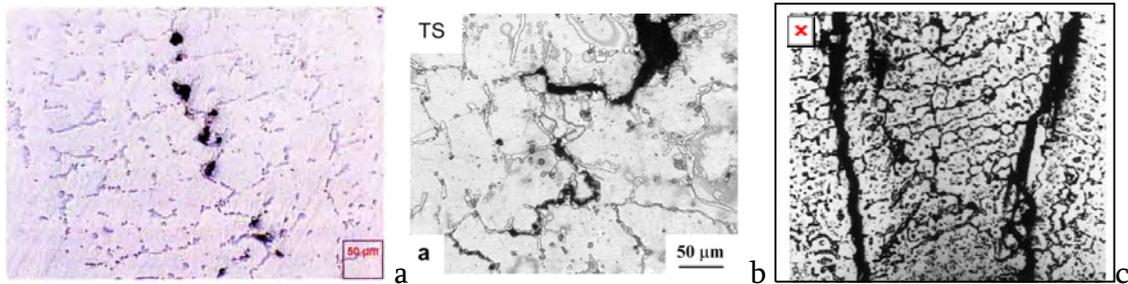
Un schéma qui résume les observations de différentes études, montrant les différents niveaux de vieillissement en temps le long des tubes rompus en service après expertise, est présenté dans la Figure I- 29.



**Figure I- 29 :** *Evolution microstructurale des tubes rompus en service en fonction de la position dans la hauteur du tube [12, 65-67, 71, 73, 75, 76]*

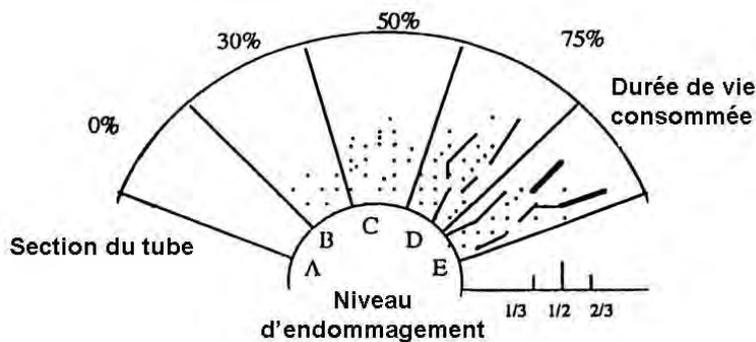
### I.5.4. Endommagement

L'endommagement dû au phénomène de fluage est présent sous plusieurs formes : cavités nanométriques (étape de germination de cavités) ; cavités et chaînes de cavités micrométriques (étape de croissance des cavités)-Figure I- 30 a; microfissures (étape de coalescence)-Figure I- 30 -b; microfissures (étape de coalescence)-Figure I- 30 -b; macrofissures (propagation de fissures)- Figure I- 30-c.



**Figure I- 30 :** *Endommagement a) cavités et chaînes de cavités [65] ; b) fissures [60] ; c) fissures traversant l'épaisseur du tube [66]*

Les cavités de fluage se forment dans ces polycristaux hétérogènes au niveau des inclusions ou des précipités au cours de la déformation plastique. Elles sont amorcées par décohesion au niveau des interfaces matrice-inclusion (precipité) ou bien par fragmentation des inclusions ou des précipités. Un alignement de cavités (chaînes de cavités) perpendiculairement à la direction de la contrainte principale appliquée est plus souvent observé. L'apparition d'une cavité indique qu'il y a localement une hétérogénéité de déformation qui peut être très importante et accompagnée d'une hétérogénéité de contrainte. Par la suite, au cours de la déformation, les extrémités des cavités peuvent constituer des sites de concentration de contrainte. Lors de l'étape de croissance la taille des cavités augmente et leur coalescence conduit à la formation de microfissures et par la suite de macrofissures. La propagation de ces dernières conduit à une rupture d'aspect ductile.



**Figure I- 31 :** *Schéma représentant la distribution de l'endommagement non-homogène dans un tube rompu en service [4]*

En 1996 Le May et coll. [4] proposent une distribution de l'endommagement dans un tube reformeur rompu en service basée sur l'approche de Neubauer et Wedel [77]. Celle-ci a été établie en 1983 pour les générateurs à vapeur. Elle permet de classer l'endommagement en cinq niveaux (Figure I- 31).

Cinq niveaux d'endommagement sont définis comme suit :

- un niveau A correspondant à l'absence de cavité « détectable » ;
- un niveau B défini par la présence de cavités isolées ;
- un niveau C montrant la présence de cavités orientées, chaînes de cavités ;
- un niveau D montrant la présence de cavités et microfissures et
- un niveau E correspondant à la présence de microfissures.

Concernant la localisation et la progression de l'endommagement Le May et coll. [4] observent l'apparition de cavités initialement aux interfaces carbures/matrice (cavités interdendritiques) dans le premier tiers de la surface interne. Ensuite les chaînes de cavités qui se forment sont alignées dans la direction normale à celle de la contrainte appliquée. Les microfissures se propagent en surface interne puis en surface externe. Enfin une microfissure traversant l'épaisseur du tube se forme, marquant la rupture. Plus tard, cette approche a été adoptée et confirmée dans plusieurs travaux. Ray et coll. [66] reportent une concentration de l'endommagement sous forme de fissures et chaînes de cavités près de la zone rompue et un très faible niveau d'endommagement sous forme de cavités isolées sur le reste de l'épaisseur dans un tube radiant après service. Guan et coll. [67] montrent par des mesures de fraction volumique de cavités de trois tubes rompus en service dans les zones de rupture et les zones opposées à celles-ci, que les niveaux d'endommagement sont différents. Shariat et coll. [65] observent la présence des microfissures dans la zone de rupture et des cavités et des chaînes de cavités dans la zone opposée à celle-ci.

Brear et coll. [68] examinent un tube en HK-40, et observent une distribution homogène du dommage sous la forme d'un réseau de fissures parallèles, de même longueur, espacées radialement par la même distance qui correspond à la largeur d'un grain colonnaire (Figure I- 32). Cette distribution régulière de l'endommagement peut être expliquée par une faible contrainte interne du tube ainsi que par une température modérée lors du processus (<900°C). Cependant, la combinaison de la contrainte (fluage) et des gradients thermiques, couplée à des variations de structure dans l'épaisseur du tube, conduit à l'initiation du dommage dans le premier tiers dans l'épaisseur du tube, coté surface interne.

La germination des cavités de fluage et leur coalescence conduit à la formation de fissures qui se propagent. Pour Brear et coll. [68] la rupture finale résulte d'une augmentation et d'une « accumulation » de l'endommagement.

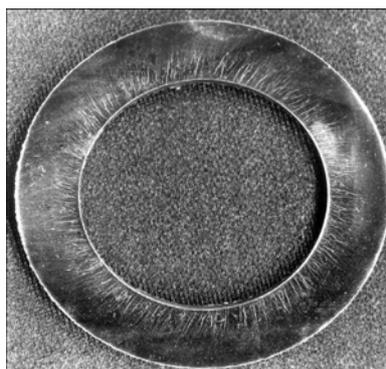


Figure I- 32 : Distribution du dommage dans un tube reformeur en HK-40 [68]

### I.5.5. Couplage évolution microstructurale- endommagement

Le May et coll. [4] observent une corrélation entre le vieillissement de la microstructure en fonction du profil thermique et le niveau d'endommagement cumulé en fluage mesuré le long d'un tube après service. Gong et coll. [71] et plus tard Jiang et coll. [75] adoptent le même type d'approche afin de décrire cette corrélation et d'établir un profil de fin de vie le long du tube (Figure I- 33).

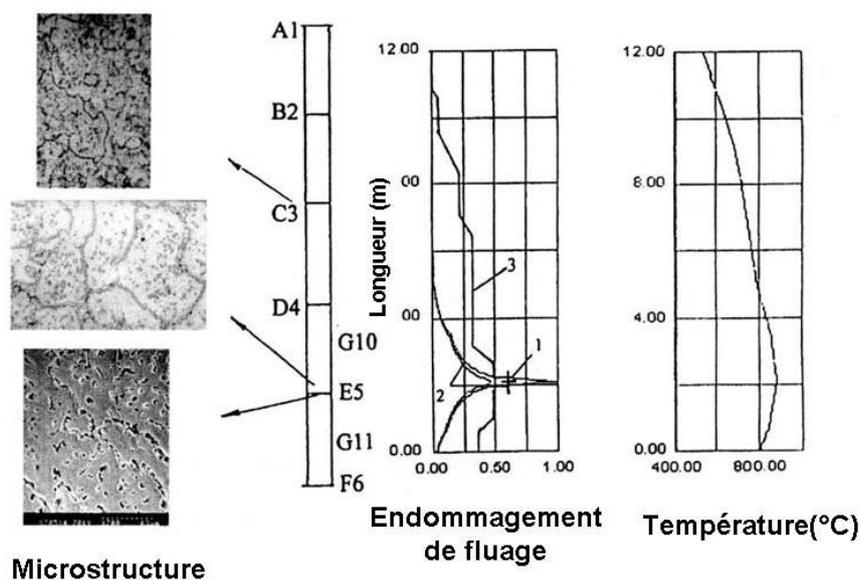


Figure I- 33 : Courbes caractéristiques représentant le couplage du vieillissement microstructural et de l'endommagement [71]

Ainsi Le May [4] reprend la classification de l'endommagement de fluage en cinq niveaux et la relie au vieillissement de la microstructure. Les cinq niveaux présentés auparavant sont alors définis selon :

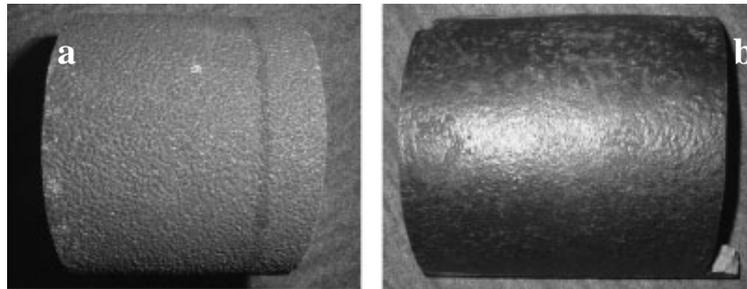
- niveau A, absence de cavité de fluage, le réseau de carbures primaires reste continu, une précipitation secondaire apparaît dispersée dans la matrice, la durée de vie consommée est de 20% ;
- niveau B, plusieurs cavités apparaissent aux interfaces matrice/carbures en surface interne du tube, les carbures primaires interdendritiques et les carbures secondaires intradendritiques coalescent, la durée de vie consommée est de 20 à 40% ;
- niveau C, des chaînes de cavités se forment ainsi que des microfissures, les carbures primaires coalescent et les carbures secondaires intradendritiques sont dissous, la durée de vie consommée est de 40 à 60% ;
- niveau D, plusieurs microfissures se forment et en cas de carburation en surface interne, ces microfissures de fluage se relient aux fissures causées par la carburation, la durée de vie consommée est de 60 à 75% ;
- niveau E, les microfissures se propagent, se relient entre elles formant des microfissures vers la surface externe. La longueur de ces fissures peut atteindre jusqu'à 2/3 de l'épaisseur, la durée de vie consommée est de presque 100%.

### 1.5.6. Effet de l'environnement

La surface interne du tube est exposée aux divers mélanges gazeux riches en carbone et oxygène générés par les réactions chimiques endothermiques qui ont lieu dans les tubes de reformage, ou bien par le transport à haute température du mélange monoxyde de carbone/hydrogène (parties basses des tubes près du conduit de sortie). La surface externe des tubes reformeurs est sous air sous une activité en carbone très faible et une activité en oxygène très élevée. Les surfaces internes des tubes reformeurs sont exposées à une atmosphère oxydante/carburante lors du service.

A.K. Ray et coll. [66] examinent visuellement les surfaces internes et externes de deux tubes en HK-40 rompus en service. Les tubes présentent une surface externe noircie, avec une couche d'oxyde adhérente indiquant un fonctionnement à haute température. Alors que les oxydes sont en principe une barrière à la pénétration de l'azote ou du carbone, plusieurs mécanismes peuvent intervenir pour détruire les couches protectrices formées, même en conditions « normales » de service. Tout défaut d'étanchéité (pores, fissures dues aux cycles thermiques) peut conduire à la conversion des carbures du matériau en carbonitrides. De même, la déchromisation de l'alliage dans les zones sous jacentes aux surfaces du tube, peut atteindre une épaisseur critique pour la formation et la croissance des couches d'oxydes protecteurs. Dans le cadre de leur étude, Jakobi et coll. [70] montrent qu'à des températures très élevées (1100°C) l'azote peut pénétrer au travers de la couche d'oxyde, réagir avec le chrome et former des nitrures. La précipitation commence dans la plupart des cas par la transformation des carbures en carbonitrides  $M_2(C,N)$ ,  $M(C,N)$ ,  $M_6(C,N)$  qui coalescent avec enrichissement en chrome et azote. Dans le cadre de l'étude de Han et Young [78] la couche d'oxyde  $Cr_2O_3$  formée en surface externe est perméable à l'azote, ainsi ce

dernier contenu dans l'air ou bien dans les gaz de combustion peut pénétrer dans l'alliage et former des nitrures. En revanche aucun autre auteur n'observe la présence de ces phases. Ce phénomène de nitruration induit également un changement de la surface externe qui passe d'un aspect rugueux typique des tubes neufs (Figure I- 34 a) à un aspect lisse et vitreux (Figure I- 34 b).



**Figure I- 34 :** a) Surface externe rugueuse : typique d'un tube neuf ou vieilli sur site ; b) surface lisse typique après nitruration [70]

Shi [12] reporte dans ses travaux l'apparition d'une zone appauvrie en chrome qui va de 300  $\mu\text{m}$  jusqu'à 800  $\mu\text{m}$  localement, dans une zone proche de la rupture (Figure I- 35). La couche d'oxyde observée près de la rupture est adhérente, épaisse (300  $\mu\text{m}$ ) et présente des cavités. La possibilité de diffusion d'azote dans le matériau n'est pas discutée dans les travaux de Shi [12].



**Figure I- 35 :** Zone appauvrie en chrome en surface interne d'un tube HP45Nb rompu en service [12]

Toutefois, en observant la microstructure, cet auteur recense des carbures riches en chrome ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), une phase riche en nickel, niobium et silicium, le tout enveloppé dans une matrice  $\gamma$  [12]. La rupture semble provoquée par une surchauffe locale, celle-ci provoquant un appauvrissement en chrome en surface interne ainsi que l'apparition de cavités dans cette zone. Une baisse de la résistance mécanique et de la résistance à la

corrosion semble être induite par la dégradation métallurgique dans cette région, conduisant à la rupture. Wu et coll. [56] observent une dégradation similaire dans un acier 25Cr35Ni et concluent que la formation de la zone appauvrie en chrome est associée d'une part à l'écaillage périodique et à la régénération de la couche protectrice d'oxyde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), et d'autre part à une évaporation de l'oxyde en cas de surchauffe. A des températures d'environ  $950^\circ\text{C}$  le chrome s'oxyde en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour ensuite former  $\text{CrO}_3$ . D'après Shi [56, 79] dès que la température atteint  $1000^\circ\text{C}$  le chrome disparaît par évaporation du  $\text{CrO}_3$  de la couche d'oxyde. Aux alentours de  $1200^\circ\text{C}$  la cinétique du processus d'appauvrissement en chrome peut devenir fatale. Ce fort appauvrissement en chrome détermine également la disparition des carbures de chrome (précipités durcissants) et affaiblit le réseau matrice – carbures [12, 70] conduisant souvent à un amincissement de la paroi du tube. L'apparition de cavités intragranulaires dans les zones sous jacentes aux surfaces externes des tubes est expliquée entre autres par Evans [80] par la condensation de lacunes à l'interface oxyde/alliage et par leur injection dans l'alliage, due à la croissance des couches d'oxyde. Par ailleurs, la formation des cavités intergranulaires peut apparaître suite au mécanisme de dissociation des particules ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) (déchromisation) en raison du fluage et de l'oxydation :  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ .

Afin d'augmenter l'adhérence de la couche d'oxyde protectrice, les alliages sont modifiés avec certains éléments d'addition (lanthanides, « terres rares ») [70]. La résistance de ces alliages à la carburation peut également être exacerbée de différentes façons :

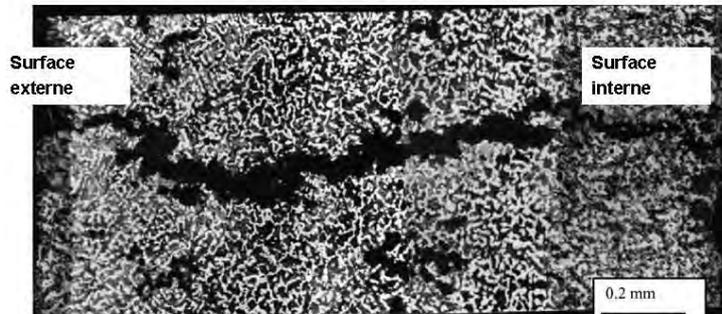
- premièrement, par une proportion en chrome d'environ 25% en masse qui permet la formation d'une couche protectrice d'oxyde (spinelles  $(\text{Mn,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$  sous forme d'une couche externe et d'une couche interne de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui forment aussi une barrière de diffusion pour le carbone) [70, 81] ;
- deuxièmement, par une teneur relativement élevée en nickel ou encore par la présence de silicium qui forme une sous-couche interne de silice [70].

En cas d'exposition dans un milieu carburant/oxydant plusieurs processus peuvent avoir lieu :

- premièrement, le phénomène de carburation qui se traduit par un enrichissement en carbone et la formation des carbures internes ;
- deuxièmement le « metal dusting » qui consiste en une décomposition de l'alliage en graphite et particules métalliques fines ;
- troisièmement, le cokage qui consiste en un dépôt de carbone en surface interne.

La carburation des tubes, que ce soit par dépôt de coke sur la surface interne des tubes ou par carburation, ne s'applique pas au cas présent. Cependant, nous passerons en revue quelques travaux réalisés à ce sujet. Lors de l'expertise d'un tube en HP40 rompu

après 80 000 h, Guan et coll. [73] observent un fort amincissement de la paroi du tube (environ 48%) ainsi que la présence de nombreuses fissures. La micrographie réalisée dans cette zone, présentée dans la Figure I- 36, met en évidence la présence d'une zone carburée très épaisse (environ 1/3 de l'épaisseur) en surface interne du tube.



**Figure I- 36 :** Zone carburée dans une section amincie du tube rompu en service [73]

Klower et Heubner [82] montrent que la formation des couches d'oxydes protectrices comme celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  observée par Steurbaut et coll. [83] dans un HP40Nb après oxydation à  $1000^\circ\text{C}$ , dépend de l'activité de carbone et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère. Par ailleurs, la présence des éléments comme le silicium et l'aluminium peut conduire à la formation d'oxydes protecteurs comme  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  même à des faibles pressions partielles d'oxygène et diminuer la carburation [82] [84]. Klower et Heubner [82], en étudiant la résistance à la carburation de plusieurs alliages concluent de plus qu'en diminuant la teneur en fer et en augmentant celle en nickel et chrome, la résistance au phénomène de carburation est nettement améliorée. Les mêmes conclusions ont été tirées par Hansel et coll. [50]. Grabke et coll. [81] étudient l'effet de l'état de surface sur le processus de « metal dusting » et trouvent que les échantillons polis présentent une meilleure résistance à ce phénomène que les échantillons attaqués chimiquement. Ils expliquent ce comportement par la formation dans le premier cas d'une couche externe de spinelle  $(\text{Mn,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$  et une couche interne de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette configuration est imperméable au carbone contrairement à la couche de spinelle épaisse  $(\text{Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$  formée sur les échantillons attaqués chimiquement. Le polissage induit des chemins de diffusion très rapides pour le chrome, manganèse, silicium vers la surface de par la formation d'une zone adjacente à la surface avec des grains fins (recristallisation à cause des dislocations dues au polissage). Dans une autre étude, Grabke et coll. [85] mettent en évidence l'effet bénéfique du soufre contre le phénomène de « metal dusting » et de cokage. Zychlinski et coll. [86] réalisent un dépôt par CVD de couches successives (Al/Si et Cr/Si) sur un alliage HP40 et montre l'effet bénéfique de cette « barrière » contre la carburation et le dépôt de coke. Ribeiro et coll. [87] étudient eux le phénomène de « fragilisation par l'hydrogène » dans un alliage HP45Nb,Ti. A des températures intermédiaires ( $200$  à  $500^\circ\text{C}$ ) Shewmon et coll. [88] montrent qu'une réaction entre l'hydrogène et les

carbures a lieu, du méthane se forme et les précipités sont détruits conduisant à la formation de cavités et de fissures. De même, Ribeiro et coll. [87] trouvent que l'hydrogène induit une forte coalescence des carbures riches en chrome ainsi que la formation des fissures les traversant et se propageant le long des interfaces matrice/précipités.

## Synthèse

L'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre montre l'importance jouée par différents facteurs chimiques, microstructuraux ou de fabrication, sur le comportement mécanique en fluage et notamment sur la durée de vie des tubes reformeurs. Un grand nombre d'études s'intéressent séparément aux interactions entre ces différents paramètres conduisant à des modifications des propriétés des alliages HP-40 (traction, fluage). Toutefois, les effets de couplage entre les différents processus mis en jeu qui sont très complexes n'ont suscité aucun travail à notre connaissance.

Plusieurs facteurs potentiels peuvent influencer la durée de vie des tubes reformeurs réalisées en HP-40Mod.Nb. L'un de ces facteurs est le vieillissement. Ce dernier a fait l'objet de plusieurs études. Certaines lacunes et contradictions ont pu être soulignées lors d'études bibliographiques concernant la nature de phases présentes : phase G, carbonitrides  $M_6(C,N)$ . De plus, peu d'effets de l'environnement sur le vieillissement sont mentionnés. Peu d'études relient le vieillissement et les propriétés en fluage.

Les propriétés du HP40Mod.Nb dépendent de la température, de la composition chimique de l'atmosphère, du volume de matière testé, des conditions du procédé (morphologie, nature et distribution des carbures). Cependant, très peu de données sont disponibles à basses contraintes, inférieures à 40 MPa, à la température qui nous intéresse (environ 1000°C). En outre l'optimisation de la durée de vie des tubes par différentes voies thermiques n'a suscité aucun travail, à notre connaissance. Quant à l'endommagement, certaines études s'intéressent à une quantification de l'endommagement sur des tubes fissurés en service, en proposant quelques modèles. En revanche une relation entre le chargement thermo-mécanique et l'endommagement n'a pu être établie lors de ces études.

Suite à cette étude bibliographique, plusieurs aspects méritent d'être approfondis. Comprendre les couplages entre le vieillissement, le comportement mécanique en fluage et les mécanismes d'endommagement, devrait permettre d'améliorer la prévision de durée de vie des tubes reformeurs.

## Bibliographie

1. *Hydrogen production overview.* [www.HydrogenAssociation.org](http://www.HydrogenAssociation.org); [www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells).
2. O'Leary, J.R., R.G. Kunz, and T.R.V. Alten, *Selective Catalytic Reduction Performance in Steam-Methane Reformer Service: The Chromium Problem.* Environmental Progress, 2004. 23(3): p. 194-205.
3. Tawancy, H.M., et al., *Effect of materials selection and design on the performance of an engineering product - An example from petrochemical industry.* Materials and Design, 2005. sous presse.
4. May, I.L., T.L.d. Silveira, and C.H. Vianna, *Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes.* International Journal of Pressure Vessels and Piping, 1996. 66: p. 233-241.
5. Silveira, T.L.d. and I.L. May, *Reformer furnaces: Materials, Damage mechanisms and Assessment.* The Arabian Journal for Science and Engineering 2006. 31(2C): p. 99-119.
6. (4356/577), I.N.L.R.T.R.
7. Kirchheiner, R. and P. Woelpert. *Niobium centrifugally cast tubes for petrochemical applications.* in *Niobium Science and technology*, TMS. 2001. New Orleans.
8. Wen-Tai, H. and R.W.K. Honeycombe, *Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels: Part 2 Effects of Nb, Ti and Zr.* Materials Science and Technology, 1985. 1: p. 390.
9. Zaghoul, B., *Prediction of residual life time of steam reformer tubes*, C.M.R.a.D. Institute, Editor: Cairo, Egypt.
10. Nunes, F.C., et al., *Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel.* Scripta Materialia, 2006. 54 (9): p. 1553-1556.
11. Sourmail, T., *Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels.* Materials Science and Technology, 2001. 17.
12. Shu Shi, B.E., M.S., *Repair weldability of heat-resistant stainless steel castings HP45Nb, HP50Nb and 20-32Nb alloys*, Ph.D. 2006, The Ohio State University
13. Morichika, T. and J. Sugitani, *Iron-Based heat-resistant cast alloy.* 1983, Kuboka Ltd.: Japan. p. 1-8.
14. Soares, G.D.d.A., et al., *Niobium additions in HP Heat-Resistant cast stainless steels.* Materials Characterization, 1992. 29: p. 387-396.
15. Shi, S. and L. J.C., *Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels-HP-Nb modified and 20-32Nb.* Materials Characterization. sous presse.
16. Pierkarski, B., *Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels.* Materials Characterization, 2001. 47: p. 181.
17. Ibanez, R.A.P., et al., *Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels.* Materials Characterization, 1993. 30: p. 243-249.
18. Padilha, A.F. and P.R. Rios, *Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels.* ISIJ International, 2002. 42(4): p. 325-337.
19. Barbabela, G.D., et al., *Phase characterization in two centrifugally cast HK stainless steel tubes.* Materials Characterization, 1991. 26: p. 1-7.

20. Wang, F. and D.O. Northwood, *The effect of Carbon Content on the Microstructure of an Experimental Heat-Resistant steel*. Materials characterization, 1993, 31(1):p. 3-10.
21. Barbabela, G.D., et al., *Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel*. Materials Characterization, 1991. 26: p. 193-197.
22. DeAlmeida, L.H., A.F. Ribeiro, and I.L. May, *Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes*. Materials Characterization, 2003. 49: p. 219.
23. Caballero, F.G., et al., *Precipitation of  $M_{23}C_6$  carbides: thermoelectric power measurements*. Scripta Materialia, 52(6):p 501-505.
24. Nunes, C. and L.H.d. Almeida. *Effect of modifying elements in yttrium-bearing HP steels*. in *8th InterAmerican Congress of Electron Microscopy*. 2005. Havana, Cuba.
25. P.Villars, *Pearson's Handbook*. ASM International, 1997.
26. GoldSchmidt, H.J., *Interstitial Alloys*, ed. B.C. Ltd. 1967. 94-114.
27. Kihara S., et al., *Effect of Nb on high temperature properties of 25%Cr-25%Ni heat resistant cast steels*. IHI engineering review, 1975. 8: p. 17-23.
28. Cao, Z.B., et al., *Creep crack propagation at elevated temperature in a heat-resistant steel*. Journal of Materials Science, 1988. 23: p. 3692-3697.
29. Weiss B. and Stickler R., *Phase instability during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel* Metallurgical Transactions, 1972. 3: p. 851-866.
30. Laigo, J., et al., *SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys*. Materials Characterization, 2008. doi:10.1016/j.matchar.2008.02.001.
31. Laigo, J., et al., *EBSD Phase Identification And Modeling of Precipitate Formation in HP Alloys*. Advanced Materials Research 2007. 15-17: p. 702-707.
32. Zhu, S.J., Y. Wang, and F.G. Wang, *Comparison of the creep crack growth resistance of HK-40 and HP-40 heat resistant steels*. Journal of Materials Science Letters, 1990. 9: p. 520-521.
33. Asbury F.E. and Willoughby G., *Ductility, strength, and structure of two austenitic steels containing niobium*. Journal of the Iron and Steel Institute, 1966. 204: p. 32-38.
34. Kaya, A.A., P. Krauklis, and D.J. Young, *Microstructure of HK40 alloy after high temperature service in oxidizing/carburizing environment*  
II. *Carburization and carbide transformations*. Materials Characterization, 2002. 49: p. 23-34.
35. Coreno-Alonso, O., et al., *On the effect of sigma phase formation during metal dusting*. Materials Chemistry and Physics, 2003. 84: p. 20.
36. Lee, E.H., A.F. Rowcliffe, and E.A. Kenik, *Effects of Si and Ti on the phase stability and swelling behavior of AISI 316 Stainless steel*. Journal of Nuclear Materials, 1979. 83: p. 79-89.
37. Chen, Q.Z., C.W. Thomas, and D.M. Knowles, *Characterisation of 20Cr32Ni1Nb alloys in as-cast and ex-service conditions by SEM, TEM and EDX*. Materials Science and Engineering, 2004. A 374: p. 398.
38. Haro, S., et al., *Microstructural factors that determine the weldability of a high Cr-high Si HK 40 alloy*. Materials Chemistry and Physics, 2000. 66: p. 90.
39. Kenik, E.A., et al., *Structure and phase stability in a cast modified HP austenite after long term aging*. Scripta Materialia, 2003. 49: p. 117-122.

40. Williams, T.M. and J.M. Titchmarsh, *Silicon-rich phases in austenitic alloys*. Journal of Nuclear Materials, 1981. 98: p. 223-226.
41. Powell, D.J., R. Pilkington, and D.A. Miller, *The precipitation characteristics of 20% Cr - 25% Ni- Nb stabilized stainless steel*. Acta Metallurgica, 1988. 36: p. 713-724.
42. Rodriquez, J., et al., *Aging of cast Ni-base heat resisting alloy*. International Journal of Cast Metals Research, 2004. 17: p. 188.
43. J.C.Bavay, *Les aciers inoxydables*. Les éditions de physique ed. 1990, Les Ulis: P. Lacombe. 566-610.
44. Ecob, R.C. and R.C. Lobb, *The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties*. Journal of Materials Science, 1987. 22: p. 2867-2880.
45. Hoffman, J.J. *High Temperature aging characteristics of 20Cr32Ni1Nb castings*. in *Corrosion 2000*.
46. Hughes, H., Journal Iron Steel Institute, 1967. 205: p. 775-778.
47. Jack, D.H. and K.H. Jack, Journal Iron Steel Institute, 1972. 210: p. 790-792.
48. Raghavan Ayer, Klein C.F., and M. C.N., *Instabilities in stabilized austenitic stainless steels*. Metallurgical Transactions, 1992. 23A: p. 2455-2467.
49. Uno H., Kimura A., and Misawa T., *Effect of Nb on intergranular precipitation behavior of Cr carbides in N-bearing austenitic stainless steels*. Corrosion, 1992. 48: p. 467-474.
50. M.Hansel, C.A.B., D.J.Young, *Internal oxidation and carburisation of heat-resistant alloys*. Corrosion Science 2003. 45: p. 967-981.
51. Muralidharan, G., et al. *Effect of precipitation on creep properties of certain cast H-series austenitic stainless steels*. in *MST Conference Proceedings*. 2004. Warrendale.
52. Yoshimoto T. and Takahashi M., *New heat resistant cast alloys and non-destructive inspection in the petrochemical industry*, in *Heat-resistant materials, proceedings of the first international conference, Fontana, Wisconsin, September 1991*. 1991. p. 461-468.
53. Nunes, F.C., et al., *Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels*. Materials Characterization, 2007. 58: p. 132-142.
54. DeMestral B., Eggeler G., and K. H.-J., *On the Influence of Grain morphology on Creep deformation and Damage Mechanisms in directionally Solidified Oxide dispersion Strengthened Superalloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996. 27A: p. 979 - 890.
55. S.M.Zhu, et al., *Dependence of creep crack propagation on columnar grain orientation in cast HK40tube*. Materials Science and Technology, 1996. 12: p. 513-517.
56. Wu, X.Q., et al., *The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions*. Materials Science and Engineering, 2000. A 293: p. 252.
57. Hong, H.U., B.S. Rho, and S.W. Nam, *Correlation of the M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel*. Materials Science and Engineering, 2001. A318: p. 285-292.

58. Kolbe M., et al., *Direct assessment of the creep Strength of DS Cast Turbine Blades Using Miniature Creep*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 1999. 30: p. 465 - 472.
59. Dunlop, G.L., R.J. Twigg, and D.M.R. Tapplin, *Creep fracture and residual life prediction of a petrochemical furnace tube steel*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1978. 7: p. 152.
60. Swaminathan, J., et al., *Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary heater tubes*. Engineering Failure Analysis, 2007. doi: 10.1016/j.engfailanal.2007.02.004.
61. Shinoda T., et al., *The effect of single and combined additions of Ti and Nb on the structure and strength of the centrifugally cast HK40 steel*. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1978. 18: p. 139-148.
62. Kloc, L., V. Skienicka, and J. Ventruba, *Comparison of low stress creep properties of ferritic and austenitic creep resistant steels*. Materials Science and Engineering A, 2001. 319-321: p. 774-778.
63. Wen-Tai, H. and R.W.K. Honeycombe, *Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels: Part 1 HK 40 as cast and after creep between 750 and 1000°C*. Materials Science and Technology, 1985. 1: p. 385.
64. Knowles, D.M., et al., *In service embrittlement of cast 20Cr32Ni1Nb components used in steam reformer applications*. International Journal of Pressure Vessels and Piping 2004. 81: p. 499-506.
65. Shariat, M.H., et al. *In advances creep failure of HP modified Reformer Tubes in an Ammonia Plant*. in *Corrosion Science in the 21st century*. 2003. UMIST, Manchester.
66. Ray, A.K., et al., *Analysis of failed reformer tubes*. Engineering Failure Analysis, 2003. 10: p. 351.
67. Guan, K., H. Xu, and Z. Wang, *Quantitative study of creep area of HP40 furnace tubes*. Nuclear Engineering and Design, 2005. 235: p. 1447-1456.
68. Brear, J.M., et al., *Life assessment of steam reformer radiant catalyst tubes - the use of damage front propagation methods*. Pressure Vessels and Piping, 2001. 78: p. 985-994.
69. Webb, G.M. and W.K. Taylor, *Reformer Tubes: Not a Commodity*. Process Safety Progress 2007. 26(2): p. 159-163.
70. Jakobi, D. and R. Gommans, *Typical failure in pyrolysis coils for ethylene cracking*. Materials and Corrosion, 2003. 54: p. 881.
71. Gong, J.M., S.T. Tu, and K.B. Yoon, *Damage assessment and maintenance strategy of hydrogen reformer furnace tubes*. Engineering Failure Analysis, 1999. 6: p. 413-153.
72. Jones, D.R.H., *Creep failures of overheated boiler, superheater and reformer tubes*. Engineering Failure Analysis, 2004. 11: p. 873-893.
73. Guan, K.S., et al., *Failure analysis of hot corrosion of weldments in ethylene cracking tubes*. Engineering Failure Analysis, 2005. 12: p. 1.
74. Refineries, C.o.H.-T.T.i.P., *API Recommended Practice 530*. 3rd edn. American Petroleum Institute, 1988. Washington, DC.
75. Jiang, Y., J. Gong, and S. Tu, *Remaining Life Evaluation Maintenance of Service-Exposed HP-Nb Reformer Tubes*. Key Engineering Materials, 2006. 324-325: p. 407-410.

76. C.Maharaj, C. A.C.Imbert, and J.Dear, *Failure analysis and creep remaining life of hydrogen reformer outlet pigtail tubes*. Engineering Failure Analysis, 2007. doi:10.1016/engfailanal.2007.11.009
77. Neubauer B., W.V. *Restlife estimation of creeping components by means of replicas*. in *ASME international Conference on Advances in Life Prediction Methods*. 1983. New York.
78. Han, S. and D.J. Young, *Simultaneous Internal Oxidation and Nitridation of Ni-Cr-Al Alloys*. Oxidation of Metals, 2001. 55(3/4): p. 223-241.
79. Gindorf, C., L.Singheiser, and K. Hilpert, *Chromium vaporization from Fe, Cr base alloys used as interconnect in fuel cells*. Steel Research, 2001. 72(11-12): p. 528-533.
80. Evans, H.E., *Cavity formation and metallurgical changes induced by growth of oxide scale*. Materials Science and Technology, 1988. 4: p. 1089-1098.
81. Grabke, H.J., et al., *Formation of chromium rich oxide scales for protection against metal dusting*. Materials at High Temperatures, 2000. 17: p. 339.
82. J.Klower and U.Heubner, *Carburisation of nickel-base alloys and its effects on the mechanical properties*. Materials and Corrosion, 1998. 49: p. 237-245.
83. C.Sturbaut, et al., *Kinetic studies of coke formation and removal on HP40 in cycled atmospheres at high temperatures*. Materials and Corrosion 1998. 49: p. 352-359.
84. Mitchell, D.R.G., D.J. Young, and W. Kleemann, *Carburisation of heat-resistant steels*. Materials and Corrosion, 1998. 49: p. 231-236.
85. Grabke, H.J., *Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention*. Materials at High Temperatures, 2000. 17: p. 483.
86. Zychlinski, W., K.A. Wynns, and B. Ganser, *Characterization of material samples for coking behavior of HP40 material both coated and uncoated using naphtha and ethane feedstock*. Materials and Corrosion, 2002. 53: p. 30.
87. Ribeiro, A.F., et al., *Microstructural modifications induced by hydrogen in a heat resistant steel type HP-45 with Nb and Ti additions*. Journal of Alloys and Compounds, 2003. 356: p. 693.
88. P.Shewmon, P.A., *Void nucleation and cracking at grain boundaries*. Acta.Mater., 1998. 46(14): p. 4861-4872.

## Chapitre II Expertise du tube rompu en service

### Sommaire

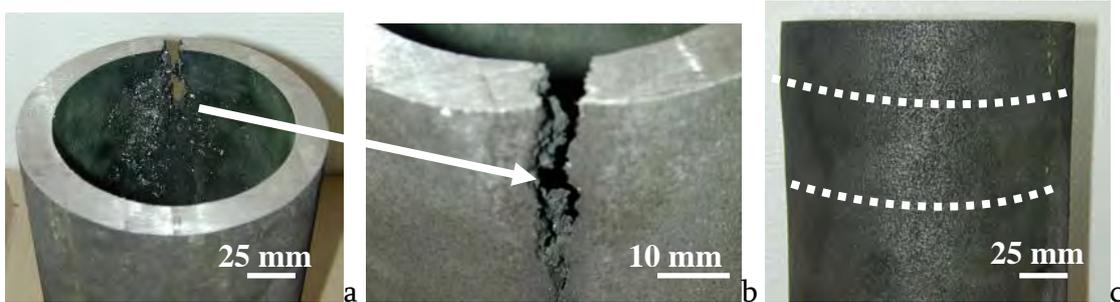
---

II. EXPERTISE DU TUBE ROMPU EN SERVICE (FABRICANT A) .....	63
II.1. EXPERTISE VISUELLE.....	63
II.2. ANALYSE DE L'ENDOMMAGEMENT.....	64
II.3. ANALYSE DU VIEILLISSEMENT .....	69
II.4. COMPORTEMENT MECANIQUE DES TUBES ROMPUS .....	70
II.5. EFFET DE L'ENVIRONNEMENT .....	73
SYNTHESE .....	75
BIBLIOGRAPHIE.....	76

## II. Expertise du tube rompu en service (Fabricant « A »)

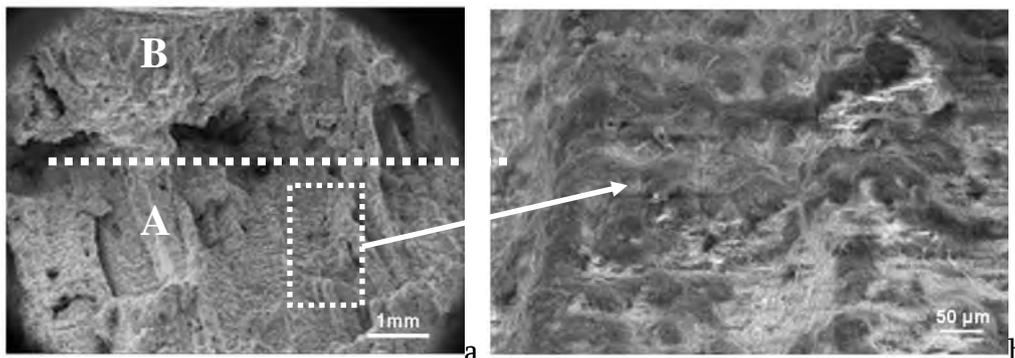
### II.1. Expertise visuelle

Un morceau de tube sectionné à l'endroit de la zone rompue en service a été fourni au CIRIMAT en mars 2006. La Figure II- 1a présente une photo de ce morceau de tube rompu.



**Figure II- 1:** a) Section d'un tube rompu en service; b) vue détaillée de la fissure; c) gonflement du tube dans la zone endommagée

Le tube présente une fissure longitudinale courte, débouchante, avec une ouverture d'environ 8 mm (Figure II- 1b). Sur la Figure II- 1c, les courbes en pointillés montrent qu'en dessous la pointe de la fissure un léger gonflement du tube a eu lieu. Ces observations macroscopiques sont typiques d'une rupture ductile. Nous avons procédé à une analyse fractographique de la zone rompue.



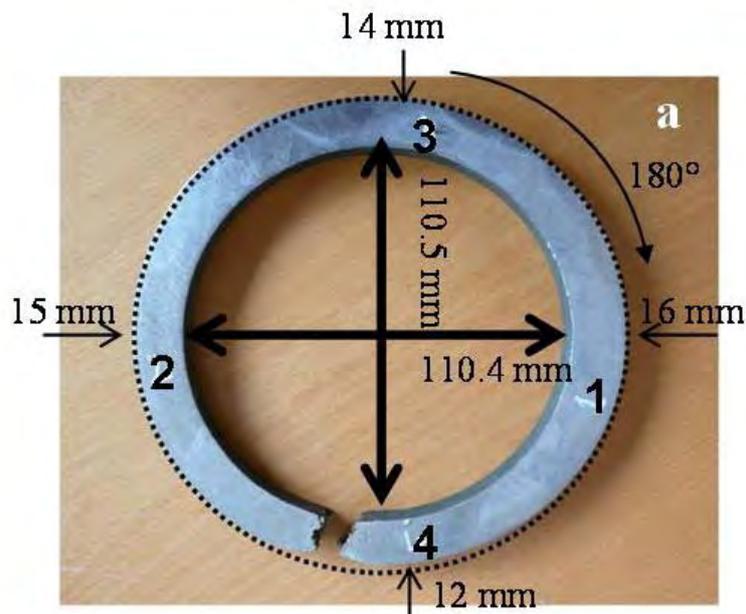
**Figure II- 2:** Image MEB (électrons secondaires) du faciès de la rupture : a) dendrites; b) zoom sur a)

Les fractographies MEB représentatives des faciès de rupture sont rassemblées sur la Figure II- 2. D'un point de vue global, le faciès de rupture présente un aspect de déchirure du matériau, gris et fibreux accompagné d'une déformation plastique non

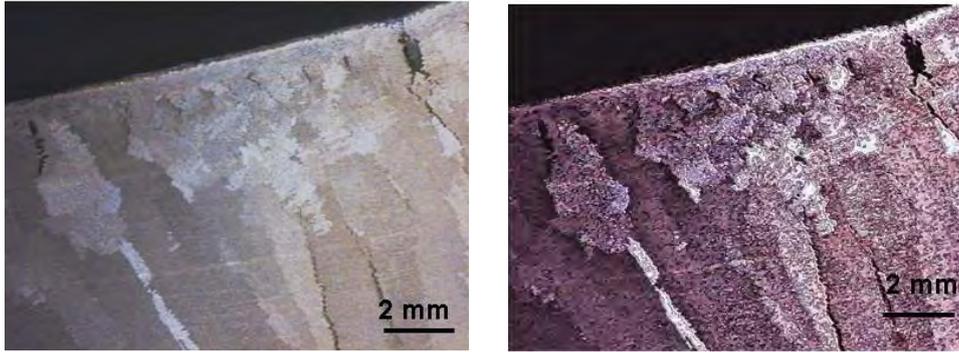
négligeable au niveau du gonflement. De plus, la Figure II- 2a, met en évidence deux zones différentes A et B sur le faciès de la rupture. Dans les deux zones, un réseau de dendrites est observé, la taille des dendrites étant nettement plus importante dans la zone A que dans la zone B. Par ailleurs, plusieurs fissures semblent être concentrées à la frontière séparant les deux zones A et B. D'après ces premières observations macroscopiques nous pouvons conclure que la rupture est ductile et interdendritique. Sur la Figure II- 2b, des analyses plus fines montrent la présence de « cupules » qui sont généralement le résultat de la coalescence de microcavités. La forme de ces cupules est plutôt isotrope montrant une sollicitation en traction-fluage, mode « ouverture » d'après la classification de Beachem [1]. Au vu des faciès de rupture observés, il semble donc que le type de rupture en service analysé dans notre étude soit représentatif du mode de ruine rencontré sur d'autres installations industrielles [2] [3].

## II.2. Analyse de l'endommagement

D'après les observations macroscopiques, l'endommagement a une distribution non-homogène. Quatre zones différentes ont été repérées dans l'épaisseur du tube rompu. Le niveau d'endommagement est plus élevé dans la zone rompue (notée 4 sur la Figure II- 3) ainsi que dans la zone opposée à celle-ci (notée 3 sur la même figure) et plus faible dans les deux autres zones.



**Figure II- 3:** Couronne découpée dans le tube rompu montrant une striction importante près de la rupture et permettant le repérage des quatre zones d'étude

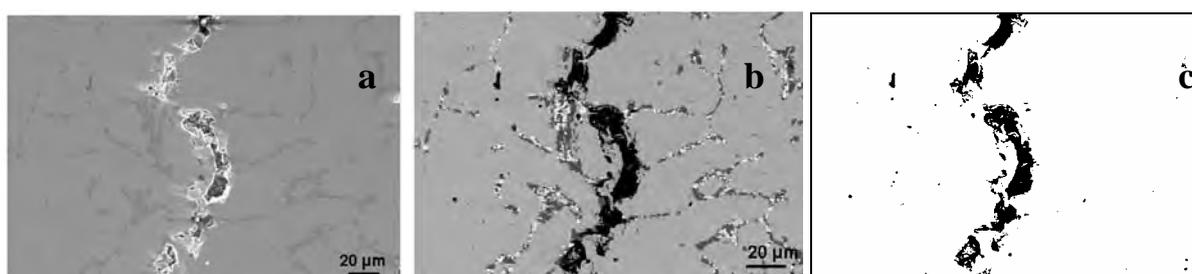


**Figure II- 4:** *Structure de solidification (grains colonnaires et grains équiaxes) et fissures aux joints de grains*

Une telle typologie de distribution de l'endommagement a été proposée par Le May [4] et adoptée par la suite dans plusieurs travaux [5-7]. Elle peut s'appliquer également à notre étude.

Lors de l'étude présente sur le tube rompu en service une analyse quantitative de la distribution de l'endommagement dans le tube a pu être réalisée. Afin de faciliter l'expertise une couronne présentée à la Figure II- 3a a été découpée dans le tube rompu. Sur cette figure le cercle en pointillés permet de mettre en évidence l'amincissement du tube au niveau de la rupture, son épaisseur y est d'environ 12 mm pour une épaisseur nominale de 15 mm. Cette striction locale qui correspond à environ 20 % de l'épaisseur du tube est causée par l'épuisement de la capacité de déformation du matériau et non pas par l'apparition d'une instabilité plastique dans le matériau qui pourrait induire une rupture brutale. Cet amincissement n'est pas très conséquent par rapport à l'épaisseur initiale du tube. En effet Guan et al. [5] ont reporté un très fort amincissement de 50% d'épaisseur dans la zone rompue d'un tube, dû au phénomène de fluage à une température de fonctionnement plus élevée associé surtout à une forte carburation. Quatre échantillons ont été prélevés dans le tube étudié dans les zones identifiées 1 à 4 sur la couronne (Figure II- 3a). Une attaque chimique a été réalisée sur ces quatre échantillons afin de mettre en évidence la structure de grains issue de la solidification. Dans la Figure II- 4, nous observons ainsi des grains colonnaires d'ordre millimétrique dans l'essentiel de l'épaisseur du tube (13 à 14 mm) et une zone de grains équiaxes d'environ 100  $\mu\text{m}$  qui s'étend en surface interne du tube sur 1 à 2 mm d'épaisseur. Ces observations concernant la structure de solidification viennent soutenir et expliquer la présence de deux zones A et B au niveau du faciès de rupture (Figure II- 2b). A l'échelle macroscopique, l'endommagement semble absent en surface externe mais concentré en surface interne. Des fissures et microfissures semblent naître dans cette zone de transition de la structure de grains équiaxes à celle de grains colonnaires et suivre les joints de grains. Dans la zone 4, les fissures sont profondes et présentes dans toute l'épaisseur du tube, alors que dans la zone 3 (opposée à la rupture) elles semblent plus fines et concentrées dans le premier tiers de l'épaisseur côté surface interne. Les zones 1 et 2 présentent plutôt des chaînes de cavités que des fissures et ce

uniquement en surface interne. L'endommagement, présent sous forme de fissures et de microfissures, est typique du phénomène d'endommagement en fluage. Ce mécanisme de rupture est associé à la formation de cavités dans le matériau. Enfin la fragilisation des interfaces entre les dendrites est induite, d'une part, par la transformation des carbures en carbonitrides et, d'autre part, par la concentration de contraintes à ces interfaces due aux conditions de sollicitation en fluage. Elle peut conduire à la formation de cavités. En effet, des observations plus fines ont montré un niveau d'endommagement élevé dans le matériau. Des cavités sont concentrées dans les espaces interdendritiques (aux interfaces matrice/précipités). Cette localisation de l'endommagement souligne donc la nécessité d'étudier le couplage vieillissement-endommagement. Des cavités intradendritiques isolées ont été également observées, probablement créées par la disparition des précipités secondaires dans la matrice. Une quantification de l'endommagement a été réalisée à échelle microscopique dans les quatre zones présentant des niveaux différents d'endommagement. Un échantillon a été prélevé dans chaque zone, poli « miroir » jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ , nettoyé aux ultrasons dans un bain d'éthanol et séché. Par la suite, un polissage électrolytique a été appliqué pendant 10 secondes sous 2 Volts à la température ambiante en utilisant un mélange de 10% d'acide perchlorique et de 90% d'éthanol afin de mettre en évidence tous les défauts (cavités, fissures). Des images ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires (mise en évidence de la topographie) et rétrodiffusés (mise en évidence du contraste chimique) en utilisant à chaque fois les mêmes conditions d'analyse (distance de travail  $WD=15\text{ mm}$  ; tension  $EHT=15\text{ kV}$  ; grossissement  $\times 300$ ). Un exemple d'image en électrons secondaires est présenté dans la Figure II- 5a, montrant des chaînes de cavités qui se rejoignent pour former une fissure. La même image en électrons rétrodiffusés présentée dans la Figure II- 5b, met en évidence en contraste noir la fissure qui suit l'interface interdendritique.



**Figure II- 5:** Images MEB a) électrons secondaires ; b) électrons rétrodiffusés ; et c) image binaire utilisée pour la quantification de l'endommagement, réalisée en surface interne de la zone 1

Toutes les images en électrons rétrodiffusés ont été analysées à l'aide du logiciel d'analyse d'image Scion afin de quantifier l'endommagement, comme la Figure II- 5c le

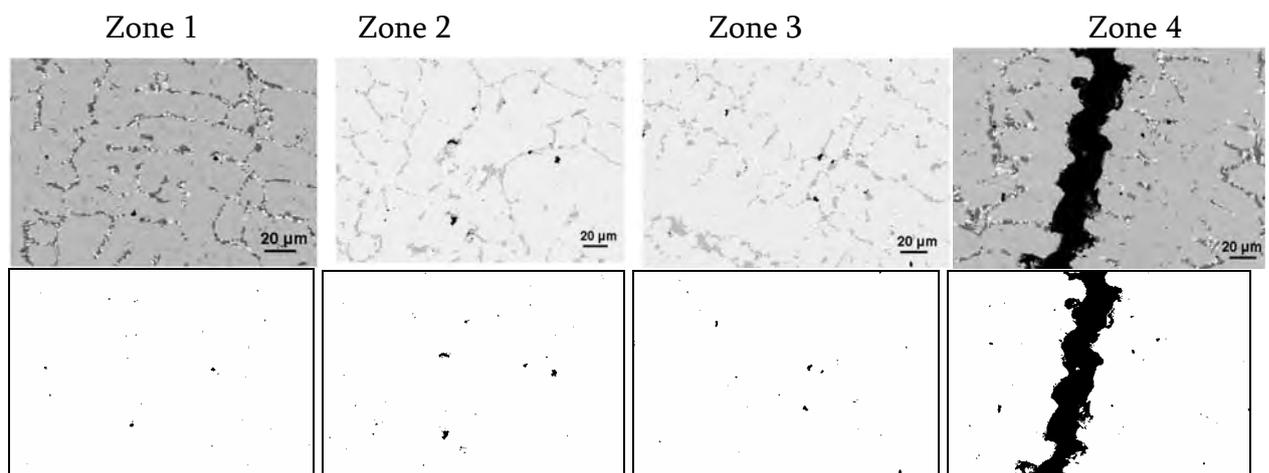
montre. Sur chacun des échantillons provenant des zones 1, 2, 3 et 4, trois régions ont été analysées : la surface interne, le milieu et la surface externe. Pour chacune de ces trois régions, dix photos ont été réalisées. Une moyenne a par la suite été calculée pour chacune des trois régions. Le Tableau II- 1 résume les valeurs de l'endommagement moyen obtenu pour les quatre échantillons ainsi que l'erreur sur la mesure moyenne

$(\pm(\frac{\sum X - \bar{X}}{\sqrt{n-1}}))$ : X fraction surfacique d'endommagement d'une mesure (en %) ;  $\bar{X}$  la moyenne sur dix mesures de la fraction volumique d'endommagement (en %) ; n=10 le nombre de mesures réalisées dans chaque zone (surface interne, milieu, surface externe).

	Zone 1	Zone 2	Zone3	Zone 4
Surface interne	1,32±1,1	1,26±0,9	4,9±4	37,58±14
Milieu	0,1±0,04	0,15±0,07	0,55±0,5	14,95±7
Surface externe	0,2±0,05	0,36±0,16	0,2±0,04	3,8±2,5

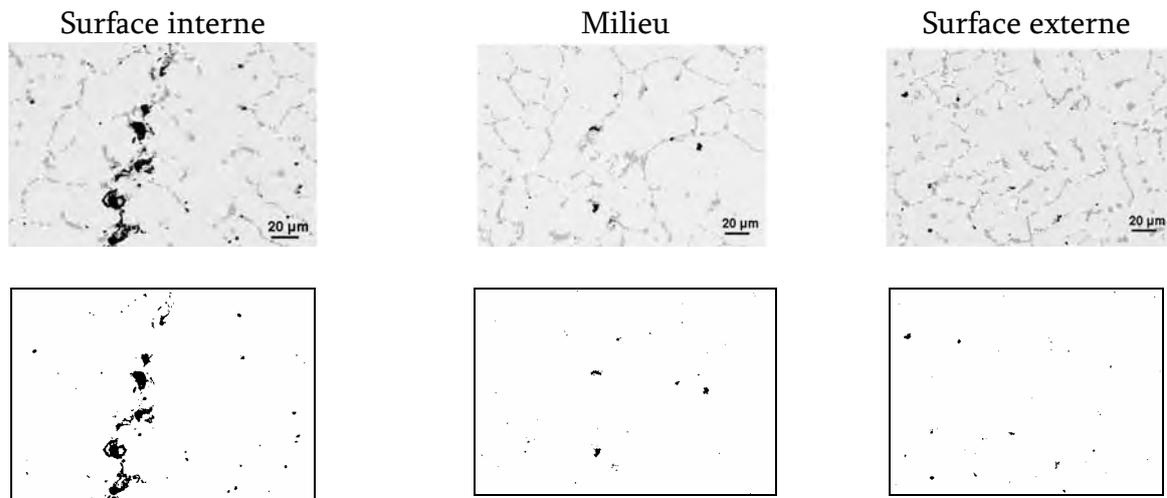
**Tableau II- 1 :** Endommagement moyen calculé pour chaque région (surface interne, milieu, surface externe) dans les quatre zones différenciées sur le tube rompu

La surface externe et le milieu des échantillons prélevés dans les zones 1, 2 et 3 présentent un niveau d'endommagement très faible et comparable. La Figure II- 6 montre que dans la zone 4 (près de la rupture) le niveau d'endommagement moyen est plus élevé que dans les trois autres zones. En revanche l'endommagement dans cette zone est beaucoup moins élevé au cœur et en surface externe qu'en surface interne.



**Figure II- 6 :** Images MEB en électrons rétrodiffusés et images binaires correspondantes réalisées au cœur de chaque zone

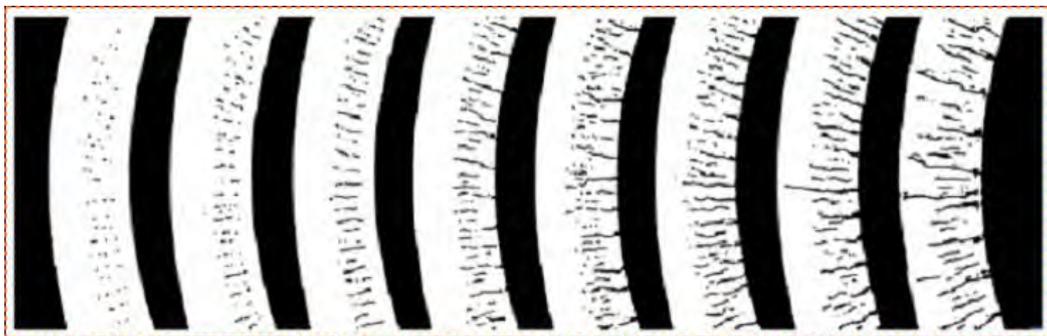
Cette dernière remarque est valable aussi pour les zones 1, 2 et 3. La Figure II- 7 montre donc que l'endommagement croît de la surface interne vers la surface externe.



**Figure II- 7:** A) Images MEB en électrons rétrodiffusés et images binaires utilisées pour la quantification de l'endommagement dans la zone 2

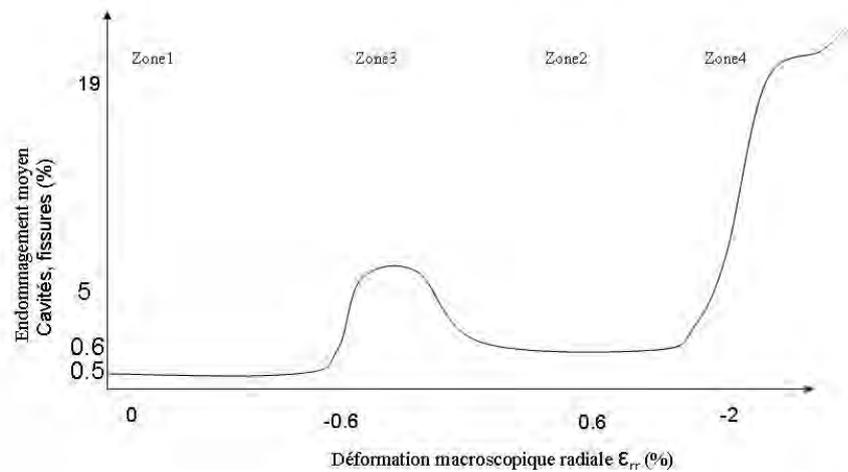
L'initiation de l'endommagement peut se produire en surface externe [3, 5] due au cintrage et à une température plus élevée dans cette zone, ou bien se produit en surface interne, généralement à cause de la fragilisation par carburation. Brear et al. [8] reportent comme lieu d'amorçage pour l'endommagement la surface interne mais pour un tube présentant un endommagement homogène. Nos mesures montrent que l'endommagement est non-homogène et qu'il semble s'amorcer au niveau de la frontière entre grains équiaxes et grains colonnaires en surface interne. Nulle carburation n'a été observée. Ceci est expliqué par la petitesse des grains équiaxes, et donc par un nombre plus grand de joints de grains qui constituent des lieux de concentration de l'endommagement. Par ailleurs les fissures observées dans le faciès de rupture au niveau de la frontière entre les zones A et B viennent soutenir cette hypothèse.

La Figure II- 8 propose un schéma du mécanisme d'avancement de l'endommagement. Les fissures s'amorcent dans la zone interne, elles croissent à travers la surface interne et ensuite elles se propagent vers la surface externe.



**Figure II- 8:** Développement de l'endommagement dans l'épaisseur du tube rompu

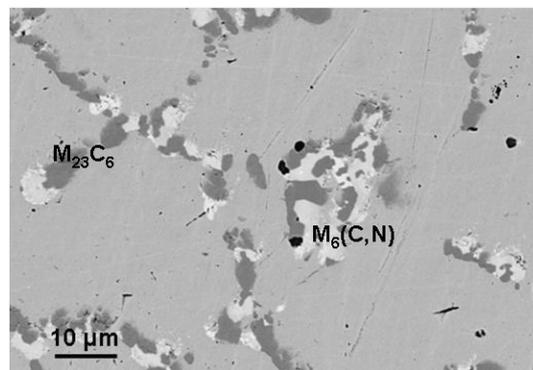
Un profil de l'endommagement en fonction de la déformation macroscopique peut être tracé sur la couronne du tube. On constate alors (Figure II- 9) que déformation macroscopique radiale importante (striction) et endommagement sont corrélés.



**Figure II- 9:** Profil de l'endommagement moyen en fonction de la déformation macroscopique sur la couronne du tube rompu en service

### II.3. Analyse du vieillissement

Le tube rompu examiné dans notre étude présente la même microstructure dans toute l'épaisseur avec une matrice  $\gamma$  et un réseau interdendritique comportant des carbures de type  $Cr_{23}C_6$  en contraste gris foncé, ainsi que des carbonitrures de type  $M_6(C,N)$  riches en chrome, nickel, niobium, silicium ou bien fer, nickel, chrome, silicium en contraste gris clair (Figure II- 10). Une fraction très faible de NbC (blanc) est observée localement et notamment en surface interne.

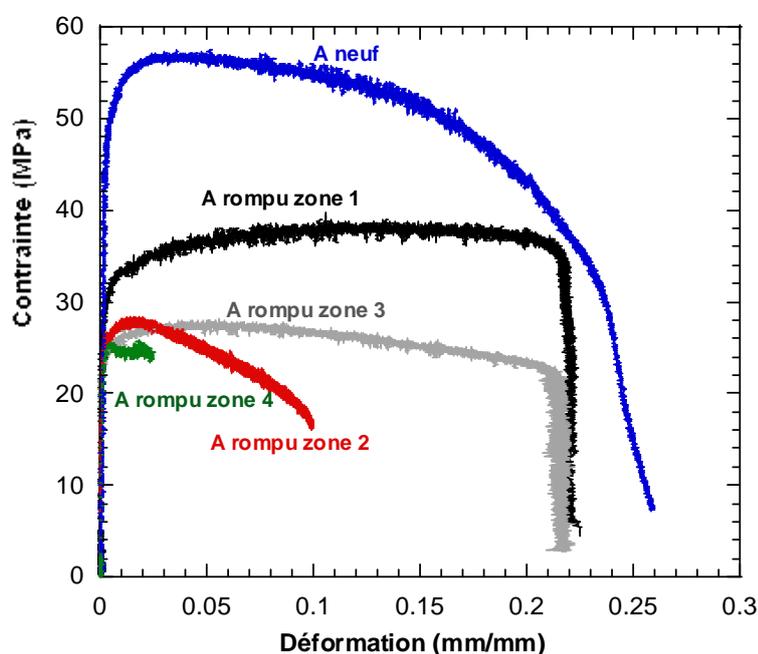


**Figure II- 10:** Image MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure du tube fissuré

D'autres travaux reportent dans les zones rompues des tubes soit une microstructure avec des carbures eutectiques coalescés aux interfaces interdendritiques et une précipitation secondaire intradendritique [3, 9], ou bien une microstructure avec un réseau continu de carbures interdendritiques, une précipitation secondaire coalescée et partiellement dissout et la phase  $\sigma$  qui précipite dans les grains [5-7] (voir Chapitre I). Par ailleurs nos observations microstructurales sont en accord avec celles de Shu [2] dans ses travaux de thèse ou bien celles de Swaminathan et al. [10], qui observent eux aussi, près de la zone rompue, des carbures interdendritiques de type  $Cr_{23}C_6$  ainsi que des phases riches en nickel, niobium, silicium [2] ou bien en fer, nickel, chrome, silicium [10] sans spécifier la nature de ces phases (carbures, nitrures, carbonitrures). Ces phases ont des morphologies et compositions chimiques très semblables à celles de l'étude présente. Plusieurs techniques d'analyse chimique (Chapitre IV) ont permis d'identifier ces phases comme étant des carbonitrures.

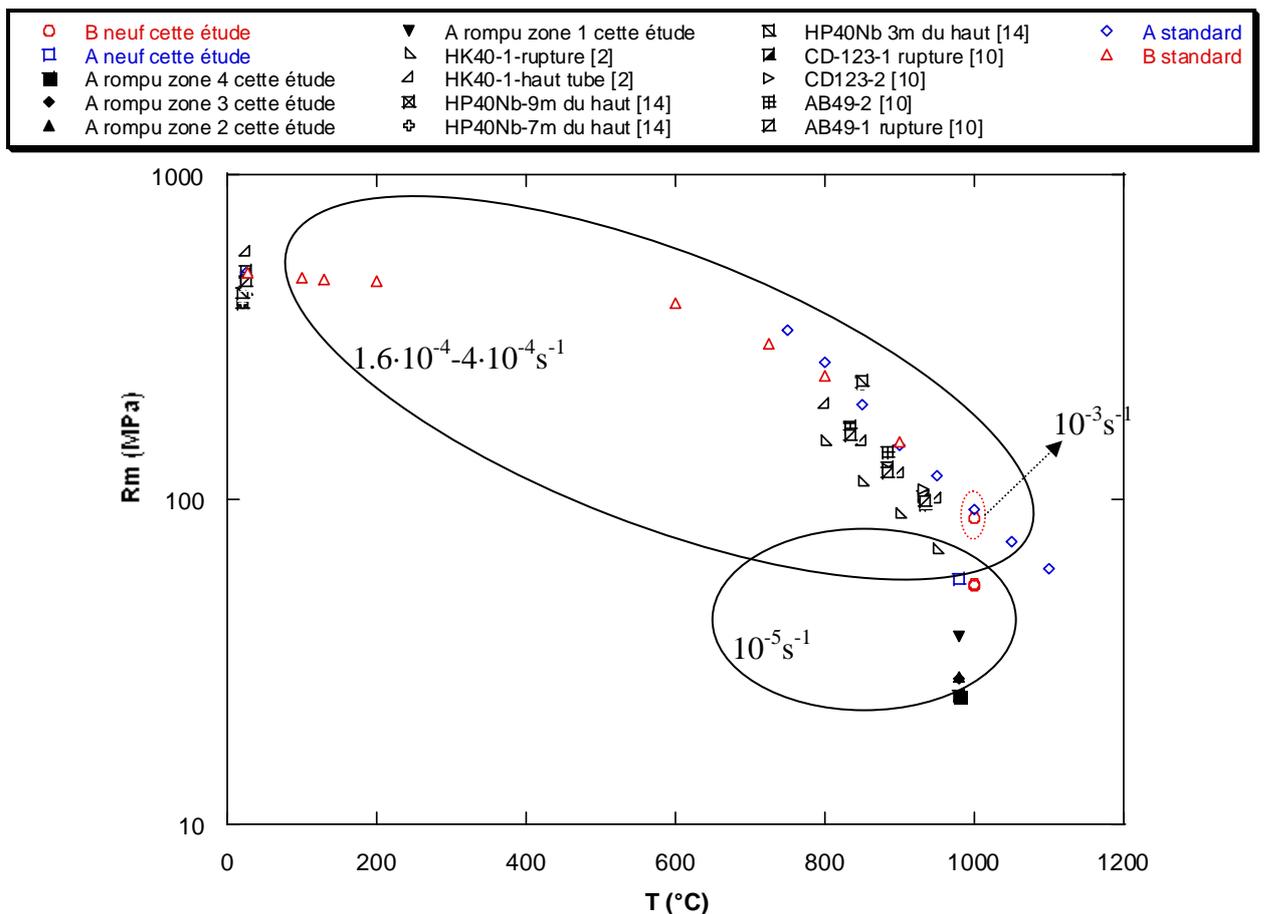
#### II.4. Comportement mécanique des tubes rompues

Des essais de traction lente ont été réalisés afin de définir la résistance résiduelle en traction du matériau constitutif du tube rompu en service. Ils ont été réalisés à la température de service des tubes ( $980^{\circ}C$ ) à une vitesse de déformation lente  $10^{-5}s^{-1}$  en atmosphère inerte (argon).



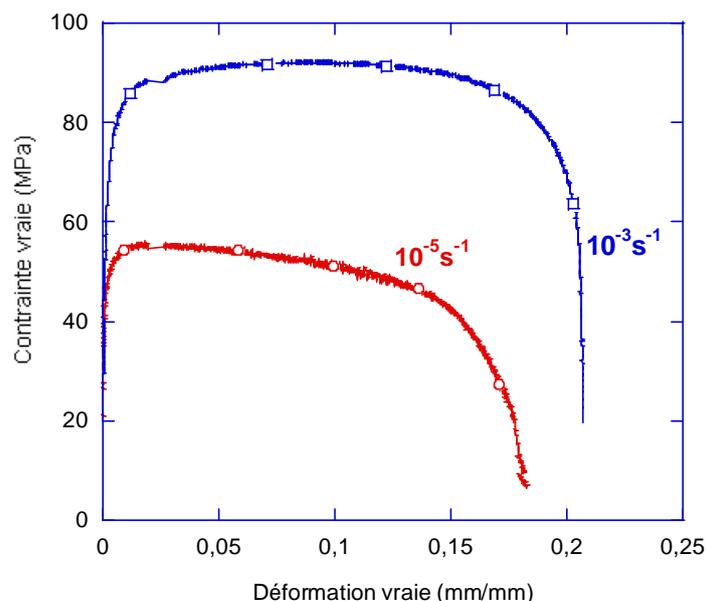
**Figure II- 11** : Courbes de traction réalisées à  $980^{\circ}C$ , à  $10^{-5}s^{-1}$ , sous argon, sur matériau neuf et échantillons prélevés dans le tube rompu à différents endroits

Les courbes de traction des échantillons prélevés dans les zones 3 et 4 (niveau d'endommagement très élevé) et les zones 1 et 2 (niveau faible d'endommagement) ont été comparées au matériau neuf. Les résultats de ces essais sont rassemblés dans la Figure II- 11. Une évolution du niveau de la contrainte du plateau (résistance maximale en traction), sans chute de l'allongement à la rupture a été observée, excepté pour l'échantillon prélevé dans la zone quatre, près de la rupture, qui présente une perte totale de ductilité. Le niveau de contrainte maximal supporté par les échantillons prélevés dans les zones 1, 2 et 3 est légèrement plus élevé que la contrainte nominale appliquée en service. Une comparaison des résultats des essais de traction réalisés lors de cette étude aux résultats de la littérature sur des alliages rompus en service est présentée dans la Figure II- 12. Les premiers présentent des résistances maximales en traction considérablement plus faibles que celles reportées dans la littérature. Cependant, une variation de la résistance en traction est remarquée entre les données standard du fabricant, celles de la littérature, et les résultats de cette étude sur le matériau neuf.



**Figure II- 12:** Evolution de la résistance maximale en traction avec la température et la vitesse de déformation : données de la littérature sur tubes rompus, données standards des deux fabricants et données de notre étude sur matériau neuf et sur tube rompu en service

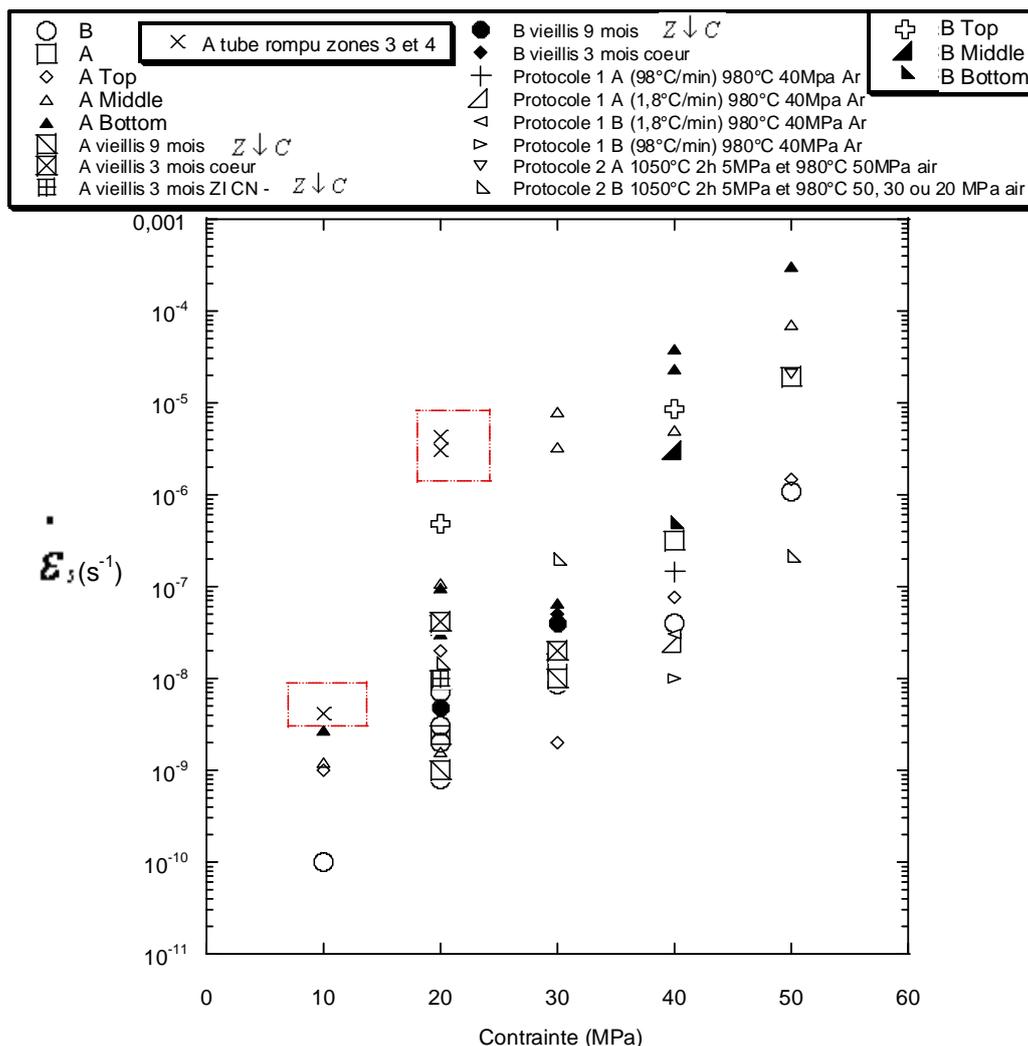
Les essais de traction réalisés lors de notre étude utilisent une vitesse de déformation imposée beaucoup plus lente ( $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) que celle utilisée pour les tests de la littérature ( $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Des essais de traction réalisés pendant cette étude sur les matériaux neufs ont montré un effet important de la vitesse de déformation imposée en traction (Figure II- 13). Afin de s'affranchir de l'effet de section (Chapitre V), deux éprouvettes « épaisses » ( $4 \times 2 \text{ mm}^2$ ), ont été testées à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Les résultats, reportés sur la figure II-13, illustrent le comportement viscoplastique du matériau.



**Figure II- 13:** Effet de la vitesse de déformation sur la résistance maximale en traction du matériau neuf B à  $1000^\circ\text{C}$  sous air synthétique

Cependant, ces essais montrent également que la résistance et la déformation à la rupture sont plus importantes pour la vitesse de déformation la plus rapide ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Par ailleurs la durée de l'essai étant bien évidemment plus longue pour l'essai réalisé à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  il est probable que la microstructure évolue pendant l'essai. Cette différence de résistance en traction entre les résultats de cette étude et ceux de la littérature pourrait donc s'expliquer d'une part par une différence de tenue en traction entre le standard des fabricants et les matériaux neufs testés lors de notre étude et, d'autre part, par l'utilisation de vitesses de déformation différentes.

Des essais de fluage ont été réalisés à faibles charges (10 et 20 MPa) sur des éprouvettes extraites des zones les plus endommagées afin d'estimer la vitesse de fluage secondaire. Les résultats sont comparés, sur la Figure II- 14 dans un diagramme type Norton à d'autres résultats de fluage réalisés lors de l'étude présente sur des matériaux neufs et vieillis sur site.



**Figure II- 14:** Positionnement des résultats de fluage réalisés sur le tube rompu sur le diagramme de Norton à la température de service (980°C) tracé à partir des résultats de notre étude sur matériaux neufs et vieillis en service

Pour un niveau de contrainte semblable à celui que le tube rencontre en service (20 MPa), la vitesse de fluage est nettement supérieure et la durée de vie en fluage semble complètement épuisée. Pour une sollicitation à plus faible charge (10 MPa) le matériau semble détenir encore une durée de vie résiduelle en fluage, sa vitesse de fluage est très proche de celle du matériau vieilli sur site (partie basse du tube).

## II.5. Effet de l'environnement

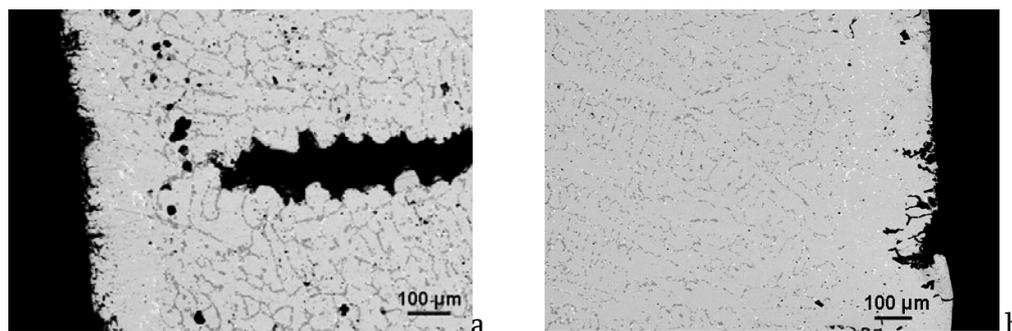
La surface externe du tube a un aspect noirci, indiquant le fonctionnement à haute température et l'effet de l'environnement (oxydation). Sa texture est très lisse (Figure II- 15a) contrairement à la surface du tube centrifugé vieilli en service qui a un aspect

rugueux plutôt granuleux en partie haute (Figure II- 15c) et en partie basse (Figure II- 15b) du tube.



**Figure II- 15 :** *Surfaces externes des tubes a) rompu en service ; b) vieilli sur site -bas du tube ; c) vieilli sur site - haut du tube*

Dans la littérature [11], ce passage d'une surface rugueuse (tube neuf) à une surface lisse avec un aspect vitrifié (tube rompu), a été attribué au phénomène de nitruration. Effectivement, des observations microstructurales sur le tube rompu ont montré la présence des carbonitrures de type  $M_6(C, N)$  dans les espaces interdendritiques. Shu [2] reporte dans ses travaux de thèse la présence d'une zone appauvrie en chrome dans la zone interne de la paroi d'un tube rompu en service et attribue ce phénomène à une surchauffe locale inhabituelle dans cette zone, survenue durant le service. Plusieurs auteurs [2, 12, 13] reportent, comme résultat d'une surchauffe locale, la consommation des carbures riches en chrome par suite de l'évaporation de l'oxyde. Pour des alliages résistants à haute température (le cas de l'acier inoxydable austénitique HP40Mod.Nb de cette étude) le chrome est l'élément clé qui fournit une bonne résistance à l'oxydation. Cette perte en chrome doit être compensée par diffusion des éléments d'alliage vers la couche d'oxyde afin de maintenir une bonne résistance à l'oxydation. Cependant les zones appauvries en chrome peuvent atteindre une épaisseur critique empêchant la diffusion et donc la formation d'oxyde protecteur. Le tube rompu examiné lors notre étude présente également ces zones appauvries en chrome, mais dans notre cas elles concernent les deux zones de surface externe et de surface interne (Figure II- 16). En surface externe l'épaisseur de la zone sans chrome est plus importante (environ 300  $\mu\text{m}$ ) qu'en surface interne (environ 100  $\mu\text{m}$ ), et ce dans les quatre zones identifiées sur la couronne du tube. Cela s'explique par une différence d'atmosphère entre la surface externe (oxydation sous air) et la surface interne (atmosphère carburante). Ces régions appauvries en carbures de chrome ne bénéficient plus de l'effet de durcissement et vont subir un affaiblissement de la structure qui conduit à une augmentation de la vitesse de fluage. A la place des carbures de chrome, des cavités ont été observées en extrême surface (zones appauvries en chrome).



**Figure II- 16:** Zones appauvries en chrome dans la zone 4 : a) surface interne ; b) surface externe

## Synthèse

La rupture du tube reçu pour expertise est ductile, intergranulaire et interdendritique. Une striction locale d'environ 20 % a été observée au niveau de la rupture, causée par l'épuisement de la capacité de déformation du matériau et non pas par l'apparition d'une instabilité plastique localisée. A plus fine échelle, une densité importante de cavités a été observée dans le volume du matériau. Le mécanisme d'endommagement principal est donc le fluage. L'endommagement présente une distribution non-homogène, il est plus important près de la rupture et dans la zone opposée à celle-ci. Son amorçage semble se faire à la frontière grains équiaxes – grains colonnaires, dû à une concentration de contrainte dans cette zone. Un couplage du phénomène de vieillissement au mécanisme d'endommagement par fluage est souligné par la localisation de cavités aux interfaces matrice/précipités.

Une fragilisation du réseau de carbures a lieu dû à la transformation des carbures en carbonitrides par la diffusion de l'azote dans le matériau. Cette diffusion induit également un changement de texture pour la surface externe. Le passage d'une texture rugueuse à une texture plus lisse peut jouer un rôle important sur l'adhérence de la couche d'oxyde protectrice qui se forme durant le service en surface externe. De plus, la formation de cette dernière dépend fortement de la quantité de chrome disponible dans la zone de surface du matériau. Des zones appauvries en chrome ont été observées. Ces zones peuvent atteindre des épaisseurs critiques (300 µm) qui peuvent empêcher la diffusion et donc la formation de la couche protectrice d'oxyde en surface. De plus, ces régions appauvries en carbures de chrome ne bénéficient plus de l'effet de durcissement, ce qui conduit à une diminution des propriétés en fluage. La rupture du tube est un effet conjugué de la fragilisation du réseau de carbures due au vieillissement associé au phénomène de fluage en milieu oxydant.

**Bibliographie**

1. Beachem, C.D., *An Electron Fractographie Study of the Influence of Plastic Strain Conditions upon Ductile rupture Process in metals* Transaction ASM, 1963. 56: p. 318-326.
2. Shu Shi, B.E., M.S., *Repair weldability of heat-resistant stainless steel castings HP45Nb, HP50Nb and 20-32Nb alloys*. 2006, Ph.D. The Ohio State University
3. Shariat, M.H., et al. *In advances creep failure of HP modified Reformer Tubes in an Ammonia Plant*. in *Corrosion Science in the 21st century*. 2003. UMIST, Manchester.
4. May, I.L., T.L.d. Silveira, and C.H. Vianna, *Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes*. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 1996. 66: p. 233-241.
5. Guan, K., H. Xu, and Z. Wang, *Quantitative study of creep area pf HP40 furnace tubes*. Nuclear Engineering and Design, 2005. 235: p. 1447-1456.
6. Gong, J.M., S.T. Tu, and K.B. Yoon, *Damage assessment and maintenance strategy of hydrogen reformer furnace tubes*. Engineering Failure Analysis, 1999. 6: p. 413-153.
7. Jiang, Y., J. Gong, and S. Tu, *Remaining Life Evaluation Maintenace of Service-Exposed HP-Nb Reformer Tubes*. Key Engineering Materials, 2006. 324-325: p. 407-410.
8. Brear, J.M., et al., *Life assessment of steam reformer radiant catalyst tubes - the use of damage front propagation methods*. Pressure Vessels and Piping, 2001. 78: p. 985-994.
9. Ray, A.K., et al., *Analysis of failed reformer tubes*. Engineering Failure Analysis, 2003. 10: p. 351.
10. Swaminathan, J., et al., *Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary heater tubes*. Engineering Failure Analysis, 2007. doi: 10.1016/j.engfailanal.2007.02.004.
11. Jakobi, D. and R. Gommans, *Typical failure in pyrolysis coils for ethylene cracking*. Materials and Corrosion, 2003. 54: p. 881.
12. Gindorf, C., L.Singheiser, and K. Hilpert, *Chromium vaporization from Fe, Cr base alloys used as interconnect in fuel cells*. Steel Research, 2001. 72(11-12): p. 528-533.
13. F.H.Stott, B.G., P.Castello, *The effect of platinum additions on the oxidation of directionally-solidified Ni-Cr-Al-Y-Cr<sub>2</sub>C<sub>2</sub> alloys at 1100 and 1200°C*. Materials at High Temperatures, 1999 16(1): p. 15-26.

## Chapitre III Techniques expérimentales et matériaux

### Sommaire

---

III.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX.....	78
III.1.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES .....	78
III.1.1.	<i>Techniques d'analyses et observations microstructurales globales.....</i>	<i>78</i>
III.1.2.	<i>Techniques d'analyses et observations microstructurales ponctuelles.....</i>	<i>82</i>
III.1.3.	<i>Caractérisation mécanique .....</i>	<i>87</i>
III.1.4.	<i>Caractérisation de l'endommagement.....</i>	<i>92</i>
III.2.	PRESENTATION DES MATERIAUX ETUDIES.....	94
III.2.1.	<i>Compositions chimiques.....</i>	<i>95</i>
III.2.2.	<i>Microstructures à l'état de réception .....</i>	<i>97</i>

### III. Techniques expérimentales et matériaux

Nous présenterons dans ce chapitre, les matériaux à l'état de réception ainsi que les principaux outils de caractérisation utilisés pour déterminer leurs propriétés microstructurales et leurs propriétés thermomécaniques.

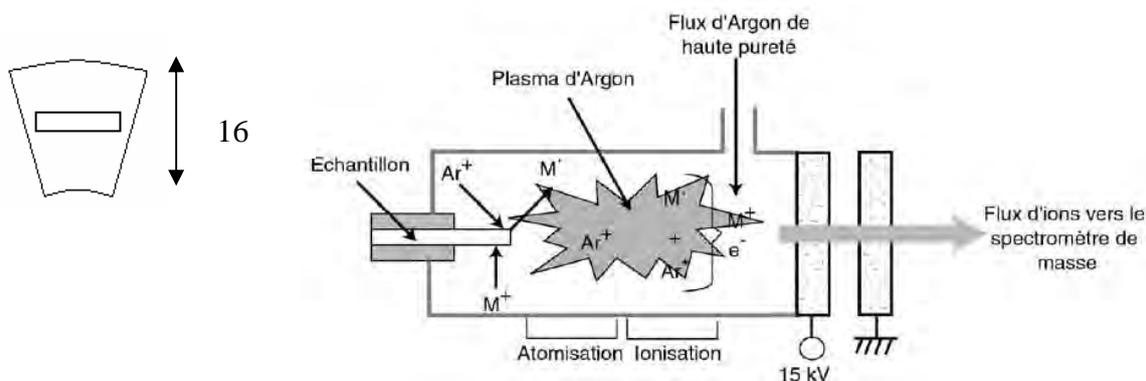
#### III.1. Techniques expérimentales utilisées

##### III.1.1. Techniques d'analyses et observations microstructurales globales

De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées au cours de cette étude. Certaines comme la microscopie optique ou la Micro/Macro-dureté sont classiques et ne seront pas détaillées dans ce chapitre.

##### Spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS)

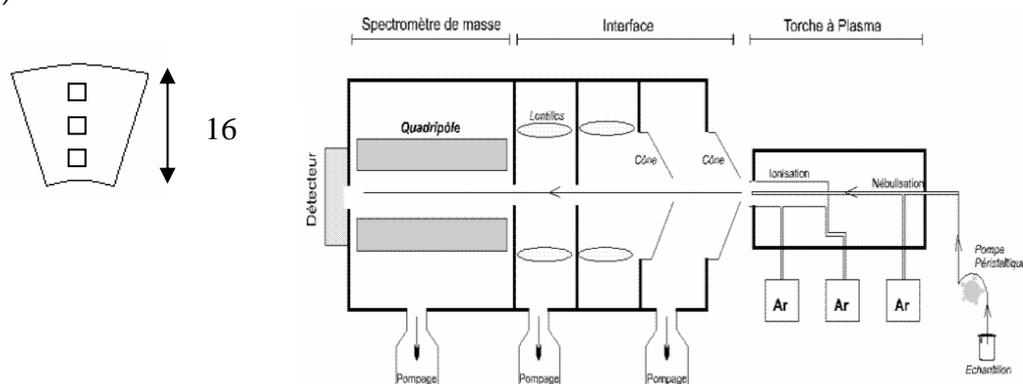
La spectrométrie de masse à décharge lumineuse (Glow Discharge Mass Spectroscopy) a été utilisée dans ce travail afin de déterminer précisément les compositions chimiques à cœur des matériaux à l'état brut de coulée. Cette méthode consiste à atomiser un échantillon par pulvérisation dans un plasma à basse pression. Les atomes de l'échantillon sont alors ionisés et entraînés vers un analyseur de masse pour séparation et détection. La limite de détection étant très basse (de l'ordre du ppb.), cette technique est beaucoup utilisée pour l'analyse des traces. La précision de l'appareil est de 20%, il est donc difficile de déterminer des concentrations importantes avec précision. La technique est rapide car il n'y a pas l'effet de matrice. Pour l'analyse par GDMS, les échantillons ont été découpés de chaque tube (Figure III- 1) sous la forme de petites languettes d'environ 20 mm de long et de section 2x2 mm. Les analyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison (69).



**Figure III- 1:** Schéma de la découpe dans l'épaisseur du tube des échantillons analysés et schéma de principe de la GDMS

### Spectrométrie de masse à plasma couplé inductivement (ICP-MS)

Le couplage torche à plasma et spectrométrie de masse (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) a permis de déterminer la composition chimique de tous les matériaux de l'étude. Cette technique permet de doser en quelques minutes plus de 50 éléments de la table périodique sur les solutions à des teneurs très inférieures à 1 µg/l (ppb).



**Figure III- 2 :** Schéma de la découpe dans l'épaisseur du tube des échantillons analysés et schéma de principe de l'ICPMS

Cette technique est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et un spectromètre de masse quadripolaire pour séparer ces ions en masse. L'échantillon est amené jusqu'à la torche à plasma par une pompe péristaltique. Au contact avec l'argon, l'échantillon est alors nébulisé, puis transporté jusqu'au centre du plasma où les températures atteignent 6000 à 8000°C. L'échantillon est alors atomisé puis ionisé dans sa totalité sous forme de cations monovalents. Une interface composée de deux cônes de nickel et d'une série de lentilles permet de stopper les photons et de focaliser les ions pour les amener au quadripôle pour la séparation en masse. Cette séparation est effectuée pour chaque ion en fonction du rapport masse atomique/charge. Le faisceau ionique est amené sur un détecteur de type multiplicateur d'électrons. Les échantillons doivent peser environ 1g. La densité du matériau étant d'environ 8 g.cm<sup>-3</sup>, des cubes de 4 et 5 mm de côté ont été découpés dans trois zones d'analyse dans l'épaisseur des tubes (surface interne, milieu, surface externe) comme indiqué sur la Figure III- 2.

#### Analyses par fusion

Pour le dosage de l'oxygène et de l'azote la technique la plus précise est l'analyse par fusion. Le principe consiste à placer l'échantillon sous forme solide ou de poudres dans un creuset de graphite placé dans un four à effet joule sous vide. Un courant électrique de forte intensité traverse le creuset et provoque un échauffement. Sous l'effet de l'élévation de température, le matériau fond. L'oxygène et l'azote contenus dans l'échantillon se vaporisent. On a alors des réactions et un dégagement de N<sub>2</sub> et de CO.

Ces gaz sont à haute température, ils émettent donc un rayonnement infrarouge qui a une certaine longueur d'onde. Ce rayonnement est détecté par un capteur infrarouge qui permet de déterminer la quantité de gaz rejeté. On peut donc quantifier des éléments comme l'azote et l'oxygène. La limite de détection est de 10 ppm. Les échantillons sont sous forme solide et doivent peser moins de 1 g pour éviter la saturation des détecteurs. La préparation des échantillons a été la même que pour les analyses ICPMS.

#### Analyses par combustion

L'analyse par combustion est utilisée pour doser C et S. Le principe de fonctionnement est exactement le même que pour la fusion, la seule différence étant que l'analyse se fait sous O<sub>2</sub>, il y a donc combustion de C et de S et les gaz détectés par un capteur infrarouge sont CO et SO<sub>2</sub>.

Les analyses GDMS et ICPMS (par fusion et par combustion) ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison (69).

#### Analyses au microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (MEB-EDS)

Dans le cadre de cette étude un appareil Leo 435VP avec une résolution maximale de l'ordre de 50 nanomètres, situé au CIRIMAT, a été largement utilisé afin de caractériser non seulement la microstructure des alliages bruts de coulée ou vieillis mais également les fûts, les faciès de rupture ainsi que l'endommagement à la suite des essais de fluage. Nous nous contenterons ici de décrire la procédure des observations microstructurales couplées aux analyses chimiques par EDS. La dernière partie de ce chapitre est dédiée au protocole d'analyse de l'endommagement. Ainsi dans le cadre de la caractérisation microstructurale des analyses globales et ponctuelles en MEB couplé à un système EDX ont été réalisées, les conditions d'analyse étant les mêmes : haute tension de 15 kV, distance de travail WD=19 mm et courant Ip=1500 pA.

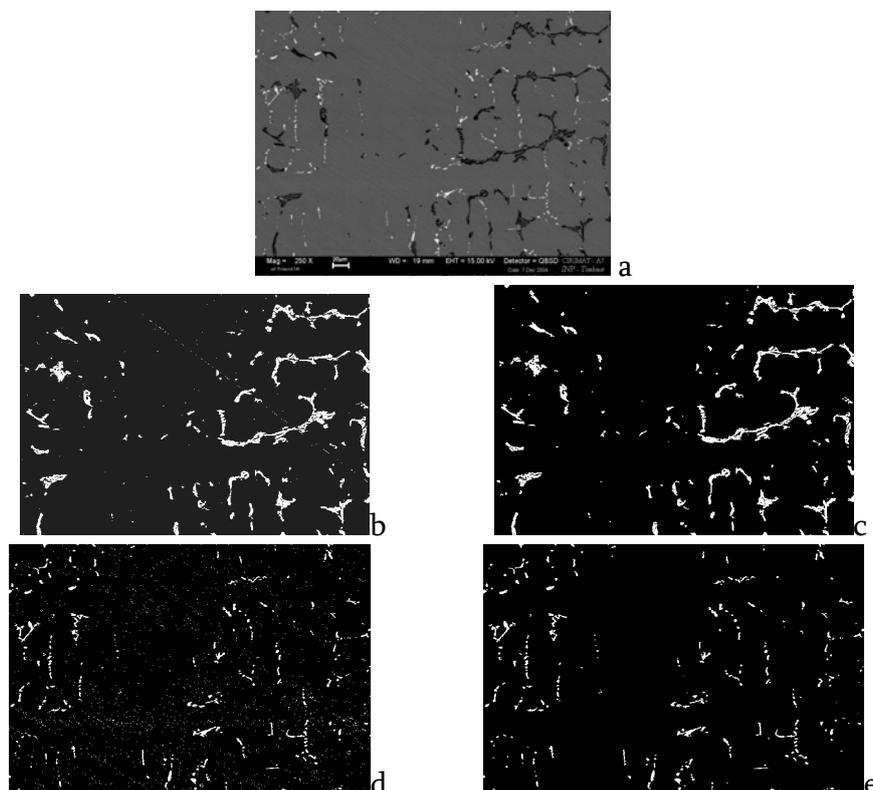
Les mesures globales par EDS ont été réalisées par balayage, le temps de comptage étant de 300 s, sur des zones rectangulaires de 450x340 μm<sup>2</sup>, à un grandissement approprié x250 pour prendre en compte le volume représentatif de la microstructure. Ces mesures, réalisées sur tous les matériaux de cette étude, ont permis, d'une part, de vérifier l'homogénéité de la composition chimique dans la section des tubes et, d'autre part, de déterminer des compositions moyennes pour ces matériaux.

Une correction avec le programme phi-rho-Z a été appliquée. Le « goodness of fit » des mesures qui correspond à la qualité du spectre enregistré a été satisfaisant mais la somme des vraies teneurs d'éléments n'étant pas toujours proche de 100% pds., ces

dernières ont été normalisées avec : 
$$\frac{100X_{\text{élément}}(\% \text{mass.})}{\sum_{\text{totale}} -C(\% \text{mass.}) - N(\% \text{mass.})}$$

Analyse d'images :

A partir des images MEB en électrons rétrodiffusés montrant le contraste chimique des phases, un traitement d'image a été réalisé à l'aide du logiciel Aphelion afin d'extraire la fraction surfacique de ces phases. La procédure peut être décomposée en trois étapes : l'observation et l'acquisition, le traitement d'image (seuillage et binarisation) et enfin extraction de la fraction surfacique. Les précipités en blanc et gris ont été étudiés séparément par un seuillage des niveaux de gris. Un seuillage correct a pu être défini pour chaque type de précipité en élargissant le domaine de niveau de gris, jusqu'à ce qu'une image satisfaisante soit obtenue. Ensuite, le bruit est diminué sur l'image par une opération d'ouverture (érosion de 1 pixel en taille suivie par une dilatation de 1 pixel dans l'image initiale). Cet algorithme donne une légère sous-estimation des précipités, ceux qui auraient une taille plus petite que 2 pixels disparaissent. Nous avons vérifié que cette opération n'avait pas d'effet significatif sur la fraction surfacique finale de précipités obtenue (Figure III- 3).



**Figure III- 3 :** Exemple d'images utilisées pour l'approche quantitative de la fraction surfacique des précipités ; a) image MEB d'origine en électrons rétrodiffusés ; b) détection initiale des précipités en contraste sombre ; c) image prête pour des mesures quantitatives des précipites de b); d) détection initiale des précipités en contraste clair (blanc) ; e) image prête après ouverture pour des mesures quantitatives des précipités de d)

### Diffraction des rayons X- DRX

Les analyses DRX ont été réalisées avec un appareil Seiffert XRD 3000TT sur des échantillons massifs polis jusqu'à 2400 SiC dans le but d'identifier les phases présentes dans les alliages et d'obtenir des informations concernant la cristallographie des précipités analysés. La surface analysée a été positionnée perpendiculairement à l'axe du tube et l'aire du faisceau RX a été environ 1,5 mm<sup>2</sup>. Les analyses ont été réalisées dans un intervalle 2θ de 34 à 47° pour tous les matériaux étudiés massifs et dans un intervalle 20 à 100° pour les matériaux vieillis au laboratoire et rompus en service, massifs et en poudre, en utilisant un rayonnement Cu Kα ( $\lambda_{K\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$ ). Les réflexions ont été collectées par pas de 0,05° et un temps de comptage de 60 ou 90s pour chaque pas.

### **III.1.2. Techniques d'analyses et observations microstructurales ponctuelles**

#### Analyses au microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (MEB-EDS)

Les mesures ponctuelles par EDS ont été réalisées sur tous les matériaux, par pointé sur les différents précipités en présence, le temps de comptage étant de 100s et le grandissement de x2000. La quantification des éléments comme l'azote et le carbone n'est pas possible en EDS, cependant une estimation qualitative des teneurs en carbone a été représentée par les symboles suivants :

- ↗↗ signal très fort, correspondant à un carbure très riche en carbone
- ↗ signal fort, correspondant à un carbure moins riche en carbone
- ↘↘ signal très faible, correspondant à un carbure contenant très peu de carbone
- ↘ signal faible, correspondant à un carbure contenant peu de carbone

La précision des analyses ponctuelles est fortement influencée par la taille des précipités et l'inhomogénéité de la phase analysée. Afin de mieux préciser la nature des précipités présents dans les différents alliages des techniques d'analyses supplémentaires qui seront présentées par la suite ont été utilisées.

#### Microsonde de Castaing (EPMA)

Des analyses de la composition chimique des phases présentes ont aussi été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA SX50 au laboratoire LMTG de Toulouse par M. Ph. de Parseval. L'appareil est équipé de trois spectromètres dispersifs en longueur d'onde (WDS) qui permettent l'analyse des radiations X émises par un

échantillon sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons. Les électrons incidents ionisent les atomes du matériau, le retour de l'atome à l'état initial s'accompagnant de l'émission d'un photon X d'énergie et de longueur d'onde caractéristique de l'atome émetteur. Un microscope optique associé à une caméra donne une image vidéo de la surface de l'échantillon. Après corrections ZAF, le logiciel renvoie le pourcentage massique, l'intervalle de confiance à 95%, la limite de détection à 95% et la limite absolue de détection. Cette technique permet d'analyser trois éléments simultanément, avec une durée d'analyse pour chaque élément de 20 secondes en moyenne. Il faut moins de deux minutes pour analyser une dizaine d'éléments avec une précision relative de l'ordre du pourcent. Deux programmes d'analyse ont été définis dans le cadre de cette étude pour les trois spectromètres dispersifs en longueur d'onde :

Programme 1 : le premier spectromètre analyse l'azote, le deuxième le carbone et le troisième le fer, le nickel et le chrome

Programme 2 : le premier spectromètre analyse le niobium, le deuxième le silicium et le troisième le fer, le nickel, le chrome et le manganèse

Le volume d'analyse est de quelques microns cube et les limites de détection (qui dépendent du temps d'analyse) d'environ 100 ppm. Outre la rapidité et la précision des analyses quantitatives, l'intérêt de la microanalyse par sonde électronique de Castaing réside dans la possibilité de dosage d'une gamme d'éléments allant du béryllium à l'uranium (y compris donc les éléments légers).

Outre des analyses ponctuelles deux grilles d'analyses automatiques ont été réalisées sur le matériau A rompu en service et le matériau A vieilli au laboratoire à 1000°C pendant 9 mois sous air. Sur le tube A rompu en service les 64 premiers points d'analyse ont été choisis manuellement en enregistrant les positions d'analyse dans une première grille, ensuite une grille d'analyse automatique de 14x14 (lignes x colonnes) a été lancée. Au total 260 points d'analyse ont été enregistrés sur ce matériau. Ces analyses automatiques ont été réalisées uniquement avec le programme 1, l'objectif étant de vérifier et préciser la présence de l'azote dans ces matériaux.

Sur le matériau A vieilli au laboratoire à 1000°C pendant 9 mois sous air, une grille de trois lignes de cent points espacés de 60  $\mu\text{m}$  a été définie. Les deux programmes d'analyse ont été utilisés pour cette grille d'analyses automatiques.

### Spectroscopie de photoélectrons X (ESCA ou XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est un outil performant pour caractériser l'extrême surface de tout matériau solide (profondeur analysée inférieure à 10 nm). Soumis à un flux de photons X, le matériau émet par effet photoélectrique des électrons qui sont analysés en nombre (aspect quantitatif) et en énergie (identification des éléments et espèces chimiques). Cette technique permet d'analyser tous les éléments (sauf H et He), de déterminer leur concentration atomique ainsi que la nature des liaisons chimiques et de mettre en évidence les ségrégations superficielles (analyse en résolution angulaire et/ou décapage ionique). Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leur séparation en énergie.

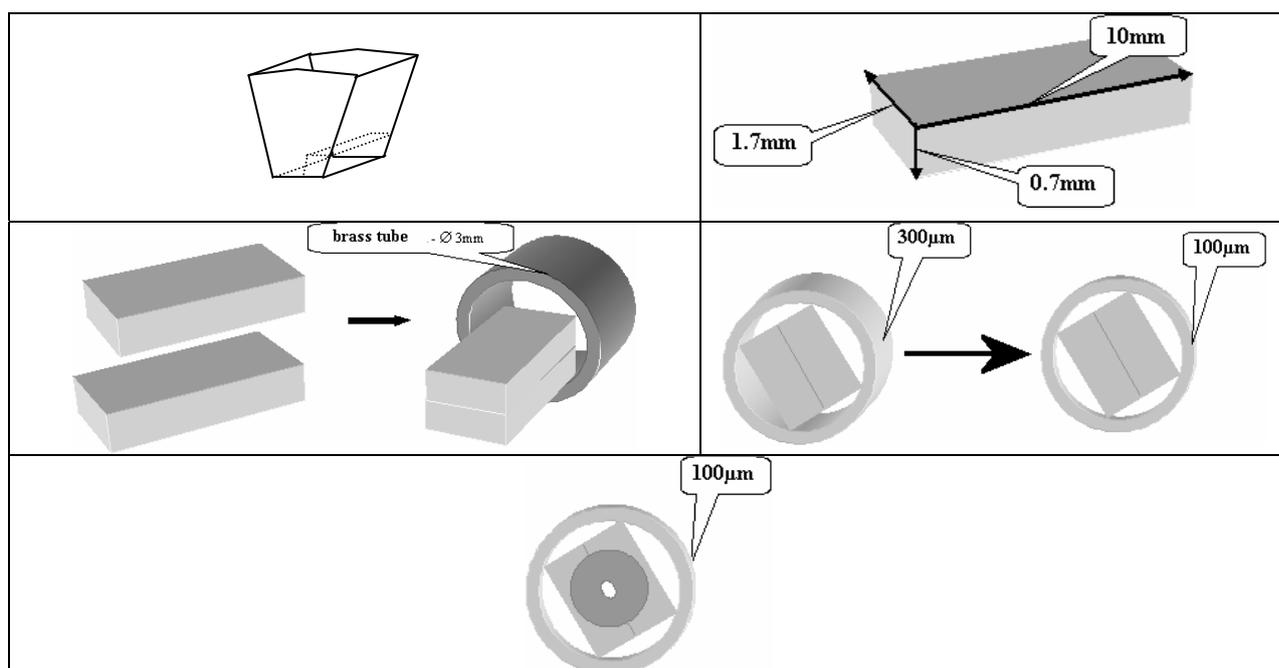
Les analyses ont été réalisées sur les échantillons après décapage ionique (Ar<sup>+</sup>) de la surface. Ce décapage a comme but d'éliminer toute contamination superficielle et de visualiser les différents précipités. La zone décapée est d'environ 3x3 mm<sup>2</sup> et la zone d'analyse de 0,3x0,7 mm<sup>2</sup>. Les analyses ont été réalisées à chaque fois sur le précipité et sur la matrice adjacente, et cela sur les matériaux A vieilli au laboratoire et A rompu en service. Les résultats des analyses présentent sous forme de spectres Intensité / Energie Cinétique et Intensité / Energie de liaison. Les analyses ont été effectuées par deux laboratoires, LCPME à Nancy (54) et CPCM à l'Université de Barcelone.

### Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est utilisée pour caractériser la microstructure des matériaux à une échelle très fine (résolution maximale de l'ordre du dixième de nanomètre). D'autre part, l'intérêt de cette technique réside dans la possibilité de réaliser des diagrammes de diffraction électronique et ainsi de connaître la nature cristallographique des phases observées. Le microscope électronique utilisé dans cette étude (JEOL JM 2010) est également pourvu d'un analyseur EDX permettant d'obtenir la composition chimique locale des différentes phases.

Dans ce travail, deux types de lames ont été préparés :

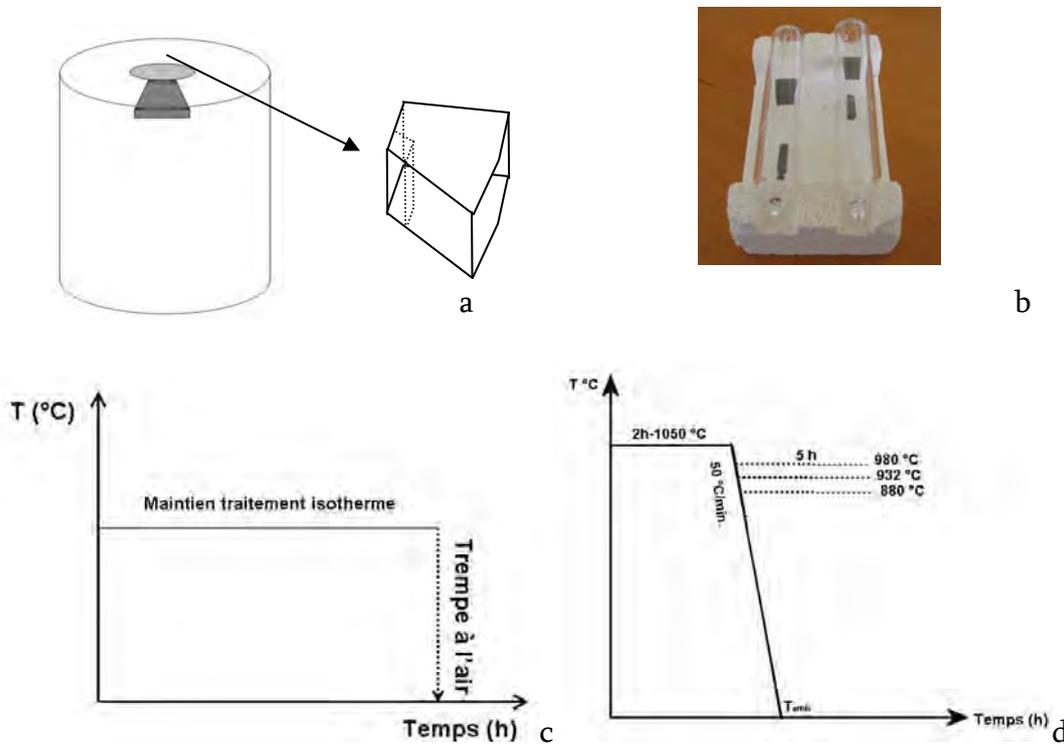
- des lames « massives » amincies par polissage mécanique puis électrolytique (mélange Méthanol (9/12 vol), Acide perchlorique (1/12 vol) et 2-Butoxy'ethanol (2/12 vol) - E=22V (0.22A) - T=-5°C). Ces lames ont été réalisées afin d'observer les structures et la nature des différents précipités dans le matériau A vieilli au laboratoire 9 mois à 1000°C sous air
- des sections transverses amincies par polissage mécanique puis ionique (PIPS de marque Gatan). Ces lames nous ont permis d'observer les interfaces métal/oxyde dans les matériaux A et B vieillis au laboratoire 9 mois à 1000°C sous air.



**Figure III- 4 :** Préparation des sections transverses pour les analyses MET

Deux parallélépipèdes ont été coupés en surface interne dans chaque tube. La préparation de sections transverses, présentée dans la Figure III- 4, consiste à coller ces deux surfaces internes l'une contre l'autre à l'aide de résine époxy. Ce "sandwich" est alors introduit dans un tube en cuivre de 3 mm de diamètre rempli de colle. Après polymérisation de la colle à l'étuve, des petites rondelles de 200 μm d'épaisseur sont découpées à la scie à fil puis amincies par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 100 μm. Un cuvetage des rondelles à la pâte diamantée est effectué, l'épaisseur de la rondelle au fond de la cuvette étant alors de l'ordre de 50 μm. Les échantillons sont enfin exposés à un bombardement ionique PIPS « Gatan » jusqu'au percement. Le MET utilisé est un JEOL JM 2010 équipé d'un analyseur EDS permettant d'obtenir une analyse semi-quantitative des phases. Les observations et analyses ont été faites au service TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier, par Mme. M.C. Lafont.

Afin de mieux décrire l'évolution microstructurale, des traitements thermiques ont été réalisés au laboratoire. Les résultats sont présentés dans le chapitre IV. Les traitements thermiques ont été réalisés à chaque fois sur les deux matériaux A et B, sur des sections de tube prélevées comme le montre la Figure III- 5.



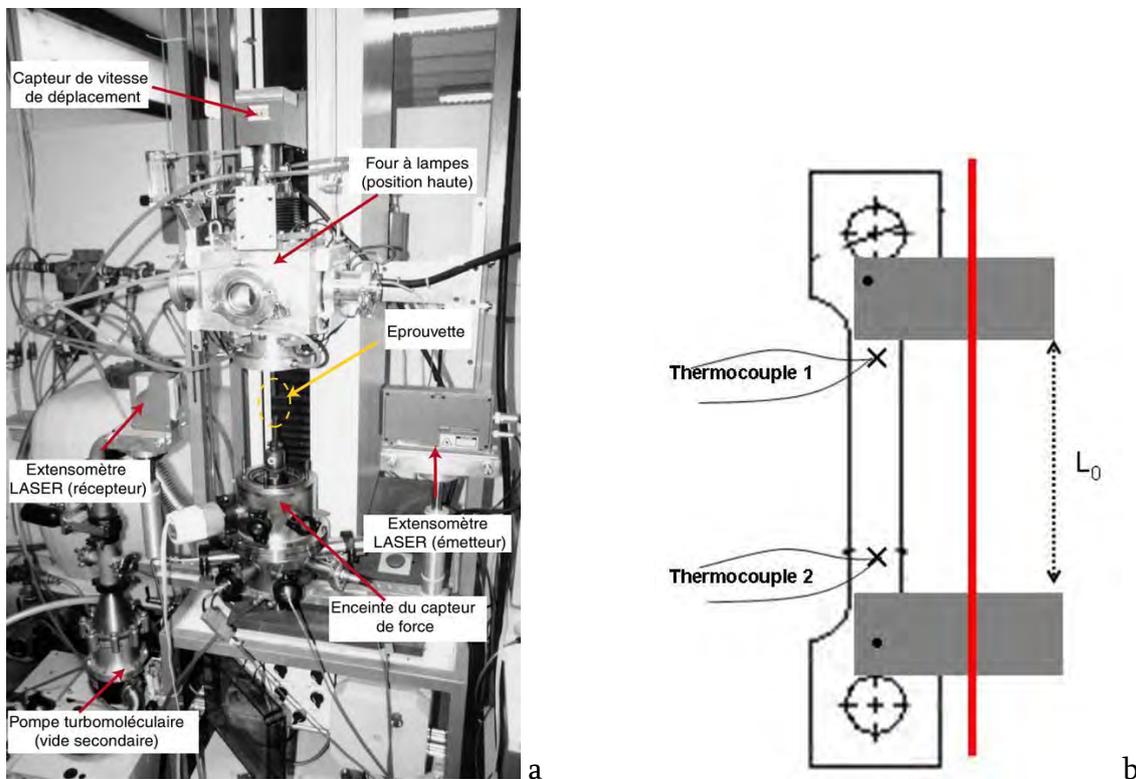
**Figure III- 5:** a) Schéma de découpe dans l'épaisseur du tube des échantillons pour traitements thermiques ; b) échantillons sellés dans une ampoule en quartz sous argon avant traitement thermique ; c) traitement thermique isotherme ; d) traitement thermique à deux paliers

Les traitements thermiques ont été réalisés soit sur des échantillons introduits directement dans le four (A et B à l'état brut de coulée), soit sur des échantillons en ampoule scellés sous argon (A brut de coulée et A vieilli en service Middle). Lors de la première procédure (Figure III- 5c) les échantillons ou les ampoules contenant les échantillons ont été introduits dans le four préchauffé à la température du traitement thermique. Au temps de maintien choisi pour le traitement thermique ont été ajoutées dix minutes considérées comme le temps nécessaire à l'homogénéisation en température des échantillons. A la fin du maintien une trempe à l'air a été réalisée. Un deuxième protocole (Figure III- 5c) consiste à introduire les échantillons dans le four chauffé à  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les maintenir 2 heures à cette température, les refroidir à  $50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . jusqu'à  $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $932\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et faire un maintien de 5 heures à cette température. A la fin, une trempe à l'air est réalisée. Les conditions de la campagne de traitements thermiques réalisés lors de cette étude sont regroupées dans l'Annexe III-3.

### III.1.3. Caractérisation mécanique

#### III.1.3.1. Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction électromécanique MTS (Figure III- 6). Cette dernière est équipée d'un four à lampes trois zones permettant des vitesses de montée et descente en température supérieures à  $10\text{ °C/s}$  jusqu'à  $1100\text{ °C}$ , et d'une enceinte permettant de travailler sous atmosphère contrôlée. L'allongement des éprouvettes est mesuré et enregistré tout au long de l'essai par l'intermédiaire d'un extensomètre laser qui détermine l'allongement relatif entre les deux drapeaux soudés sur les têtes des éprouvettes avec une précision de  $1\text{ }\mu\text{m}$ .



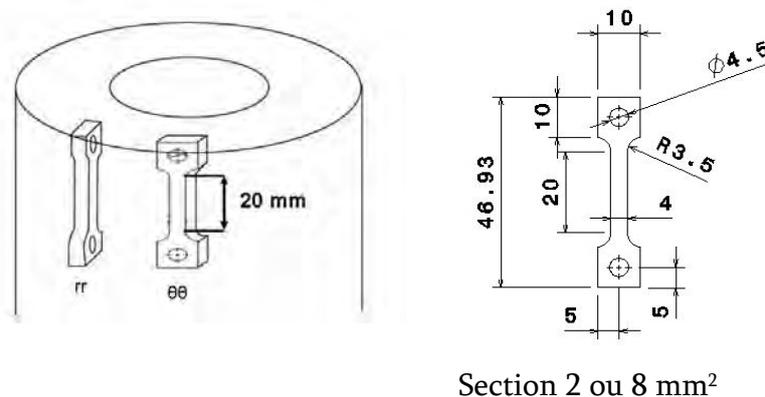
**Figure III- 6 :** a) Machine électromécanique de traction MTS ; b) Montage de drapeaux et thermocouples sur l'éprouvette

La température est mesurée par deux (ou trois) thermocouples de type K soudés sur la partie utile en haut et bas de l'éprouvette afin de mesurer la température réelle de l'éprouvette. Le gradient thermique est inférieur à  $10\text{ °C}$  pour les températures étudiées. La cellule de charge de  $5\text{ kN}$  placée à l'intérieur de l'enceinte permet de mesurer la charge effectivement supportée par l'éprouvette lors de l'essai. L'acquisition de données comme la force, la déformation et le temps se fait à l'aide du logiciel

TestWorks de la société MTS. L'acquisition de la température se fait avec le logiciel DataLogger.

Les essais de traction ont été réalisés à des vitesses de déformation imposée lentes ( $10^{-3}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ), à des températures de 950, 980, 1000 et 1050°C sous air synthétique, argon hydrogéné (Ar 5vol. %-H<sub>2</sub>) ou argon. La montée en température de l'essai est réalisée à 50 °C/min. puis un maintien de dix minutes est programmé avant le début de l'essai. La plupart des éprouvettes ont été prélevées dans l'épaisseur du tube selon la direction  $\theta\theta$  du tube, avec l'axe de l'éprouvette parallèle à l'axe longitudinal du tube comme le montre la Figure III- 7a.

Afin de déterminer l'effet de l'orientation du prélèvement dans l'épaisseur du tube, deux éprouvettes ont été prélevées sur les matériaux bruts de coulée perpendiculairement au rayon du tube (voir Figure III- 7a). Pour toutes les géométries d'éprouvette, les axes primaires des dendrites sont perpendiculaires à la direction de la contrainte appliquée. Les faces des éprouvettes de traction ont été polies « miroir » jusqu'à  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  et les tranches jusqu'au papier 4000 SiC.

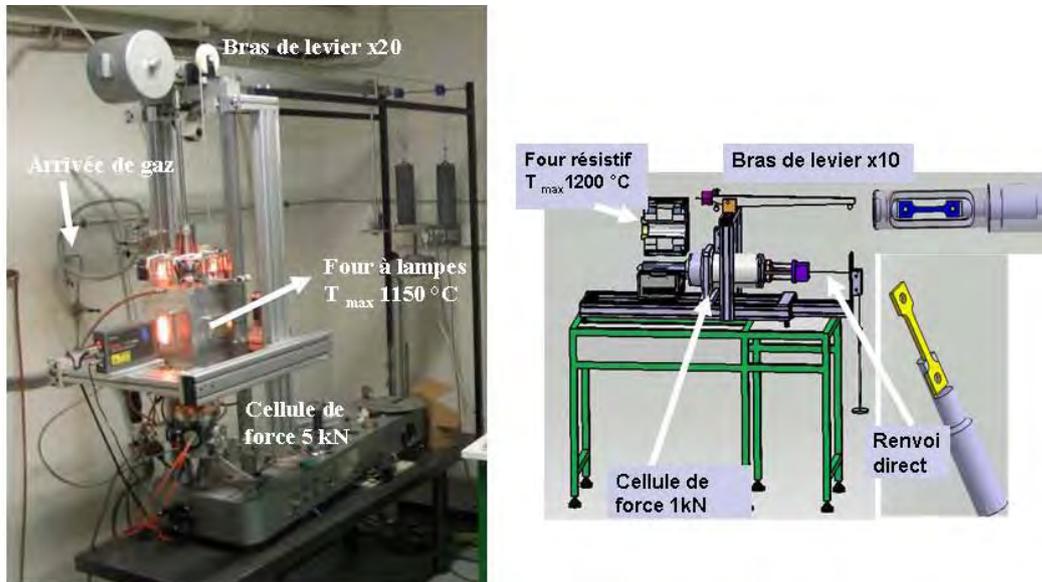


**Figure III- 7:** a) Schéma d'usinage des éprouvettes dans le tube ; b) Géométrie des éprouvettes de traction (unité= mm)

### III.1.3.2. Essais de fluage

Les essais de fluage ont été menés dans un premier temps sur un banc de fluage vertical à bras de levier. La machine est équipée d'un bâti de type Adamel avec un bras de levier de rapport 20, un four à lampes qui permet d'atteindre une température maximale de 1150°C, une enceinte étanche sous la forme d'un tube en quartz permettant la réalisation des essais sous atmosphère contrôlée, une cellule de charge de 5 kN et un système laser identique à celui utilisé dans la MTS pour la mesure de la

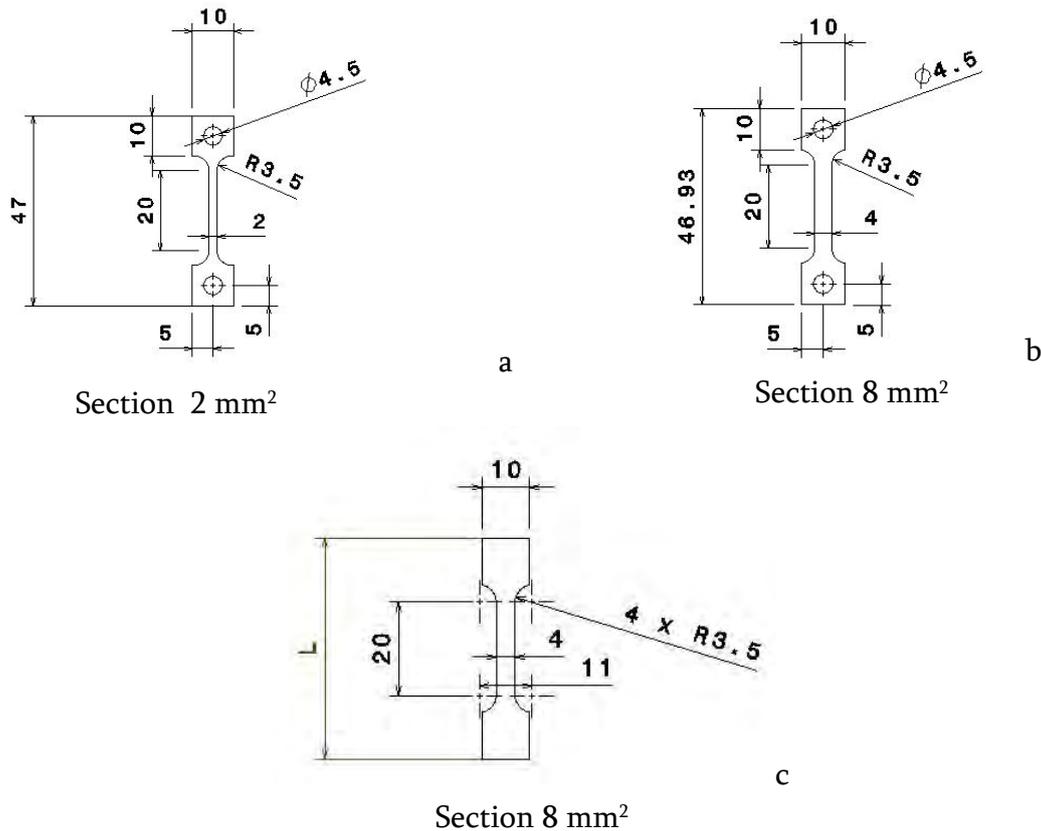
déformation de l'éprouvette. L'acquisition de données (température, laser, force) est réalisée à l'aide du logiciel DataLogger.



**Figure III- 8:** Bancs de fluage a) vertical ; b) horizontal permettant de réaliser des essais de fluage de longue durée sous atmosphère

Dans un second temps un banc de traction horizontal a été modifié et adapté <sup>1</sup> lors de cette thèse pour des essais de fluage de longue durée. Le four à lampes trois zones ( $T_{max} = 900^{\circ}\text{C}$ ) a été remplacé par un four résistif à une zone ( $T_{max} = 1100^{\circ}\text{C}$ ) qui permet de réaliser des essais très longs et de s'affranchir du problème de puissance ou de durée de vie des lampes. De plus, le système d'accroche de l'éprouvette est optimisé pour éviter les pertes importantes de chaleur, permettant d'avoir un gradient thermique nul. Quant au système de chargement, le pilotage en déplacement par un moteur pas à pas a été remplacé par un bras de levier x10 et un renvoi direct sur la ligne (pour des essais de fluage à très faible chargement). La cellule de charge est de 1kN. Afin d'avoir la possibilité de réaliser des essais en atmosphère contrôlée mais pouvoir aussi obtenir des mesures fiables du laser, le tube en quartz a été amélioré (fenêtres parallèles). L'acquisition des données (température, laser, force) est passée de Labview à DataLogger. De manière à optimiser le nouveau système d'accroche sans goupilles réalisé sur cette machine (voir la Figure III- 8), la géométrie des éprouvettes a été adaptée comme le montre la Figure III- 9c. Seules les éprouvettes réalisées dans les matériaux vieillis au laboratoire ont été usinées selon cette géométrie.

<sup>1</sup> Développement Jean-Claude Salabura, Jean-Baptiste Dechamps (CIRIMAT)

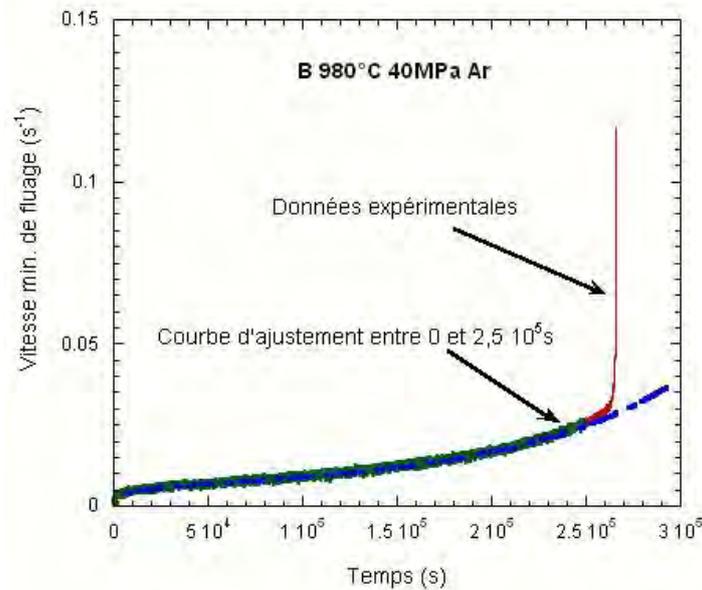


**Figure III- 9:** Plans des éprouvettes de fluage (unité=mm)

Avant les essais mécaniques, les faces des éprouvettes ont été polies « miroir » au papier SiC 4000 et les tranches en utilisant du papier SiC 320 afin d'enlever les défauts d'usinage. Ensuite un dégraissage à l'acétone et un rinçage à l'éthanol sont effectués. La section des éprouvettes a été soigneusement mesurée avant l'essai en utilisant une binoculaire optique.

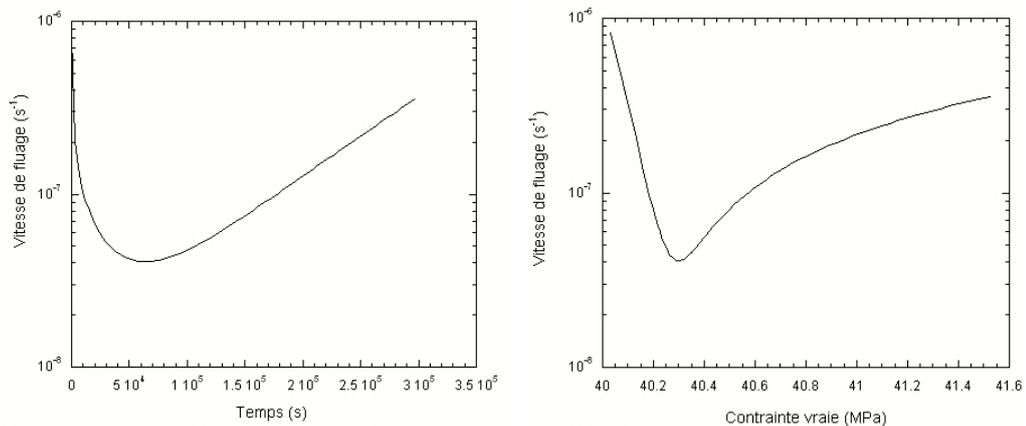
#### Analyses des courbes de fluage

La vitesse de fluage minimale obtenue lors du fluage secondaire (second stade sur une courbe classique de fluage) peut être reportée dans un diagramme de type Norton en fonction de la contrainte appliquée. Par ailleurs, une analyse plus détaillée peut être réalisée. Ainsi les courbes de fluage ont été ajustées avec une courbe de tendance d'équation générale  $\varepsilon = m_1 + m_2 \exp(t/10^4) + m_4 \exp(t^2/10^8) + \ln[1 + m_5 x (t/10^4)^{0.33}]$ , où  $\varepsilon$  est la déformation,  $m_1$  à  $m_5$  sont des coefficients et  $t$  est le temps. La Figure III- 10 montre l'exemple d'une courbe de fluage ainsi que de sa courbe de tendance après ajustement.



**Figure III- 10 :** Exemple de « fit » d'une courbe de fluage réalisé sur les données dans l'intervalle de temps 0 à  $2,5 \cdot 10^5$ s. Test de fluage sur B1 brut de coulée à 980°C, 40MPa sous argon

Une fois le bon ajustement obtenu, la déformation calculée a été dérivée par rapport au temps afin d'obtenir la vitesse de fluage à tout moment de l'essai de fluage (Figure III-11a). A force constante imposée, la déformation lors de l'essai induit une évolution de la contrainte (Figure III- 11b). La vitesse secondaire de fluage reportée dans le diagramme de Norton est celle donnée par le point minimal de cette courbe.



**Figure III- 11:** Evolution de la vitesse de fluage a) avec le temps ; b) avec la contrainte vraie

Dans le cadre de notre étude, les résultats de fluage seront présentés dans un diagramme de type Norton représentant l'évolution de la vitesse secondaire de fluage en fonction du niveau de chargement. Par ailleurs, les essais menés jusqu'à rupture

seront aussi présentés dans un diagramme de type Larson-Miller construit en utilisant comme paramètre:  $LMP(\sigma) = T(22,9 + \log t_r)/1000$ , où T est la température (K) et  $t_r$  est le temps à rupture (heures).

#### III.1.4. Caractérisation de l'endommagement

##### Protocole d'analyse de l'endommagement des éprouvettes après fluage

Ce protocole a deux objectifs : localiser l'endommagement (aux joints de grains, aux interfaces matrice/précipités ou dans la matrice  $\gamma$ ) et le quantifier. Dans un premier temps, des micrographies optiques permettent l'observation de la structure de grains et les fissures macroscopiques après attaque chimique : 1g  $\text{CuCl}_2$ , 16 ml  $\text{HCl}$ , 48 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 16 ml  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ . Ensuite, des images MEB mettent en évidence l'endommagement à plus fine échelle (micro-fissures et cavités). Une corrélation entre ces deux techniques a été nécessaire afin de localiser l'endommagement. Un protocole d'analyse de l'endommagement sur des éprouvettes après fluage a été mis au point. Les éprouvettes après fluage (mené jusqu'à la rupture ou interrompu) ont été polies « miroir » au papier SiC 4000, ensuite nettoyées aux ultrasons 5 minutes dans un bain d'éthanol et séchées. Des images MEB ont été réalisées et une quantification de l'endommagement (fraction surfacique des cavités et fissures) a été réalisée à l'aide du logiciel d'analyse d'image SCION. Les premières expériences ont montré que certaines cavités sont invisibles en MEB du fait de la préparation, le polissage mécanique les ayant comblées avec de la matière de matrice  $\gamma$ . Pour s'affranchir de cet inconvénient, un polissage électrolytique à 2 Volts pendant 10 s dans un mélange d'acide perchlorique 10% et éthanol 90%, a été appliqué aux éprouvettes polies afin de révéler (« déboucher ») les défauts.

La quantification de l'endommagement a été réalisée comme le montre la Figure III- 12 sur des images MEB en électrons rétrodiffusés prises le long de l'axe médian du fût de l'éprouvette à plusieurs distances en partant des têtes vers la zone de rupture ou bien vers le milieu du fût.

Cette méthodologie a été appliquée en surface de l'éprouvette après fluage, mais aussi au cœur sur certaines éprouvettes comme la Figure III- 13 le montre. Les mesures d'endommagement à cœur sont obtenues suite à des polissages successifs réalisés en contrôlant l'épaisseur abrasée.

Des mesures de la section de l'éprouvette à plusieurs distances (correspondant aux zones d'analyse de l'endommagement) en partant des têtes vers la zone de rupture ou bien vers le milieu du fût ont été également réalisées. Les résultats sont regroupés sur des graphiques représentant un profil de distribution de l'endommagement (D%) et des

rapports des dimensions (section) de l'éprouvette mesurés avant et après l'essai de fluage ( $S/S_0$ ), tout au long du fût de l'éprouvette (Figure III- 14).

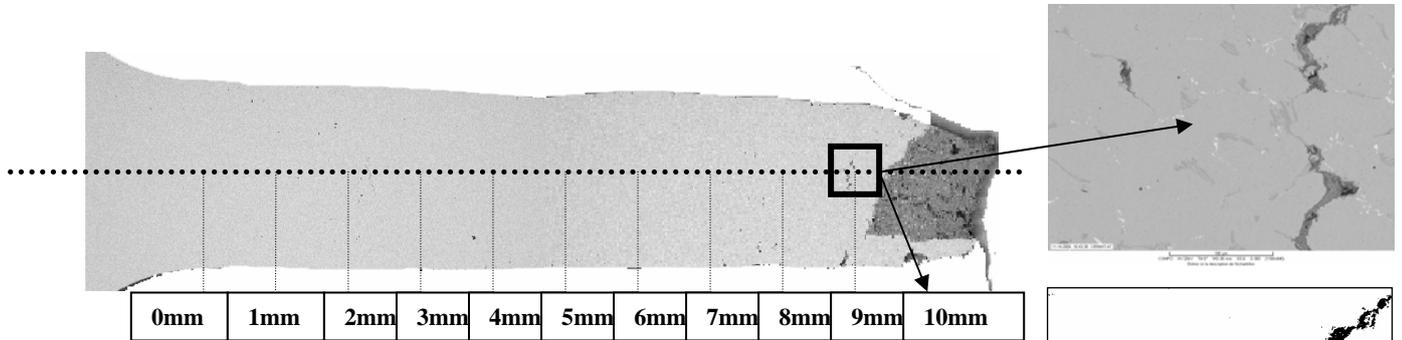


Figure III- 12: a) Image MEB en électrons rétrodiffusés; b) image binaire de a) qui donne la fraction surfacique de l'endommagement

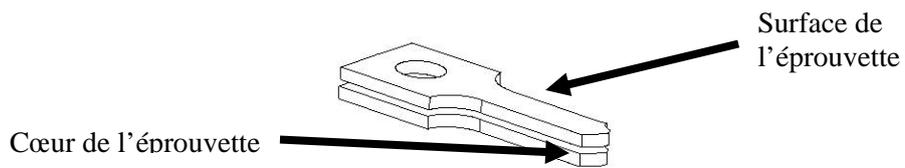


Figure III- 13: Zones d'analyse de l'endommagement sur une éprouvette de fluage

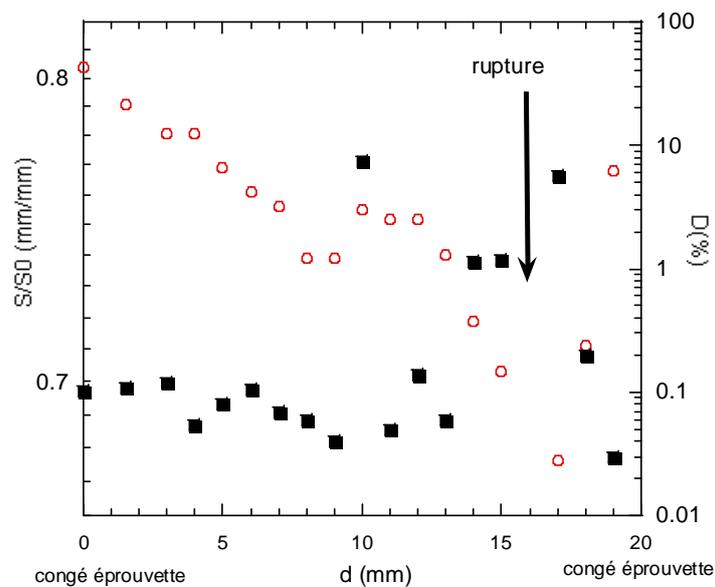


Figure III- 14: Distribution de l'endommagement et évolution de la section de l'éprouvette tout au long du fût. Tube B, 1030°C, 50 MPa.

### III.2. Présentation des matériaux étudiés

Le matériau brut de coulée étudié est un acier austénitique inoxydable Fe-Ni-Cr, nuance HP-40 modifié avec 1% pds. de niobium. Cet alliage est utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication des tubes reformeurs centrifuges qui sont les principaux composants d'une plateforme de production d'hydrogène. Deux alliages désignés A et B lors de cette étude ont été fournis par deux fabricants différents.

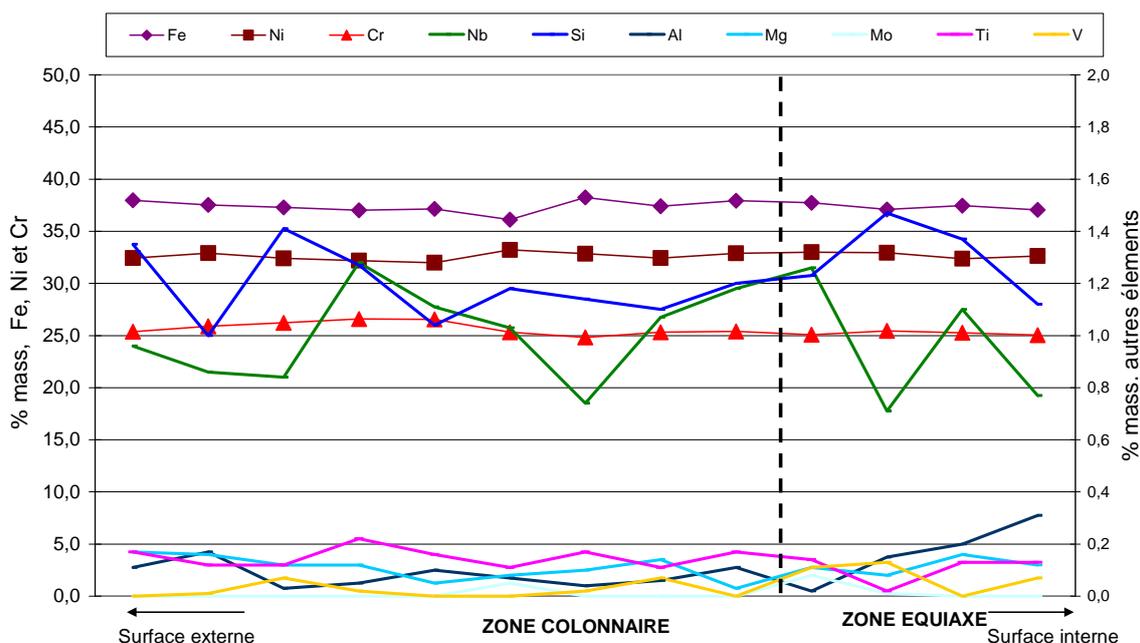
D'autre part, les mêmes nuances d'alliage A et B avec des histoires thermomécaniques différentes (vieillis sur site ou/et rompu en service) ont été reçues pour des analyses microstructurales, mécaniques et d'endommagement. Les caractéristiques principales de ces tubes sont présentées dans le Tableau III- 1. La sollicitation thermomécanique lors du service n'est pas homogène dans la hauteur du tube. Ainsi pour les tubes A et B vieillis sur site (environ 2-3 ans), trois matériaux seront étudiés selon leur localisation dans la hauteur du tube radiant : les A- et B-Top, prélevés en haut du tube où la température est la plus faible, les A- et B-Middle, prélevés au milieu et vieillis à plus haute température, et enfin A- et B-Bottom, qui proviennent du bas des tubes et ont été encore plus sollicités thermiquement. Enfin, nous disposons d'un morceau de tube A fissuré après environ quatre ans de service.

Tube	Réception	Longueur disponible tube	Diamètre interne tube	Diamètre externe tube	Epaisseur tube
A	Brut de coulée	1000	86	138	26
B1	Brut de coulée	1000	106	138	16
B2	Brut de coulée	1000	106	138	16
A-Bottom	Vieilli sur site	200	106	136	15
A-Middle	Vieilli sur site	200	106	136	15
A-Top	Vieilli sur site	200	106	136	15
B-Bottom	Vieilli sur site	~150	110	137	14
B-Middle	Vieilli sur site	~150	110	137	14
B-Top	Vieilli sur site	~150	110	137	14
A- fissuré	Rompu en service	200	105	145	16

**Tableau III- 1 :** *Etat et dimensions (en mm) des tubes fournis pour cette étude par Air Liquide*

### III.2.1. Compositions chimiques

Des analyses EDS (cf. Chapitre III.1.1) ont été réalisées dans l'épaisseur de tous les tubes pour rechercher toute hétérogénéité chimique macroscopique. L'ensemble de ces résultats sont donnés dans l'Annexe IV-1 et la Figure III- 15 détaille les résultats pour l'alliage A brut de coulée.



**Figure III- 15 :** Profil de la composition chimique dans l'épaisseur du tube A brut de coulée obtenu par analyses EDS. La distance entre deux fenêtres de mesure successives est d'environ 2 mm, les 400  $\mu\text{m}$  du bord des surfaces (interne et externe) n'ont pas été analysés.

Les premiers 400  $\mu\text{m}$  du bord des surfaces interne et externe n'ont pas été analysés dans le cadre de la réalisation de ces profils EDS, étant donné que certains matériaux vieillissés en service présentent dans ces zones des régions appauvries en chrome. Dans les matériaux bruts de coulée ainsi que dans les matériaux vieillissés sur site aucun changement majeur de composition chimique n'a été observé dans l'épaisseur des tubes. En revanche le tube rompu présente lui un gradient chimique dans l'épaisseur, montrant une augmentation de la teneur en silicium et niobium en se rapprochant de la surface externe. Par ailleurs, cette absence d'hétérogénéité chimique, particulièrement sur les matériaux A brut de coulée et rompu en service ainsi que les matériaux B vieillissés en service ne signifie pas que la distribution locale des espèces est similaire dans les zones colonnaires et équiaxes. De plus, sur les deux matériaux vieillissés sur site, les teneurs en Cr, Ni, Fe ainsi qu'en Nb, Si, Mn diffèrent en fonction de la zone de prélèvement dans le tube (Top, Middle, Bottom). Ces différences de composition

sont fortement liées au vieillissement microstructural imposé par des différentes conditions en service des tubes et elles seront discutées dans la partie microstructure. Dans un deuxième temps à partir de ces analyses EDS les compositions chimiques moyennes des matériaux de l'étude ont pu être établies. Ces données sont reportées dans le Tableau III- 2. Les analyses moyennes EDS montrent elles aussi, d'une part, des différences de composition chimique entre les matériaux bruts de coulée et, d'autre part, des changements de ces compositions lors du maintien en service.

	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Al	Ta	Mg	Mo	Mn	W	Ti	V
A	37.2	32.6	25.5	1.0	1.5	0.1	0.2	0.1	0.1	1.3	0.4	0.2	<0.1
B	34.7	34.9	26.0	1.4	0.6	0.1	0.2	0.1	0.1	0.7	1.0	0.3	<0.1
B	34.8	35.1	26.3	1.1	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.7	0.7	0.3	<0.1
A-Bottom	41.3	32.1	22.8	1.1	0.7	0.1	0.1	<0.1	0.2	1.1	0.3	0.2	<0.1
A-Middle	35.5	33.7	26.6	0.9	1.4	0.1	0.1	<0.1	0.1	1.2	0.3	0.2	<0.1
A-Top	36.9	32.6	25.9	1.0	1.3	0.1	0.2	0.1	0.2	1.3	0.4	0.2	<0.1
B-Bottom	34.9	31.8	28.6	1.1	1.3	<0.1	0	<0.1	0.5	1.3	-	0.1	<0.1
B-Middle	35.4	30.6	28.2	1.3	1.8	<0.1	<0.1	0	0.2	1.2	-	0.2	<0.1
B-Top	34.8	31.9	28.7	1.1	1.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	1.5	-	0.1	<0.1
A-fissuré	36.3	31.4	26.6	1.7	1.8	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	1.3	-	0.1	<0.1

**Tableau III- 2:** *Compositions moyennes données par les analyses EDS globales (% pds.)*

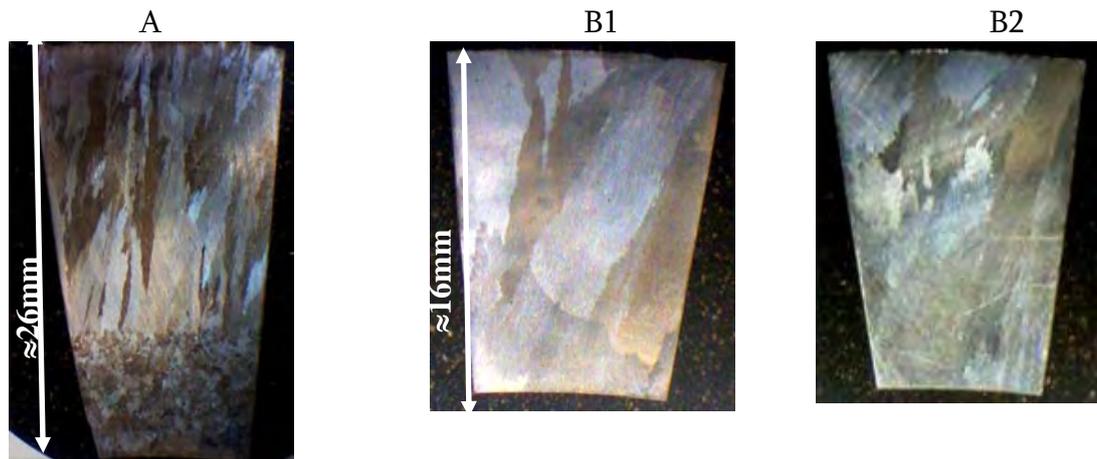
Des analyses chimiques GDMS et/ou IC-PMS ont été réalisées sur les matériaux à l'état de réception. Les deux techniques mettent en évidence sur les deux matériaux bruts de coulée une différence non négligeable de teneurs en éléments mineurs comme l'aluminium, silicium, titane, vanadium, oxygène. L'importante différence de teneur en carbone entre les deux alliages mise en évidence par GDMS semble être infirmée par ICPMS, une technique plus fiable dans l'analyse des éléments comme le carbone et le soufre (ICPMS-combustion) ou l'azote et l'oxygène (ICPMS-fusion). L'accord entre les trois techniques (GDMS, ICPMS et EDS) utilisées semble raisonnable pour les éléments majoritaires comme le Fe, Ni, Cr. Pourtant quelques différences sont observées dans les mesures des éléments minoritaires. L'effet de ces différences sera discuté dans les parties microstructure et vieillissement de cette étude. Les résultats obtenus par ces techniques sont donnés dans l'Annexe III-2.

### III.2.2. Microstructures à l'état de réception

#### Matériaux bruts de coulée

La

Figure III- 16 présente les micrographies obtenues sur les sections des tubes à l'état de réception pour les matériaux bruts de coulée après attaque chimique avec un mélange de 48 g  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF, 800 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 400 ml HCl.

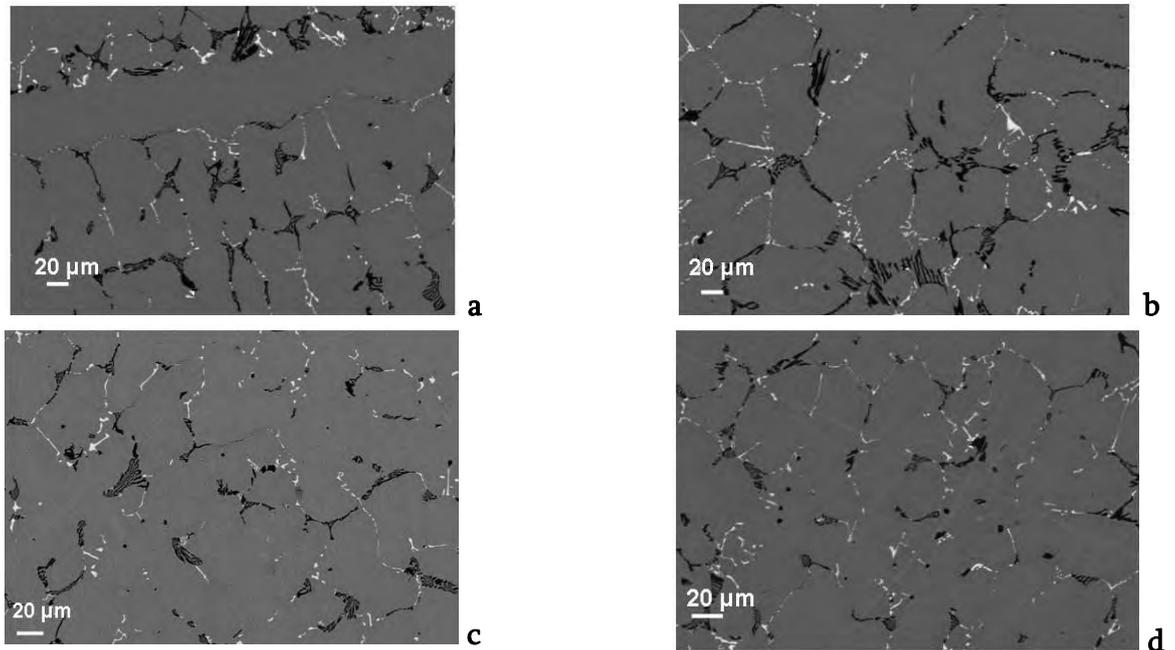


**Figure III- 16 :** *Images optiques des sections des tubes A et B bruts de coulée montrant la structure des grains*

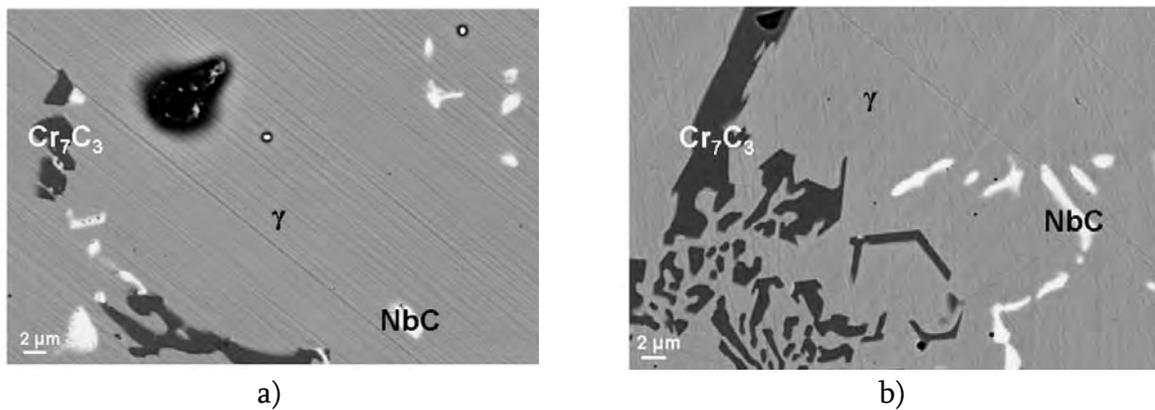
Le tube A présente, sur une épaisseur totale de 26 mm, une zone avec des grains équiaxes sur 1/3 de l'épaisseur en surface interne et une structure de grains colonnaires sur 2/3 de l'épaisseur en surface externe. Les tubes B présentent eux une épaisseur d'environ 16 mm, la structure des grains est entièrement colonnaire. La taille des grains est assez hétérogène et la base des grains colonnaires est millimétrique. La structure de solidification est dendritique, les troncs primaires des dendrites étant parallèles au rayon du tube dans les zones colonnaires. Par ailleurs les microstructures des matériaux bruts de coulée sont semblables comme le montre la Figure III- 17.

Ainsi, les microstructures sont constituées d'une matrice  $\gamma$ -Fe-Ni-Cr cubique à faces centrées renforcée par un réseau de carbures eutectiques de type MC riches en niobium et  $\text{M}_7\text{C}_3$  riches en chrome qui précipitent lors de la solidification aux interfaces interdendritiques et aux joints de grains. D'autres phases intermétalliques, comme des sulfures riches en manganèse en contraste noir, de morphologie ronde, sont observées notamment dans l'alliage A. Cette observation microstructurale est en accord avec les analyses chimiques montrant des teneurs plus élevées en soufre et manganèse dans l'alliage A que dans le B, et cela pour toutes les techniques d'analyses. Des oxydes de titane ou des carbures riches en titane et contenant du niobium avec des formes

cubiques sont aussi observés, et notamment dans l'alliage B contenant plus de titane. La fraction volumique de ces phases est toutefois très faible.



**Figure III- 17 :** *Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés des matériaux bruts de coulée a) A zone colonnaire ; b) A zone équiaxe ; c) B1 ; d) B2*



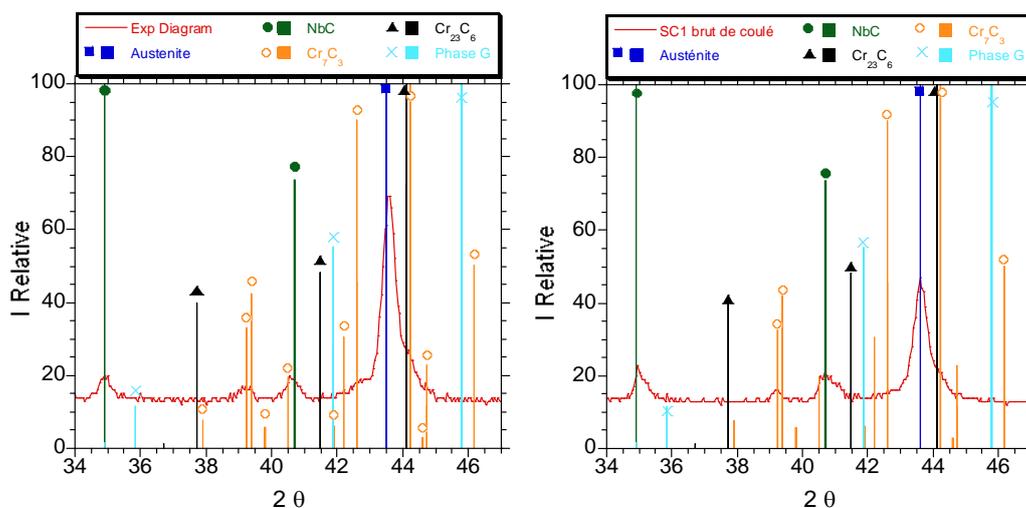
**Figure III- 18 :** *Images MEB en électrons rétrodiffusés au cœur des matériaux bruts de coulée a) A et b) B*

Un nombre important d'analyses EDS a été réalisé sur les deux nuances brutes de coulée, montrant des compositions chimiques similaires pour les phases observées. Les compositions moyennes de ces phases ainsi que leur contraste en électrons rétrodiffusés au MEB sont données dans le Tableau III- 3.

	Contraste	C	Al	Cr	Fe	Mg	Mn	Mo	Nb	Ni	Si	Ta	Ti	V	W	Zr
B	Blanc NbC	++	0	5,0	2,9	ε	ε	ε	82,0	2,7	0	0	5,2	ε	1,4	ε
	Gris foncé Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	++	ε	86,7	8,7	0	0,3	ε	0,4	1,5	0	0,4	ε	0,2	1,3	ε
A	Blanc NbC	++	ε	6,7	4,4	0	0,1	0,1	81,8	3,9	0	0	2,1	0,1	0,3	ε
	Gris foncé Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	++	0,1	86,8	10,2	0	0,4	0	0,4	1,4	0	ε	0	0,1	0,1	ε

**Tableau III- 3 :** *Contraste en électrons rétrodiffusés et compositions moyennes (% pds.) des deux phases majoritaires précipitant dans la matrice γ des deux matériaux bruts de coulée A et B1 ; ++ indiquent que le signal du C est très fort ; ε et 0 montrent qu'il y a ou pas de trace de l'élément correspondant*

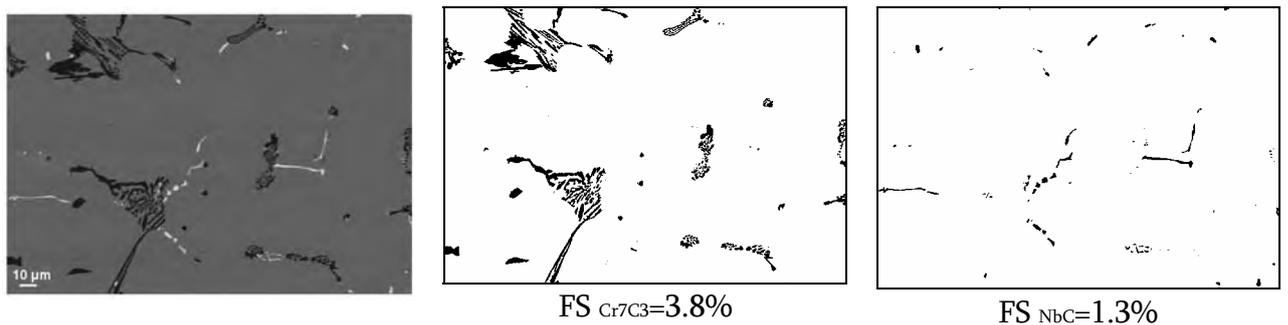
Les diagrammes DRX présentés dans la Figure III- 19 confirment la présence des phases identifiées en EDS dans les matériaux bruts de coulée.



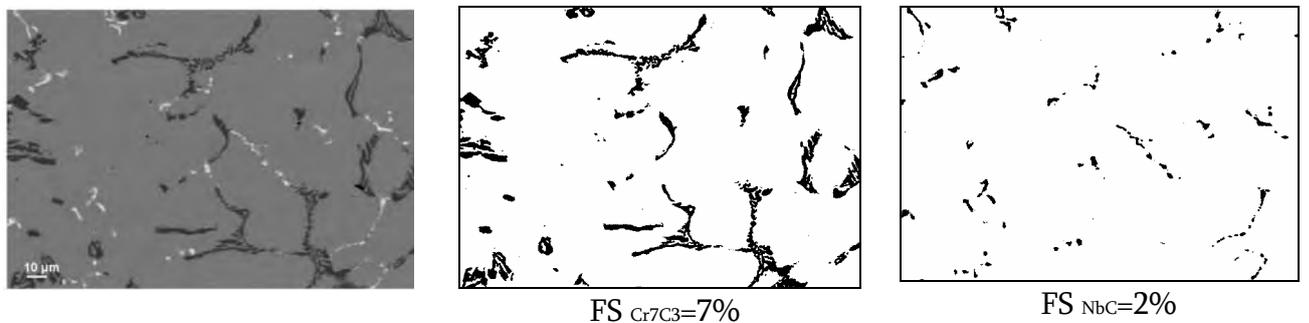
**Figure III- 19 :** *Diagrammes DRX dans l'épaisseur des tubes bruts de coulée a) A et b) B*

Les analyses chimiques par GDMS ont mis en évidence une différence de teneur en carbone importante entre les deux nuances A et B. Malgré le fait que la précision de ces analyses semble être moins bonne que celle des analyses ICPMS pour des éléments comme le carbone, ce résultat est confirmé par la fraction volumique différente des carbures eutectiques qui a été mesurée dans les deux alliages. Vingt images en électrons rétrodiffusés ont été réalisées sur chacun des deux matériaux bruts de coulée en utilisant les conditions de travail : WD=15 mm ; EHT=15 keV ; Ip=1 nA et un grandissement de x500. Pour chacune de ces images la fraction surfacique de Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>

et NbC a été mesuré à l'aide du logiciel Aphelion. Une moyenne sur les vingt images a été calculée pour chaque phase. Ainsi le matériau A contenant environ 0,8% pds. de carbone (résultats GDMS) présente une fraction volumique plus importante de carbures eutectiques riches en chrome que le matériau B qui lui a une teneur en carbone plus faible d'environ 0,6%pds. Ces valeurs moyennes sont indiquées dans la Figure III- 20 et la Figure III- 21. L'augmentation du taux de carbone semble induire une augmentation de la fraction volumique de carbures eutectiques riches en chrome alors que celle des NbC reste comparable entre les deux alliages.



**Figure III- 20 :** *a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'alliage B1 brut de coulée ; b) Image binaire montrant la fraction surfacique (FS) de carbures  $Cr_7C_3$  ; c) Image binaire montrant la fraction surfacique (FS) de carbures NbC*



**Figure III- 21 :** *a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'alliage A brut de coulée ; b) Image binaire montrant la fraction surfacique (FS) de carbures  $Cr_7C_3$  ; c) Image binaire montrant la fraction surfacique (FS) de carbures NbC*



## Chapitre IV Etude de vieillissement

### Sommaire

---

IV. ETUDE DE VIEILLISSEMENT.....	103
IV.1. VIEILLISSEMENT THERMIQUE SIMULE .....	104
<i>IV.1.1. Diagramme TTT et phase G.....</i>	<i>104</i>
<i>IV.1.2. Effets de l'atmosphère.....</i>	<i>109</i>
IV.2 . VIEILLISSEMENT THERMO- MECANIQUE SUR SITE .....	119
<i>IV.2.1 Microstructures du tube A vieillis sur site.....</i>	<i>120</i>
<i>IV.2.2 . Traitements isothermes sur les matériaux vieillis en service .....</i>	<i>123</i>
<i>IV.2.3 . Microstructure du tube B vieilli en service .....</i>	<i>124</i>
<i>IV.2.4 Microstructure du matériau rompu en service.....</i>	<i>127</i>
SYNTHESE .....	132
BIBLIOGRAPHIE.....	135

## IV. Etude de vieillissement

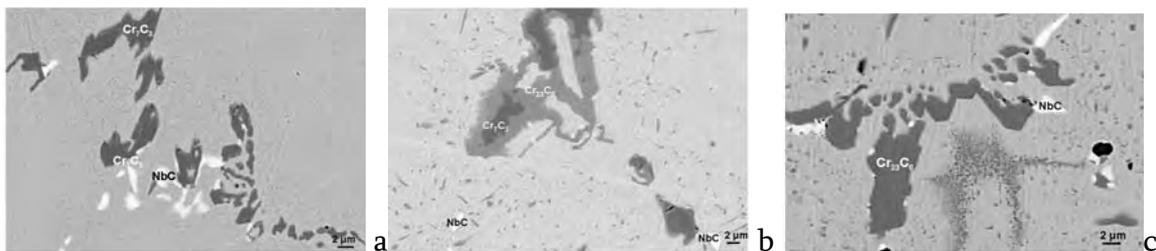
L'étude bibliographique présentée dans le Chapitre I montre que de nombreuses interrogations restent en suspens concernant le vieillissement des aciers HP-40 modifiés au niobium. La précipitation des carbures  $M_7C_3$  lors de la solidification est observée dans des aciers HP-40 1% pds. Nb avec des teneurs en carbone autour ou supérieures à 0,4% pds. Toutefois, certaines études [1] reportent la précipitation des  $M_{23}C_6$  eutectiques dans une nuance avec 0,4% pds. de carbone. Les teneurs en chrome relativement faible (20% pds.) et en niobium très élevée (1,97% pds.) pourraient expliquer cette précipitation. Par ailleurs, certains désaccords entre les observations expérimentales et les calculs thermodynamiques [2] concernant ces carbures  $M_7C_3$  ont été reportés. Concernant la stabilité de ces carbures riches en chrome Wang et coll. [3] ont montré qu'après 200 heures à 1100°C, les carbures  $M_7C_3$  sont encore stables dans un alliage HP40 1% Nb alors que d'autres auteurs [1, 4] dans des nuances similaires reportent une transformation complète des  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$ . Certains auteurs comme Soares et coll. [1] et Sourmail [5] reportent, dans leurs revues bibliographiques, la présence des phases  $M_6(C,N)$  dans les alliages austénitiques type HP40. Ces phases ont une structure c.f.c. comme les  $M_{23}C_6$  et la phase G, un paramètre de maille qui peut varier de 1,07 à 1,12 nm et qui est proche de ceux des  $M_{23}C_6$  ( $a=1,06$  nm) et de la phase G ( $a=1,1$  nm), d'où une confusion récurrente avec cette dernière [6, 7]. Toutefois, son groupe d'espace ( $Fd3m$ ) est différent de celui de la phase G ( $Fm3m$ ). Néanmoins, un manque d'informations concernant la précipitation des carbonitrides dans les nuances HP-40 a été remarqué lors de notre étude bibliographique. Nous nous sommes donc intéressés à tous ces aspects. De plus, afin de mieux comprendre le vieillissement des alliages HP-40 modifiés avec 1% pds. Nb, une étude comparative des microstructures à l'état brut de coulée jusqu'à celles des tubes en fin de vie a été réalisée. La chimie et la microstructure des deux nuances A et B à l'état brut de coulée ont été présentées dans la deuxième partie du chapitre III. Dans ce chapitre, les microstructures des deux alliages après différents vieillissements réalisés au laboratoire seront présentées et discutées. Puis, les microstructures des tubes A et B après vieillissement sur site et d'un tube A après rupture en service seront analysées.

## IV.1. Vieillissement thermique simulé

### IV.1.1. Diagramme TTT et phase G

Plusieurs traitements thermiques isothermes réalisés au laboratoire ont été sélectionnés pour caractériser l'évolution de la microstructure des deux tubes A et B en alliage HP-40 1% pds. Nb. Excepté dans le cas des tubes vieillis au laboratoire à 1000°C sous air, aucun gradient de microstructure n'a été observé dans l'épaisseur des tubes vieillis. Aussi, la microstructure à cœur a t-elle été prise comme référence. Les conditions de ces traitements thermiques ainsi que la nature de phases identifiées par MEB-EDS sur ces matériaux sont présentées dans le tableau IV-1.

L'évolution de la microstructure au cœur des deux alliages après traitements thermiques isothermes au laboratoire est gouvernée par la transformation des carbures riches en chrome de type  $M_7C_3$  en la phase plus stable  $M_{23}C_6$ . Trois configurations microstructurales présentées dans la Figure IV- 1 ont pu être observées à l'issue de ces vieillissements.



**Figure IV- 1 :** *Microstructures de l'alliage A vieilli sous air a) 1000 heures à 650°C ; b) 1 heure à 950°C ; c) 100 heures à 950°C*

La première configuration illustrée dans la Figure IV- 1a, pour les deux alliages A et B après vieillissement de 1000 heures à basse température (650°C), consiste en une microstructure très proche de celle des alliages bruts de coulée. Cette dernière est composée de la matrice  $\gamma$ , du réseau de carbures eutectiques  $M_7C_3$  riches en chrome, des MC riches en niobium et de fins précipités secondaires identifiés comme des carbures  $M_{23}C_6$  riches en chrome qui précipitent seulement sur le pourtour des bras dendritiques. Dans la deuxième configuration microstructurale observée, une partie des  $M_7C_3$  sont transformés en  $M_{23}C_6$ . Cette transformation commence aux interfaces matrice/précipité comme le montre la Figure IV- 1b. Elle a lieu, d'une part, avec un rejet de carbone dans la matrice déterminant ainsi la précipitation des carbures secondaires intradendritiques  $M_{23}C_6$  autour des bras dendritiques et, d'autre part, avec un rejet du niobium contenu dans les  $M_7C_3$ . Certains carbures  $M_{23}C_6$  ne contenant pas de niobium, ce rejet et le surplus de carbone de la matrice  $\gamma$  favorisent la précipitation

de carbures MC de quelques centaines de nanomètres autour des nouveaux carbures  $M_{23}C_6$ .

Enfin le troisième type de microstructure est formé par des carbures primaires NbC et  $M_{23}C_6$  et des précipités secondaires : NbC autour des carbures primaires  $M_{23}C_6$  et  $M_{23}C_6$  coalescés dans la matrice  $\gamma$ .

La coalescence des carbures eutectiques et intra-dendritiques  $M_{23}C_6$  dépend fortement de la température et de la durée du traitement thermique. Les carbures NbC sont stables dans toute la gamme de températures étudiée. Toutefois après 1000 heures à 950°C leur fraction surfacique diminue et des carbures riches en niobium et chrome du type NbCrC précipitent dans les espaces interdendritiques.

Un bilan avec les extrêmes des compositions chimiques de toutes les phases observées lors de ces traitements thermiques est donné dans le Tableau IV- 2.

## Chapitre IV : Etude de vieillissement

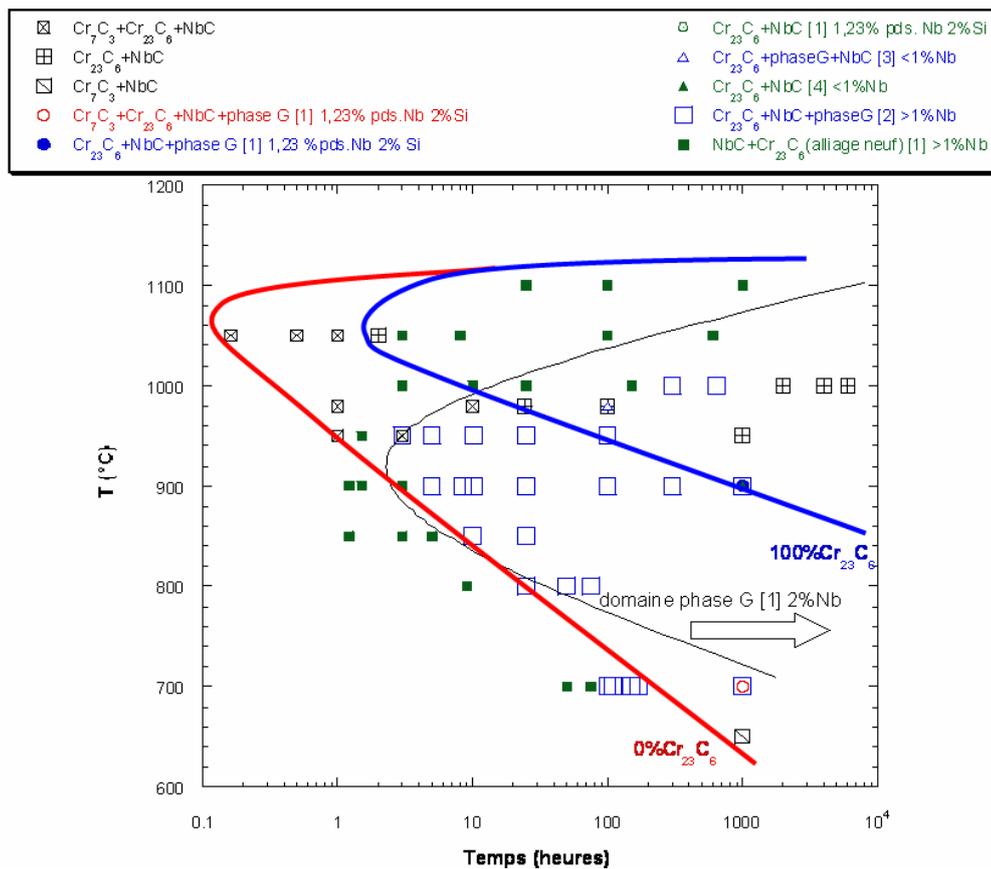
Température (°C)	Alliage	Référence 10'	0,5 h	1 h	2 h	3 h	10 h	24 h	100 h	168 h	1000 h	2016 h (3 mois)	4032 h (6 mois)	6048 h (9 mois)
1050/air	A	MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↘	MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↘	MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>									
	B	MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↘	MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↘	MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>									
1000 / air	A													MC ↘ M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	B													MC ↘ M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
980 / air	A			MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↘			MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ↘ M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>					
	B			MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>			MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ↘ M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>					
980 / argon	A								MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>			MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		
	B								MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>					
950 / air	A			MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>			MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> C ↘ ((Cr,Nb,Fe,Ni,Ti))			
	B			MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>			MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> C ↘ ((Cr,Nb,Fe,Ni,Ti))			
650 / air	A										MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>			
	B									MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	MC M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>			

**Tableau IV- 1 :** Conditions des traitements thermiques isothermes et nature des phases observées après vieillissements au cœur des alliages A et B (↘ indique une fraction surfacique très faible de la phase respective ou bien une teneur très faible de l'élément qui la précède)

	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Ti	N	Zr	W	Mo	Mn	P
MC M=Nb,Ti	0,7-11,8	0,6-14,7	1-15	65-95	0-2	0,5-15	-	0-2	0-2	0-2	-	0-1,9
$M_7C_3$ M=Cr,Fe	8-11,4	0,8-3	82,4-89	0-1	-	-	-	-	-	-	0-1	-
$M_{23}C_6$ M=Cr,Fe	5,7-17,6	3-11	60-88	0-1,3	0-0,5	-	-	-	0-4	0-2	0-1	-
CrNbC (C\)(Nb,Cr,Ti,Fe,Ni)	2-12	1-4	26-42	51-65	-	0-7	-	-	-	-	-	-

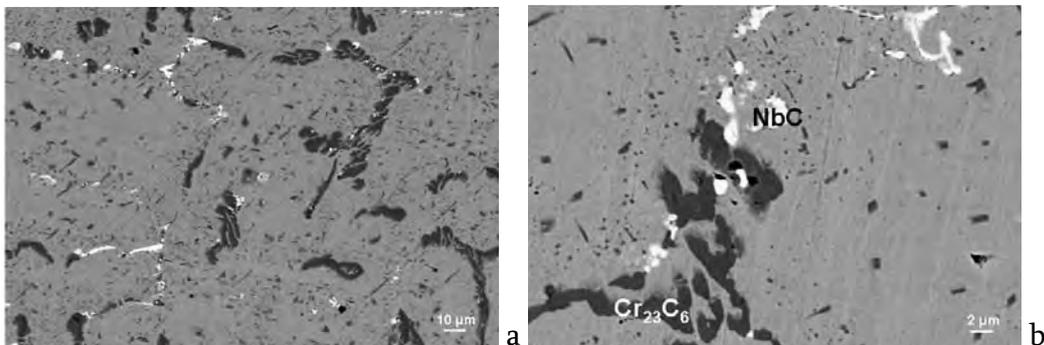
**Tableau IV- 2 :** Extrêmes des compositions chimiques des phases présentées dans le tableau IV-1

Toutes ces analyses ont servi à la construction d'un diagramme TTT ayant comme base celui reporté par Soares et coll. [1] dans le cas d'un alliage plus riche en niobium (1,97% pds.) que celui de l'étude présente et des données bibliographiques relatives aux mêmes types d'alliages HP-40 modifiés au niobium [1, 8-10].



**Figure IV- 2:** Diagramme TTT construit à partir de données de la littérature [1, 8-10] et les résultats expérimentaux de cette étude

Nous avons établi un domaine d'existence pour les carbures riches en chrome ( $M_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$ ) des matériaux de notre étude. Les frontières de ces domaines sont représentées par des courbes épaisses respectivement en rouge et bleu dans la Figure IV- 2. Certaines données bibliographiques ne sont pas en accord avec ces domaines. Ceci s'explique par la différence de composition chimique avec les alliages de notre étude. Ainsi, la nuance qui a servi à la construction du diagramme TTT [1], prise comme référence, présente après solidification des carbures  $M_{23}C_6$  dus à sa plus faible teneur en chrome (20,4% pds.). En augmentant la teneur en carbone et/ou chrome le domaine d'existence des  $M_7C_3$  se déplace vers la droite du diagramme TTT. De plus, leur stabilité par rapport aux  $M_{23}C_6$  augmente en diminuant la température et/ou le temps de vieillissement. Le domaine d'existence pour la phase G représenté par une courbe noire dans la Figure IV- 2 a été établi pour un alliage avec des teneurs importantes en niobium (1,97% pds.) et silicium (1,63% pds.) [1]. Lors de l'étude présente, dans le but de précipiter la phase G, les traitements thermiques isothermes ont été réalisés à 980°C pendant 3 mois. L'échantillon, une section de tube A brut de coulée, a été scellé sous argon dans des ampoules en quartz. Cette atmosphère inerte a été choisie afin d'éviter de favoriser la précipitation des carbonitrides. La phase G ne précipite pas lors de ce vieillissement. La microstructure présentée dans la Figure IV- 3 est composée de la matrice  $\gamma$  et d'un réseau de carbures eutectiques riches en chrome de type  $M_{23}C_6$  et riches en niobium de type MC. Une précipitation secondaire intradendritique abondante est également observée.



**Figure IV- 3 :** *Microstructures de l'alliage A vieillis 3 mois à 980°C dans une ampoule en quartz scellée sous argon a) vue d'ensemble ; b) agrandissement de a)*

Ainsi dans les aciers de notre étude, contenant 1% pds. de niobium et 1,5% pds. de silicium, la phase G ne précipite pas lors des vieillissements. Ribeiro et coll. [10] observent l'absence de la phase G après vieillissement pendant 1000 heures à 900°C dans une nuance HP-40 avec 0,78% pds. de niobium et 1,9% pds. de silicium. Dans la revue bibliographique, nous avons noté la précipitation de cette phase dans des nuances riches en niobium et silicium [1, 11, 12]. La flèche du diagramme TTT dans Figure IV- 2 indique un déplacement du domaine d'existence de la phase G vers des temps de vieillissement plus importants pour les alliages de l'étude présente. Cette

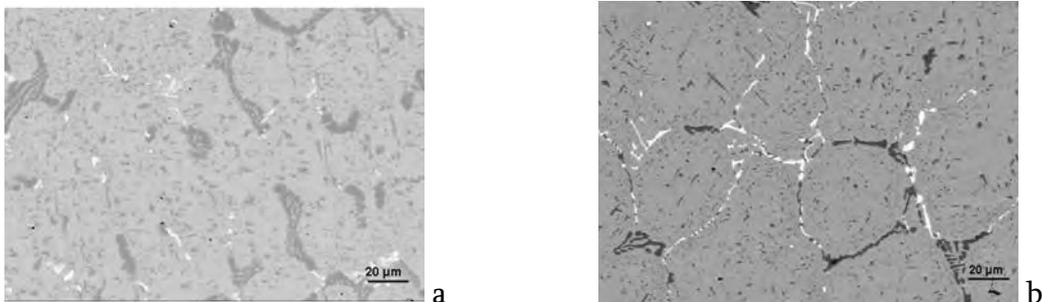
hypothèse semble pertinente. En effet, la revue bibliographique a montré que sur des alliages HP-40 riches en niobium (1,97% mass) [4], en diminuant la teneur en silicium, la stabilité des carbures MC riches en niobium augmente. Le domaine d'existence de la phase G se déplace alors vers des temps de vieillissement plus importants.

#### IV.1.2. Effets de l'atmosphère

Le tableau IV-1 montre que la nature des phases formées dans les deux alliages vieillis sous air ou argon n'est pas modifiée. Toutefois la morphologie des précipités évolue différemment dans les deux alliages en fonction de l'atmosphère.

La

Figure IV- 4 présente la microstructure de l'alliage A sous air et sous argon après un traitement thermique de 100 heures à 980°C. Aucun gradient de microstructure n'a été observé dans l'épaisseur. Sous air le réseau de carbures apparaît interrompu, les carbures gardent leur morphologie lamellaire mais sont coalescés, les carbures secondaires riches en chrome qui précipitent dans la matrice sont très abondants et une dissolution des carbures MC riches en niobium a eu lieu. Sous argon, le réseau de carbures est continu, les carbures riches en chrome sont fins, lamellaires et peu coalescés, les précipités secondaires intradendritiques sont moins abondants que sous air.

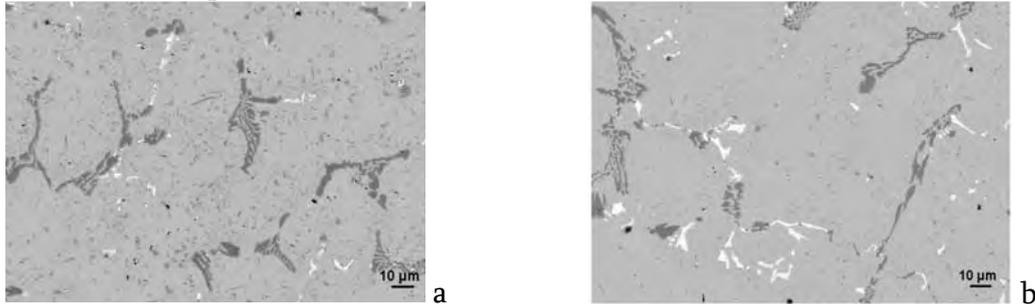


**Figure IV- 4:** Images MEB en électrons rétrodiffusés de l'alliage A vieilli à 980°C pendant 100 heures sous a) air et b) argon

**Cet effet important de l'atmosphère mis en évidence sur l'alliage A est moins marqué sur l'alliage B comme illustré par les micrographies de la**

Figure IV- 5. Toutefois, l'évolution microstructurale est clairement plus importante sous air que sous argon. Les carbures riches en chrome gardent leur morphologie lamellaire dans les deux environnements, néanmoins la fraction surfacique de précipités secondaires intradendritiques est visiblement plus importante sous air. De plus, de même que pour l'alliage A une dissolution des carbures MC riches en niobium a lieu sous air. Notons encore que, sous air comme sous argon, la précipitation intra-

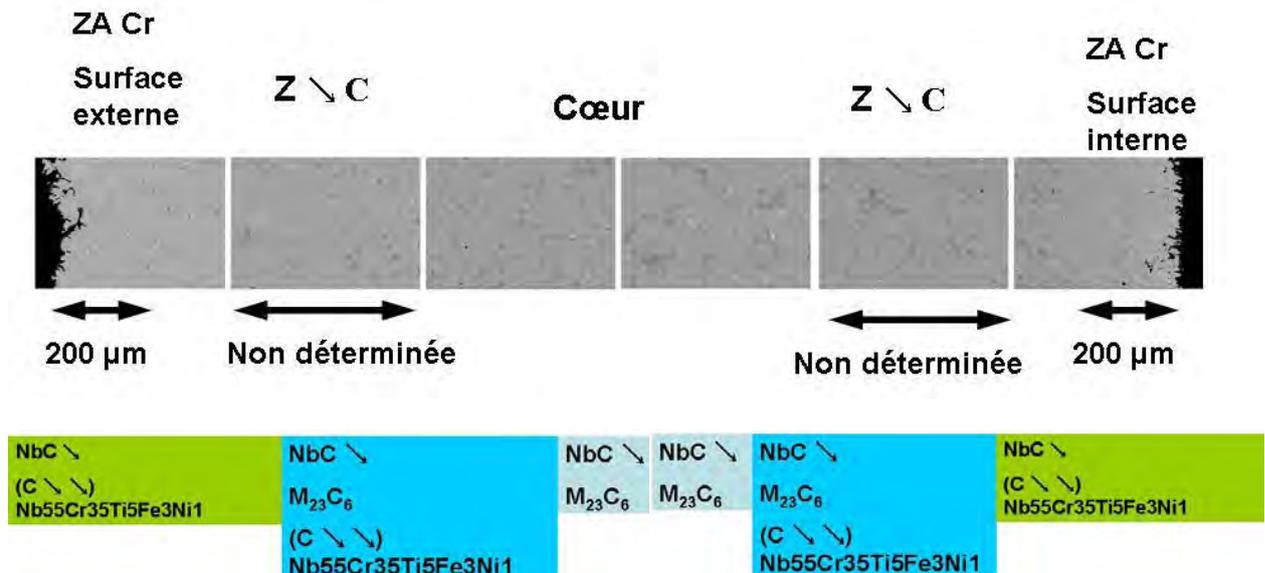
dendritique apparaît plus abondante dans le A que dans le B. Ces différences d'évolution sont surprenantes.



**Figure IV- 5 :** *Microstructure de l'alliage B vieilli à 980°C pendant 100 heures sous a) air et b) argon*

Vieillissement isotherme des tubes A et B à 1000°C sous air pendant 3, 6 et 9 mois

Suite aux vieillissements isothermes à 1000°C les deux alliages A et B présentent un gradient d'évolution microstructurale dans l'épaisseur des tubes. Une succession de zones différentes est observée dans l'épaisseur des tubes. Cette succession est similaire après 3, 6 et 9 mois pour chaque alliage et elle est symétrique par rapport au cœur des tubes. La Figure IV- 6b montre que dans l'épaisseur du tube B vieilli à 1000°C sous air, la zone appauvrie en chrome (ZA Cr) est précédée par une zone avec des carbures présentant des teneurs faibles en carbone ( $Z \setminus C$ ) avant d'arriver dans la zone du cœur de l'alliage.



**Figure IV- 6:** *a) Images MEB des surfaces interne et externe du tube B vieilli 6 mois à 1000°C sous air ; b) schéma correspondant des phases en présence dans l'épaisseur du tube (compositions chimiques données en % massique)*

Dans le tube A vieilli à 1000°C sous air présenté dans la Figure IV- 7 la même succession des zones : ZA Cr, Z \ C et cœur est observée. Toutefois, une zone intermédiaire (ZI CN) sépare la zone appauvrie en chrome (ZA Cr) et celle appauvrie en carbone (Z \ C) dans cet alliage. Une description de chacune de ces zones est présentée par la suite, les compositions typiques des phases présentes sont données en % massiques.

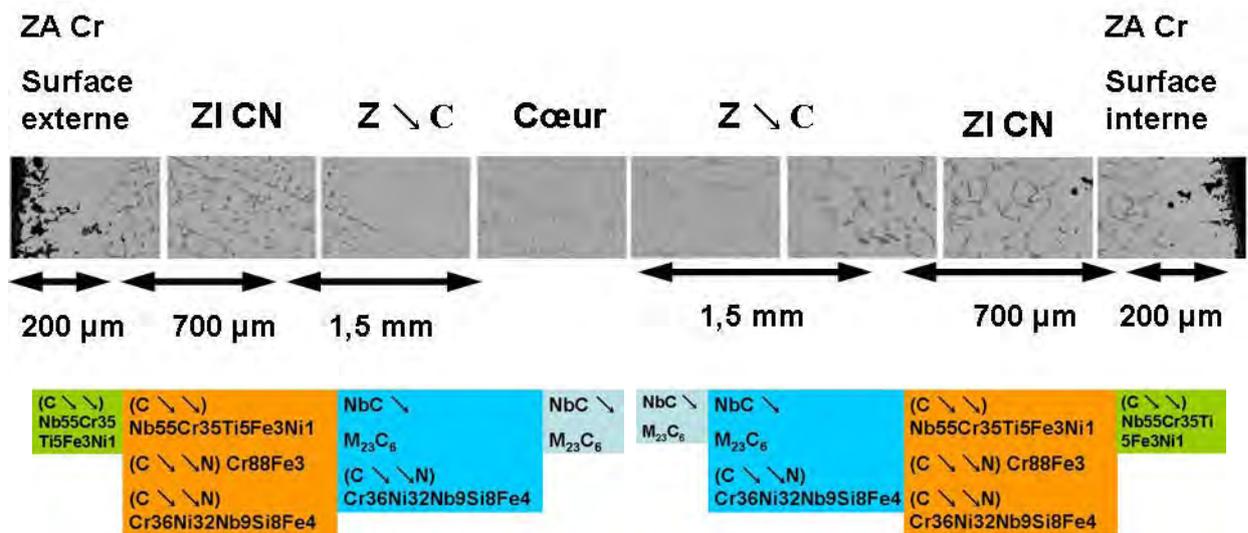


Figure IV- 7 :a) Images MEB des surfaces interne et externe du tube A vieilli 6 mois à 1000°C sous air ; b) schéma correspondant des phases en présence dans l'épaisseur du tube (compositions chimiques données en % massique)

A l'issue des traitements thermiques isothermes de 3, 6, et 9 mois réalisés à 1000°C sous air, les sections des tubes bruts de coulée A et B présentent au cœur le même type de microstructure avec des carbures primaires inter et secondaires intra-dendritiques de type M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> riches en chrome et des précipités de type MC riches en niobium (Figure IV- 8). Les compositions chimiques des phases qui précipitent dans les deux alliages sont comparables.

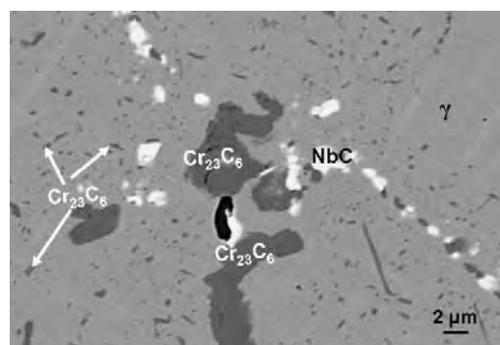
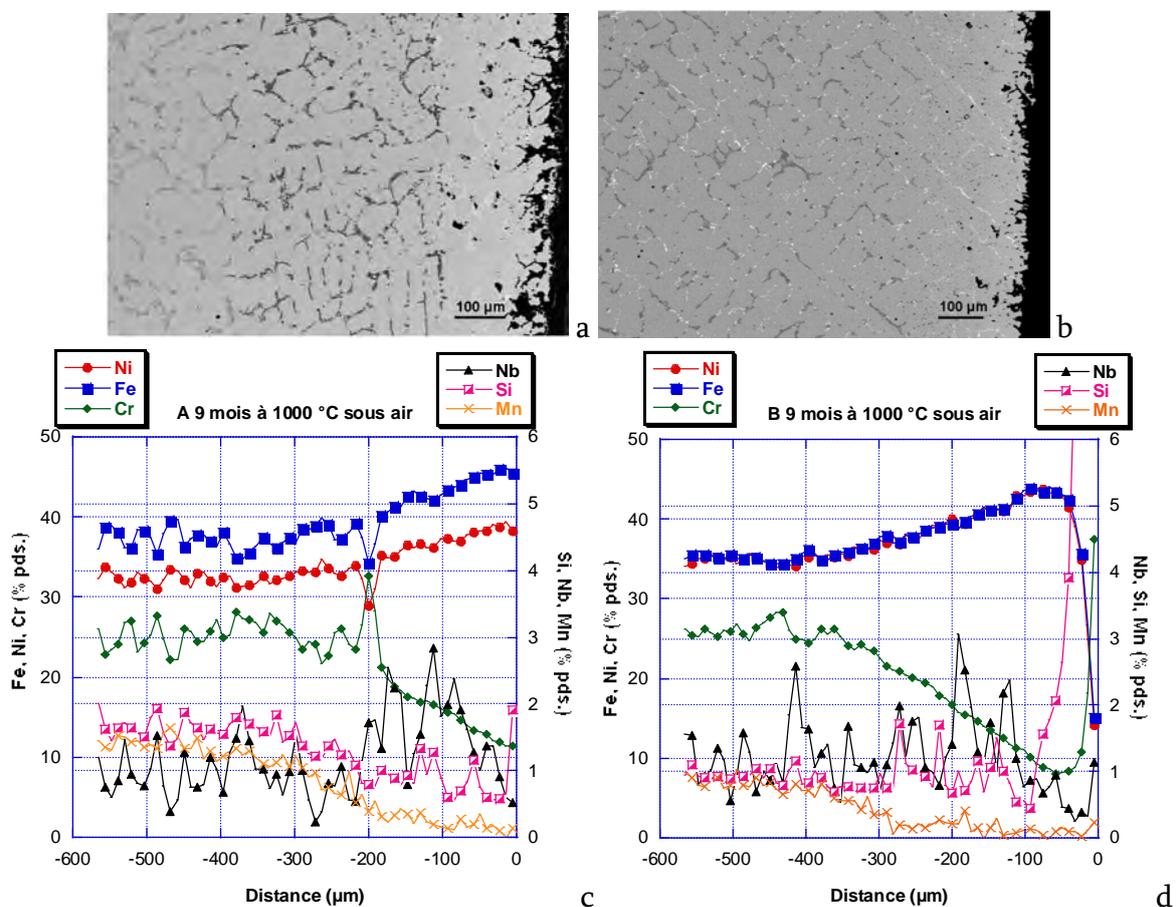


Figure IV- 8 : Microstructure au cœur de l'alliage A vieilli 9 mois à 1000°C sous air

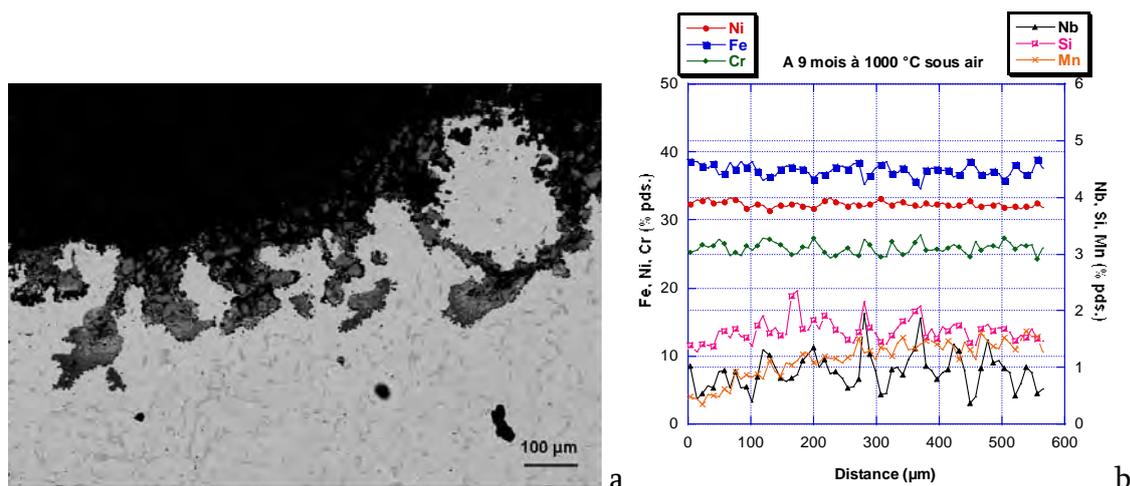
Nous nous sommes intéressés à deux aspects : premièrement, le changement de composition en surface des tubes vieillis, et notamment l'appauvrissement en chrome dans ces zones lié au processus d'oxydation, deuxièmement, l'évolution importante de la microstructure lors du vieillissement dans l'épaisseur des deux tubes. Des observations MEB ont mis en évidence dans les zones de surface interne et externe des tubes vieillis à 1000°C la présence d'une région d'environ 150 à 200 µm dépourvue de précipités riches en chrome. La Figure IV- 9 présente les surfaces internes des tubes A et B vieillis 6 mois à 1000°C sous air, ainsi que les profils chimiques correspondants. Ces profils, réalisés en partant du cœur vers les surfaces des tubes, montrent que l'appauvrissement en chrome dans ces régions est accompagné d'une diminution des teneurs en manganèse et silicium.



**Figure IV- 9 :** Zones appauvries en chrome en surface interne des tubes : Images MEB a) A et b) B vieillis 6 mois à 1000°C sous air ; Profils de compositions réalisés à partir du cœur (-600 µm) vers les bords (0 µm) ; c) A et d) B vieillis 6 mois à 1000°C sous air

En surface externe du tube A, après 3 et 9 mois à 1000°C sous air, la zone appauvrie en chrome est difficilement observable. Les cartographies présentées dans l'Annexe IV-1 ont été réalisées en EDS près des surfaces des deux tubes A et B vieillis pendant 9 mois

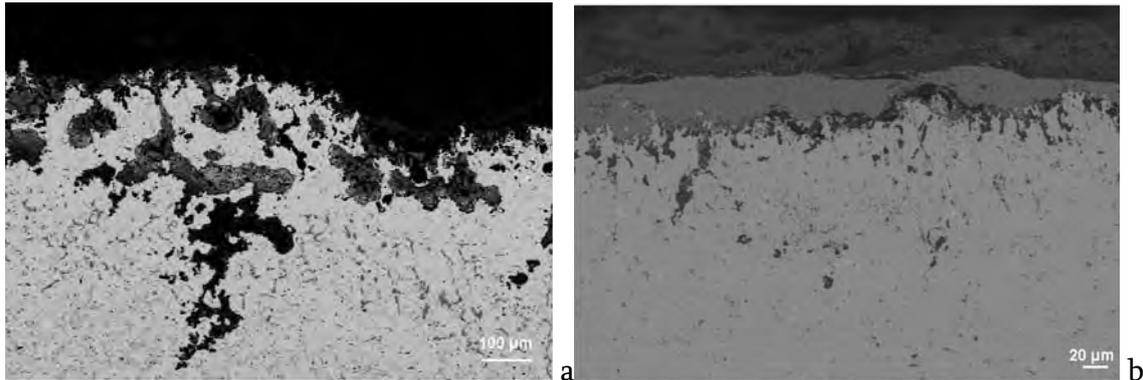
à 1000°C sous air. Elles ne montrent aucun gradient chimique en surface externe du tube A. De même les profils de composition chimique réalisés en partant de la surface externe vers le cœur de ces tubes ne montrent aucun gradient chimique. Toutefois l'étendue de la zone d'oxyde interne rend toute conclusion délicate sur la présence de cette zone appauvrie ou son épaisseur. De plus, les observations MEB correspondantes montrent clairement (Figure IV- 10a) la présence de cette zone qui est en partie « masquée » par l'oxydation interne.



**Figure IV- 10 :** a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de la surface externe du tube A vieilli pendant 9 mois à 1000°C sous air montrant la présence d'une zone appauvrie en chrome partiellement couverte d'oxyde interne ; b) profil chimique réalisé dans cette zone

La présence d'un appauvrissement en chrome, manganèse et silicium dans les zones de surface des tubes A et B vieillis est expliquée par la formation des oxydes: une couche d'oxyde externe formée par un spinelle  $MnCr_2O_4$  et l'oxyde  $Cr_2O_3$ , et un oxyde interne  $SiO_2$ . Cependant, ces observations MEB montrent également que la morphologie de ces oxydes est différente dans les deux alliages. L'évolution microstructurale différente des deux alliages A et B vieillis dans des conditions identiques est donc fortement liée aux mécanismes d'oxydation qui semble être différents dans les deux alliages.

Ainsi la Figure IV- 11 présente les surfaces externes des tubes A et B vieillis à 1000°C pendant 9 mois sous air. La couche d'oxyde externe est observable seulement sur le tube B et elle est adhérente. La couche d'oxyde interne  $SiO_2$  est continue sur le tube B et discontinue sur le tube A.



**Figure IV- 11 :** Couches d'oxydes formées en surface externe des tubes vieillis 9 mois à 1000°C sous air a) A et b) B

Ces observations sont en accord avec les résultats d'une précédente étude d'oxydation sur les mêmes alliages, qui trouvent les mêmes morphologies d'oxyde après 1000 heures à 982°C et 1080°C dans les zones de surface des tubes, sans expliquer ce comportement différent [13].

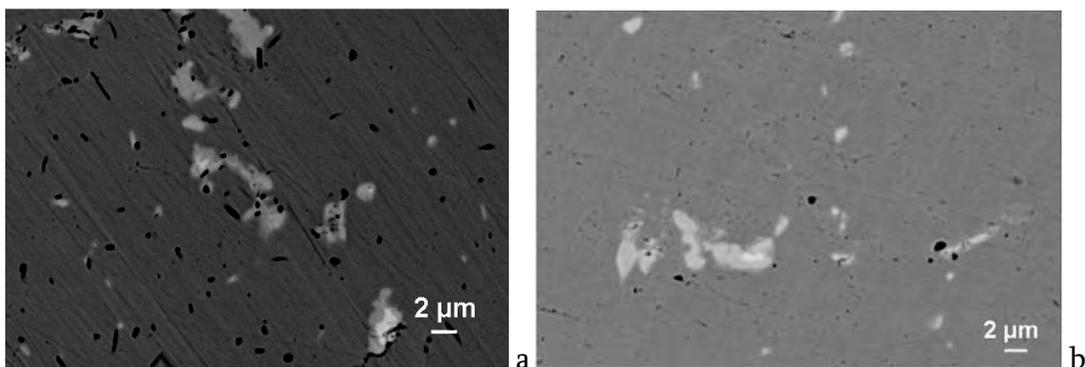
Les tubes de l'étude présente comportent des structures de solidification différentes, avec des grains équiaxes (surface interne du tube) et des grains colonnaires (épaisseur et surface externe) dans le tube A et seulement une structure colonnaires dans le tube B. Néanmoins aucune différence importante de l'épaisseur de la couche appauvrie n'a été observée entre la surface interne et externe du tube A, la cinétique d'oxydation semble ne pas être affectée par la taille de grains différente.

Cette différence de morphologie des oxydes sur les deux alliages est certainement liée aux relativement faibles différences en éléments minoritaires réactifs avec l'oxygène entre les deux alliages. La formation d'une couche continue d'oxyde interne  $\text{SiO}_2$  dans le tube B contenant une teneur en silicium plus faible que le tube A est en contradiction avec la théorie de la diffusion de Wagner. Les teneurs en aluminium et en titane plus faibles dans l'alliage A peuvent également jouer un rôle important et ralentir la diffusion de l'oxygène pour former une couche continue de  $\text{SiO}_2$ . Par ailleurs cette couche continue et dense de  $\text{SiO}_2$  qui se forme dans le tube B constitue une barrière partielle de diffusion, d'une part pour le chrome, en ralentissant la vitesse de croissance de la couche «protectrice» d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et en favorisant l'écaillage ce celle-ci, et d'autre part, pour l'azote d'où l'absence de carbonitrures dans l'alliage B après vieillissement. Les observations MET réalisées sur des sections transverses de ces tubes vieillis 9 mois à 1000°C sous air (Annexe IV-2), ont mis en évidence la présence d'alumine aux interfaces oxyde/alliage dans le tube A alors qu'aucune trace d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'a été observée sur le tube B. Une hypothèse peut être faite à partir de ces observations. L'aluminium (560 ppm.) dans le tube B a une vitesse de diffusion plus rapide que le silicium et forme des grains d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /alliage. Le silicium diffuse plus

lentement et forme de la silice qui germe préférentiellement sur les grains d'alumine, formant ainsi une couche quasi continue de  $\text{SiO}_2$ .

#### Zone appauvrie en chrome (ZA Cr)

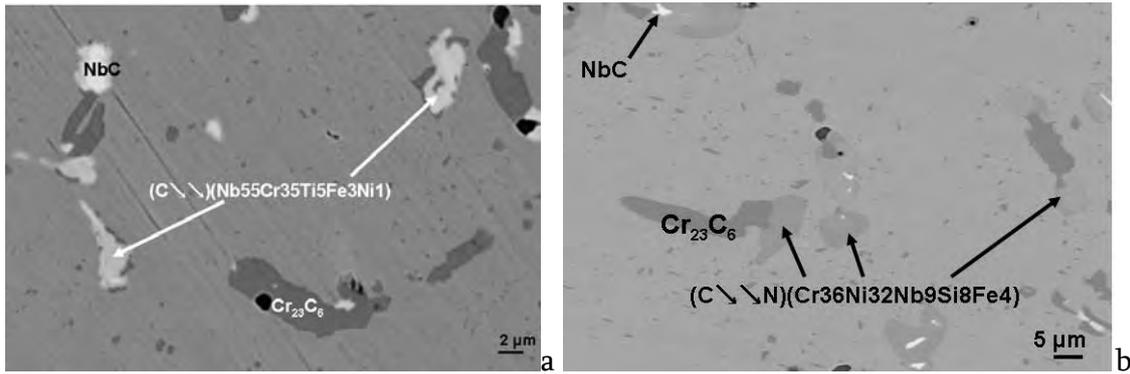
Ce type de zone d'environ 150 à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur apparaît dans les zones d'extrême surface des tubes. Des analyses EDS ont mis en évidence dans ces zones la présence de phases de type MC riches en niobium (appauvries en carbone par rapport aux précipités observés dans les matériaux bruts de coulée) et celle de carbures riches en niobium et chrome ((C\N)(Nb55Cr35Ti5Fe3Ni1) de type NbCrC dans le tube B vieilli à 1000°C sous air. Dans le tube A vieilli dans les mêmes conditions, seul ce dernier type de carbures a été observé (Figure IV- 12b). Un gradient de contraste chimique est observé dans ces précipités riches en niobium et chrome. La partie en contraste blanc au milieu est riche en niobium et pourrait correspondre aux anciens carbures MC présents dans l'alliage brut de coulée. Dans les deux alliages, les particules en contraste chimique noir correspondent à des oxydes internes de  $\text{SiO}_2$ .



**Figure IV- 12 :** Images MEB en électrons rétrodiffusés et analyse EDS des phases présentes dans la zone appauvrie en chrome (ZA Cr) des alliages vieillis à 1000°C sous air 6 mois a) B ; b) A

#### Zone appauvrie en carbone (Z\ C)

Dans l'alliage B vieilli, cette zone apparaît juste après la zone appauvrie en chrome (ZA Cr). En plus des carbures NbC et (C\N)(Nb55Cr35Ti5Fe3Ni1) des précipités  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  riches en chrome ont été observés dans cette zone. Dans le tube A vieilli la fin de la zone intermédiaire (présentée ci-dessous), correspond au début de cette zone appauvrie en carbone (Z\ C). Elle est limitée par l'apparition d'une précipitation secondaire intradendritique de type  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Des carbures MC riches en niobium et  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  riches en chrome ainsi qu'une nouvelle phase en contraste « gris clair » riche en chrome et contenant du carbone et de l'azote (C\N)(Cr36Ni32Nb9Si8Fe4) sont présents dans cette zone.

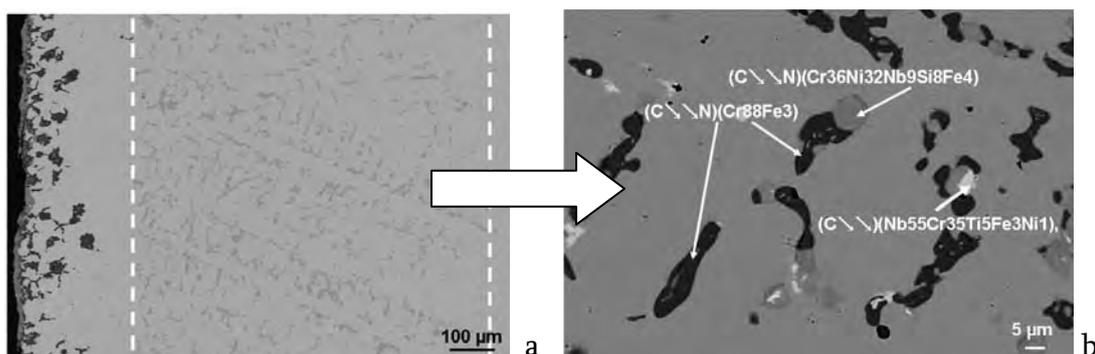


**Figure IV- 13 :** Images MEB en électrons rétrodiffusés et analyses EDS des phases présentes dans la zone appauvrie en carbone  $Z \setminus C$  des alliages vieillis à 1000°C sous air 6 mois a) B ; b) A

Zone intermédiaire (ZI CN)

Cette zone d'environ 600 à 700 μm d'épaisseur a été observée seulement dans le tube A vieilli à 1000°C sous air et apparaît dans l'épaisseur de ce tube avant la zone appauvrie en carbone ( $Z \setminus C$ ). Aucune précipitation secondaire n'y a été observée. En plus des carbures riches en niobium et chrome  $(C \setminus \setminus)(Nb55Cr35Ti5Fe3Ni1)$ , deux type de carbonitrures y précipitent:

- carbonitrures riches en chrome (environ 88% pds. Cr) en contraste « gris foncé », avec des formes rondes, dans les espaces interdendritiques.
- carbonitrures en contraste « gris clair », riches en chrome, nickel, niobium et silicium  $(C \setminus \setminus N)(Cr36Ni32Nb9Si8Fe4)$ , à proximité des carbonitrures précédents. Ces phases sont identiques à celles observées dans la zone appauvrie en carbone ( $Z \setminus C$ ) dans le même alliage.



**Figure IV- 14 :** Image MEB en électrons rétrodiffusés a) vue d'ensemble montrant les deux zones : appauvrie en chrome (ZA Cr) et intermédiaire (ZI CN) ; b) zoom dans la zone marquée par la flèche (ZI CN) présentant la nature de carbonitrures qui y précipitent

Zone de cœur

Les microstructures des deux alliages dans cette zone comportent le même type de précipités : des MC riches en niobium et des  $M_{23}C_6$  riches en chrome.

**La présence de l'azote dans le tube A vieilli pendant 9 mois à 1000°C sous air a été vérifiée par analyses EPMA. Des analyses ponctuelles ainsi qu'une grille automatique ont été réalisées dans le matériau A vieilli à 1000°C sous air pendant 9 mois. Le**

Tableau IV- 3 reporte les domaines de compositions chimiques des carbonitrures analysés avec des teneurs en azote qui peuvent aller de 1 à 2% massiques.

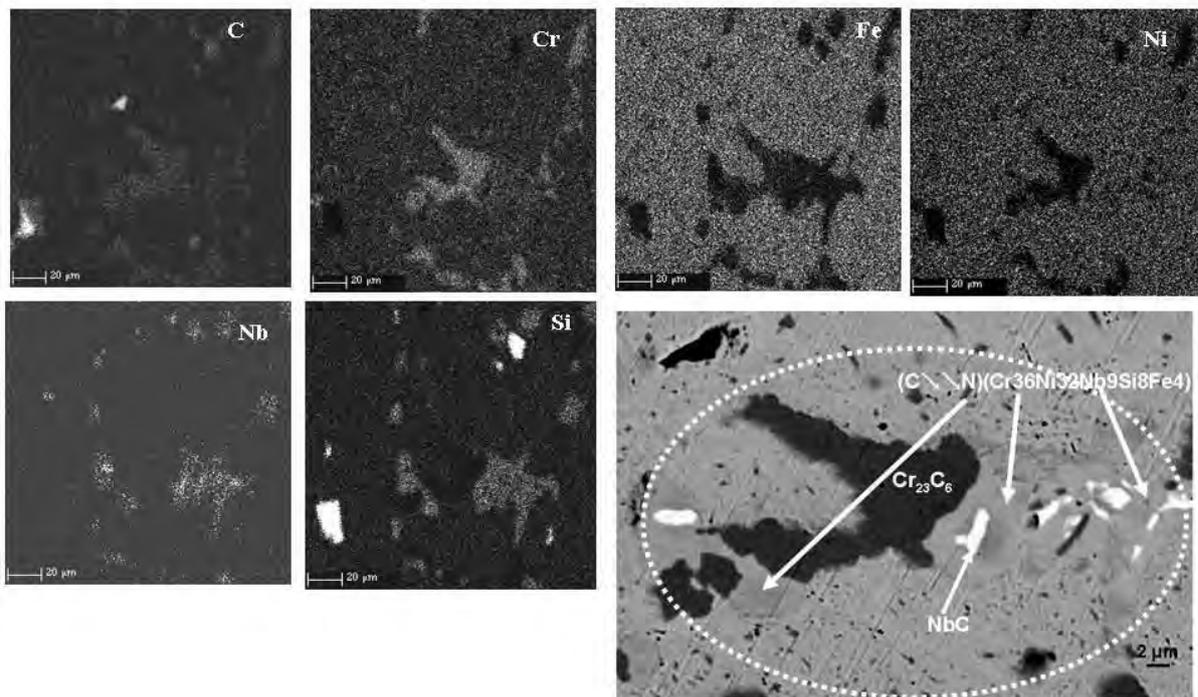
Analyses EPMA	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	C	N
$M_6(C,N)$	3,6-6,8	30-32,6	32,7-42,2	6,5-14,8	4,9-8	0,7-2	1,7-2
$Cr_2(C,N)$	7,6-10	7-17,5	50,3-65,6	2,4-5,8	1-3,7	1,5-3,6	1-1,8

**Tableau IV- 3 :** *Compositions chimiques obtenues par EPMA des deux types de carbonitrures observés dans le tube A vieilli 9 mois à 1000°C sous air,*

**La**

Figure IV- 15 présente une cartographie réalisée dans la zone appauvrie en carbone ( $Z \setminus C$ ) dans le tube A vieilli 9 mois à 1000°C sous air. L'image MEB en électrons rétrodiffusés présente les phases identifiées en EDS. Le cercle en pointillés indique la zone analysée, la où les cartographies ont été réalisées. Un contraste clair indique une concentration importante de l'élément correspondant (C, Cr, Fe, Ni, Nb, Si), alors qu'un contraste sombre indique son absence. Deux zones en blanc, riches en silicium et carbone ont été observées sur ces cartographies correspondant à une pollution de l'échantillon. Pour la cartographie correspondant au profil de concentration de l'azote dans cette zone, le temps de comptage s'est avéré insuffisant pour donner des informations satisfaisantes.

Des analyses ESCA/XPS réalisées sur le tube A vieilli 9 mois à 1000°C sous air ont mis en évidence la présence d'azote dans les précipités interdendritiques et son absence dans les régions adjacentes. De même, la détection du chrome sur le précipité est bien marquée, ce qui n'est pas le cas du fer. Autour de l'énergie cinétique correspondante au carbone combiné métallique la présence du pic du carbone indique que le précipité contient également du carbone. On peut donc considérer le précipité comme un carbonitruure métallique, principalement de chrome qui pourrait correspondre aux  $Cr_2(C,N)$  observés précédemment dans ce tube.



**Figure IV- 15 :** *Cartographies de concentration des éléments dans la zone appauvrie en carbone ( $Z \setminus C$ ) contenant de carbonitrides ( $C \setminus N$ )(Cr36Ni32Nb9Si8Fe4) dans le tube A vieilli 9 mois à 1000°C sous air*

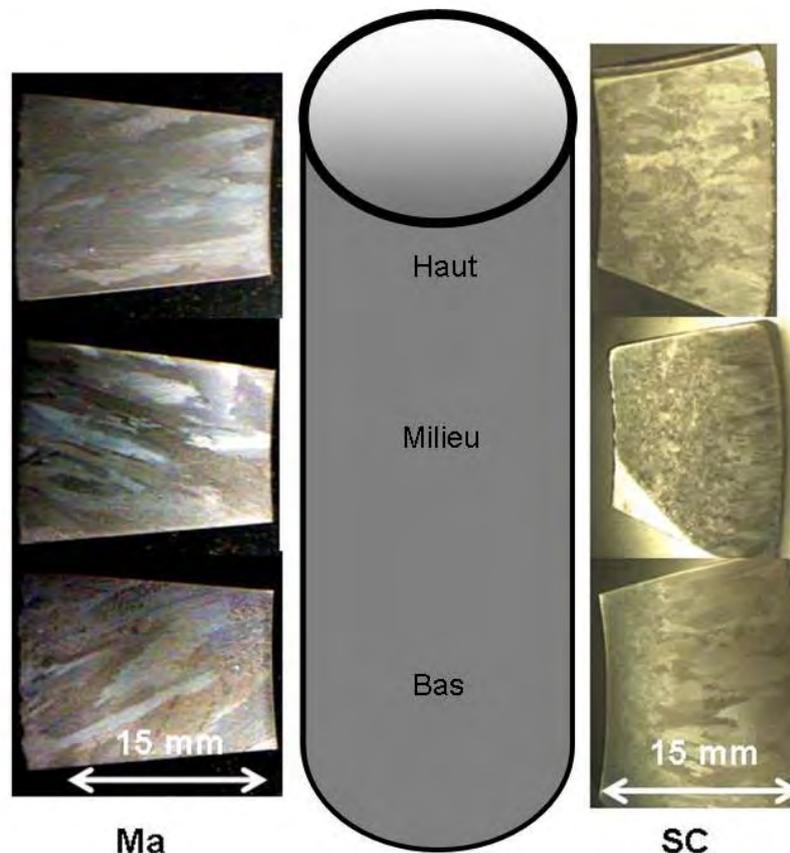
L'Annexe IV-2 résume les analyses MET effectuées sur les deux alliages A et B. Des oxydes  $Cr_2O_3$  et  $SiO_2$  sont présents dans les deux tubes après vieillissement dans les zones de surface. Des précipités isolés d'alumine ont été observés uniquement dans le tube B. Les phases riches en niobium et chrome observées dans les deux tubes vieillis ont été identifiées comme des  $CrNbN$  contenant aussi du carbone d'après les analyses MEB-EDS. Ces phases sont très proches de la phase Z ayant la même formule chimique mais des paramètres cristallographiques différents. Par ailleurs, dans le tube A vieilli les deux types de carbonitrides observés en MEB-EDS ont été identifiés comme étant des  $Cr_2(C,N)$  et  $M_6(C,N)$ .

Des analyses quantitatives de la fraction surfacique des précipités ont été réalisées sur les deux alliages A et B vieillis au laboratoire à 1000°C pendant 3, 6 et 9 mois sous air. Le protocole des analyses ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans l'Annexe IV-7. Ces résultats mettent en évidence une augmentation de la fraction surfacique des précipités en contraste sombre (gris) dans les zones de surface des deux alliages vieillis et notamment dans l'alliage A. Ceci est expliquée par la précipitation des carbonitrides observés uniquement dans les surfaces internes et externes du tube A vieilli.

## IV.2. Vieillissement thermo- mécanique sur site

En plus des matériaux vieillis de manière contrôlée au laboratoire, nous avons pu disposer de trois portions de tube A et trois portions de tube B vieillis en exploitation ainsi que d'un tube A fissuré après quatre ans de service. Les conditions thermomécaniques et chimiques de leur vieillissement ne sont pas connues précisément mais nous allons maintenant présenter l'analyse des microstructures observées.

La Figure IV- 16 présente les micrographies des sections des tubes A et B vieillis en service à l'état de réception après attaque chimique avec un mélange de 0,5g  $\text{CuCl}_2$ , 8ml  $\text{HCl}$ , 24ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 8 ml  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ .



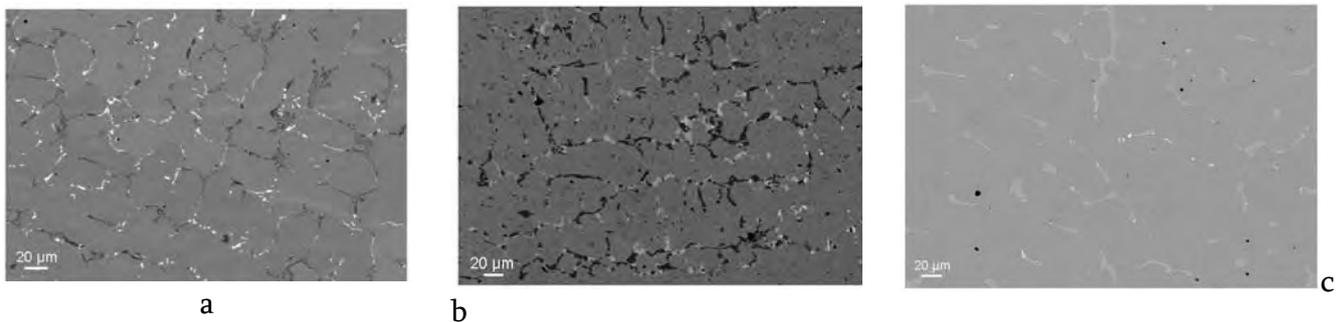
**Figure IV- 16 :** *Micrographies optiques des sections prélevés en haut (Top), milieu (Middle) et bas (Bottom) des tubes A et B vieillis sur site montrant la structure des grains*

Les grains observés dans les matériaux A vieillis sur site sont colonnaires avec une taille hétérogène d'ordre millimétrique, tandis que le tube B présente lui un gradient de structure dans son épaisseur aussi bien que dans sa hauteur. Ainsi la section prélevée

en bas du tube comporte en surface interne des grains équiaxes sur 1/3 de l'épaisseur et en surface externe des grains colonnaires sur 2/3 de l'épaisseur. Dans la section prélevée au milieu du tube (Figure IV- 16) 2/3 de l'épaisseur en surface interne comportent des grains équiaxes et 1/3 vers la surface externe, des grains colonnaires. Le haut du tube présente plutôt une structure mixte avec une zone équiaxe avec des grains dont la taille augmente de la surface interne vers le cœur du tube et une zone colonnaire dans le reste de l'épaisseur.

#### IV.2.1 Microstructures du tube A vieilli sur site

Après vieillissement sur site, le tube A présente à cœur des microstructures très différentes selon la zone de prélèvement dans la hauteur du tube, comme le montre la Figure IV- 17. Une vue d'ensemble de la microstructure montre que le matériau A-Top présente une distribution de la précipitation similaire à celle du matériau brut de coulée avec des précipités interdendritiques en blanc et gris foncé et une très fine précipitation secondaire autour des bras dendritiques en gris foncé. Dans le A-Middle les précipités interdendritique présentent un contraste gris clair et gris foncé et les précipités secondaires intradendritiques apparaissent coalescés. Dans le matériau A-Bottom les seuls précipités observables sont ceux en contraste blanc ou gris clair.

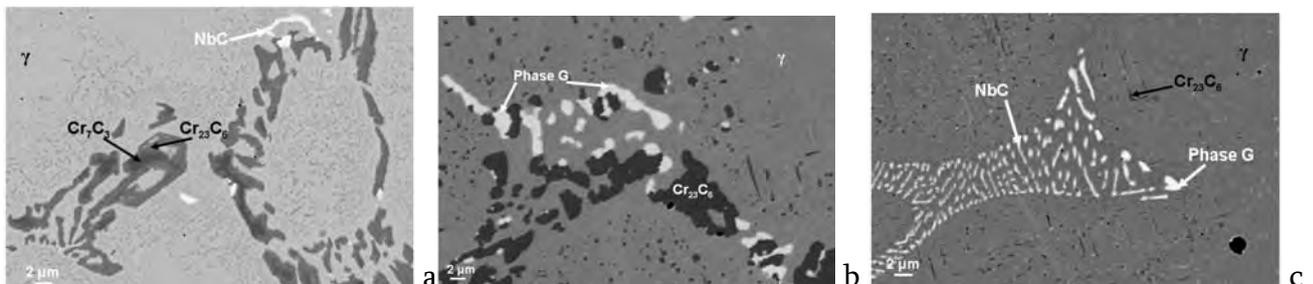


**Figure IV- 17:** *Microstructure des matériaux A vieillis sur site Top, Middle et Bottom*

La Figure IV- 18 montre les images MEB en électrons rétrodiffusés couplées à des analyses EDS réalisées au cœur du tube A vieilli sur site. Ces analyses montrent que les carbures eutectiques primaires riches en chrome de type  $M_7C_3$  ont été transformés en  $M_{23}C_6$ . Cette transformation a été complète dans les matériaux A-Middle et A-Bottom, alors que dans le matériau A-Top nous observons les deux types de carbures. La transformation y est partielle. Par ailleurs, la transformation des carbures riches en niobium NbC en phase G ( $Ni_{16}Nb_6Si_7$ ) est complète dans A-Middle, partielle dans A-Bottom et absente dans A-Top. Ces observations sont en accord avec les résultats des profils de composition chimique et les compositions moyennes obtenues dans l'épaisseur de ces tubes par MEB-EDS. Ces profils montrent des teneurs comparables pour les tubes A brut de coulée et A-Top. La diminution des teneurs en chrome,

manganèse mais aussi du silicium dans l'épaisseur de l'échantillon A-Bottom est expliquée par une perte de chrome, la cinétique d'oxydation étant augmentée par les températures plus élevées dans cette partie basse du tube.

Une précipitation intradendritique est observée sur ces matériaux (Figure IV- 18). Des observations MEB-FEG couplées à des analyses EDS identifient les précipités secondaires en contraste gris foncé comme étant des carbures riches en chrome de type  $M_{23}C_6$  et ceux en contraste blanc comme des carbures riches en niobium de type MC. Les premiers sont très fins et localisés près des bras dendritiques dans A-Top et apparaissent comme coalescés dans A-Middle et A-Bottom. Les seconds sont observés seulement dans le matériau A-Bottom. Leur précipitation pourrait être liée à la transformation des carbures NbC en phase G qui a lieu avec un rejet de niobium dans la matrice  $\gamma$  et de même à la forte dissolution de ces phases qui a lieu dans cette partie basse du tube A vieilli en service qui subit les températures les plus fortes.



**Figure IV- 18:** Images MEB couplées à des analyses EDS montrant les phases présentes dans les matériaux A vieillis en service a) Top; b) Middle ; c) Bottom

Un nombre important d'analyses MEB-EDS a été réalisé sur les alliages A vieillis sur site, montrant des compositions chimiques similaires pour les phases avec contraste chimique identique. Les compositions représentatives de ces phases ainsi que leurs contrastes en électrons rétrodiffusés au MEB sont données dans l'Annexe IV-3.

Le matériau A-Top présente une microstructure qui comporte en plus des carbures eutectiques  $M_7C_3$  et MC présents dans l'alliage brut de coulée, des carbures primaires et secondaires  $M_{23}C_6$ . Les carbures  $M_{23}C_6$  primaires sont obtenus par transformation des  $M_7C_3$ . Une sursaturation en carbone de la matrice  $\gamma$  ainsi qu'un rejet de chrome lors de la transformation  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  conduit à la précipitation secondaire des  $M_{23}C_6$  autour des bras dendritiques. Ce type de microstructure du A-Top est observé après les vieillissements isothermes au laboratoire à 1050°C pendant une heure et à 980°C pendant dix heures. Après deux heures à 1050°C et 24 heures à 980°C les carbures  $M_7C_3$  sont complètement transformés en  $M_{23}C_6$ , alors qu'après 1000 heures à 650°C seuls les carbures eutectiques  $M_7C_3$  et MC ainsi qu'une fine précipitation secondaire intradendritique sont observés. Un manque d'informations concernant la composition

chimique exacte de la phase G et notamment quant à la présence du carbone et de l'azote, a été notée lors de l'étude bibliographique présentée au Chapitre I. Par conséquent, lors de cette étude, des analyses supplémentaires par EPMA ont été réalisées sur le matériau A-Middle. Ces résultats sont en accord avec ceux des analyses EDS et donne une composition de  $51,7\text{Ni}19,4\text{Nb}7,2\text{SiFe}4\text{Fe}2\text{Cr}$ . De plus, ils montrent l'absence du carbone et de l'azote dans cette phase.

Par ailleurs, des observations MEB-EDS ont montré la présence d'une zone appauvrie en chrome dans les zones adjacentes aux surfaces interne et externe du tube A vieilli sur site. Les images MEB correspondantes prises en haut (A-Top), milieu (A-Middle) et bas (A-Bottom) du tube vieilli sur site sont présentées dans l'Annexe IV-3. Cette zone est d'environ  $250\ \mu\text{m}$  en surface externe et  $100\ \mu\text{m}$  en surface interne sur l'échantillon A-Middle, elle est absente dans A-Top et étendue sur toute l'épaisseur dans A-Bottom. La microstructure dans ces zones est constituée de la matrice  $\gamma$ , des précipités riches en niobium type MC et des particules d'oxyde interne de type  $\text{SiO}_2$ .

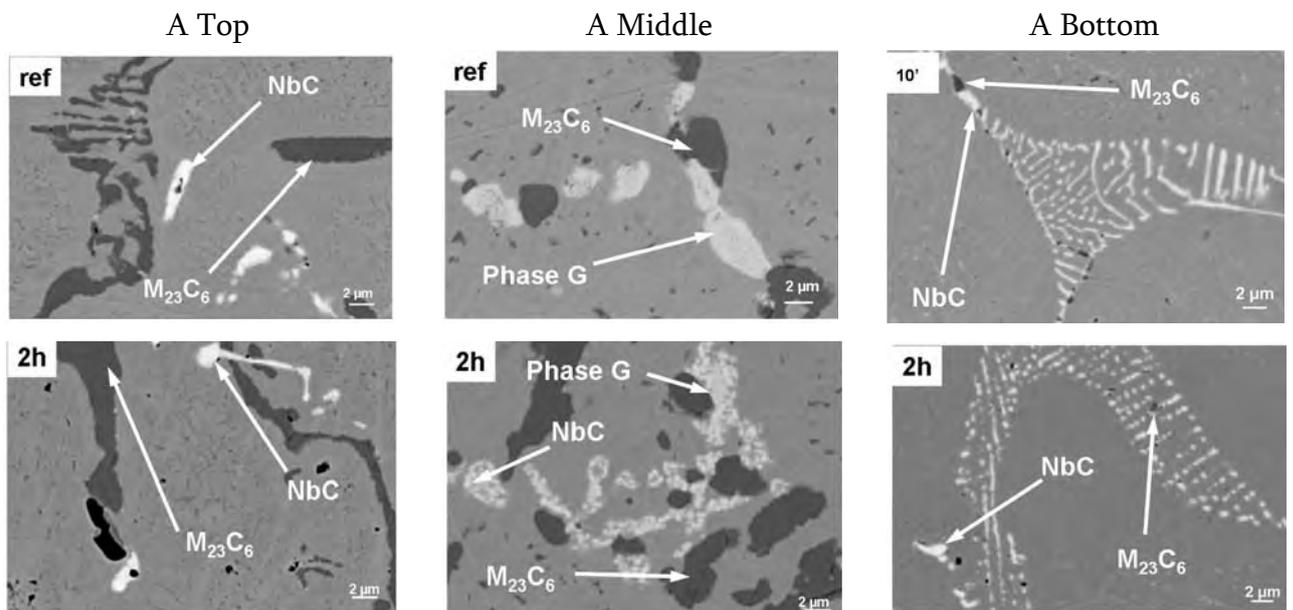
Des diffractions des rayons X en incidence  $\theta$ - $\theta$  ont également permis de déterminer la nature de phases dans ces matériaux. Les résultats présentés dans l'Annexe IV-4 sont en accord avec les observations MEB-EDS, notamment concernant la présence de la phase G dans les matériaux A vieillis en service Middle et Bottom.

Une quantification de la fraction surfacique des précipités observés dans les sections prélevées en haut et au milieu du tube A vieillis sur site (A-Top et A-Middle) a été réalisée. Une dissolution importante des phases dans la partie basse du tube A vieilli en service (A-Bottom), fait que la taille des précipités est trop faible pour être analysés et quantifiés. L'évolution de la fraction surfacique des précipités est présentée dans IV-7. La tendance générale dans les deux alliages bruts de coulée est caractérisée par une légère augmentation de la fraction surfacique des précipités en contraste sombre de la surface externe (environ 2%) vers la surface interne (environ 3%), alors que la fraction surfacique des précipités en contraste clair (blancs) reste constante (0,8%). La fraction globale des précipités augmente d'environ 3% à presque 4%. L'augmentation de la fraction surfacique des précipités gris peut être liée au processus de solidification, soit par une évolution des microségrégations ou simplement parce que les carbures sont plus grossiers et ainsi mieux détectables en augmentant la distance par rapport à la surface externe. De plus, dans le tube A qui présente une structure de solidification avec des grains équiaxes en surface interne et des grains colonnaires en surface externe, la distribution des carbures n'est pas la même dans les deux zones. Les précipités dans l'alliage vieilli sur site A-Top présentent la même tendance que l'alliage brut de coulée, alors qu'une évolution différente a été observée dans le cas du tube A-Middle vieilli sur site, une diminution des précipités en contrastes clair (blanc) et foncé (gris) en partant de la surface externe vers la surface interne, avec des valeurs maximales pour ceux-ci expliquées par la précipitation secondaire dans la matrice  $\gamma$ .

## IV.2.2 . Traitements isothermes sur les matériaux vieillis en service

### Vieillissements isothermes à 1050°C sous air sur le tube A vieilli sur site

Des vieillissements isothermes courts à 1050°C sous air ont été réalisés au laboratoire sur des échantillons prélevés dans le tube A vieilli en service. L'objectif de ces essais était d'observer l'évolution microstructurale de ces matériaux en conditions de surchauffe. La Figure IV- 19 présente l'ensemble des microstructures du tube A vieilli sur site après les différents vieillissements, dix minutes (pris comme référence), vingt minutes, une heure et deux heures.



**Figure IV- 19 :** *Microstructure et nature des phases après vieillissement à 1050°C pendant dix minutes et deux heures sous air du tube A vieilli en service*

Pour le tube A-Bottom, une dissolution des carbures primaires  $M_{23}C_6$  et MC a lieu. La phase G présente dans le matériau avant le traitement thermique est dissoute après seulement dix minutes de maintien à 1050°C sous air. La fraction surfacique des précipités secondaires riches en chrome est fortement diminuée alors que les précipités secondaires intradendritiques riches en niobium restent inaltérés. La section A-Middle contient à réception un réseau interdendritique formé de la phase G et des carbures  $M_{23}C_6$ . Lors du maintien à 1050°C, la phase G est partiellement dissoute et des carbures NbC reprécipitent autour de celle-ci après seulement 30 minutes, suggérant que cette transformation de NbC en phase G souvent reportée dans la littérature est en fait réversible. De plus, la phase G est donc encore présente au dessus de 1000°C, valeur reportée dans la littérature comme la température critique de stabilité. L'effet d'une surchauffe est moindre dans la partie A-Top. Les carbures primaires  $M_7C_3$  riches en

chrome sont complètement transformés en  $M_{23}C_6$  après seulement dix minutes de maintien. Les carbures MC riches en niobium sont légèrement dissous mais la phase G est absente. Le Tableau IV- 4 résume toutes ces observations microstructurales.

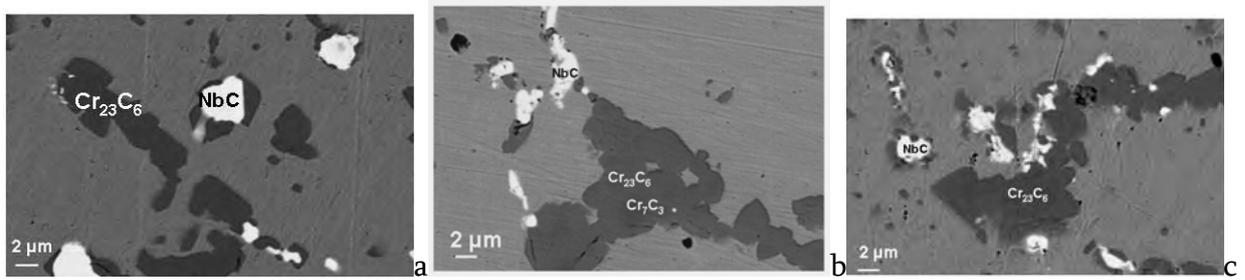
A vieilli en service	Ref → 2 h				
	$M_{23}C_6$	NbC	Phase G	Précipités secondaires ( $M_{23}C_6$ )	Précipités secondaires (NbC)
Top	$M_{7}C_3$ disparaissent $M_{23}C_6$ coalescent	Légère dissolution	Absente	Coalescence	Absents
Middle	~ Stable	Reprécipitent	Dissolution partielle	Coalescence	Absents
Bottom	Légère dissolution	Légère dissolution	Disparaît	Dissolution	Dissolution

**Tableau IV- 4 :** Bilan des évolutions microstructurales dans le tube A vieilli sur site lors du vieillissement à 1050°C sous air

#### IV.2.3 . Microstructure du tube B vieilli en service

Si les matériaux A vieillis en service ne présentent aucun gradient de microstructure dans l'épaisseur du tube excepté dans les zones proches de la surface, les matériaux B vieillis en service prélevés comme les précédents en haut, milieu et en bas du tube, présentent des microstructures différentes dans la hauteur ainsi que dans l'épaisseur du tube.

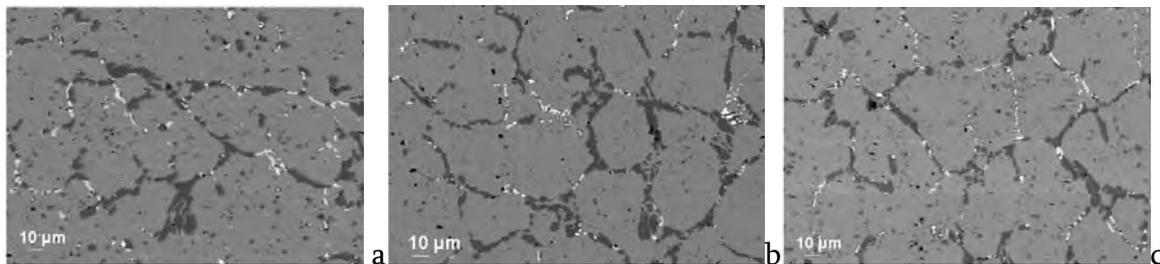
Les carbures en contraste blanc observés dans le matériau B-Top sont des carbures riches en niobium de type MC, avec des compositions semblables à celles observées sur le matériau à l'état brut de coulée (Figure IV- 20). Les précipités en gris avec des formes globulaires ou des plaquettes, observés dans les espaces interdendritiques ont été identifiés comme étant des carbures riches en chrome de type  $M_{23}C_6$ . Toutefois des variations locales du niveau de gris indiquent l'existence de différences de compositions chimiques dans ces carbures. Les zones centrales les plus sombres correspondent aux carbures de type  $M_{7}C_3$  non transformés alors que les zones plus claires aux carbures de type  $M_{23}C_6$ .



**Figure IV- 20:** Images MEB couplées à des analyses EDS montrant les phases présentes dans le matériau B-Top vieilli en service a) surface externe ; b) milieu ; c) surface interne

Une précipitation intradendritique de type  $M_{23}C_6$  est également observée dans ces matériaux comme précédemment. Par ailleurs, la transformation des carbures  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  a lieu avec un rejet du chrome et carbone dans la matrice  $\gamma$  et induit également leur précipitation. Cela peut expliquer la fraction surfacique des précipités secondaires intradendritiques plus importante en surface externe et interne là où la transformation est achevée, qu'au cœur des matériaux où nous retrouvons encore une très faible fraction de  $M_7C_3$  comme le montre la

Figure IV- 21.



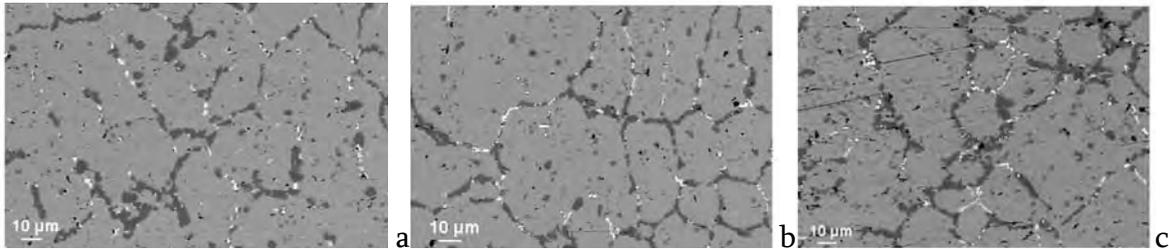
**Figure IV- 21:** Microstructure du matériau B-Top vieilli en service a) surface externe ; b) milieu; c) surface interne

Le matériau B-Middle vieilli en service présente une précipitation secondaire intradendritique assez uniforme dans l'épaisseur du tube. Une vue d'ensemble de la microstructure (

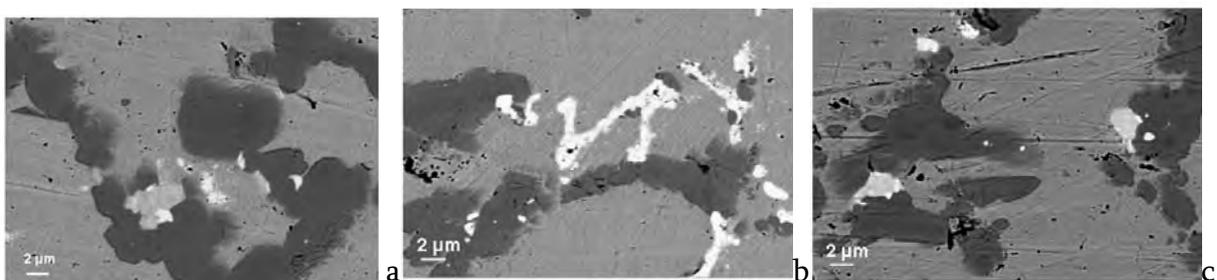
Figure IV- 22) ne montre aucun gradient dans l'épaisseur du tube.

Au cœur du B-Middle le réseau eutectique est formé par des carbures riches en niobium de type MC et riches en chrome de type  $M_{23}C_6$ . En surface interne et externe du tube les carbures  $M_{23}C_6$  sont toujours présents alors que les carbures riches en niobium de type MC se sont transformés dans des phases riches en nickel, chrome, niobium, silicium ou bien riches en fer, nickel, chrome, silicium contenant du carbone. Des analyses IC-PMS ont montré la présence d'azote. De plus, leurs compositions

présentées dans l'Annexe IV-3, sont similaires à celles observées dans l'alliage A vieilli au laboratoire à 1000°C ainsi que dans le tube rompu, correspondant à des précipités identifiés comme des carbonitrides par des analyses EPMA et ESCA/XPS. Par ailleurs, leur présence seulement dans les zones de surface indique une diffusion de l'azote de l'atmosphère vers le cœur du matériau.



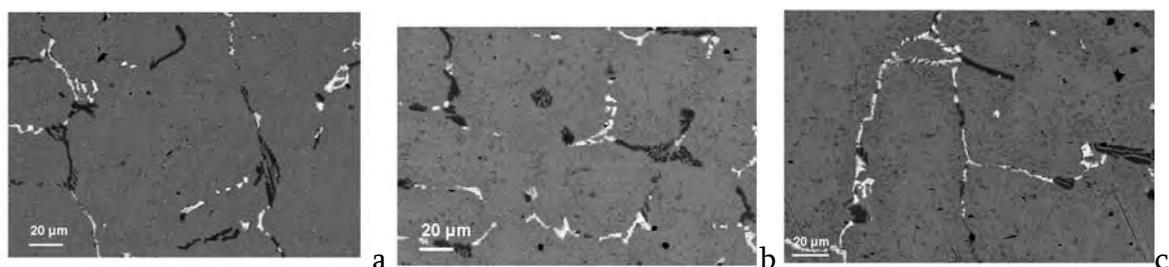
**Figure IV- 22 :** *Microstructure du matériau B-Middle vieilli en service a) surface externe ; b) milieu; c) surface interne du tube*



**Figure IV- 23:** *Images MEB couplées à des analyses EDS montrant les phases présentes dans le matériau B-Middle vieilli en service a) surface externe ; b) milieu ; c) surface interne*

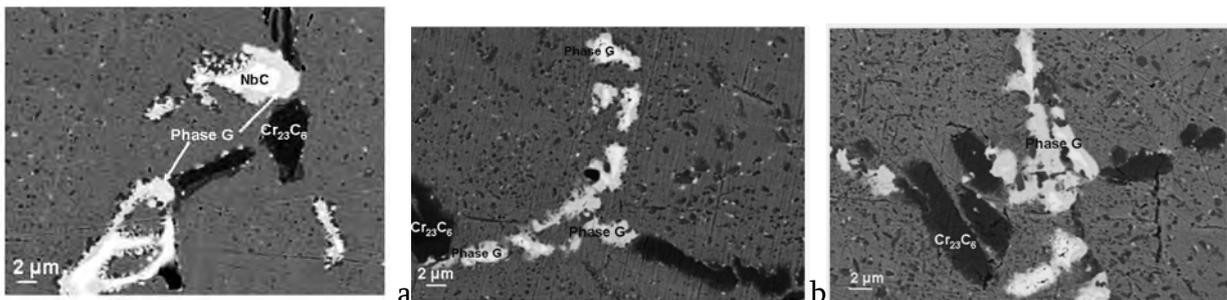
**La microstructure de l'alliage B-Bottom est composée d'un réseau interdendritique formé par des carbures  $M_{23}C_6$  et la phase G. La**

Figure IV- 24 montre la présence d'une précipitation secondaire abondante riche en niobium et riche en chrome dans la matrice  $\gamma$  en surface interne et au milieu. En surface externe du tube, cette précipitation est beaucoup moins importante.



**Figure IV- 24:** *Microstructure du matériau B-Bottom vieilli en service a) surface externe ; b) milieu; c) surface interne*

La transformation des carbures MC en phase G est complète en surface interne et au milieu et partielle en surface externe. Les carbures riches en chrome sont plus fins que ceux observés dans le B-Top, une dissolution de ceux-ci est observée en surface externe, ils sont alors entourés par des zones de gris plus clair.



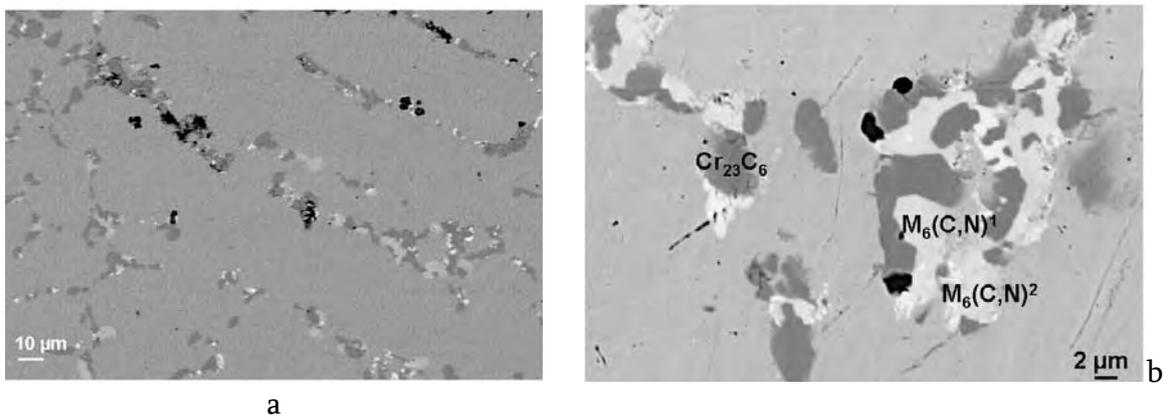
**Figure IV- 25 :** *Images MEB couplées à des analyses EDS montrant les phases présentes dans le matériau B-Bottom vieilli en service a) surface externe ; b) milieu ; c) surface interne*

L'Annexe IV-3 présente un bilan des compositions chimiques des phases présentes dans le matériau B vieilli sur site. La composition chimique des carbures MC riches en niobium évolue dans l'épaisseur de la section prélevée au milieu du tube vieilli sur site (B-Middle) mais également dans la hauteur du tube. L'évolution dans l'épaisseur est expliquée par la précipitation des carbonitrides contenant du niobium dans cette partie du tube, alors que l'évolution dans la hauteur du tube peut l'être, d'une part, par la précipitation des carbonitrides dans le B-Middle et, d'autre part, par la formation de la phase G en bas du tube (B-Bottom). Les carbures  $M_{23}C_6$  observés dans le tube B vieilli sur site présentent un fort appauvrissement en chrome (~65% pds.) en comparaison à ceux du tube brut de coulée (~85% pds.). La phase G qui précipite en bas du tube ainsi que les carbonitrides observés au milieu du tube (B-Middle), présentent des compositions similaires à celles observés dans les tubes A vieilli sur site (A-Middle et A-Bottom), A vieilli au laboratoire à 1000°C et A rompu en service (section IV.2.4).

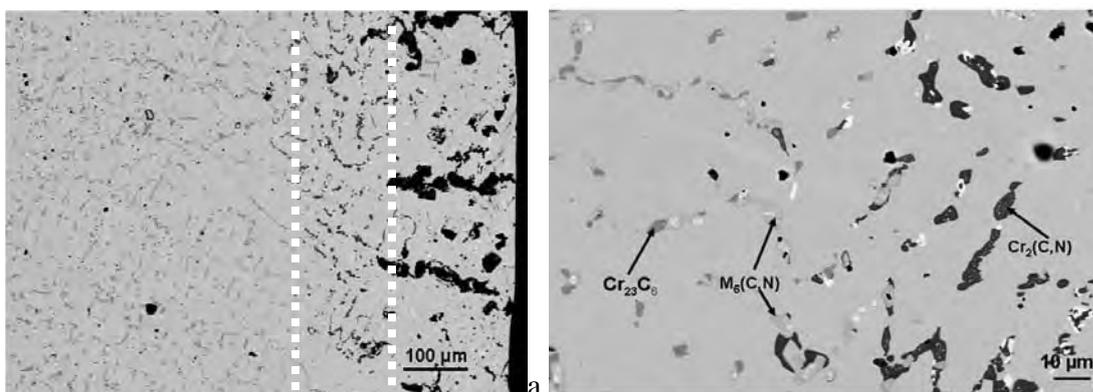
#### IV.2.4 Microstructure du matériau rompu en service

La microstructure du matériau A rompu en service est homogène sur toute l'épaisseur du tube (

Figure IV- 26). Toutefois, une fraction surfacique légèrement plus importante de carbures MC est observée en surface interne. Les analyses EDS réalisées dans l'épaisseur du tube rompu en service montrent un réseau interdendritique formé par des carbures  $M_{23}C_6$  riches en chrome et de trois phases qui apparaissent en contraste gris clair dont deux ont des compositions chimiques similaires aux carbonitrures observées dans le tube A vieilli au laboratoire à 1000°C sous air, qui sont  $M_6(C,N)$  riche en chrome, nickel, niobium et silicium et  $M_2(C,N)$  riche en chrome et fer. Une troisième phase précipitant dans le réseau interdendritique, est de type  $M_6(C,N)$  et est riche en fer, chrome, nickel et silicium. Par ailleurs, les  $M_2(C,N)$  sont présents avec une fraction surfacique très faible dans l'épaisseur du tube rompu en service. Dans la zone de rupture nous retrouvons une zone intermédiaire (ZI CN) observée précédemment dans l'alliage A vieilli au laboratoire à 1000°C sous air (Figure IV- 7) et qui contient le même type de carbonitrures.



**Figure IV- 26:** a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure (vue d'ensemble); b) Image MEB en électrons rétrodiffusés couplé à des analyses EDS montrant la nature de phases en présence



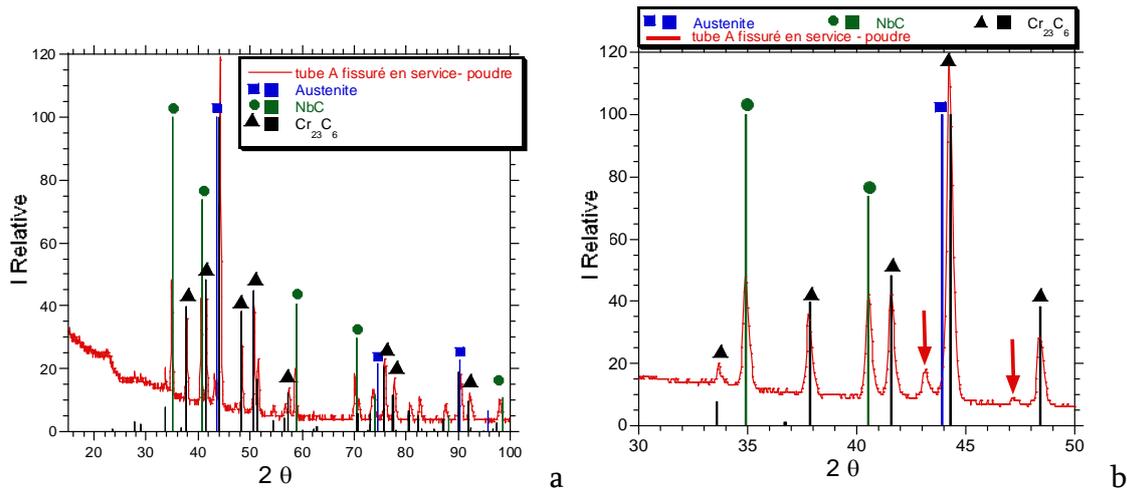
**Figure IV- 27:** *Image MEB en électrons rétrodiffusés a) surface interne du tube rompu montrant la présence d'une zone intermédiaire (ZI CN) (cf. Figure IV- 7) ; b) zoom de la région encadrée en pointillé*

Afin de pouvoir identifier la nature exacte de ces phases, des analyses ponctuelles supplémentaires ont été réalisées par EPMA rendant possible la semi-quantification des éléments comme le carbone et l'azote et identifiant ces phases comme étant des carbonitrures. L'azote est présent avec une teneur de 0,5 à 2,5% pds. et le carbone varie de 1 à 4% pds. Les compositions de ces phases varient, comme le montrent les tableaux de l'Annexe IV-5 qui présentent les intervalles de compositions obtenues par EDS et EPMA.

L'accord entre les résultats EDS et EPMA est raisonnable en tenant compte de l'hétérogénéité importante des phases présentes dans ces matériaux. Une grille des mesures automatique a été également réalisée à la microsonde de Castaing sur le tube rompu. Etant donné les mesures à caractère aléatoire et la taille très faible des carbonitrures les quelques analyses des carbonitrures donnent une teneur d'azote entre 0,1 et 1,5% pds. dans ces matériaux. La taille des carbonitrures est assez faible et leur distribution dans le réseau interdendritique assez aléatoire.

Des analyses DRX ont été réalisées sur le matériau massif rompu en service. Ces dernières n'étant pas concluantes, une extraction des précipités par dissolution de la matrice  $\gamma$  a été réalisée. Ainsi l'échantillon a été pesé préalablement (5,27 g), ensuite introduit dans une solution d'attaque « Berzelius » de composition : 137,5g H<sub>2</sub>O ; 23,85gCuCl(II); 20,85g KCl ; 1,45g acide tartrique ; 11,2gHCl et agité mécaniquement pendant 6 heures à 50°C. Après 6 heures un seul morceau de 0,99g est resté non-dissous. La solution, après dissolution, a été filtrée et la poudre récupérée a été séchée dans une étuve pour les analyses DRX. Ces analyses ont été réalisées dans un intervalle  $2\theta$  (10÷100) avec un temps de comptage égal à 90 s (raie de Cu-K $\alpha$ ) et la poudre a été positionnée dans le chemin du faisceau de rayons-X. La

Figure IV- 28 présente ces résultats.

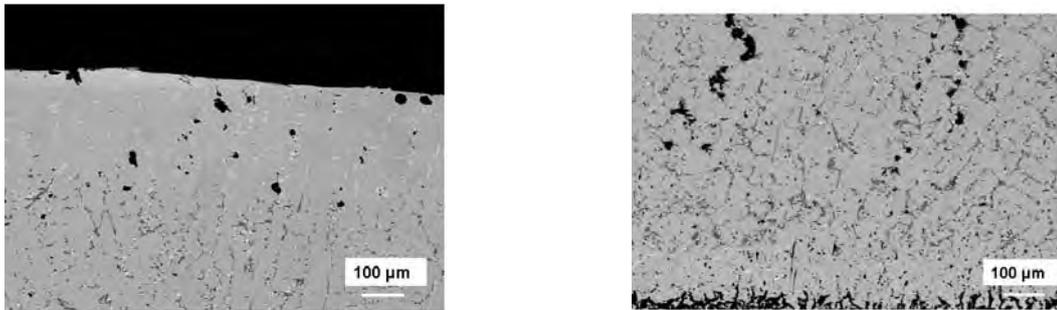


**Figure IV- 28:** a) Diagramme DRX sur précipités en poudre du matériau rompu en service ; b) intervalle  $2\theta$  (30÷50) sur le diagramme a) flèches montrant des pics non identifiés aux carbures  $MC$  ou  $M_{23}C_6$

Sur le zoom réalisé sur le diagramme RX présenté dans la

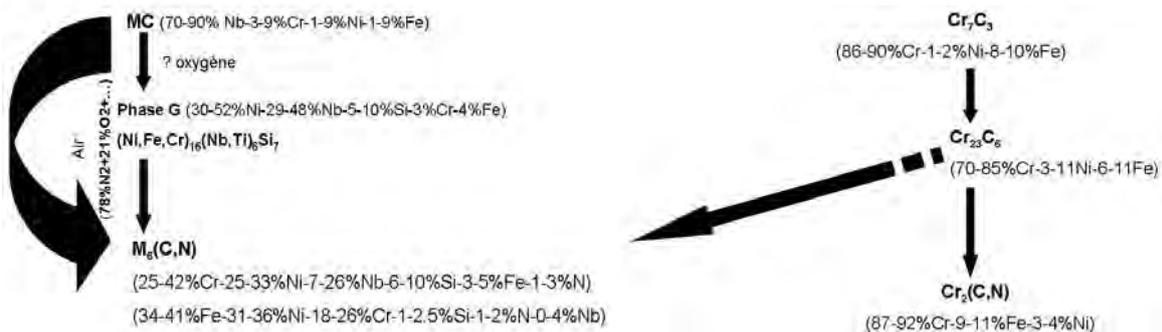
Figure IV- 28b, correspondant à l'intervalle  $2\theta$  (30÷50), les deux flèches indiquent la présence de deux pics non identifiés aux carbures eutectiques, à la phase G ou bien à la matrice  $\gamma$ . Par ailleurs, les compositions des carbonitrides identifiés par EDS et EPMA sont très proches de celles des carbonitrides observés dans le matériau A vieilli au laboratoire à 1000°C. Ainsi, à partir de données expérimentales fournies par ce diagramme DRX et des données cristallographiques obtenues par des analyses MET sur le matériau A vieilli au laboratoire, une reconstruction de maille à l'aide du logiciel Carine Cristallographie a été réalisée. La phase qui indexe les deux pics non identifiés correspond à une phase de type  $M_6(C,N)$  avec une structure cubique un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et un paramètre de maille  $a=10,7 \text{ \AA}$ . Elle est présentée dans la littérature comme la phase  $\eta$ . Les analyses ESCA/XPS réalisées ont mis en évidence la présence de l'azote dans ce matériau. Dans le cadre des analyses en surface, sans décapage, les signaux de l'azote et du silicium sont très faibles, proches de la limite de détection et peu visibles sur le spectre global. Les décompositions des signaux de l'azote donnent pour celui-ci une composante de contamination ( $NH_2$ ,  $NH_3$ ) ainsi qu'une faible composante de type nitrure. Pour le carbone une composante de type carbure en plus des composantes classiques de contamination atmosphérique. Le silicium se distingue en 3 composantes (oxyde, silicate, métal). Après décapage ionique ( $Ar^+$ ) de 5 minutes en surface le signal du carbone de contamination est très atténué au profit de celui des carbures, avec la disparition totale des carbonates atmosphériques. Dans le cas de l'azote, la quasi disparition de la composante de contamination laisse place aux nitrures, beaucoup plus importants. Le silicium ne présente plus qu'une composante très faible de silicates et une autre plus importante de métal.

Une zone appauvrie en chrome d'environ 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est observée en surface externe du tube rompu (Figure IV- 29a). En surface interne, le même type de zone est observé avec une épaisseur moins importante d'environ 100  $\mu\text{m}$  (Figure IV- 29b). Dans ces zones la microstructure comprend la matrice  $\gamma$  et des précipités NbC ainsi que des précipités d'oxyde interne de type  $\text{SiO}_2$ .



**Figure IV- 29 :** Zones appauvries en chrome observées en a) surface externe et b) surface interne du tube A rompu en service

La Figure IV- 30 présente un scénario possible des transformations de phases pour les alliages étudiés. Les carbures MC riches en niobium sont stables dans un intervalle de température allant de 400 à 1100°C. Toutefois, l'instabilité de ces carbures peut survenir après de longs vieillissements à des températures entre 500 et 1000°C, du à un enrichissement local en silicium. Par ailleurs, certains auteurs [12] proposent une co-ségrégation d'oxygène et silicium autour des carbures MC comme cause de leur instabilité.



**Figure IV- 30:** Schéma des transformations de phases dans l'alliage A lors des vieillissements en service

Les carbures MC peuvent donc se transformer en phase G par enrichissement en nickel et silicium. Les deux phases présentent une structure cubique et le même groupe

d'espace  $Fm\bar{3}m$ . La phase G n'a pas été observée lors des vieillissements réalisés dans notre étude. Plusieurs facteurs comme :

- les teneurs relativement faibles en niobium et silicium comparés à celles des alliages reportés dans la littérature dans lesquelles on a observé cette phase
- l'environnement inerte (argon) qui ne permet pas d'avoir la présence de l'oxygène (en considérant valable l'hypothèse de co-ségrégation de Ecoh et coll. [12] )
- l'environnement oxydant (air) qui favorise la diffusion de l'azote dans l'alliage et la formation de carbonitrides, pourraient expliquer l'absence de la phase G dans les alliages A et B.

Par ailleurs, dans sa revue bibliographique Sourmail [5] explique que les carbures MC peuvent se transformer en  $M_6(C,N)$  riches en niobium avec une formule  $Fe_3Nb_3(C,N)$ . Les carbures  $M_7C_3$  orthorombiques se transforment en  $M_{23}C_6$  cubiques. En présence de l'azote ces derniers sont déstabilisés et se transforment en  $Cr_2(C,N)$  hexagonal.

La transformation des carbures  $M_{23}C_6$  cubiques en  $M_6(C,N)$  a été décrite dans la littérature généralement dans des aciers stabilisés (souvent au niobium) mais contenant de l'azote [5, 14, 15]. Lors de notre étude, ce type de phase contenant de l'azote, a été identifié par analyses MET dans l'alliage A vieilli pendant 3,6 ou 9 mois sous air. Deux compositions, l'une riche en chrome, nickel, niobium et silicium et l'autre riche en fer, nickel, chrome contenant peu de silicium ont été observées. La teneur maximale en azote est d'environ 2%*pd*s. dans ces phases. La première composition a été déjà observée dans un alliage HP-40 après vieillissement sur site, néanmoins les auteurs l'ont identifiée comme un siliciure  $\eta$  et n'ont pas indiqué la présence ou l'absence d'azote et de carbone dans cette phase. La phase G peut également se transformer en  $M_6(C,N)$ . Certains auteurs [11] annoncent que la phase G peut dissoudre les éléments comme le carbone et l'azote. Par ailleurs, dans la littérature ces deux phases ont été souvent confondues [6]. Les deux ont la même structure cristallographique (c.f.c) mais des groupes d'espace différents  $Fd\bar{3}m$  pour  $M_6(C, N)$  et  $Fm\bar{3}m$  pour la phase G.

## Synthèse

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la possibilité de décrire expérimentalement l'évolution microstructurale du HP-40 1%*pd*s. Nb de l'état brut de coulée à la rupture en service. Pour cela, des traitements thermiques courts et longs ont été réalisés au laboratoire sur le matériau neuf pour comparaison avec des matériaux vieillis sur site et un matériau rompu en service.

Après solidification, les deux alliages présentent des microstructures semblables formées par une matrice  $\gamma$  et un réseau de carbures eutectiques  $M_7C_3$  et MC qui précipitent dans les espaces interdendritiques. La précipitation de ces carbures a été également confirmée par des calculs thermodynamiques (ThermoCalc). Par ailleurs,

d'après les résultats des analyses chimiques GDMS, l'alliage A présente une teneur en carbone supérieure à celle du B. Ceci explique la différence de fraction surfacique des carbures riches en chrome dans les deux alliages. Lors du vieillissement « simulé » les évolutions initiales des phases sont semblables pour B et A durant les premières heures, avec transformation des  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$ , et précipitation supplémentaire de cette phase dans la matrice. La transformation des  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  a lieu avec un rejet de chrome dans la matrice, la sursaturation en carbone de cette dernière favorisant la précipitation des phases secondaires de type  $M_{23}C_6$ . A basse température, 650°C, les carbures eutectiques  $M_7C_3$  sont stables et aucune précipitation secondaire n'est observée dans la matrice. Pour des temps plus longs de vieillissement et pour une plage de températures allant de 650 à 1000°C, nous n'avons pas observé de précipitation de phase G (cf. diagramme TTT).

La précipitation et la stabilité de la phase G sont favorisées dans les alliages HP-40 par de teneurs élevées en silicium et/ou niobium (environ 2% pds.). Dans une nuance HP-40 riche en niobium (1,97%pds.) en diminuant la teneur en silicium la stabilité des carbures MC augmente et le domaine d'existence de la phase G se déplace vers des temps de vieillissement plus importants [4]. Par ailleurs, certaines études associent une co-ségrégation de silicium et oxygène à l'instabilité des MC par rapport à la phase G. En effet Ecob et Lobb [12] étudient une nuance 20-25Nb et montrent par comparaison avec des études précédentes [6] sur des alliages similaires, que la précipitation de la phase G est favorisée par une augmentation de la teneur en oxygène. Ainsi pour un rapport O/Gr de 0,52 la phase G précipite lors du vieillissement de 2 heures à 930°C en atmosphère d'hydrogène, alors que pour des rapports de 0,03 à 0,14, la phase G n'est pas observée après le même vieillissement. De plus, des spectres EDS réalisés sur des carbures MC riches en niobium montrent la présence d'un pic de Si(K) dans l'alliage plus riche en oxygène. Les auteurs proposent [12] donc un mécanisme de co-ségrégation du silicium et oxygène autour des précipités NbC.

Toutefois dans un tel contexte la formation d'un oxyde interne serait attendu. Néanmoins, une concentration du silicium près des carbures MC associée à leur instabilité est proposée comme étant due à une augmentation de la teneur en oxygène de l'alliage [12]. Lors de notre étude des vieillissements ont été réalisés sous air et sous argon. Les résultats des vieillissements de longue durée sous air ont montré que l'azote peut diffuser dans l'alliage et former des carbonitrides. En atmosphère inerte (argon), si nous acceptons l'hypothèse proposée par Ecob et Lobb [12], l'oxygène n'est pas disponible afin de faciliter la ségrégation du silicium et favoriser la précipitation de la phase G.

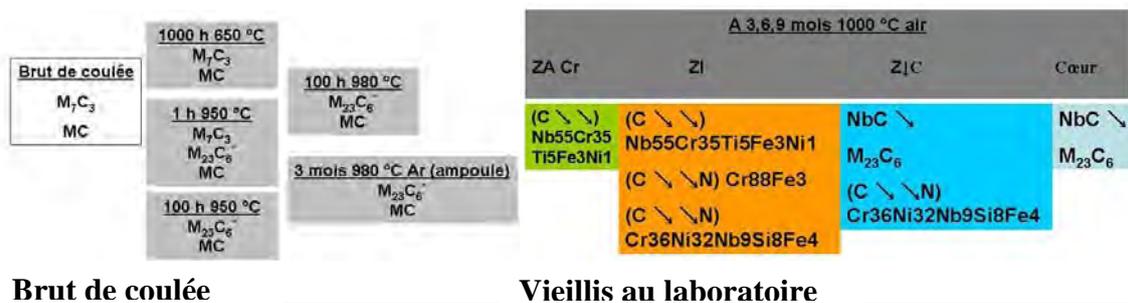
Les deux alliages étudiés se distinguent nettement après vieillissement de 3 à 9 mois au laboratoire à 1000°C sous air. Les deux alliages présentent un gradient de microstructure dans l'épaisseur des tubes. Au cœur des tubes les microstructures des

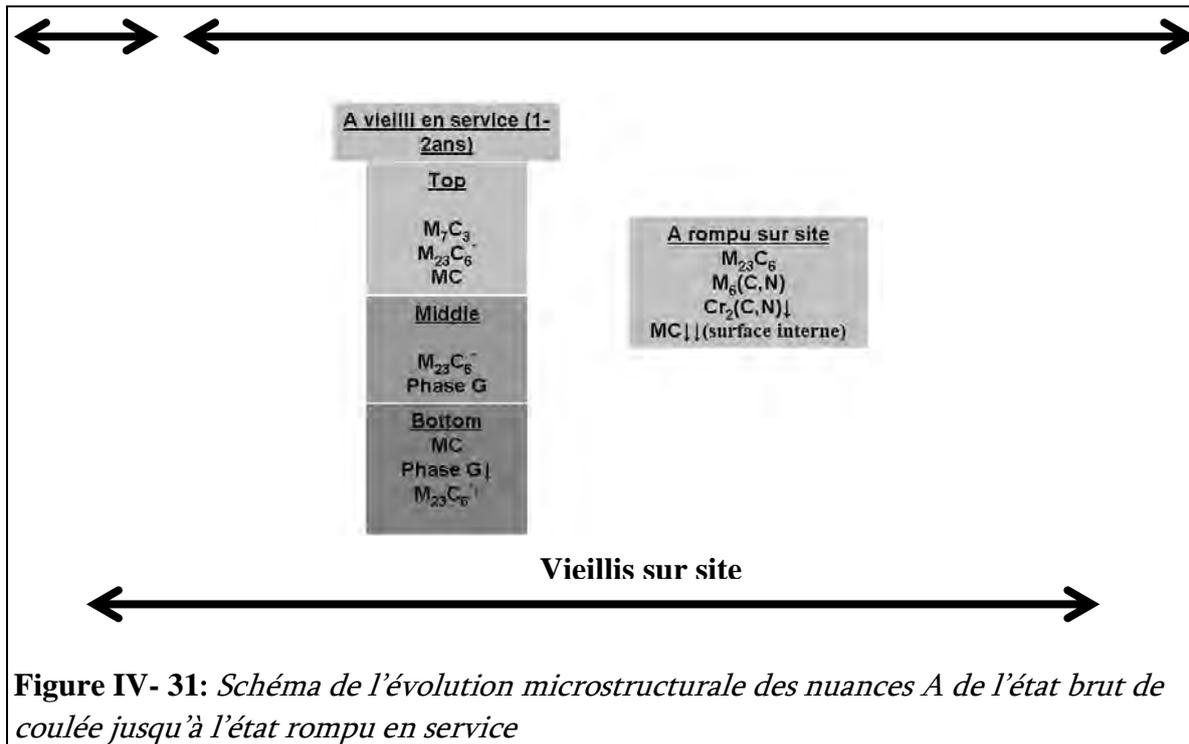
deux alliages sont semblables. Dans les zones de surface des tubes A et B vieillis, une succession des zones avec des microstructures différentes a été observée. Cette succession est symétrique en surface externe et interne par rapport au cœur des tubes. Par ailleurs, la nature des phases dans ces zones de surface des deux alliages est différente. Ainsi dans les zones de surface de l'alliage A et B les carbures MC sont déstabilisés et forment de nouveaux carbures riches en chrome et niobium. Deux types de carbonitrides identifiés par analyses MET comme :  $Cr_2(C,N)$  et  $M_6(C,N)$  ont été observés uniquement dans les zones de surface de l'alliage A. L'absence de carbonitrides dans l'alliage B est liée aux différences de teneurs en éléments mineurs (aluminium, silicium, titane), car des précipités de  $Al_2O_3$  ont pu être observés uniquement à l'interface oxyde/alliage B vieilli.

Après vieillissement sur site d'environ 2-3 ans le profil thermique non homogène dans la hauteur des tubes induit des microstructures différentes tout au long du tube. Le tube A passe d'une microstructure proche de celle observée dans l'alliage brut de coulée et similaire à celle obtenue lors des vieillissements isothermes courts à haute température, ou de longue durée à basse température (haut du tube), à une microstructure constituée des carbures  $M_{23}C_6$  et phase G (milieu du tube) pour enfin présenter une microstructure marquée par une forte dissolution des précipités interdendritiques. Le tube B, passe d'une microstructure semblable à celle après vieillissements de longues durées (haut du tube), à une microstructure contenant des carbonitrides (milieu du tube) et enfin à une microstructure formée par des  $M_{23}C_6$  et la phase G. Visiblement les profils thermiques en service des deux tubes A et B devaient être différents. Par ailleurs, ces microstructures peuvent être corrélées à celles obtenues par vieillissement isothermes au laboratoire, mais avec précaution, car lors de cette étude nous avons mis en évidence un effet important des faibles différences de composition chimique sur leur évolution microstructurale. Le même type de carbonitrides observés dans l'alliage A après vieillissement au laboratoire à  $1000^\circ C$  :  $Cr_2(C,N)$  et  $M_6(C,N)$  ont été observés également dans le tube A rompu en service.

La

Figure IV- 31 résume l'évolution microstructurale des nuances A de l'état brut de coulée au tube rompu en service.





**Figure IV- 31:** Schéma de l'évolution microstructurale des nuances A de l'état brut de coulée jusqu'à l'état rompu en service

## Bibliographie

1. Soares, G.D.d.A., et al., *Niobium additions in HP Heat-Resistant cast stainless steels*. Materials Characterization, 1992. 29: p. 387-396.
2. Laigo, J., et al. *The influence of phase transformations on creep resistance in Fe-Ni-Cr alloys for reformer tube applications*. in *CREEP8*. 2007. San Antonio, Texas, USA.
3. Wang, F. and D.O. Northwood, The effect of Carbon Content on the Microstructure of an Experimental Heat-Resistant steel. Materials characterization, 1993, 31(1):p. 3-10.
4. Ibanez, R.A.P., et al., *Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels*. Materials Characterization, 1993. 30: p. 243-249.
5. Sourmail, T., *Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels*. Materials Science and Technology, 2001. 17: p.1-14
6. Powell, D.J., R. Pilkington, and D.A. Miller, *The precipitation characteristics of 20% Cr - 25% Ni- Nb stabilized stainless steel*. Acta Metallurgica, 1988. 36: p. 713-724.
7. Chen, Q.Z., C.W. Thomas, and D.M. Knowles, *Characterisation of 20Cr32Ni1Nb alloys in as-cast and ex-service conditions by SEM, TEM and EDX*. Materials Science and Engineering, 2004. A 374: p. 398.
8. Pierkarski, B., *Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels*. Materials Characterization, 2001. 47: p. 181.

9. Nunes, C. and L.H.d. Almeida. *Effect of modifying elements in yttrium-bearing HP steels*. in *8th InterAmerican Congress of Electron Microscopy*. 2005. Havana, Cuba.
10. Ribeiro, A.F., et al., *Microstructural modifications induced by hydrogen in a heat resistant steel type HP-45 with Nb and Ti additions*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003. 356: p. 693.
11. Rodriguez, J., et al., *Aging of cast Ni-base heat resisting alloy*. *International Journal of Cast Metals Research*, 2004. 17: p. 188.
12. Ecob, R.C. and R.C. Lobb, *The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties*. *Journal of Materials science*, 1987. 22: p. 2867-2880.
13. Young, D.J., et al., *High temperature corrosion of cast heat resisting steels in CO+CO<sub>2</sub> gas mixtures*. *Corrosion Science*, 2008. Sous presse.
14. Padilha, A.F. and P.R. Rios, *Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels*. *ISIJ International*, 2002. 42(4): p. 325-337.
15. Lee, E.H., A.F. Rowcliffe, and E.A. Kenik, *Effects of Si and Ti on the phase stability and swelling behavior of AISI 316 Stainless steel*. *Journal of Nuclear Materials*, 1979. 83: p. 79-89.



## Chapitre V Etude du comportement mécanique

### Sommaire

---

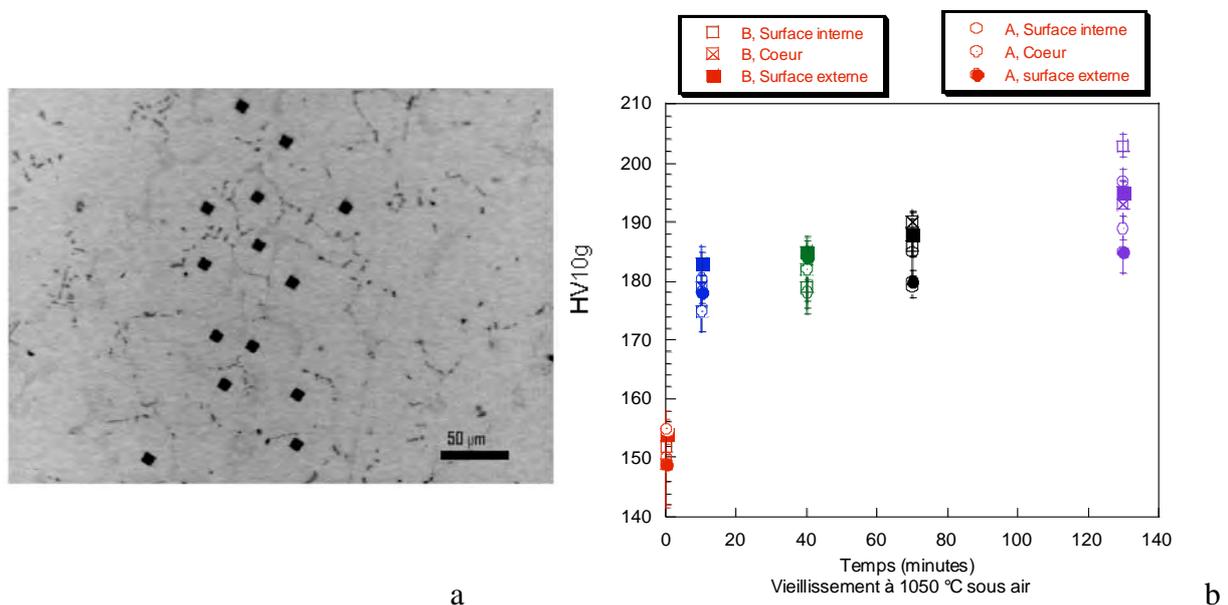
<b>ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE .....</b>	<b>137</b>
V.1. ESSAIS DE DURETE .....	137
V.2. ESSAIS DE TRACTION LENTE .....	139
V.3. ESSAIS DE FLUAGE .....	148
V.3.1. <i>Fluage des alliages bruts de coulée</i> .....	150
V.3.2. <i>Effet du vieillissement simulé</i> .....	158
V.3.3. <i>Procédures de chargement thermiques</i> .....	159
V.3.4. <i>Effet de l'histoire thermo-mécanique</i> .....	168
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>176</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>177</b>

## Etude du comportement mécanique

L'objectif de ce chapitre est de présenter, de manière synthétique, le comportement mécanique des matériaux étudiés. La première section présente les essais de dureté. Dans la seconde partie, on s'intéresse premièrement aux propriétés en traction puis au fluage, principale sollicitation des tubes reformeurs en service. Le chapitre se termine par une discussion des résultats obtenus en analysant plus particulièrement le comportement en fluage des alliages.

### V.1. Essais de dureté

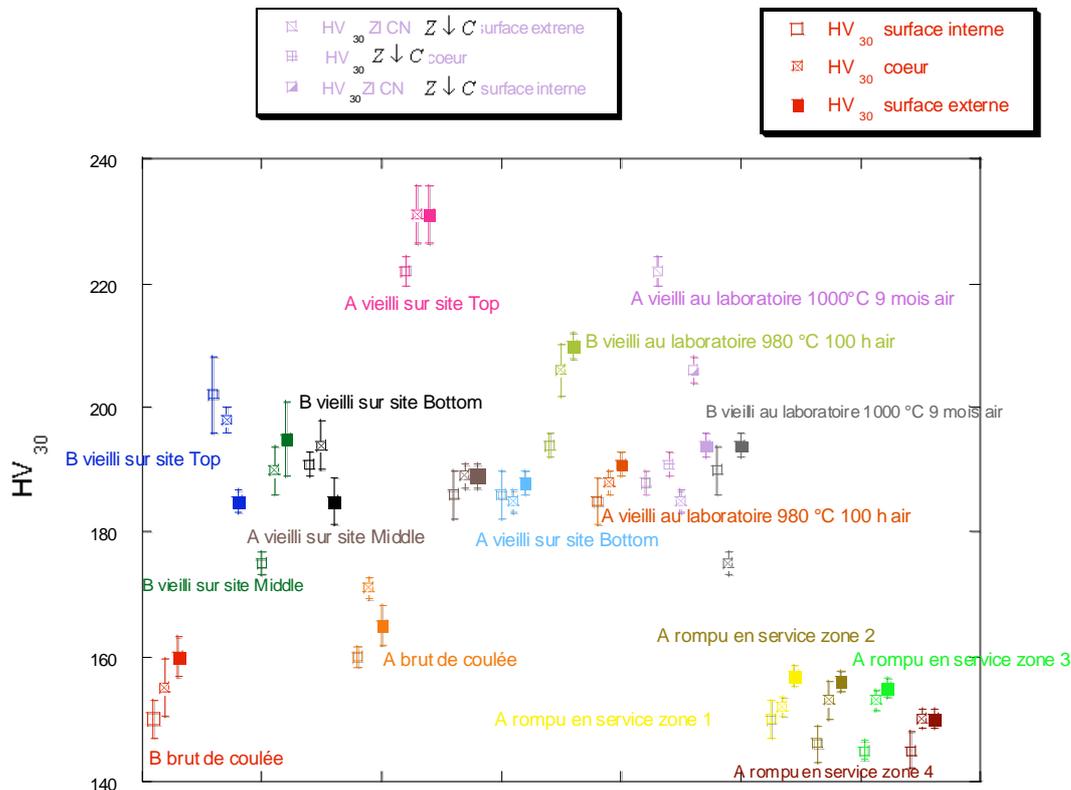
Les essais de microdureté Vickers nous ont permis d'évaluer l'effet de la précipitation secondaire intradendritique qui se forme lors du vieillissement des alliages étudiés. Les échantillons (sections de tube) ont été enrobés dans une résine époxy et polis jusqu'à  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . Les indentations ont été réalisées avec une force appliquée de 10 g, à l'intérieur des bras dendritiques, dans les régions contenant des précipités secondaires. Pour chaque échantillon, les mesures ont été réalisées dans trois zones : surface interne, cœur et surface externe des sections des tubes A et B bruts de coulée et vieillis à 1050°C sous air pendant 10 minutes (référence), 30 minutes, une heure et deux heures. La micrographie optique présentée dans la Figure V- 1a, illustre les régions où les indentations ont été réalisées.



**Figure V- 1:** *Micrographie optique montrant les régions des indentations réalisées lors des mesures de microdureté en surface externe du tube B brut de coulée ; b) résultats des mesures de microdureté sur les tubes A et B après différents vieillissements à 1050°C, sous air*

Les résultats présentés dans la Figure V- 1b, montrent pour les deux alliages, d'une part, une augmentation importante de la microdureté dès les premiers stades (après 10 minutes) du vieillissement et, d'autre part, une augmentation constante de celle-ci avec le temps de

vieillissement. Aucun gradient important de dureté n'est observé dans la section des tubes. Cette évolution est valable pour toutes les trois zones analysées : surface interne, milieu et surface externe. Cependant, la microdureté en surface externe semble être systématiquement légèrement plus élevée qu'au cœur et en surface interne pour l'alliage B vieilli. Par ailleurs, si dans les dix et trente premières minutes de vieillissement lors desquelles des fins carbures intradendritiques précipitent autour des bras dendritiques, les microduretés des deux alliages sont comparables, après une et deux heures de maintien à 1050°C, la microdureté de l'alliage B semble plus importante. Ces résultats sont expliqués par les observations microstructurales réalisées sur les deux alliages vieillis à 1050°C qui montrent une coalescence des précipités secondaires beaucoup plus importante dans le A que dans le B. Lors du vieillissement, en plus de la précipitation de carbures secondaires dans la matrice  $\gamma$ , une évolution importante (coalescence, transformations de phases) des carbures eutectiques interdendritiques a également lieu. Afin de prendre en compte un volume élémentaire représentatif de la microstructure de ces alliages (matrice et réseau interdendritique) des tests de macrodureté Vickers ont été réalisés avec une force appliquée de 30 kgf. La Figure V- 2 présente ces résultats.



**Figure V- 2:** Effet du vieillissement sur la macrodureté des alliages étudiés (les zones ZI CN et Z↓C sont définies dans la figure IV- 7 correspondant à l'alliage A vieilli à 1000°C sous air). Les points ont été regroupés en fonction des essais selon l'abscisse sans que cela ait d'autre signification.

Pour les alliages bruts de coulée, la nuance A présente une dureté légèrement supérieure à celle de la nuance B. Ce résultat est cohérent car la fraction surfacique des carbures eutectiques ( $M_7C_3$  et MC) est plus importante dans le premier (cf. Chapitre III).

Par ailleurs, les alliages vieillis au laboratoire à la température de service, 980°C pendant 100 heures sous air, présentent également des duretés différentes. Ainsi l'alliage A a une dureté moins élevée que l'alliage B. Ceci est dû à une évolution microstructurale plus importante lors du vieillissement du A: le réseau interdendritique de carbures est plus vite discontinu, les carbures primaires riches en chrome ont coalescé et les précipités secondaires intra dendritiques de type  $M_{23}C_6$  sont abondants et coalescés. Au contraire, l'alliage B présente une microstructure composée de carbures  $M_{23}C_6$  et NbC et une précipitation secondaire intra dendritique peu développée et peu coalescée. Les alliages vieillis à 1000°C pendant 9 mois sous air, présentent également des duretés différentes. La microstructure des deux nuances A et B n'est pas la même après ce vieillissement. Dans les zones de surface (interne et externe) ainsi qu'au cœur, les duretés des deux alliages sont comparables. Toutefois, dans les zones contenant des carbonitrides observés uniquement dans la nuance A, la dureté est plus importante. Il faut noter qu'aucune précipitation secondaire n'a été observée dans ces zones du tube A, alors qu'elle est présente sur les deux nuances A et B dans les zones de cœur. Les alliages vieillis sur site se caractérisent par une dureté très élevée pour les échantillons prélevés en haut du tube, A-Top. Ceci est dû à la microstructure très proche de celle de la nuance brute de coulée avec des carbures  $M_7C_3$ , dont une partie s'est transformée en  $M_{23}C_6$ , à la présence de carbures NbC mais aussi de très fins carbures secondaires de type  $M_{23}C_6$  qui précipitent dans la matrice  $\gamma$  et la durcissent. Aucune coalescence des précipités interdendritique n'est observée. L'alliage A-Middle présente une microstructure formée par la phase G, des carbures primaires et secondaires de type  $M_{23}C_6$  coalescés. Il a une dureté inférieure à celle du A-Top, grâce à la déformabilité de la phase G [5]. Par ailleurs, la dureté du A-Middle est comparable à celle de A-Bottom qui, lors du vieillissement en service subit une forte dissolution des précipités interdendritiques, et dont la microstructure présente les phases suivantes: carbures primaires NbC, phase G très fine et matrice  $\gamma$  renforcée par des carbures secondaires  $M_{23}C_6$  et NbC. L'alliage B-Bottom vieilli sur site contenant également de la phase G et des carbures  $M_{23}C_6$  riches en chrome, présente une dureté légèrement supérieure à celle du A-Middle, probablement due à une morphologie plus fine du réseau inter dendritique et à des carbures secondaires précipitant dans la matrice. La présence de carbonitrides en surface externe et interne de l'alliage B vieilli en service ne semble pas avoir un effet important sur sa dureté. Elle est comparable à celle du B-Top qui a une microstructure formée par un réseau interdendritique de carbures  $M_{23}C_6$  et NbC avec des précipités secondaires intradendritiques  $M_{23}C_6$  coalescés.

A cause du niveau élevé d'endommagement observé sur le tube A rompu en service sa dureté est très faible. Les zones 3 et 4 les plus endommagées (fissures) (cf. Chapitre II) présentent des duretés moins élevées que celles des zones 1 et 2 qui, elles, présentent moins d'endommagement (cavités). Systématiquement, la dureté en surface interne de ces sections du tube rompu, est moins importante. Ceci s'explique par l'amorçage et le taux d'endommagement important dans ces zones.

## V.2. Essais de traction lente

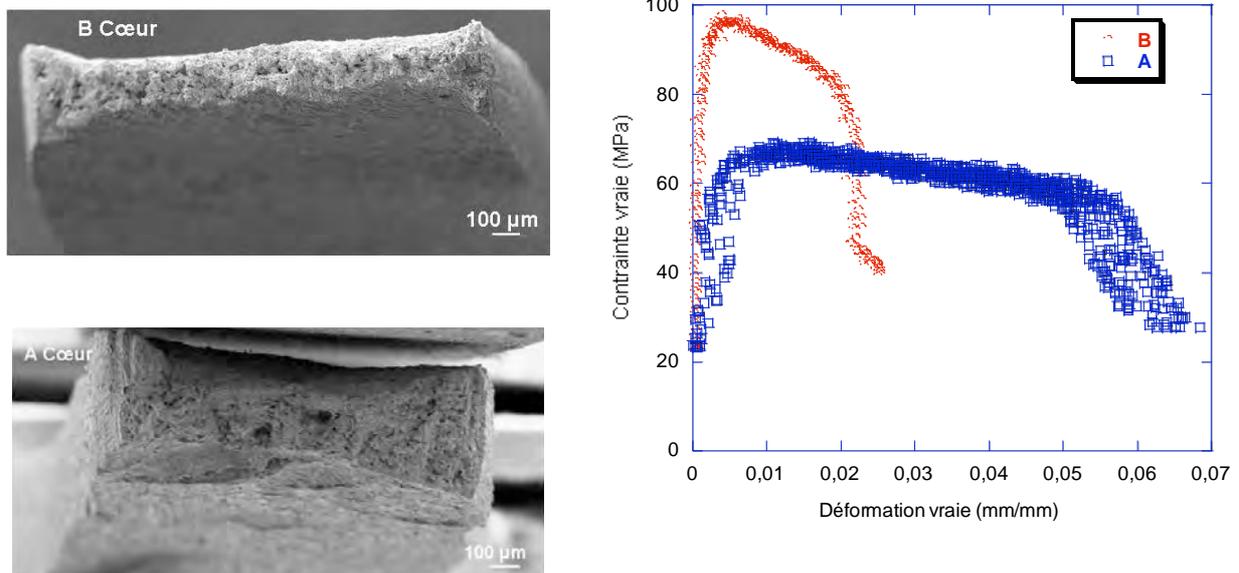
Dans un premier temps, le comportement mécanique des tubes a été caractérisé par des essais de traction lente. L'ensemble des résultats des essais de traction lente seront présentés dans

des graphiques où la contrainte vraie (ou rationnelle) est en ordonnée, et la déformation vraie en abscisse. Ces deux grandeurs sont définies de la manière suivante :

$$\sigma_{\text{vraie}} = \sigma_{\text{conventionnelle}} \cdot (1 + \varepsilon_{\text{conventionnelle}})$$

$$\varepsilon_{\text{vraie}} = \ln(1 + \varepsilon_{\text{conventionnelle}})$$

Les deux vitesses de déformation ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) choisies pour les essais de traction, correspondent à la borne supérieure des vitesses mesurées en fluage pour des charges comprises entre 10 et 50 MPa. Les essais de traction ont été réalisés à  $1000^\circ\text{C}$ , sous air, sur des éprouvettes avec une section  $2 \times 1 \text{ mm}^2$  prélevées dans l'épaisseur des tubes A et B bruts de coulée (cf. Chapitre III).



**Figure V- 3 :** Courbes de traction des alliages bruts de coulée à  $1000^\circ\text{C}$ , testés à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  sous air et faciès de rupture correspondant

Les éprouvettes prélevées à différents endroits dans l'épaisseur du tube B présentent une diminution brusque de la contrainte maximale une fois le matériau entré dans le domaine plastique. En effet une diminution de section très importante a été mise en évidence lors des observations MEB sur cette éprouvette.

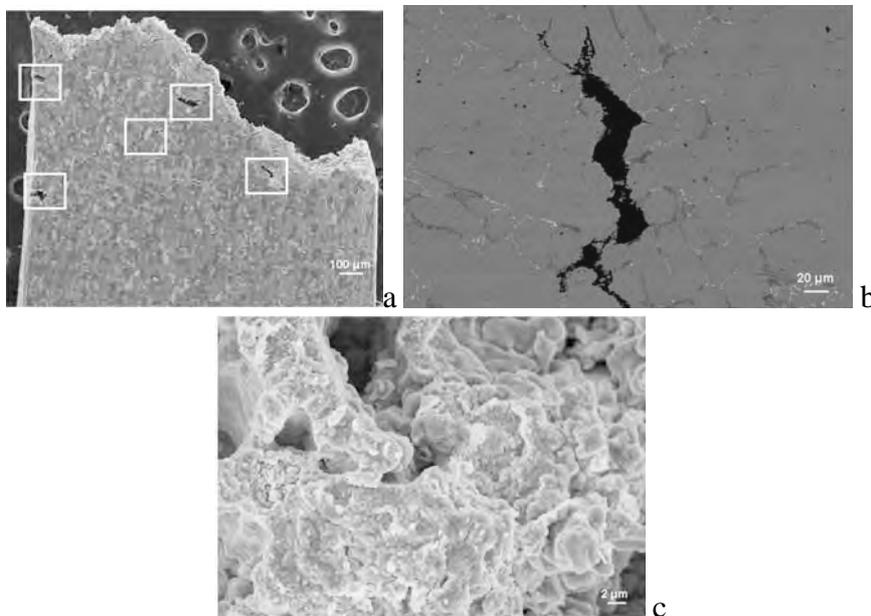
L'alliage A est plus ductile que le B, toutefois la limite conventionnelle d'élasticité de 67 MPa à  $1000^\circ\text{C}$  est nettement inférieure à celle annoncée par les fabricants (78 MPa). En outre, les deux alliages présentent des ductilités, environ 10% pour le A et 5% pour le B, considérablement en-dessous des valeurs d'environ 40% données par les deux fournisseurs.

Alliage/éprouvette	$R_{p0,2}$	$R_m$	$\varepsilon_r$	$E$
B surface externe	94	98	2,2	99
B cœur	101	104	4	99
B surface interne	94	96	5,4	/
<b>Fabricant B</b>	70	83	40	95
A cœur	67	68	7	/

<b>Fabricant A</b>	78	93	40	97
--------------------	----	----	----	----

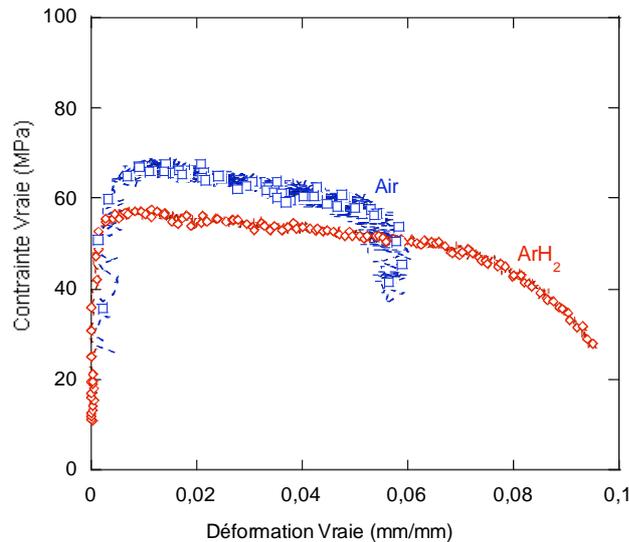
**Tableau V- 1 :** Comparaison des résultats de traction lente obtenus sur des éprouvettes fines ( $2\text{ mm}^2$ ) à  $1000^\circ\text{C}$  sur les deux alliages B et A avec les données des fabricants correspondants.  $R_{p0,2}$  (MPa) est la contrainte à 0,2% de déformation plastique,  $R_m$  (MPa) la contrainte maximale en traction,  $\varepsilon_r$  la déformation à rupture et  $E$ (GPa) le module d'Young.

Il faut cependant noter que les données fournisseurs ont probablement été obtenues lors d'essais de traction à vitesse conventionnelle ( $10^{-2}$ - $10^{-3}\text{ s}^{-1}$ ) sur des éprouvettes de grande section. Les observations des faciès de rupture ainsi que celles des fûts des éprouvettes rompues présentées dans la Figure V- 4 ont mis en évidence, une rupture avec un aspect ductile et, la présence de fissures qui se propagent aux interfaces carbures primaires/matrice  $\gamma$ . La rupture est de type interdendritique (ou intergranulaire) ductile.



**Figure V- 4 :** Micrographie MEB a) fissures aux interfaces interdendritiques; b) agrandissement de a; c) faciès de rupture sur l'éprouvette A après traction lente à  $1000^\circ\text{C}$ ,  $10^{-5}\text{ s}^{-1}$  sous air

Pour étudier les effets de l'environnement, des essais de traction ont été réalisés sous une atmosphère non oxydante d'argon hydrogéné  $\text{ArH}_2$  (95% vol. Ar et 5% vol.  $\text{H}_2$ ) et sous air sur les alliages bruts de coulée. Les courbes présentées dans la Figure V- 5 montrent que la faible ductilité ne peut pas être attribuée entièrement à un effet d'environnement, la ductilité en atmosphère inerte est cependant légèrement supérieure à celle obtenue sous air.



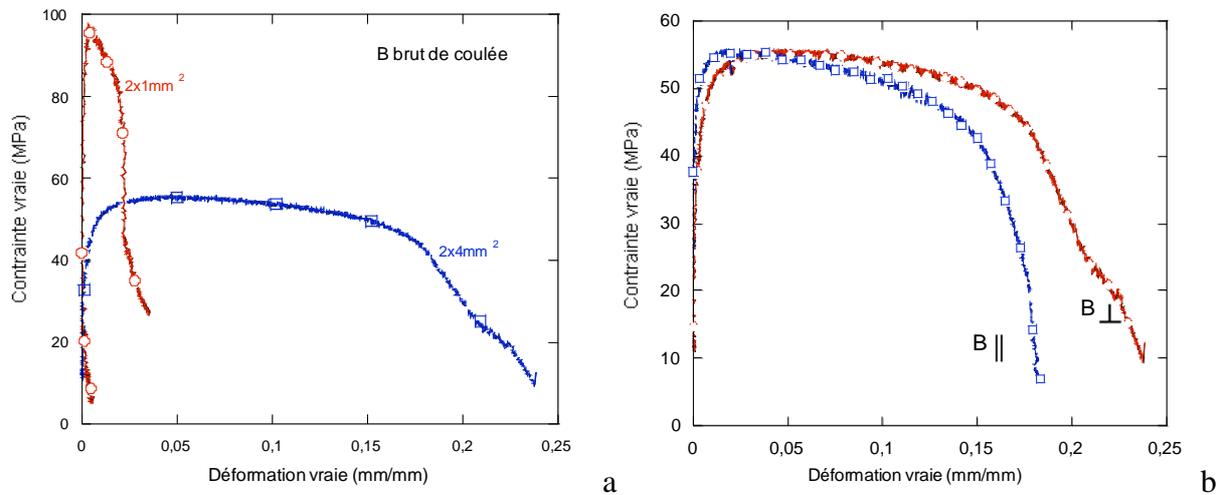
**Figure V- 5 :** Effet de l'atmosphère sur le comportement en traction lente,  $10^{-5} s^{-1}$  à  $1000^{\circ}C$  de l'alliage A brut de coulée (section  $2\text{ mm}^2$ )

Il apparaît que, pour la limite d'élasticité et l'écrouissage, l'atmosphère utilisée n'a pas une incidence majeure, toutefois sous atmosphère inerte, la résistance maximale est légèrement plus élevée. On remarque cependant que les deux éprouvettes testées sous  $ArH_2$  rompent à un niveau de déformation significativement plus faible que l'éprouvette testée sous air.

Il est important de remarquer que l'écrouissage est très faible dans ces matériaux et, pire, la résistance maximale est mesurée systématiquement au début du domaine plastique. Ceci va de pair avec une importante localisation de la déformation. Ce gradient local de déformation est lié aux observations précédentes qui ont mis en évidence la présence de nombreuses fissures localisées près de la zone de rupture de l'éprouvette et qui suivent les espaces interdendritiques. Les deux alliages et notamment le B rompent peu de temps après être entrés dans le domaine plastique et les fissures sont peu nombreuses mais présentent une ouverture relativement importante qui peut conduire à une rupture rapide de l'éprouvette.

Les éprouvettes utilisées par les fabricants sont cylindriques et avec une section plus importante que celle des éprouvettes plates de cette étude ( $2 \times 1\text{ mm}^2$ ), ce qui explique les différences des caractéristiques mécaniques dans les deux cas. La taille de grains (millimétrique) ainsi que la taille des bras dendritiques (quelques centaines de micromètres) dans les tubes étudiés sont relativement importantes par rapport à la section de nos éprouvettes. De plus, des résultats de fluage ont mis en évidence une importante dispersion sur les éprouvettes de section  $2\text{ mm}^2$ . Ainsi, afin de prendre en compte le volume élémentaire du matériau et d'étudier, en même temps, l'effet des dimensions des éprouvettes sur le comportement mécanique, des éprouvettes avec une section  $4 \times 2\text{ mm}^2$  ont été usinées dans l'épaisseur des tubes en gardant la même géométrie. De plus, celles-ci ont été prélevées dans deux sens : perpendiculairement (comme toutes les autres éprouvettes de cette étude) et parallèlement à l'axe vertical du tube (cf. Chapitre III). Dans les deux cas, selon les observations microstructurales du tube, les bras primaires des dendrites sont perpendiculaires à la direction de la contrainte principale appliquée en traction.

La Figure V- 6a, montre qu'une augmentation de la section de l'éprouvette entraîne un accroissement non négligeable de la ductilité accompagné toutefois d'une nette diminution de la résistance maximale. Ce dernier point peut souligner une dispersion des résultats en traction, mais le nombre insuffisant d'essais ne nous permet pas de conclure sur cet aspect. Toutefois on rappelle que la structure du matériau est composée de grains dont la résistance mécanique diffère en fonction du taux de précipités (carbures) qui ont un effet durcissant. De plus, les tailles des paramètres structuraux (grains, dendrites) sont très importantes dans ces alliages polycristallins. Dans le cas de l'éprouvette de  $2\text{ mm}^2$  il se peut que la résistance soit essentiellement due aux grains de forte résistance mécanique, ce comportement étant représentatif d'un comportement local du matériau. L'éprouvette de  $8\text{ mm}^2$  est quant à elle plus représentative d'un comportement moyen global du matériau.

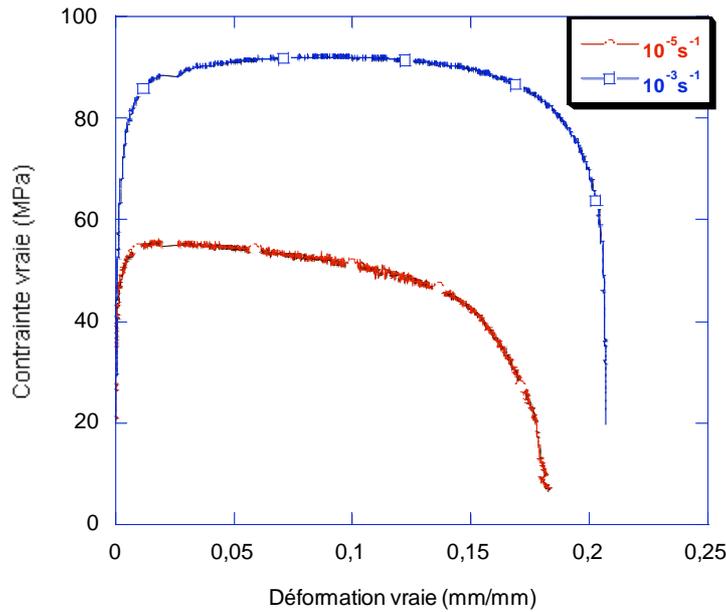


**Figure V- 6:** Courbes de traction réalisées à  $1000^\circ\text{C}$ ,  $10^{-5}\text{ s}^{-1}$  sous air synthétique a) effet de la section de l'éprouvette ; b) effet de l'orientation dans l'épaisseur du tube (sections  $2 \times 4\text{ mm}^2$ )

L'effet de l'orientation des éprouvettes dans l'épaisseur du tube est négligeable : la résistance maximale est sensiblement la même et une augmentation de seulement 5% de l'allongement relatif à rupture est observée (Figure V- 6b). La ductilité apparente mesurée lors de ces essais de traction est liée à la propagation des fissures aux interfaces carbures/matrice  $\gamma$ , et les dimensions de la fissure observée sur la Figure V- 4b ( $300 \times 40\ \mu\text{m}^2$ ) sont considérables.

#### Effet de la vitesse de déformation

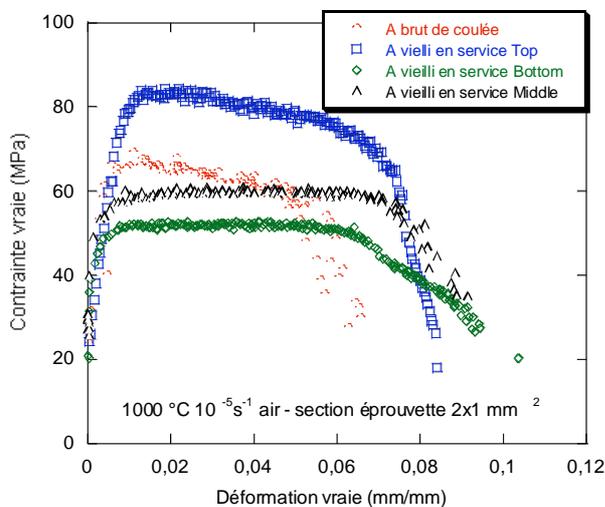
La Figure V- 7 présente le comportement en traction de l'alliage B brut de coulée en augmentant la vitesse de déformation imposée de  $10^{-5}\text{ s}^{-1}$  à  $10^{-3}\text{ s}^{-1}$ . Le matériau présente un comportement viscoplastique, la limite d'élasticité augmente avec la vitesse de déformation et la contrainte vraie maximale augmente également avec la vitesse de déformation. Cette sensibilité à la vitesse de déformation peut expliquer la différence entre nos essais de traction lente à  $10^{-5}\text{ s}^{-1}$  et les données fournisseurs.



**Figure V- 7 :** Effet de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage B à 1000°C sous air synthétique (section 8 mm<sup>2</sup>)

Effet du vieillissement

La Figure V- 8 présente les courbes de traction lente réalisées sur l'alliage A brut de coulée et vieilli sur site. L'effet du vieillissement en service est important. L'alliage brut de coulée présente une résistance maximale supérieure, mais une ductilité moins importante que les alliages vieillis sur site, excepté pour l'éprouvette prélevée en haut du tube (A-Top) qui elle a, non seulement une résistance maximale plus importante, mais aussi une ductilité plus élevée que l'alliage brut de coulée.



	R <sub>0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	ε <sub>r</sub> (%)
A brut de coulée	67	68	7
A vieilli en service haut (Top)	83	86	7,5
A vieilli en service milieu (Middle)	55	62,4	9,5
A vieilli en service bas (Bottom)	50	54	9,5

a

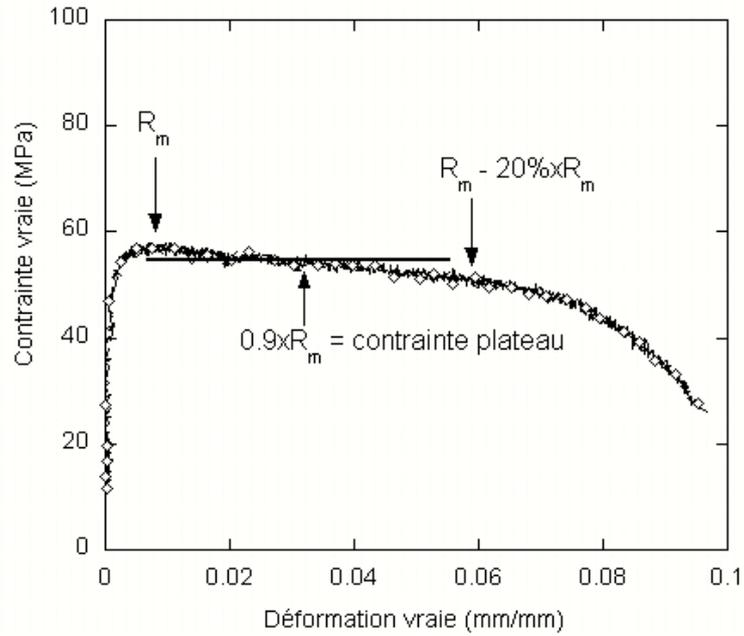
b

**Figure V- 8 :** a) Courbes de traction et b) résultats correspondants, obtenus sur l'alliage A brut de coulée, et après service (Top, Middle, Bottom)

La présence d'une fine précipitation de carbures secondaires riches en chrome autour des bras dendritiques, mais aussi l'absence d'une coalescence importante des carbures primaires et la transformation inachevée des  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$ , semblent renforcer l'alliage. Au contraire, dans l'alliage A vieilli sur site prélevé au milieu du tube (A-Middle), la disparition totale des carbures MC riches en niobium du fait de leur transformation en phase G et la coalescence importante des carbures primaires et secondaires riches en chrome induisent une diminution de la résistance maximale en traction mais augmente toutefois l'allongement à rupture en comparaison à l'alliage brut de coulée ou vieilli en service en haut du tube (A-Top). La partie basse du tube (A-Bottom) semble la plus affectée en raison d'une température de service très élevée dans cette zone. Sa microstructure est caractérisée par un vieillissement thermique se traduisant par une forte dissolution des carbures primaires interdendritiques. On peut observer la quasi-disparition des carbures eutectiques riches en chrome de type  $M_{23}C_6$ , la présence de précipités primaires du type MC riches en niobium et la phase G avec une morphologie très fine. Par ailleurs une précipitation secondaire de phases NbC et  $Cr_{23}C_6$  a été observée dans la matrice  $\gamma$ . Le vieillissement thermique est accompagné d'un appauvrissement en chrome (perte d'environ 4% pds.) qui s'étend sur toute l'épaisseur du tube. Cette configuration microstructurale induit une forte diminution des propriétés mécaniques. La résistance maximale est nettement diminuée comparée à celle des autres alliages vieillis sur site ou bruts de coulée. Par ailleurs, la présence de la phase G (A-Middle et A-Bottom) semble induire une augmentation de la ductilité de ces alliages.

Lors des essais de traction, nous avons également mis en évidence un effet de température. On observe qu'à 950°C la contrainte maximum ( $R_m$ ) est plus élevée qu'à 1000°C (Tableau V- 2). Le taux d'écrouissage est faible dans les deux cas. En revanche, la ductilité est légèrement plus élevée à haute température (7%) qu'à 950°C (2,8%). A chaud, les dislocations se déplacent, s'organisent et s'annihilent plus facilement permettant ainsi de relaxer les contraintes, ceci peut expliquer que la déformation maximale augmente.

Au cours de l'étude du comportement mécanique des alliages bruts de coulée, les courbes de traction lente ( $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) présentent un processus d'adoucissement caractérisé par une pente négative de réponse mécanique de l'alliage après avoir franchi la valeur maximale ( $R_m$ ) sur la courbe de traction. La Figure V- 9 présente une courbe représentative de ce comportement avec la présence d'un plateau pendant lequel l'alliage s'écoule à une valeur de saturation atteinte par la contrainte, l'écrouissage étant presque nul. Ainsi une « contrainte plateau » ou « contrainte équivalente » a été définie comme  $0,9xR_m$  qui représente la moyenne arithmétique entre la valeur de la résistante maximale à la rupture et 80% de celle-ci. La durée appelée « temps équivalent » a été définie comme la période durant laquelle la contrainte diminue de sa valeur maximale  $R_m$  à  $0,8xR_m$ . Ce protocole a été appliqué à toutes les courbes de traction lente obtenues sur les alliages bruts de coulée.



**Figure V- 9:** Définition des grandeurs dans le protocole d'analyse appliqué aux courbes de traction lente

Le Tableau V- 2 récapitule les résultats de traction obtenus lors de cette étude et donne également les contraintes et les temps équivalents calculés comme nous venons de l'indiquer.

état	Alliage	Section (mm <sup>2</sup> )	T (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	Atmosphère	$\epsilon_r$ (%)	Rm (MPa)	tr (h)	$\sigma_{\text{équivalente}}$ (MPa)	$t_r$ équivalent (h)	LMP
Brut de coulée	B (surface externe)	2x1	1000	10 <sup>-5</sup>	Air	2,2	98	1,68	<b>88,2</b>	<b>1,3</b>	<b>28,93</b>
	B (cœur)					3,2	97	2,57	<b>80</b>	<b>0,96</b>	<b>29,12</b>
	B (cœur)					4	104	2	<b>84</b>	<b>0,72</b>	<b>29,15</b>
	B (surface interne)					5,4	96	2,3	<b>80</b>	<b>1,38</b>	<b>30,84</b>
	A (cœur)				7	68	4,26	<b>40</b>	<b>0,31</b>	<b>28,5</b>	
	A(surface externe)				ArH <sub>2</sub> (95% Ar-5% H <sub>2</sub> )	3	70	1,46	<b>60</b>	<b>2,05</b>	<b>29,54</b>
	A(cœur)					9	57,5	3,8	<b>51</b>	<b>3,81</b>	<b>29,89</b>
	A(surface interne)					Air	2,8	88	2	<b>68</b>	<b>1,52</b>
A-Bottom	Air	9,5	54	3,5							
A-Middle		9,5	62,4	3,8							
A-Top		7,5	86	3,6							
A-Bottom		Argon	3,6	34,5	1,4						
A-Middle	10,5		29,5	4,5							
A-Top	11,2		35,5	3,46							
Brut de coulée	B $\perp$	2x4	1000	10 <sup>-3</sup>	Air	24	55	8,7	<b>47</b>	<b>3,98</b>	<b>29,91</b>
	B //					18	54,5	7,9	<b>37</b>	<b>5,35</b>	<b>29,15</b>
	B //					23	87,5	0,7	<b>73</b>	<b>0,06</b>	<b>27,59</b>
	A(cœur)					25	57	63,8	<b>54</b>	<b>10,2</b>	<b>29,95</b>
Rompu sur site	A rompu en service zone 1	2x4	980	10 <sup>-5</sup>	Argon	22	38	12,8			
	A rompu en service zone 2					25	28,5	13,3			
	A rompu en service zone 3					21	28	12,2			
	A rompu en service zone 4					12	25	1,95			

**Tableau V- 2:** Tableau rassemblant les résultats des essais de traction lente obtenus sur les alliages bruts de coulée et vieillis sur site ainsi que les contraintes équivalentes et les temps équivalents calculés lors du protocole de corrélation des essais de traction lente aux essais de fluage.  $\epsilon_r$  (%) déformation à rupture, Rm (MPa) résistance maximale en traction, tr (h) temps à rupture,  $\sigma_{\text{équivalente}}$ (MPa) contrainte plateau,  $t_r$  équivalent (h) durée du plateau, LMP paramètre Larson Miller. Le sens de prélèvement des éprouvettes utilisées est  $\perp$  à l'axe vertical du tube sauf pour les deux éprouvettes B prélevées dans le sens // à celui-ci (cf chapitre III)

### V.3. Essais de fluage

Le Tableau V- 3 regroupe tous les résultats des essais de fluage réalisés lors de cette étude. La gamme de contraintes explorées va de 10 à 50 MPa et celle des températures de 910°C à 1050°C. Ces essais ont été réalisés dans un premier temps en atmosphère oxydante (air) et ensuite sous environnement inerte (argon).

Alliage	Eprouvette	$\sigma$ (MPa)	Section (mm <sup>2</sup> )	T (°C) atm,	$\varepsilon_r$ (%)	$t_r$ (h)	$\dot{\varepsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	LMP
Brut de coulée	B	50	2x1	1050	<b>3,8</b>	<b>0,22</b>	10 <sup>-5</sup>	29,42
	A-Top	50			<b>2,7</b>	<b>0,38</b>	7,1x10 <sup>-6</sup>	29,74
	A-Top	40			<b>1</b>	<b>18</b>	5,5x10 <sup>-8</sup>	31,95
	A-Top	30			<b>9,4</b>	<b>131,6</b>	4,7x10 <sup>-5</sup>	33,1
Brut de coulée	A	20	4x2	1050	>1,3	>329,5	9,8x10 <sup>-9</sup>	
	B				>0,2	>64,7	7,4x10 <sup>-9</sup>	
Brut de coulée	B	50	4x2	Ar	<b>21</b>	<b>1,97</b>	1,2x10 <sup>-5</sup>	30,68
	A				<b>23</b>	<b>0,5</b>	5x10 <sup>-5</sup>	29,89
Vieilli sur site	A-Top	30	4x2	Ar	<b>18,6</b>	<b>0,2</b>	1,4x10 <sup>-4</sup>	30,56
Brut de coulée	B	50	4x2	1030/Ar	<b>23</b>	<b>2,25</b>	10 <sup>-5</sup>	30,29
	A			910 /Ar	<b>5</b>	<b>62</b>	1,3x10 <sup>-7</sup>	29,21
	B				<b>15,7</b>	<b>9</b>	10 <sup>-6</sup>	29,88
	A				<b>24</b>	<b>1,4</b>	2x10 <sup>-5</sup>	28,87
Vieilli sur site	A-Top	40	4x2	980	<b>19,8</b>	<b>6,04</b>	1,5x10 <sup>-6</sup>	34,13
	A-Middle				<b>25,6</b>	<b>0,69</b>	7,2x10 <sup>-5</sup>	29,56
	A-Bottom				<b>28</b>	<b>0,28</b>	2,8x10 <sup>-4</sup>	29,05
	A-Bottom				<b>25</b>	<b>2,36</b>	2,3x10 <sup>-5</sup>	31,65
	A-Bottom				<b>27</b>	<b>2,05</b>	3,8x10 <sup>-5</sup>	-
	A-Middle				<b>35</b>	<b>8,92</b>	5x10 <sup>-6</sup>	29,88
	A-Top				<b>13,66</b>	<b>62</b>	7,7x10 <sup>-8</sup>	30,93
	B-Bottom				<b>28</b>	<b>65</b>	5x10 <sup>-7</sup>	30,55
	B-Middle				<b>49</b>	<b>32</b>	3x10 <sup>-6</sup>	30,86
	B-Top				<b>7,5</b>	<b>1,95</b>	8,7x10 <sup>-6</sup>	29,84
Brut de coulée	B	30	4x2	Ar	<b>11</b>	<b>73,8</b>	4x10 <sup>-8</sup>	31,03
	A				<b>16,8</b>	<b>15,5</b>	5x10 <sup>-7</sup>	30,18
	A				>0,3	>66,6	1,5x10 <sup>-8</sup>	-
	B				>1,8	>388,8	8,6x10 <sup>-9</sup>	-
Vieilli sur site	A-Top	30	4x2	Ar	>0,3	>235	2x10 <sup>-9</sup>	-
	A-Middle				<b>15</b>	<b>5,55</b>	8x10 <sup>-6</sup>	29,63
	A-Middle				>22	>18,8	3,3x10 <sup>-6</sup>	-
	A-Bottom				<b>14</b>	<b>361</b>	6,5x10 <sup>-8</sup>	31,89
Vieilli au laboratoire	B-vieilli 9 mois	30	4x2	Ar	> 1,8	>126	4x10 <sup>-8</sup>	
	A- vieilli 9 mois				>36	>87,7	10 <sup>-8</sup>	
	B- vieilli 3 mois				>2,3	>93,8	5x10 <sup>-8</sup>	
	A- vieilli 3 mois				<b>36,8</b>	<b>34,4</b>	<b>2x10<sup>-8</sup></b>	30,62

**Tableau V- 3:** Résultats des essais de fluage réalisés sur les alliages A et B bruts de coulée, vieillis (au laboratoire et en service) et rompu en service ( $\varepsilon_r$ : déformation à rupture (%),  $t_r$ : temps à rupture (h),  $\dot{\varepsilon}$  : vitesse minimum de fluage (s<sup>-1</sup>)). Certains tests ont été interrompus une fois la vitesse minimum de fluage obtenue : ainsi les valeurs en gras représentent les déformations et les temps à rupture, tandis que celles en fonte normale correspondent aux déformations et aux temps passés en fluage avant interruption

Alliage	Eprouvette	$\sigma$ (MPa)	Section (mm <sup>2</sup> )	T (°C) atm,	$\epsilon_r$ (%)	$t_r$ (h)	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	LMP
Brut de coulée	B	20	4x2	980°C Ar	>0,04	>9,7	$7 \times 10^{-9}$	-
	B				>0,05	>49	$8 \times 10^{-10}$	-
	B				<b>1,8</b>	<b>833</b>	$2 \times 10^{-9}$	32,35
	B				>0,6	>611	$3 \times 10^{-9}$	-
	A				>0,06	>11	$9,5 \times 10^{-9}$	-
	A				<b>17</b>	<b>146</b>	$3,8 \times 10^{-8}$	31,4
Vieilli sur site	A-Top				<b>1,4</b>	<b>33,33</b>	$2 \times 10^{-8}$	30,6
	A-Top				>1,3	>36	$1 \times 10^{-9}$	-
	A-Top				>0,2	>277	$6 \times 10^{-10}$	-
	A-Middle				>6,8	>166	$1,1 \times 10^{-7}$	-
	A-Middle				>0,3	>666	$1,6 \times 10^{-9}$	-
	A-Middle				>3	>1555	$9 \times 10^{-9}$	-
	A-Bottom				<b>25,5</b>	<b>46,4</b>	$9,84 \times 10^{-8}$	30,78
	A-Bottom				<b>10,5</b>	<b>12,85</b>	$2,7 \times 10^{-8}$	44,79
	A-Bottom				>0,4	>22,2	$4 \times 10^{-8}$	-
	B-Top				<b>46</b>	<b>164,4</b>	$4,8 \times 10^{-7}$	30,8
Rompu en service	A rompu en service zone 3				>5	>4,2	$3 \times 10^{-6}$	-
	A rompu en service zone 4				<b>22</b>	<b>13</b>	$4,4 \times 10^{-6}$	30,08
Vieilli au laboratoire	A vieilli 9 mois Z↓C	>36	>135	$1 \times 10^{-9}$	-			
	A vieilli 9 mois Z↓C	>3,5	>416	$4,8 \times 10^{-9}$	-			
	A- vieilli 3 mois cœur	>1	>38,16	$4,2 \times 10^{-8}$	-			
	A- vieilli 3 mois Z↓C-ZI CN	>0,5	>49,8	$1 \times 10^{-8}$	-			
Brut de coulée	A		4x5		>0,5	>426,5	$2,4 \times 10^{-9}$	
Procédure de chargement thermique (I) A	98°C/min	40	4x2	980°C Ar	<b>14,5</b>	<b>100</b>	$1,5 \times 10^{-7}$	29,28
	1,8°C/min				>0,2	>41,6	$2,4 \times 10^{-8}$	-
Procédure de chargement thermique (I) B	98°C/min-				>1,6	>336	$1 \times 10^{-8}$	
	1,8°C/min				>3,5	>225,4	$2,5 \times 10^{-8}$	
	1 °C/min				>0,4	>278	<b><math>2 \times 10^{-9}</math></b>	
Brut de coulée	B							>0,05
Vieilli sur site	A-Top	10	4x2	980°C Ar	>0,7	>263,8	$1 \times 10^{-9}$	
	A-Bottom				<b>14</b>	<b>592</b>	<b><math>2,7 \times 10^{-9}</math></b>	32,16
	A-Middle				>0,41	>566	$1,2 \times 10^{-9}$	
Rompu sur site	A rompu en service zone 4				>0,4	>166	$4,2 \times 10^{-9}$	
Procédure de chargement thermique (II) A	1050°C-2h-5MPa-980°C-50MPa-air	50		980°C air	<b>53,8</b>	<b>2,84</b>	<b><math>2,5 \times 10^{-5}</math></b>	29,26
Procédure de chargement thermique (II) B	1050°C-2h-5MPa-980°C-50MPa-air				<b>9,7</b>	<b>31,54</b>	<b><math>2,2 \times 10^{-7}</math></b>	30,57
Procédure de chargement thermique (II) B	1050°C-2h-5MPa-980°C-30MPa-air	30			<b>21</b>	<b>39,7</b>	<b><math>2 \times 10^{-7}</math></b>	30,74

Suite Tableau V- 3

Dans le cadre de cette campagne, certains essais ont été menés jusqu'à rupture (les valeurs obtenues sont reportées en gras dans le Tableau V- 3), d'autres ont été interrompus avant la rupture mais après l'obtention de la vitesse de fluage secondaire.

On observe que la ductilité des alliages bruts de coulée peut atteindre 27% de déformation à forte contrainte. Une diminution du niveau de chargement induit une diminution de la déformation à rupture et de la durée du stade primaire. Toutefois comme peu d'essais ont pu être menés jusqu'à la rupture pour des contraintes entre 10 et 20 MPa, le stade du fluage tertiaire n'a pas systématiquement été atteint. Pour ces essais peu chargés, la déformation finale inférieure à 1% rend l'interprétation des essais plus difficile.

### V.3.1. Fluage des alliages bruts de coulée

#### Comparaison des essais de traction lente et des essais de fluage des alliages bruts de coulée

Les alliages bruts de coulée présentent en traction lente un comportement elasto-viscoplastique classique avec une sensibilité à la vitesse de déformation  $m$  positive, la limite élastique augmentant avec la vitesse de déformation. L'exposant  $m$  défini comme  $m = \frac{\ln \Delta \sigma}{\ln \Delta \dot{\epsilon}}$  a pu être estimé en utilisant les contraintes d'écoulement obtenues à  $10^{-3} s^{-1}$  et  $10^{-5} s^{-1}$  (respectivement 82,4 et 49 MPa) ce qui donne une valeur de 0,11. Le rapport  $1/m=8,8$  est proche de la valeur du coefficient de Norton  $n \sim 7$  calculé à partir des résultats des essais de fluage. Le

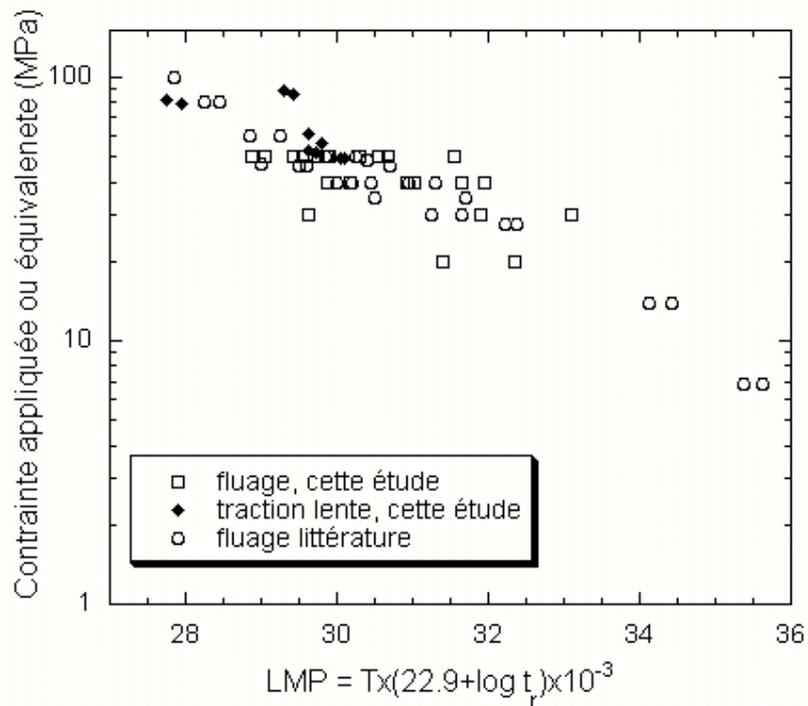
Tableau V- 4 montre que pour l'alliage A à 980°C les deux types d'essais conduisent à un comportement mécanique similaire. Pour le B les résultats sont comparables, toutefois la température de l'essai n'est pas identique.

Alliage	Conditions	Traction lente		Fluage à forte contrainte	
		$\sigma$ équivalente (plateau) (MPa)	$\dot{\epsilon}$ appliquée	$\sigma$ appliquée (MPa)	$\dot{\epsilon}_s$
A	980°C/Ar/2x4 mm <sup>2</sup>	51,3	10 <sup>-5</sup>		
A	980°C/Ar/2x4 mm <sup>2</sup>			50	2x10 <sup>-5</sup>
B	1000°C/Air/2x4 mm <sup>2</sup>	49,5	10 <sup>-5</sup>		
B	1050°C/Air/2x4 mm <sup>2</sup>			50	1,3x10 <sup>-5</sup>

**Tableau V- 4 :** Comparaison des résultats de traction lente et de fluage sur les deux alliages bruts de coulée

Par ailleurs, les deux types de résultats (traction lente et fluage) obtenus lors de cette étude ont été présentés dans un diagramme de Larson-Miller (Figure V- 10), et comparés à des résultats de fluage obtenus dans la littérature sur des alliages bruts de coulée HP-40 modifiés au niobium comparables aux nuances étudiées. Les résultats de traction lente de

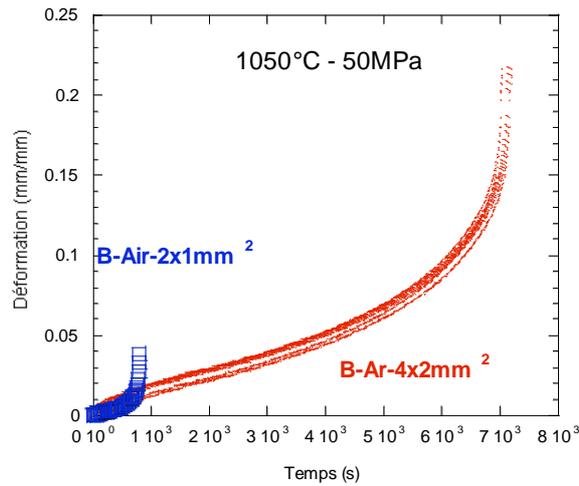
cette étude sont en bon accord avec ceux de fluage et les données obtenues sont cohérentes avec les résultats de la littérature [1-4].



**Figure V- 10:** Diagramme Larson-Miller rassemblant les essais de traction lente et de fluage de cette étude et des données de fluage de la littérature [1-4]

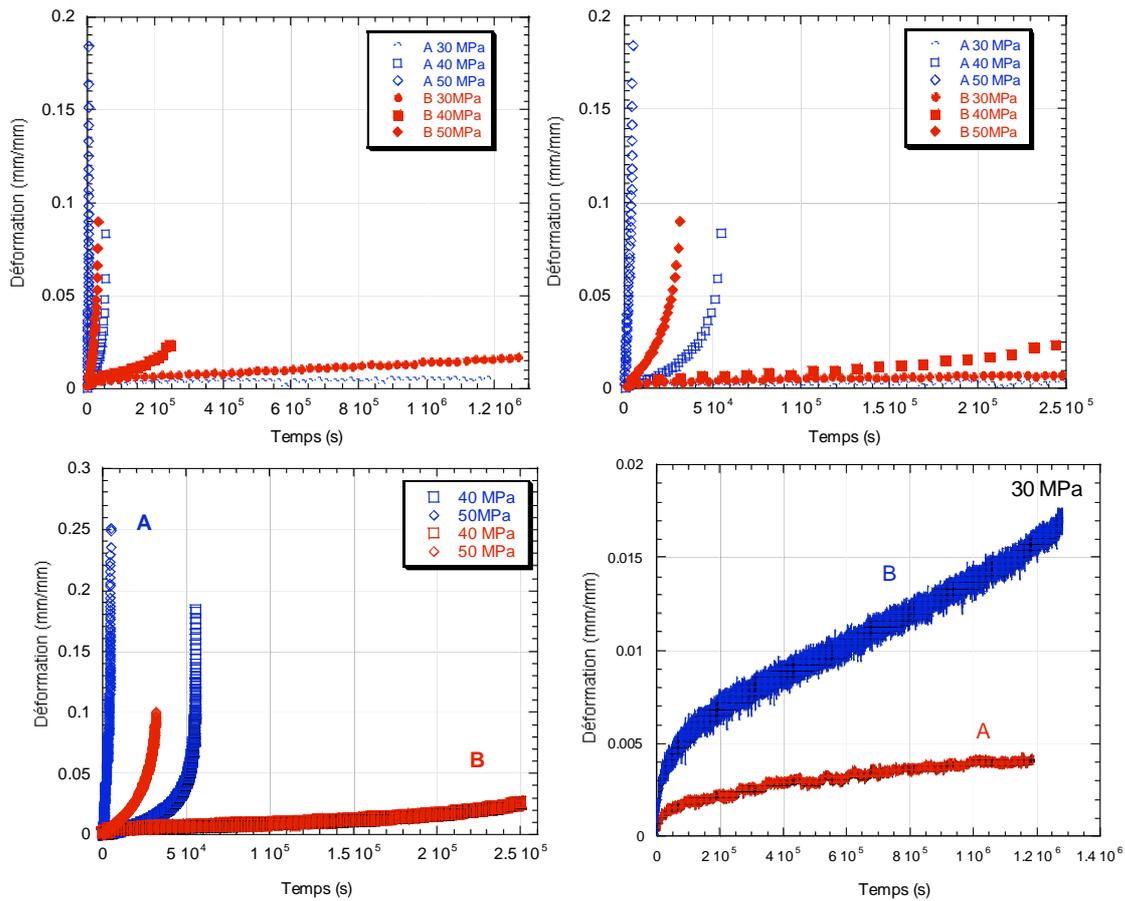
#### Comportement en fluage des alliages bruts de coulée

La Figure V- 11 montre l'effet cumulé de l'environnement et de la dimension des éprouvettes sur le comportement mécanique en fluage de l'alliage B. Ce comportement a été observé également pour l'alliage A. Par ailleurs, lors des essais de traction, on a mis en évidence un effet négligeable de l'atmosphère. Ainsi la forte diminution de la ductilité et l'augmentation importante de la vitesse de déformation sont attribuées à une section d'éprouvette ( $2 \times 1 \text{ mm}^2$ ) moins importante. Tous les essais de fluage de cette étude ont été ainsi réalisés sur des éprouvettes de section  $4 \times 2 \text{ mm}^2$ , comme pour les essais de traction, cette section permet d'avoir un volume élémentaire représentatif de la microstructure.



**Figure V- 11:** Effet cumulé de l'environnement et de la dimension de la section de l'éprouvette sur le comportement en fluage

Comparaison des deux alliages bruts de coulée

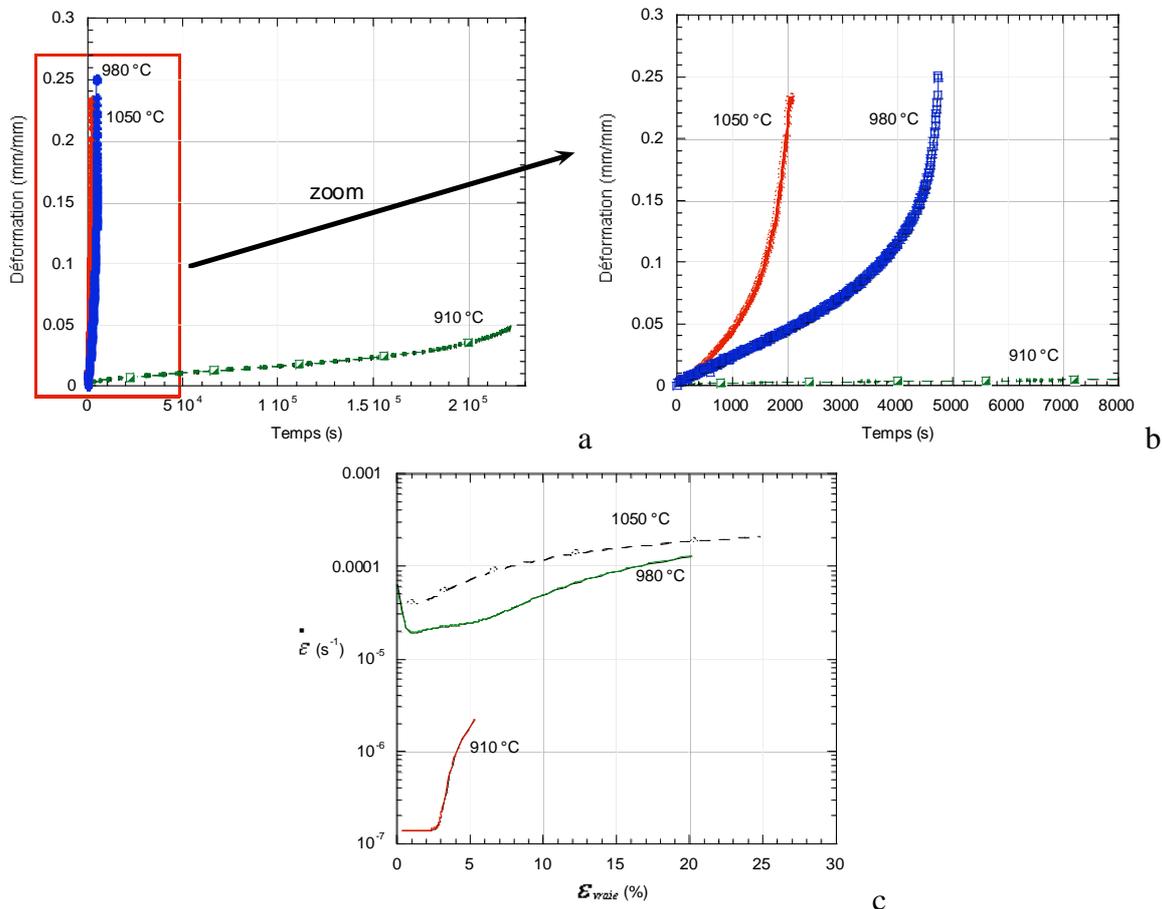


**Figure V- 12:** Courbes de fluage réalisées à 980°C sous argon à différentes contraintes sur les deux nuances à l'état brut de coulée

Les graphiques de la Figure V- 12 présentent les essais de fluage réalisés à la température de service, 980°C, sur les deux alliages bruts de coulée à différents niveaux de contrainte. L’alliage B présente une résistance en fluage plus élevée, une vitesse de fluage stationnaire plus faible mais toutefois des élongations à rupture moins importantes que l’alliage A. Par ailleurs le même comportement a été remarqué à des températures plus élevées (1050°C) pour tous les niveaux de contrainte testés. Plus le niveau de chargement augmente plus la ductilité est importante. Les faibles différences de composition chimique observées entre les deux alliages jouent donc un rôle très important sur leur comportement mécanique à haute température.

Effet de la température

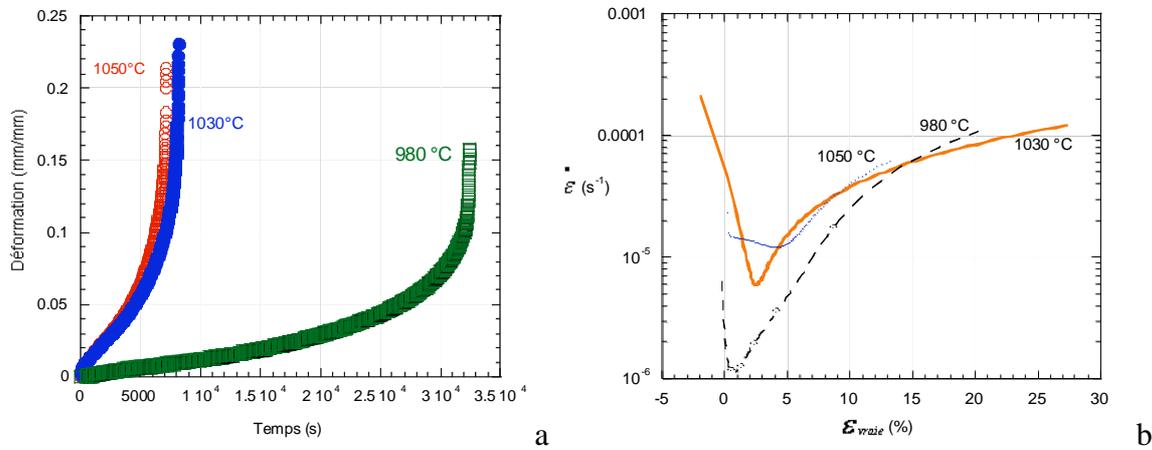
Bien que la température de l’étude ait été fixée à 980°C, représentant la température des tubes reformeurs en service, nous avons également réalisé des essais à 1050°C et 1030°C afin d’observer le comportement en fluage des deux alliages bruts de coulée en conditions de surchauffe, et à plus basse température 910°C sur l’alliage A brut de coulée.



**Figure V- 13:** Effet de la température sur le comportement en fluage (50 MPa, argon) de l’alliage A brut de coulée a) déformation en fonction du temps ; b) zoom sur a) ; c) vitesse de fluage en fonction de la déformation vraie

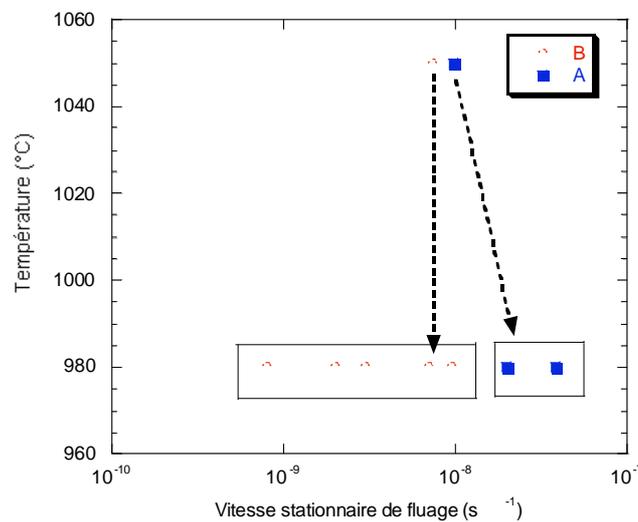
Les résultats obtenus sont classiques, la vitesse stationnaire de fluage augmente avec la température pour une même contrainte. L’effet semble moins marqué pour le B que pour le

A. La déformation à rupture semble diminuer avec la température. Une surchauffe locale des tubes peut donc diminuer sensiblement la déformation à rupture.



**Figure V- 14:** Effet de la température sur le comportement en fluage (50 MPa, argon) de l'alliage B brut de coulée a) déformation en fonction du temps ; b) vitesse de fluage en fonction de la déformation vraie

A faible contrainte (20 MPa), l'effet de la température entre 980 et 1050°C est moins important. La Figure V- 15 montre la dispersion obtenue en fluage à basse contrainte pour le B. En comparant avec l'essai réalisé à 1050°C, l'évolution de la vitesse stationnaire de fluage est difficile d'établir, pour le A et le B, tenant compte de la dispersion des résultats.

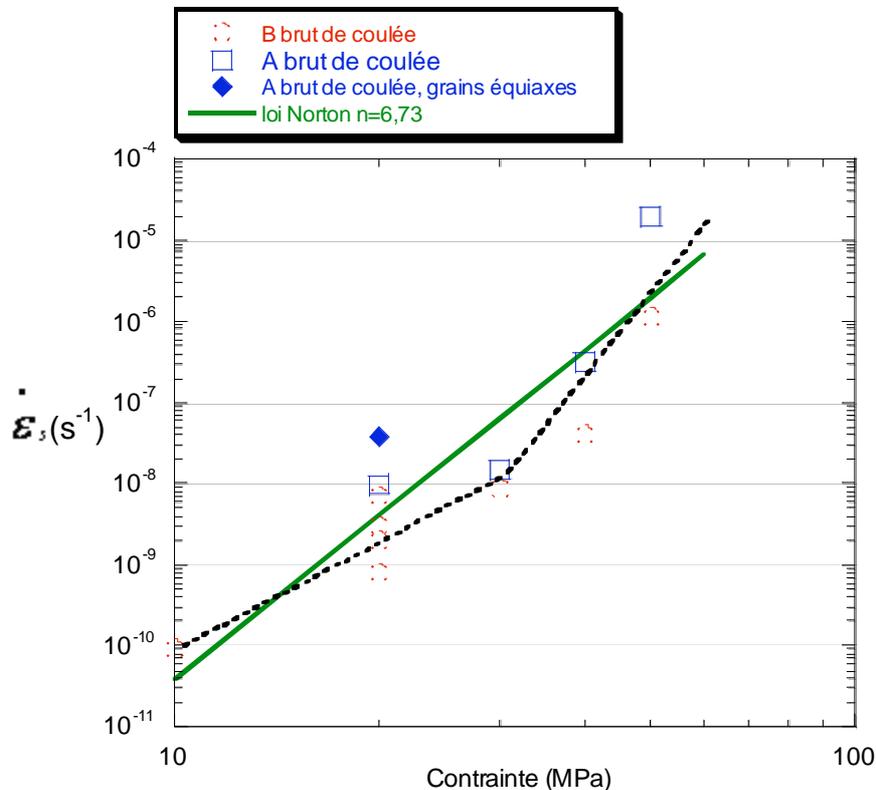


**Figure V- 15:** Effet de la température sur le fluage à faible contrainte des alliages bruts de coulée (20 MPa, argon)

Toutefois, il nous aurait fallu pouvoir réaliser plus d'essais à 1050°C. Si, à forte contrainte, l'effet du chargement mécanique est prépondérant sur celui dû à l'évolution de la

microstructure, à faible contrainte c'est le processus de vieillissement qui contrôle principalement les mécanismes de déformation en fluage.

#### Effet du niveau de contrainte



**Figure V- 16:** Diagramme de Norton tracé à la température de service, 980°C pour les deux alliages bruts de coulée prélevés dans la zone à grains colonnaires sauf indication contraire. La loi de fluage de type Norton identifiée selon l'équation (1) est tracée en rouge. La courbe en pointillés bleus s'ajuste sur les essais du A brut de coulée.

Tous les résultats de fluage secondaire obtenus sur les alliages bruts de coulée sont reportés dans le diagramme de Norton présenté par la Figure V- 16. L'important effet de la composition chimique de l'alliage a été mis en évidence précédemment en comparant les deux alliages B et A bruts de coulée. Pour tous les niveaux de chargement, l'alliage A présente des vitesses de fluage plus élevées que celles obtenues dans les mêmes conditions pour l'alliage B. Une loi de fluage de type Norton a pu être identifiée sur l'ensemble des résultats de fluage sur les matériaux B et A (Figure V- 16). Cette loi était nécessaire pour les calculs de durée de vie des tubes présentés dans le chapitre VI. Cependant, notons que c'est une loi moyenne qui ne rend pas compte de la légère rupture de pente aux alentours de 30 MPa qui semble mise en évidence pour le A (Figure V- 16) ni de la différence de vitesse de fluage entre le A et le B.

A 980°C, cette loi moyenne s'écrit :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} (\text{s}^{-1}) = 7,29 \cdot 10^{-18} \cdot [\sigma (\text{MPa})]^{6.73} \quad (1)$$

Par ailleurs, un effet de taille de grains a été aussi observé pour le A. Le paragraphe ci-dessous résume ces résultats.

#### Effet de la taille de grains

Dans le tube Abrut de coulée qui présente dans l'épaisseur une structure mixte de solidification, avec 1/3 de grains équiaxes et 2/3 de grains colonnaires (cf. Chapitre III), des éprouvettes ont été prélevées dans les deux régions. Ces essais de fluage ont été réalisés à la température de service, 980°C, à faible contrainte (20 MPa) sous argon. L'éprouvette prélevée dans la zone équiaxe présente une vitesse de fluage stationnaire plus importante que celle prélevée dans la zone colonnaire (Figure V- 16). En effet, dans cette zone, le nombre de joints de grains ainsi que les ségrégations chimiques sont plus importants. De plus, la distribution des carbures est différente dans les deux zones. Toutefois, aucun gradient chimique n'a été mis en évidence lors des analyses des profils chimiques dans l'épaisseur du tube A brut de coulée.

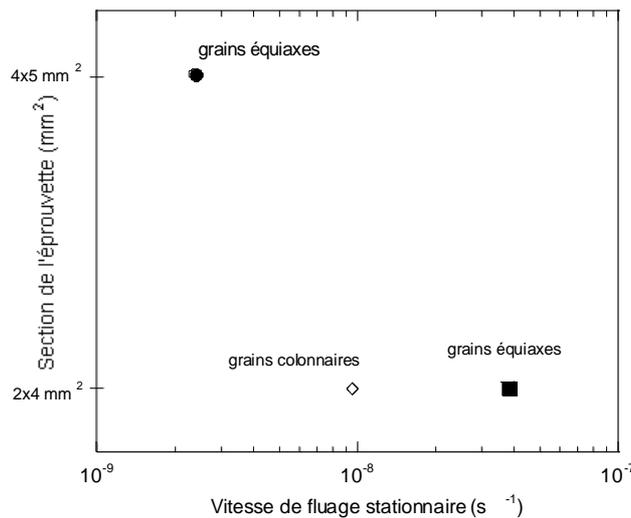


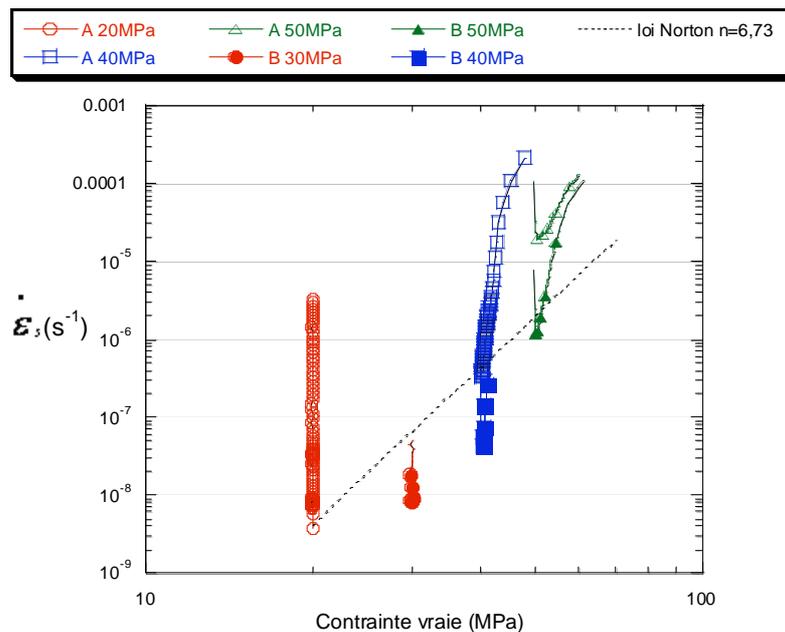
Figure V- 17: *Effet cumulé de la dimension de l'éprouvette et de la taille de grains sur la vitesse stationnaire de fluage de l'alliage A brut de coulée (fluage 980°C, 20 MPa, argon)*

Dans la loi de Norton  $\dot{\varepsilon} = A \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \frac{\sigma^n}{d^p}$ , avec Q l'énergie d'activation, k la constante des gaz parfaits, T la température absolue,  $\sigma$  la contrainte appliquée, d la taille de grains et A, n et p des constantes caractéristiques du matériau, on peut noter qu'une taille de grains moins importante induit une augmentation de la vitesse de fluage secondaire.

Précédemment, nous avons mis en évidence un important effet de la dimension des éprouvettes sur la vitesse de fluage stationnaire. La Figure V- 17 présente l'effet cumulé de la section de l'éprouvette et de la taille de grains sur la vitesse stationnaire de fluage. Ainsi

une éprouvette prélevée dans la zone équiaxe du tube A brut de coulée avec une section de  $4 \times 5 \text{ mm}^2$  a été testée en fluage à la température de service,  $980^\circ\text{C}$ , à 20 MPa sous argon. Le temps et la déformation cumulée en fluage ont été d'environ 420 heures et 0,5% pour cette éprouvette. Par ailleurs, la vitesse de fluage stationnaire diminue d'un facteur 10 par rapport à celle de l'éprouvette de section  $2 \times 4 \text{ mm}^2$  prélevée dans la zone colonnaire et presque d'un facteur 100 par rapport à l'éprouvette de section  $2 \times 4 \text{ mm}^2$  prélevée dans la zone équiaxe du tube A brut de coulée.

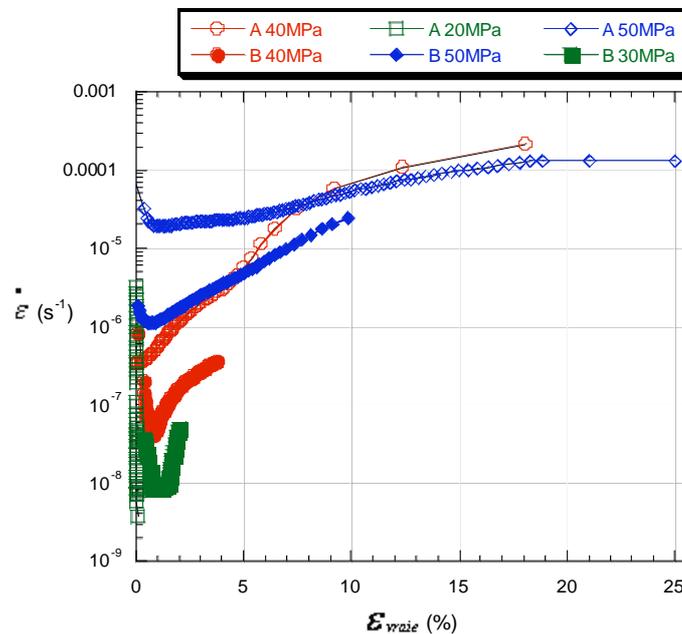
### Evolution de la vitesse de fluage



**Figure V- 18:** Représentation des essais de fluage réalisés sur les alliages bruts de coulée à  $980^\circ\text{C}$  sous argon, dans un graphique vitesse de déformation en fonction de la contrainte vraie

La figure V-18 permet de mettre en évidence l'accroissement de la vitesse de déformation occasionné par la diminution de section de l'éprouvette lors d'un essai de fluage à la température de service. En effet, les essais ne sont pas réalisés à contrainte constante mais sous charge constante. Au cours d'un essai, la contrainte ne cesse de croître, ce qui engendre une augmentation de la vitesse de déformation (tertiaire de structure). Si ce phénomène est le seul mis en jeu, la représentation des essais de fluage dans ce diagramme doit suivre une droite dont la pente est le coefficient de la loi de Norton. On constate que, passé le stade primaire, les essais ne suivent pas exactement la loi de Norton. La déformation de structure n'est donc pas la seule responsable de l'augmentation de la vitesse de déformation. Cependant, on remarque que plus la contrainte augmente plus les courbes se rapprochent de la loi de Norton. Cela peut s'expliquer par une diminution de l'endommagement de type cavitation, coalescence de précipités ou autres mécanismes

d'endommagement thermiquement activés, compte tenu de la réduction du temps d'essai et donc du temps passé à haute température.

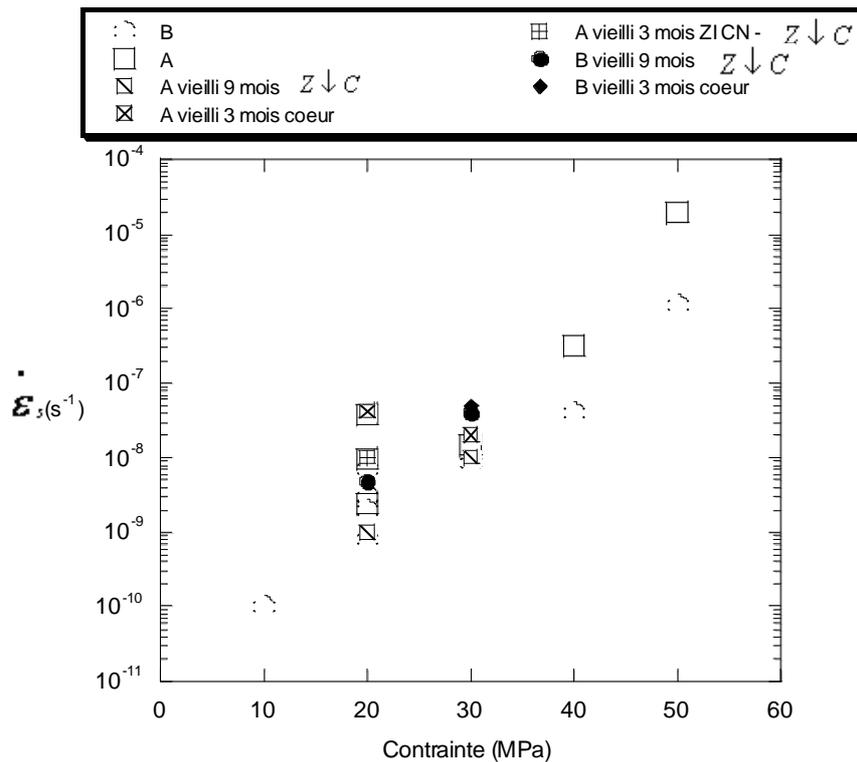


**Figure V- 19:** Essais de fluage à 980°C sous argon sur les alliages bruts de coulée : représentation de la vitesse de déformation vraie en fonction de la déformation vraie

La Figure V- 19 représente la vitesse de déformation vraie en fonction de la déformation vraie. On observe que la vitesse de déformation secondaire est atteinte après 0,1 à 1,5% en fonction du niveau de contrainte appliquée ainsi que du type d'alliage. En augmentant la contrainte, le taux de déformation final augmente également et cela pour les deux alliages bruts de coulée. A faible niveau de contrainte (20 MPa sur la Figure V- 19) le stade primaire disparaît presque. Par ailleurs, l'alliage A présente systématiquement une déformation plus importante que l'alliage B pour tous les niveaux de contrainte observés.

### V.3.2. Effet du vieillissement simulé

Lors de l'étude microstructurale, nous avons mis en évidence une évolution microstructurale différente des deux alliages A et B bruts de coulée après vieillissement de 3, 6 et 9 mois à 1000°C sous air. Dans le Chapitre III, nous avons présenté les phases qui précipitent dans les deux alliages vieillis dont nous allons maintenant présenter la synthèse des essais de fluage (Figure V- 20). Les éprouvettes de fluage ont été usinées au cœur et dans la zone appauvrie en carbone (Zv C) dans les deux alliages vieillis. De plus, dans l'alliage A une éprouvette a été usinée dans la zone de passage de la région intermédiaire (ZI CN) à la région appauvrie en carbone (Zv C), zones contenant des carbonitrides. Les essais de fluage ont été réalisés à la température de service, 980°C sous argon à 20 et 30 MPa.



**Figure V- 20:** Diagramme de Norton montrant l'effet du vieillissement simulé sur le comportement en fluage des deux alliages A et B (pour repérer les zones, voir Chapitre IV)

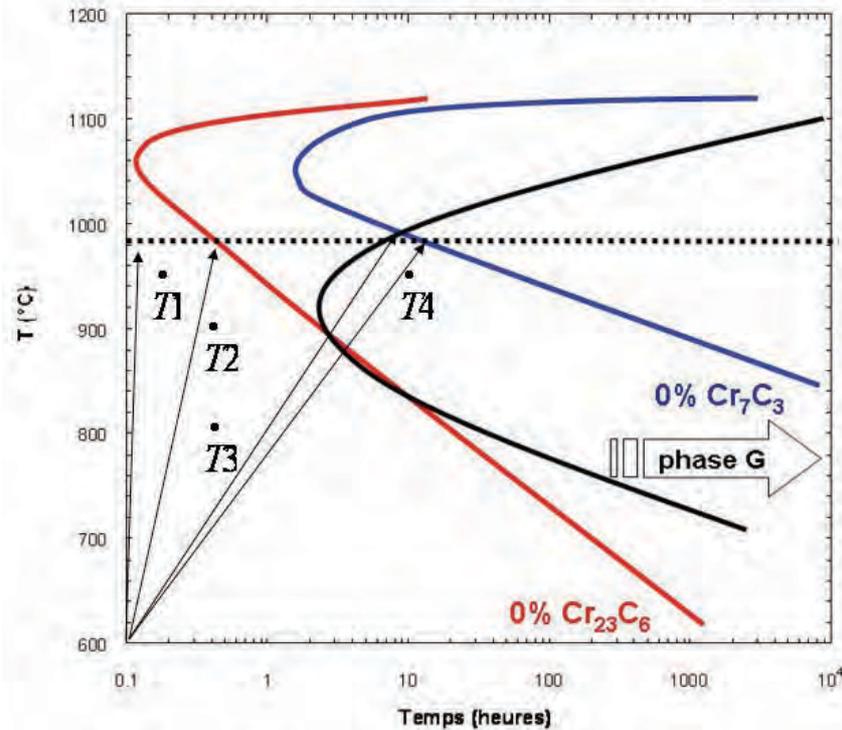
A 20 MPa, l'éprouvette A vieillie 9 mois prélevée dans la zone appauvrie en carbone, dont la microstructure contient des carbonitrides, présente une vitesse de fluage stationnaire plus lente que l'alliage A brut de coulée. Par ailleurs, les deux éprouvettes en alliage A vieilles pendant 3 mois, prélevées au cœur et dans la zone à cheval sur la zone appauvrie en carbone (Zv C) et la zone intermédiaire (ZI CN), présentent à cette même contrainte des vitesses de fluage respectivement comparable et plus lente que celle de l'alliage brut de coulée. L'éprouvette prélevée dans la zone appauvrie en carbone (Zv C) du tube B vieilli 9 mois au laboratoire, dont la microstructure ne contient pas de carbonitrides, présente une vitesse de fluage comparable à celle de l'alliage brut de coulée testé dans les mêmes conditions en fluage.

A 30 MPa, les alliages bruts de coulée présentent des vitesses de fluage inférieures (cas de la nuance B) ou bien comparables (nuance A) à celles des alliages vieillis au laboratoire. La présence de carbonitrides n'induit pas une diminution des propriétés en fluage de l'alliage A, car la nuance A vieilli prélevée dans la zone (Zv C) présente une vitesse de fluage inférieure à celle de la nuance B prélevée dans la même région du tube B vieilli.

### V.3.3. Procédures de chargement thermiques

Deux procédures de chargement thermique ont été expérimentées sur les deux alliages bruts de coulée A et B, dans le but de proposer une solution pour augmenter la durée de vie des tubes. La première approche consiste à balayer une plage de vitesses de chargement

thermique allant de 1 à 98 °C/min pour le chauffage jusqu'à la température de consigne de 980°C, suivi d'un test de fluage à cette température sous argon à une contrainte de 40 MPa. Les vitesses de chauffage ont été choisies selon le diagramme TTT construit lors de cette étude (cf. IV Vieillessement). Les flèches (Figure V- 21) indiquent les domaines de phases attendues dans les alliages après chaque procédure de chargement thermique, avant l'essai de fluage.



**Figure V- 21:** Diagramme TTT construit lors de cette étude montrant les phases présentes après chaque procédure de chargement thermique avant les essais de fluage

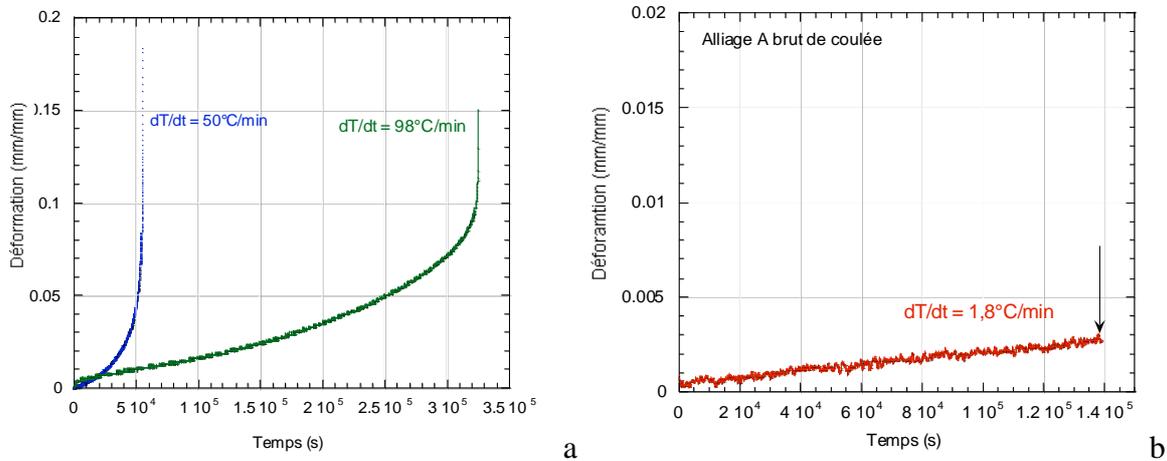
Le

Tableau V- 5 présente les vitesses de chargement thermique ainsi que les résultats de fluage obtenus sur les deux alliages.

Chargement thermique	Durée du chargement thermique (h)	A			B		
		$\epsilon_r$ ou $\epsilon_c$ (%)	$t_r$ ou $t_c$ (h)	$\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )	$\epsilon_r$ ou $\epsilon_c$ (%)	$t_r$ ou $t_c$ (h)	$\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )
$\dot{T}1$ : 98°C/min	0,16	<b>14,5</b>	<b>100</b>	$1,5 \times 10^{-7}$	>1,6	>336	$1 \times 10^{-8}$
$\dot{T}2$ : 50°C/min	0,33	<b>16,8</b>	<b>15,5</b>	$5 \times 10^{-7}$	<b>11</b>	<b>73,8</b>	$4,5 \times 10^{-8}$
$\dot{T}3$ : 1.8°C/min	9	>0,2	>41,6	$2,4 \times 10^{-8}$	>3,5	>225	$3 \times 10^{-8}$
$\dot{T}4$ : 1 °C/min	16	-	-	-	>0,4	>278	$2 \times 10^{-9}$

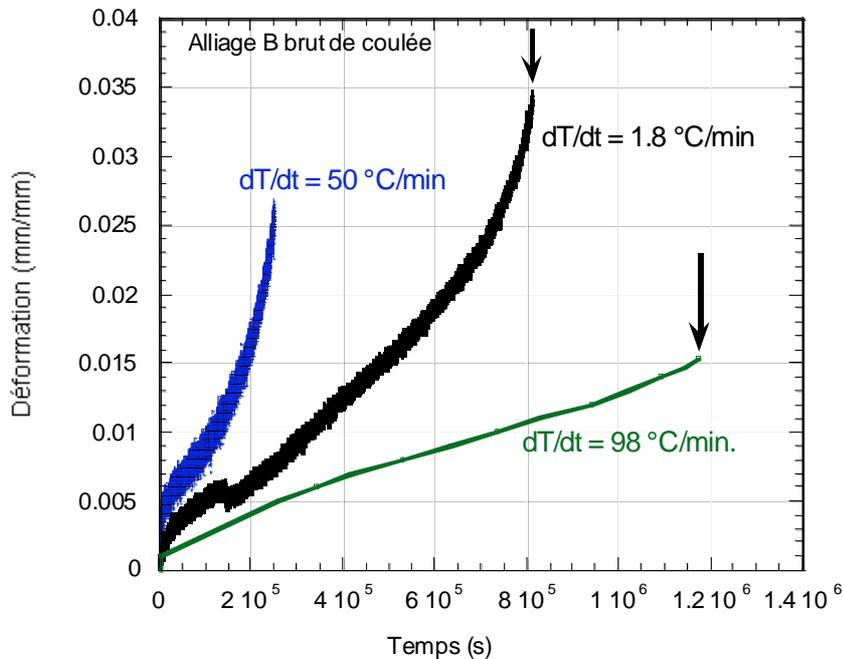
**Tableau V- 5 :** Résultats des essais de fluage obtenus sur les deux alliages A et B lors de différentes procédures de chargement thermique, ( $\epsilon_r$ : déformation à rupture (%),  $\epsilon_c$ : déformation cumulée en fluage (%),  $t_r$ : temps à rupture (h),  $t_c$ : temps cumulé en fluage (h),

$\dot{\epsilon}$  : vitesse stationnaire de fluage ( $s^{-1}$ ). Les durées en caractères gras indiquent que le test a été conduit jusqu'à rupture



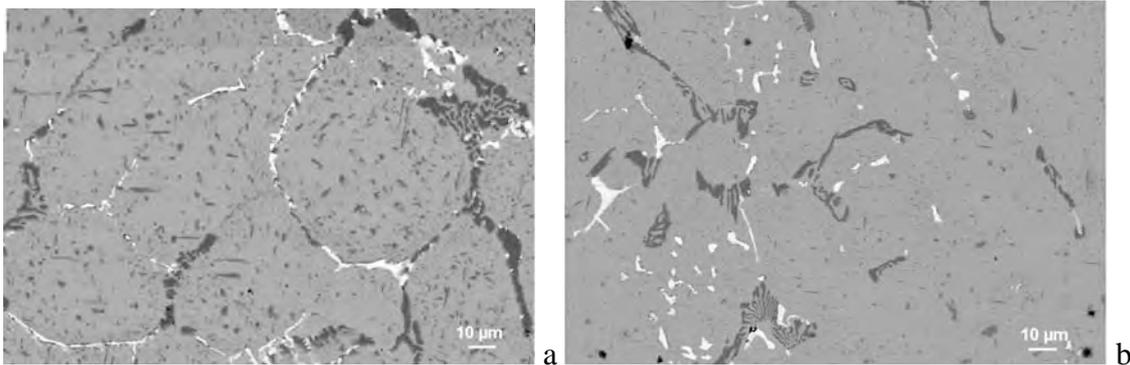
**Figure V- 22:** Courbes de fluage de l'alliage A brut de coulée réalisées à 980°C 40 MPa sous argon avec différentes vitesses de chargement thermique : 98, 50 ou 1,8°C/min.

On note que des vitesses stationnaires de fluage plus faibles que celles observées après une montée en température à 50 °C/min sont obtenues en augmentant (98 °C/min) ou en diminuant (1,8 °C/min) cette vitesse de chargement thermique. De plus, dans les deux cas, les temps à rupture et les durées cumulées en fluage sont plus élevés en même temps que les déformations à rupture diminuent.



**Figure V- 23:** Courbes de fluage de l'alliage B brut de coulée réalisées à 980°C 40 MPa sous argon avec différentes vitesses de chargement thermique : 98, 50 ou 1,8°C/min.

Pour tous ces essais, l'alliage B présente les vitesses stationnaires de fluage les plus lentes et des durées de vie en fluage supérieures à celles du A. Cependant, les déformations à rupture sont plus faibles. Par la suite, dans le cadre de cette même démarche, les microstructures des deux alliages A et B ont été observées avant et après ces tests de fluage réalisés avec un chargement thermique de 98°C/min. (Figure V- 24).



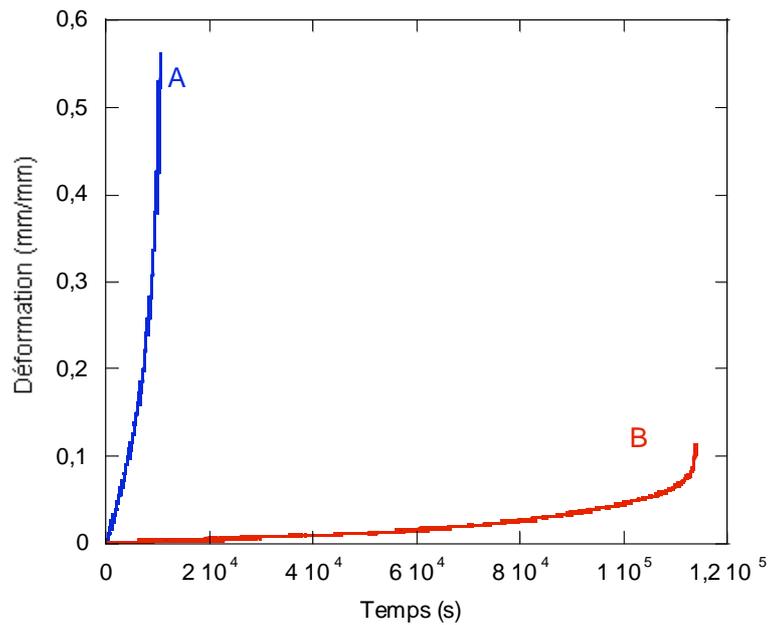
**Figure V- 24:** Microstructure des alliages a) A et b) B après fluage à 980°C 40 MPa sous argon en utilisant un chargement thermique de 98 °C/min.

La nature des phases dans les deux alliages après fluage est similaire, la microstructure est composée des carbures interdendritiques  $M_{23}C_6$  riches en chrome et MC riches en niobium et des phases secondaires de type  $M_{23}C_6$  également riches en chrome qui précipitent dans la matrice  $\gamma$  des deux alliages. Toutefois, la morphologie et la fraction surfacique des précipités diffèrent d'un alliage à l'autre. Ainsi dans la nuance A les précipités secondaires sont plus nombreux et coalescés contrairement à l'alliage B. De plus la durée cumulée en fluage de la nuance B est trois fois plus importante que celle de l'alliage A. Cette évolution différente de la microstructure est fortement liée au comportement mécanique. On note que ce comportement différent des deux alliages lors d'un vieillissement identique sous atmosphère inerte ainsi que sous air, a été également mis en évidence lors de l'étude des microstructures (Chapitre IV).

Une deuxième procédure de chargement thermique a été appliquée aux deux alliages bruts de coulée A et B. La démarche consiste à réaliser :

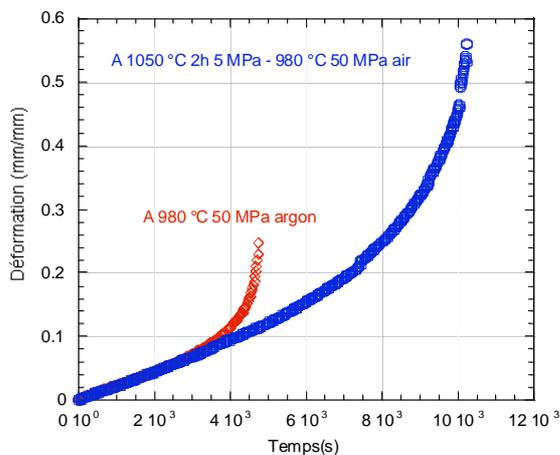
- un « pré-vieillissement » de deux heures à 1050°C sous air en appliquant une charge de 5 MPa afin de maintenir l'éprouvette en tension,
- un déchargement thermique de 1050°C à 980°C à 50°C/min.
- un test de fluage à 980°C sous 50 MPa mené jusqu'à rupture.

La Figure V- 25 présente les résultats obtenus dans le cadre de ce protocole.

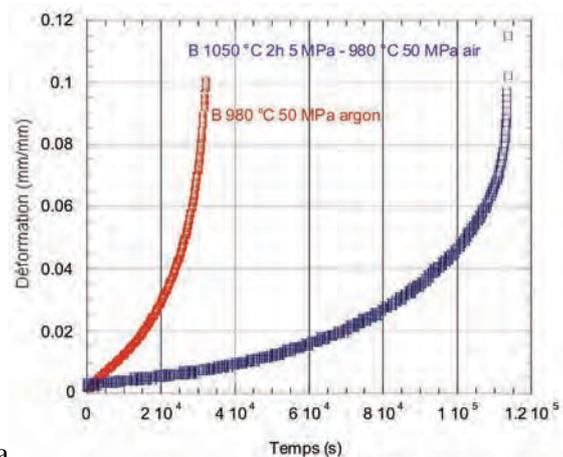


**Figure V- 25:** *Courbes de fluage (980°C, 50 MPa, sous air) des alliages bruts de coulée selon le deuxième protocole de chargement thermique (pré-vieillessement de 2 heures à 1050°C)*

La superposition des courbes de fluage des deux alliages montre encore une fois que la nuance B présente une vitesse de fluage nettement plus lente (d'un facteur 100) et un temps à rupture dix fois plus important que l'alliage A. Par ailleurs, ce dernier présente lui une déformation à rupture d'environ 54%, alors que l'alliage B se déforme de seulement 10%. Une comparaison des résultats obtenus avec ce protocole et les résultats de fluage classique réalisés lors de cette étude sur les deux alliages A et B bruts de coulée est présentée dans la Figure V- 26. Cette comparaison est pertinente étant donné que dans le cadre des essais de traction nous avons mis en évidence un effet négligeable de l'atmosphère (air ou argon) sur le comportement mécanique de ces alliages.



a

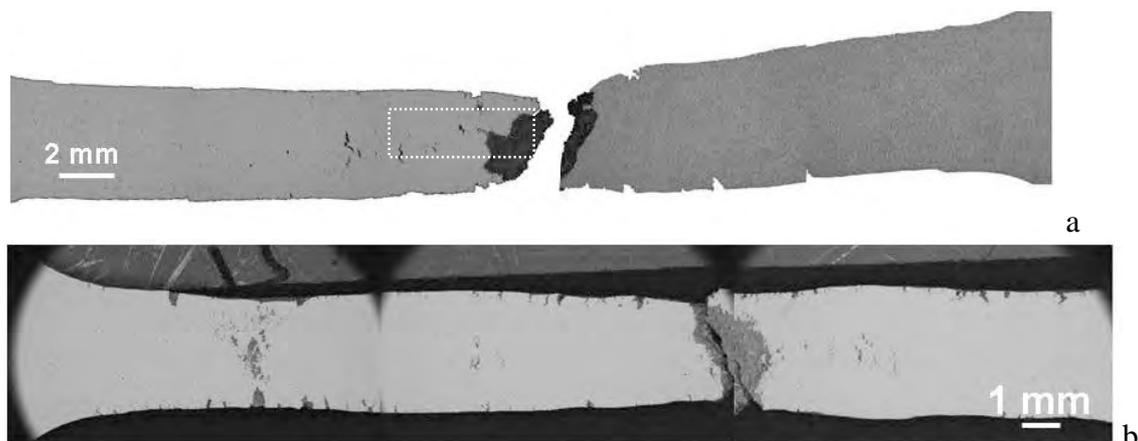


b

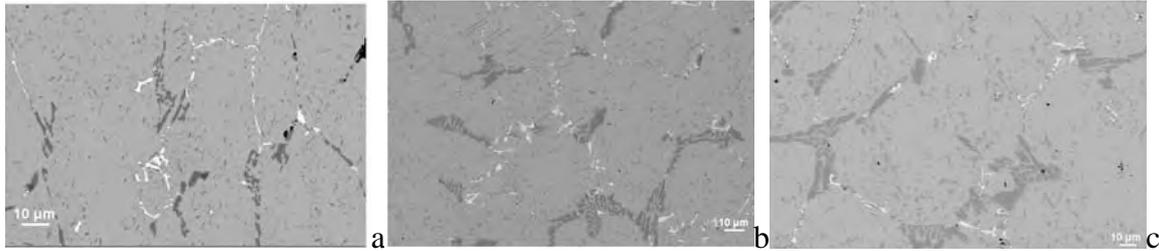
**Figure V- 26 :** Comparaison entre deux protocoles de fluage: « classique » et avec « pré vieillissement » pour les deux alliages bruts de coulée a) A et b) B

### Alliage A

Le pré-vieillessement de l'alliage A induit une augmentation importante d'environ trois fois pour la déformation à rupture et double la durée de vie en fluage. Le calcul de la sensibilité à la vitesse de déformation définie comme :  $m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}$  n'étant pas possible en raison de manque de matière pour la nuance Ma, il demeure difficile d'interpréter ce comportement atypique de la nuance A. Par ailleurs, l'alliage peut présenter une sensibilité à la vitesse de déformation importante (cf. essais de traction). La Figure V- 26 montre que le comportement à 50 MPa, 980°C est similaire dans les premières heures de fluage. La durée du domaine secondaire diffère, indiquant un développement de l'endommagement différent. L'endommagement est distribué tout le long du fût et trois strictions (zones de concentration de déformation) sont observées dans la partie utile de l'éprouvette prévieillie (Figure V- 27). Les observations et analyses MEB-EDS réalisées dans les trois zones de striction ne montrent aucun gradient microstructural sur le fût de l'éprouvette. De plus, la Figure V- 28 montre qu'après fluage avec « pré-vieillessement » à 1050°C et fluage à 980°C, la microstructure est comparable à celles obtenues sur le même alliage vieilli à 1050°C pendant deux heures sous air ou vieilli en deux paliers (1050°C 2 heures et 980°C 5 heures sous air). Il semble que le refroidissement de 1050°C à 980°C « fige » la microstructure et aucune évolution importante de celle-ci n'a alors lieu pendant le fluage à 980°C.



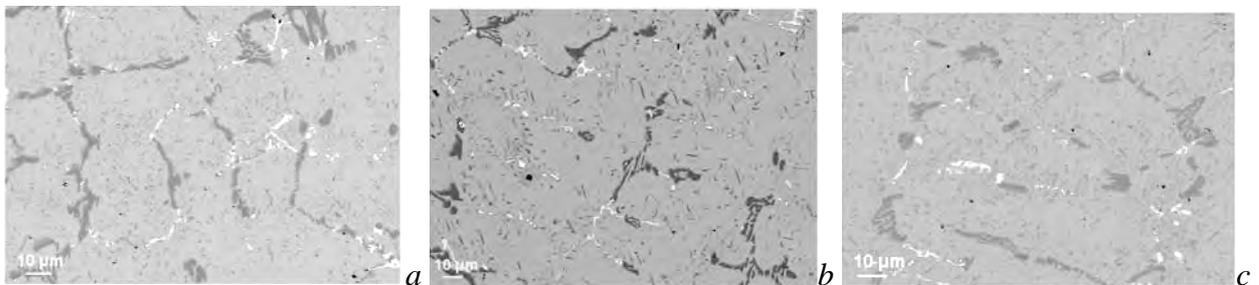
**Figure V- 27:** Images MEB en électrons rétrodiffusés des éprouvettes A rompues après a) fluage à 980°C, 50 MPa, argon ; b) pré-vieillessement à 1050°C 2 heures 5 MPa et fluage à 980°C, 50 MPa, air



**Figure V- 28:** *Microstructures de l'alliage A après a) « pré-vieillessement » à 1050°C 2 heures 5 MPa et fluage à 980°C, 50 MPa, air jusqu'à rupture; b) vieillissement isotherme à 1050°C, 2 heures sous air ; c) vieillissement en 2 paliers : 1050°C, 2 heures et 980°C, 5 heures sous air*

Ces observations microstructurales réalisées sur l'éprouvette « pré-vieille » sont en accord avec celles des microstructures de l'alliage A brut de coulée après une procédure de vieillissement avec des traitements thermiques en deux paliers, qui consiste en un maintien de deux heures à 1050°C suivi d'une descente à 50°C/minute et maintien de cinq heures à 980°C ou à 930°C sous air.

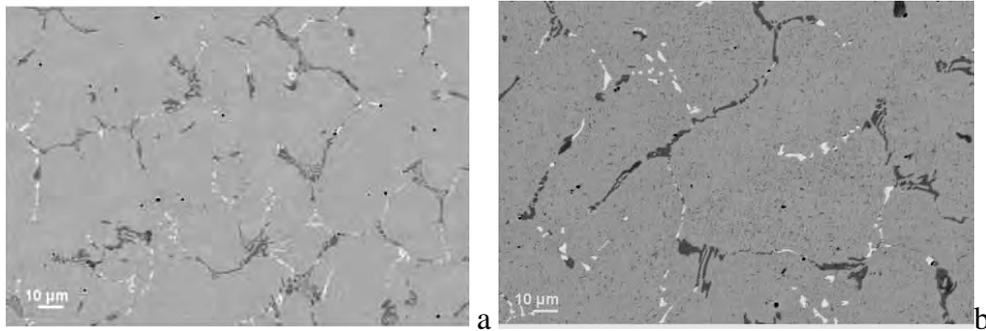
La Figure V- 29 montre les microstructures de l'alliage A vieilli pendant 2 heures à 1050°C sous air et pendant 2 heures à 1050°C suivi de maintien à 980°C ou 930°C pendant 5 heures sous air. Les morphologies microstructurales sont comparables et la nature des phases est la même. Aucune évolution importante de la microstructure n'a lieu dans l'alliage lors du deuxième palier.



**Figure V- 29:** *Microstructures du matériau A brut de coulée vieilli : a) 2 heures à 1050°C sous air ; b) 2 heures à 1050°C et 5 heures à 980°C sous air ; c) 2 heures à 1050°C et 5 heures à 930°C sous air*

Sur l'éprouvette de l'alliage A après fluage sans pré-vieillessement à 980°C sous une contrainte de 50 MPa et sous argon, l'endommagement est localisé près de la rupture (représentée par un rectangle sur la Figure V- 27 et aucun endommagement n'est observé le long du fût de l'éprouvette. La déformation à rupture est relativement importante (d'environ 24%), toutefois la capacité de déformation viscoplastique est inférieure à celle de 54% de l'éprouvette « pré-vieille » testée dans les mêmes conditions. De plus, les observations et analyses MEB-EDS réalisées sur l'éprouvette A après fluage à 980°C, 50

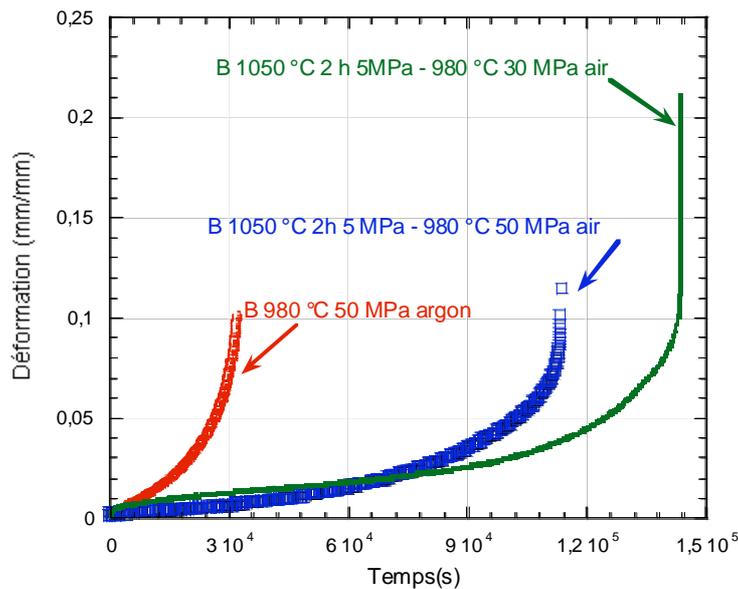
MPa sous argon, montrent clairement un gradient microstructural entre la zone endommagée près de la rupture (Figure V- 30a) et le fût de l'éprouvette (Figure V- 30b). L'apparition d'une instabilité plastique induit une concentration de déformation (striction) et la rupture de l'éprouvette semble être liée à cette hétérogénéité de vieillissement de la microstructure.



**Figure V- 30:** *Microstructure observée sur l'éprouvette A après fluage à 980°C 50 MPa sous argon a) fût de l'éprouvette ; b) zone proche de la rupture*

### Alliage B

Pour l'alliage A, le manque de matière ne nous a pas permis de tester l'effet d'optimisation de la durée de vie du protocole de pré-vieillessement sur plusieurs niveaux de contrainte en fluage. Ceci a été possible pour l'alliage B. Les expériences consistent donc dans un « pré vieillissement » à 1050°C pendant 2 heures à 5 MPa, suivi de fluage à 980°C à des contraintes de 30 ou 20 MPa sous air. La Figure V- 31 montre qu'en diminuant la contrainte appliquée pour le fluage dans le cadre de cette procédure de pré-vieillessement, la ductilité et la durée de vie en fluage sont nettement optimisées.



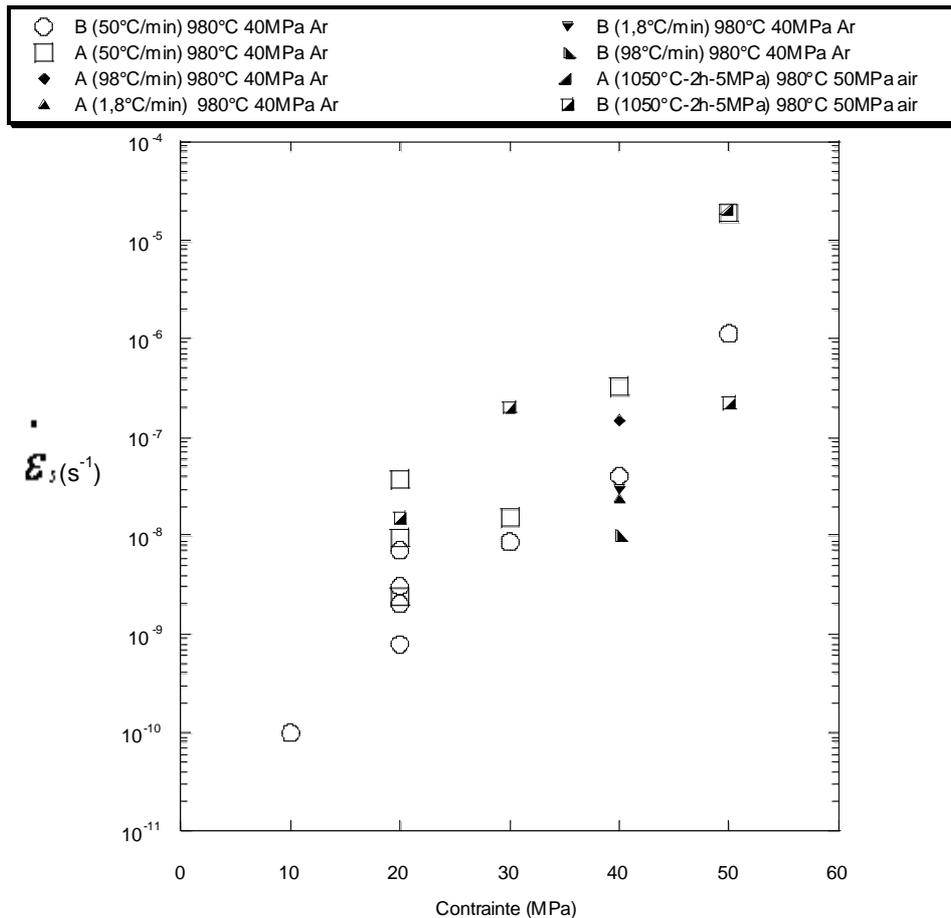
**Figure V- 31:** Courbes de fluage obtenues sur l'alliage B après fluage « classique » à 980°C 50 MPa argon et en appliquant le protocole avec pré-vieillissement à 1050°C 2 heures 5 MPa suivi de fluage à 980°C sous air, respectivement à 50 et 30 MPa

Le Tableau V- 6 rassemble les résultats de fluage obtenus sur l'alliage B lors du deuxième protocole avec « pré-vieillissement » à 1050°C pendant 2 heures à 5 MPa suivi de fluage à 980°C sous air.

Protocole avec « pré-vieillissement »	$\sigma_{\text{appliquée}}$ (MPa)	$\dot{\epsilon}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\epsilon_c$ ou $\epsilon_r$ (%)	$t_c$ ou $t_r$ (h)
Vieillissement à 1050°C 2heures à 5 MPa et fluage à 980°C sous air à 20, 30 ou 50 MPa	50	$2,2 \times 10^{-7}$	<b>11,6</b>	<b>31,6</b>
	30	$2 \times 10^{-7}$	<b>21</b>	<b>39,8</b>
	20	$1,5 \times 10^{-8}$	>0,35	>41,6

**Tableau V- 6:** Résultats du protocole avec « prévieillissement » à 1050°C 2 heures 5 MPa et fluage à différentes contraintes appliquées à 980°C sous air obtenus sur l'alliage B

En diminuant la contrainte appliquée en fluage, la vitesse stationnaire de fluage diminue et la durée de vie en fluage augmente. Le taux de déformation double en comparant l'essai à 50 MPa avec celui à 30 MPa. Toutefois, pour l'essai à 20 MPa celle-ci est très faible ( $\approx 0,35\%$ ) après un temps cumulé d'environ 40 heures qui correspond au temps à rupture obtenu pour l'essai réalisé à 30 MPa qui lui présente un taux de déformation important de 21%. Les résultats obtenus en fluage après les deux procédures de chargement thermiques ont été reportés dans le diagramme Norton construit lors de cette étude.



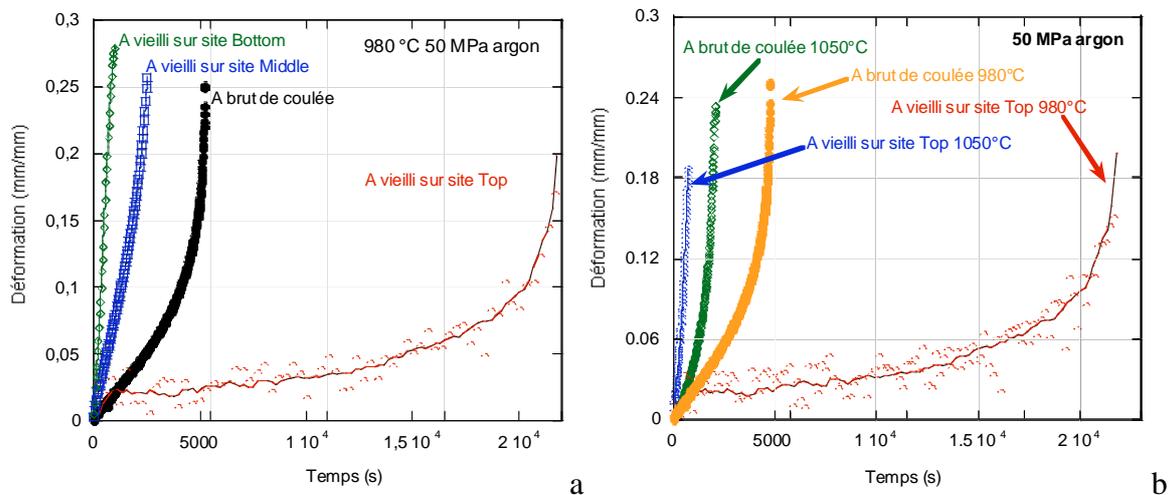
**Figure V- 32 :** Diagramme de Norton rassemblant les résultats de fluage obtenus sur les alliages bruts de coulée et sur ceux-ci après vieillissement au laboratoire à 1000°C pendant 3, 6 ou 9 mois sous air ou après application des protocoles de chargement thermiques 1 et 2

### V.3.4. Effet de l'histoire thermo-mécanique

Le profil de température le long des tubes reformeurs lors du fonctionnement n'est pas homogène, la température augmente et les gradients thermiques sont de plus en plus importants en descendant du haut vers le bas du tube (Figure I-3, Chapitre I). Les éprouvettes pour les tests de fluage réalisés sur les alliages A et B vieillis environ 2-3 ans sur site, ont été usinées dans des sections de tube (cf. Chapitre III) prélevées dans trois zones dans la hauteur des tubes : haut (Top), milieu (Middle) et bas (Bottom). Les observations n'ont montré aucun endommagement dans l'épaisseur du tube, mais un important vieillissement de la microstructure (Chapitre IV). L'effet du vieillissement sur site de l'alliage A, sur le comportement mécanique a été mis en évidence lors des essais de traction lente (Figure V- 8). L'alliage A-Top présente un comportement mécanique meilleur. Des essais de fluage ont été également réalisés sur le A-Top à 1050°C sous air afin d'observer l'effet de la contrainte sur le comportement mécanique en fluage. Ces

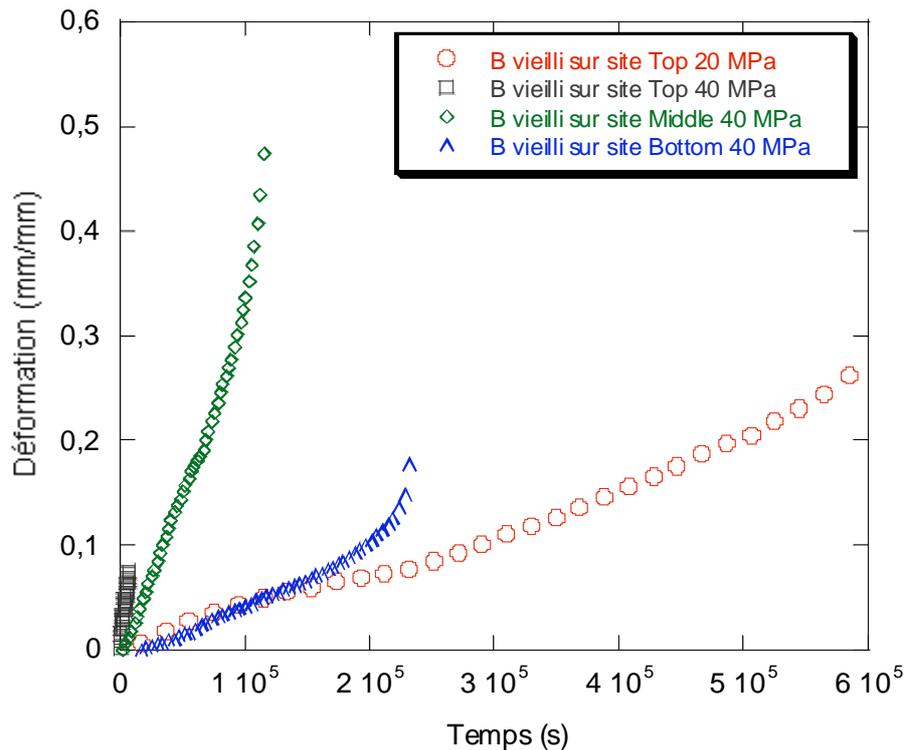
résultats ainsi que les observations MEB-EDX réalisées sur les éprouvettes rompues sont détaillés dans l'Annexe V- 1.

La présence des carbonitrides après fluage sous air (Chapitre V) nous a conduit à changer d'environnement pour les essais de fluage. Ainsi les essais de fluage sur les alliages vieillis sur site qui seront présentés par la suite ont-ils été réalisés en atmosphère inerte (argon). De plus, afin de prendre en compte le volume représentatif de ces alliages, la section utilisée sera de  $2 \times 4 \text{ mm}^2$ . Ces conditions nous permettront également de réaliser une comparaison entre ces alliages vieillis en service et les alliages bruts de coulée ou vieillis au laboratoire.



**Figure V- 33:** Courbes de fluage montrant a) l'effet du vieillissement sur site ; b) l'effet de la température sur les alliages : A-Top vieilli sur site et A brut de coulée

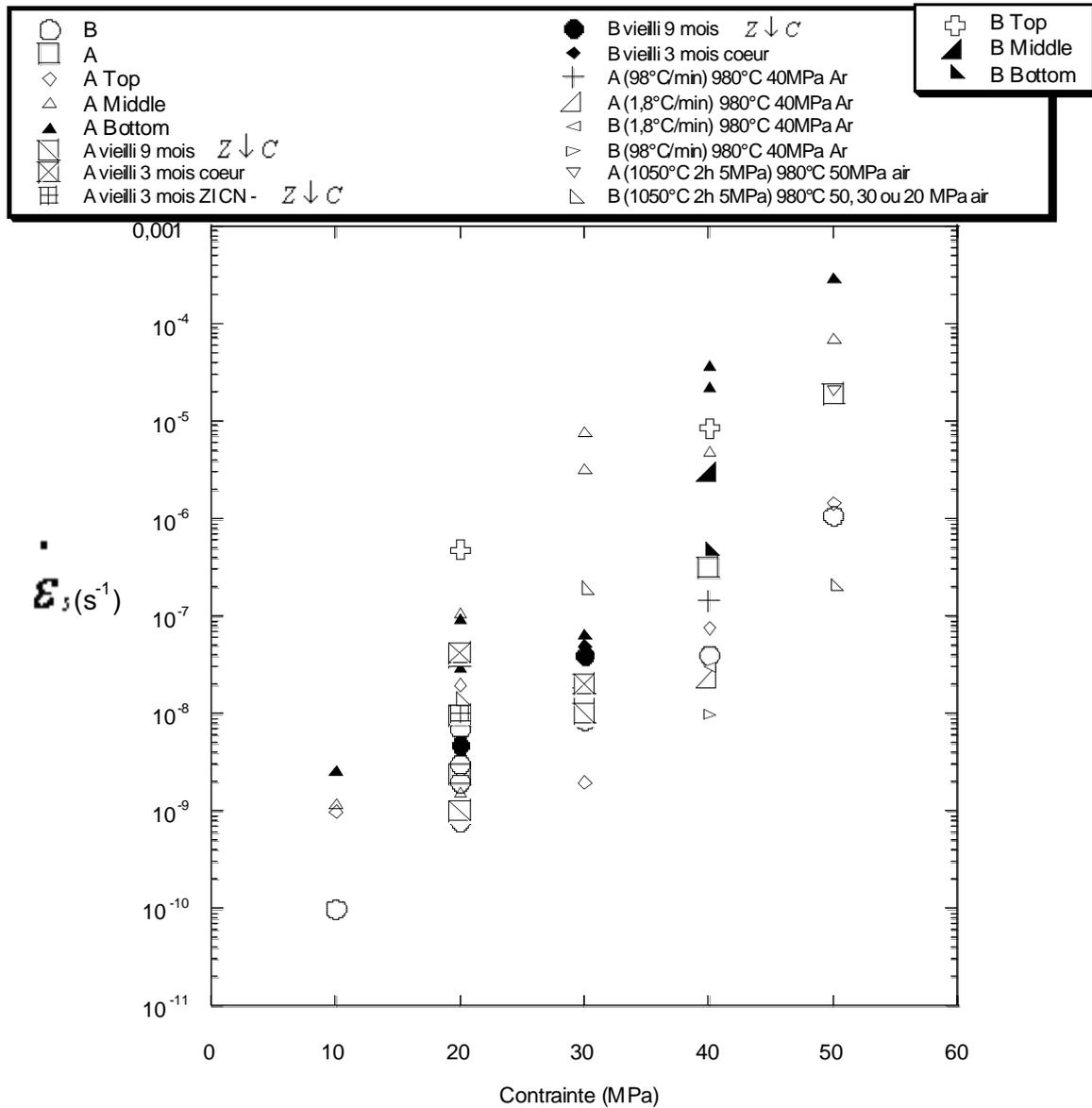
Si à la température de service l'alliage A vieilli sur site Top présente une meilleure tenue mécanique en fluage que l'alliage brut de coulée, avec une vitesse stationnaire de fluage moins élevée et une durée de vie quatre fois plus importante, en conditions de surchauffe à  $1050^\circ\text{C}$ , l'alliage A-Top présente une vitesse de fluage plus rapide ainsi qu'un temps à rupture moins important que l'alliage A brut de coulée. Ceci est expliqué par d'importants changements de microstructures, car une coalescence importante des précipités a lieu à  $1050^\circ\text{C}$ . Une fois de plus, la présence de la phase G dans les alliages A-Middle et A-Bottom semble induire une diminution des propriétés mécaniques en fluage. Par ailleurs dans le A-Bottom la fraction surfacique de la phase G est très faible, et c'est surtout le fort processus de dissolution des précipités primaires situés dans les espaces dendritiques qui conduit à cette perte de résistance mécanique. Le comportement du tube B vieilli en service reçu en fin d'étude a pu être observé en fluage à la température de service. Cependant peu d'essais de fluage ont pu être réalisés sur l'alliage B vieilli sur site pour conclure sur son comportement mécanique en fluage.



**Figure V- 34:** Courbes des essais de fluage réalisés à 980°C sous argon sur l'alliage B vieilli en service

Contrairement aux observations sur le tube A vieilli sur site dont la partie haute du tube présente un comportement mécanique supérieur, pour le B, les essais réalisés montrent qu'à 40 MPa l'échantillon prélevé en haut du tube (B-Top) présente une déformation à rupture et une durée de vie inférieures aux deux autres prélevés au milieu (B-Middle) et en bas (B-Bottom) du tube. Le B-Middle présente une durée de vie d'environ 32 heures et une déformation à rupture très importante (49%). Le B-Bottom présente la plus importante durée de vie des trois échantillons et une déformation à rupture d'environ 30%.

Les résultats de fluage obtenus sur les alliages vieillis en service ont été rajoutés dans le diagramme de Norton sur la Figure V- 35.



**Figure V- 35:** Diagramme de Norton rassemblant les résultats de fluage obtenus à la température de service, 980°C pour les deux alliages A et B à l'état : bruts de coulée, vieillis au laboratoire, vieillis en service ou après les deux procédures de chargement thermique

Le changement de pente correspondant à un changement de mécanisme de fluage-endommagement mis en évidence précédemment sur les alliages bruts de coulée semble difficile à établir pour ces alliages vieillis sur site. A 10 MPa, l'alliage A-Top présente une vitesse stationnaire de fluage légèrement plus faible que l'alliage A-Middle qui à son tour présente une vitesse plus lente que la nuance A-Bottom. Ce dernier présente la vitesse de fluage la plus élevée qui s'explique par son histoire thermo-mécanique sur site (alliage prélevé dans la partie la plus chaude du tube d'après le profil thermique). Si à fort niveau de contrainte, la microstructure du A-Top lui confère de bonnes propriétés mécaniques

grâce à une fine précipitation secondaire de carbures entourant les bras secondaires des dendrites et à l'absence d'une coalescence des carbures eutectiques, à faibles contraintes, l'évolution microstructurale lors du fluage (temps passé en fluage d'environ 260 heures à 980°C, 10 MPa) affecte le comportement mécanique. Pour la nuance A-Middle une pente constante a été observée entre 20 et 50 MPa. L'alliage A-Bottom présente lui un comportement proche du précédent avec peut-être une rupture de pente à 30 MPa. De plus, à 20 MPa une certaine dispersion est observée dans les résultats de fluage pour l'alliage A-Middle. A titre d'exemple de cette dispersion, trois éprouvettes de l'alliage A vieilli sur site Middle ont été testées en fluage à la température de service à 20 MPa sous argon. Pour les deux premiers tests les vitesses stationnaires sont moins élevées que celle obtenue pour la nuance A-Bottom, alors que pour le troisième elle est légèrement plus élevée que celle obtenue sur A-Bottom (

Tableau V- 7). Ce comportement ne peut pas être expliqué simplement par une dispersion classique des résultats de fluage. A des faibles contraintes les durées de vie en fluage sont importantes, le processus de vieillissement devient un facteur important.

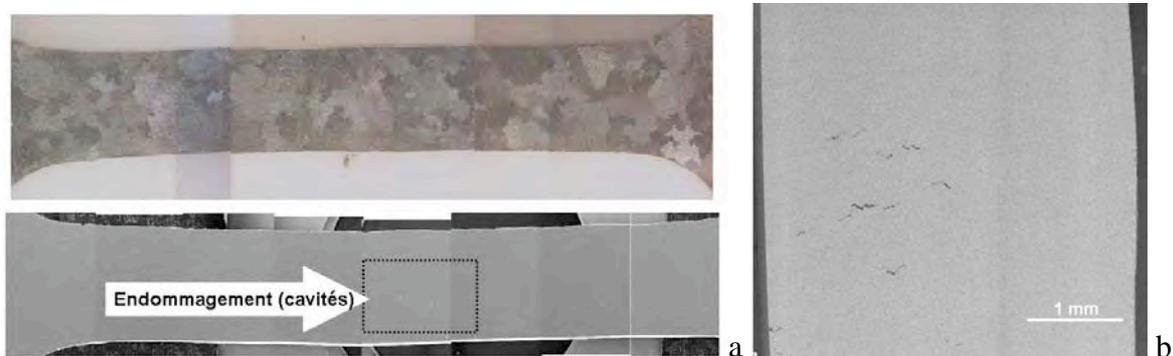
Les trois éprouvettes après fluage ont été analysées en termes d'endommagement, d'évolution microstructurale et de la nature des oxydes formés.

Eprouvettes de fluage en alliage A-Middle	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	Temps passé en fluage (h)	Déformation cumulée en fluage (%)
A Middle 1	10 <sup>-7</sup>	166	6,5
A Middle 2	1,6x10 <sup>-9</sup>	666	0,3
A Middle 3	9x10 <sup>-9</sup>	1555	3

**Tableau V- 7:** Résultats des tests de fluage réalisés sur l'alliage A-Middle à 980°C, 20MPa, sous argon

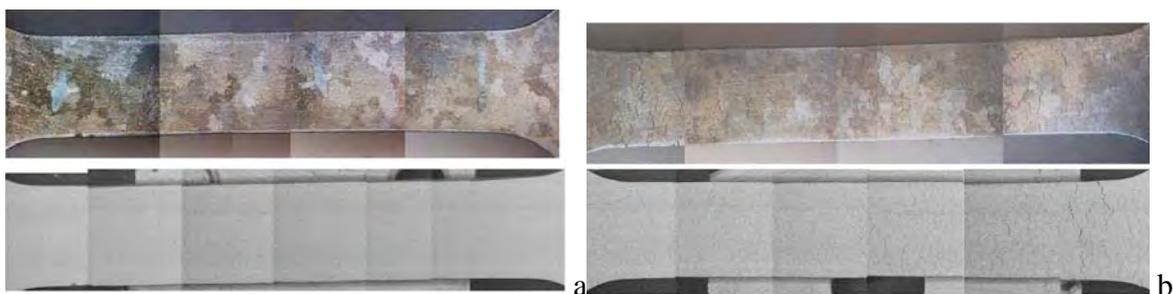
#### Observations de l'endommagement

La Figure V- 36 illustre les images optiques après attaque chimique sur lesquelles sont mis en évidence les grains et les images MEB en électrons rétrodiffusés correspondantes qui permettent d'observer l'endommagement.



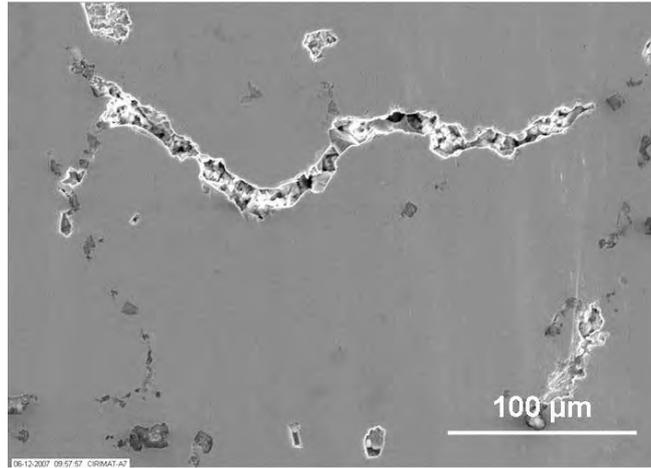
**Figure V- 36:** a) Images optique et en MEB en électrons rétrodiffusés de l'éprouvette A-Middle1 montrant les grains et une concentration de l'endommagement au milieu du fût de l'éprouvette ; b) agrandissement de l'image MEB

L'endommagement, sous forme de cavités et fissures, observé sur l'éprouvette A-Middle est concentré uniquement au milieu du fût de l'éprouvette, à environ 10 mm des congés. La Figure V- 37 présente les micrographies optiques et les images MEB en électrons rétrodiffusés des éprouvettes A-Middle 2 et A-Middle 3 après fluage à 980°C à 20 MPa sous argon. L'éprouvette A-Middle 2 ne présente aucune forme d'endommagement, alors que sur l'éprouvette A-Middle 3 un endommagement sous forme de fissures remplies d'oxyde interne est observé tout le long du fût de l'éprouvette. Ceci est expliqué par une durée prolongée en fluage de 1555 heures, de cette dernière éprouvette (Figure V- 38).



**Figure V- 37:** Images optiques et images MEB en électrons rétrodiffusés des éprouvettes a) A-Middle 2 et b) A-Middle 3 après fluage à 980°C 20 MPa sous argon

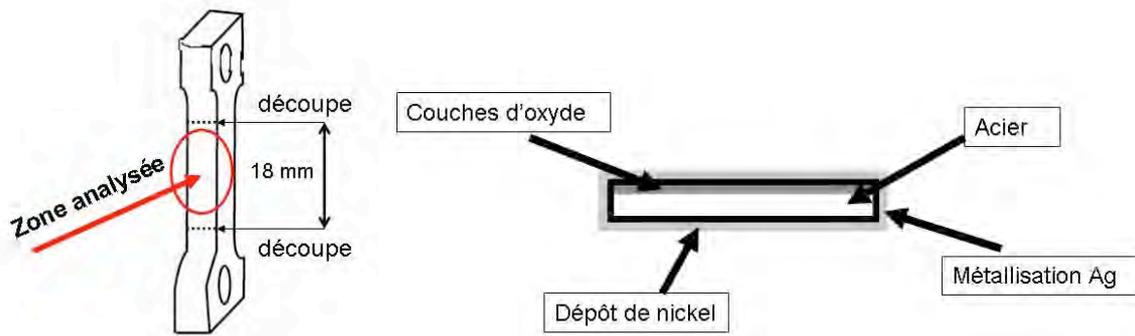
Les fissures observées sur les deux éprouvettes A-Middle 1 et 3 ont la même morphologie (Figure V- 38), elles sont perpendiculaires à la direction de la contrainte appliquée en fluage.



**Figure V- 38:** Image MEB en électrons secondaires montrant la topographie typique (perpendiculaires à la direction de la contrainte appliquée) des fissures observées après fluage sur l'éprouvette A-Middle 3

Une quantification de l'endommagement a été également réalisée en appliquant le protocole d'analyse de l'endommagement décrit dans le Chapitre III. Elle a été réalisée le long des axes longitudinaux (médians) des fûts de trois éprouvettes, à différentes distances par rapport aux congés. Le Chapitre VI présentera les mesures de fraction surfacique d'endommagement sur le profil des éprouvettes A-Middle 1 et 3, car l'éprouvette A-Middle 2 ne présente pas d'endommagement.

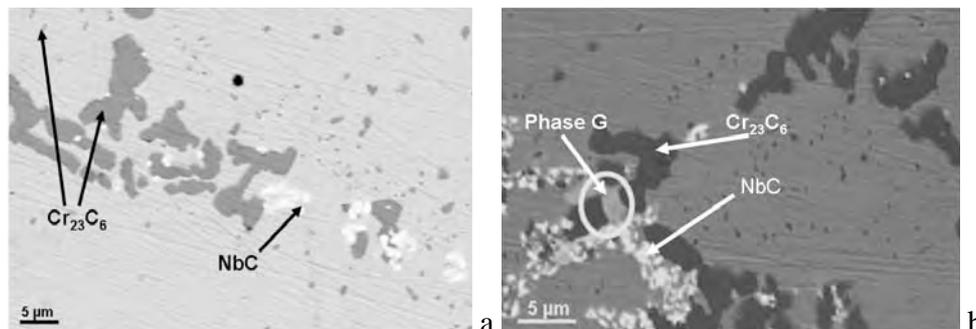
L'éprouvette A-Middle 1 qui a la vitesse stationnaire de fluage la plus élevée des trois, présente un niveau d'endommagement très élevé (environ 6,6%) localisé vers le milieu du fût dans la région de 9 à 10 mm à partir des congés de l'éprouvette (Chapitre VI). L'éprouvette A-Middle 3 qui elle présente une vitesse de fluage plus lente et dont le temps passé en fluage à 980°C est le plus important (1555 heures) montre un taux d'endommagement élevé (environ 25%) réparti tout le long du fût de l'éprouvette. Ainsi afin de comprendre cette différence de vitesse de fluage entre les trois éprouvettes ayant le même vécu sur site et présentant la même microstructure initiale, la démarche a été complétée. Cette localisation d'endommagement au milieu du fût de l'éprouvette A-Middle 1, explique l'augmentation de la vitesse stationnaire de fluage (d'un facteur 100) comparée aux deux autres éprouvettes A-Middle après fluage dans les mêmes conditions expérimentales. Afin de connaître la raison de la concentration de l'endommagement dans cette zone sur l'éprouvette A-Middle 1, des sections transverses ont été découpées sur chaque éprouvette pour observer le profil (le côté), la où l'oxyde est encore présent. Les échantillons ainsi découpés ont été métallisés à l'argent et un dépôt de nickel a été appliqué par voie électrolytique afin d'éviter l'écaillage des oxydes. Par la suite les échantillons ont été enrobés dans une résine epoxy avant d'être polis jusqu'à  $\frac{1}{4}$  µm. Les schémas de découpe et de l'échantillon prêt à l'analyse en MEB-EDS sont présentés dans la Figure V-39.



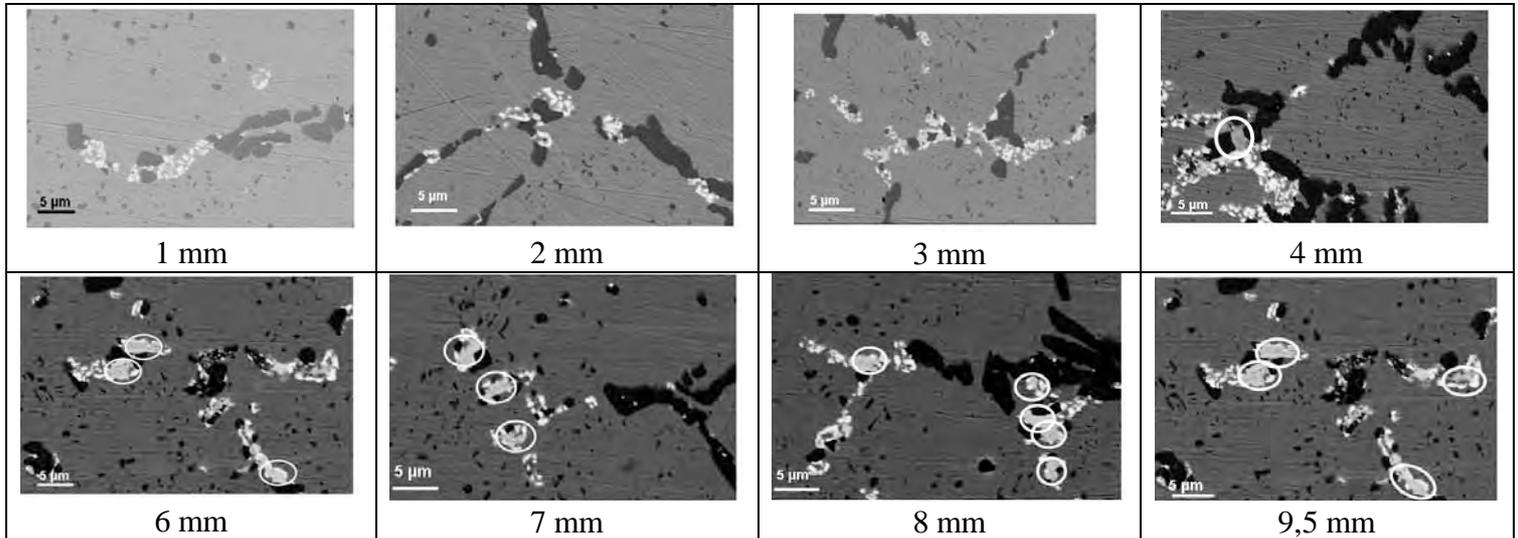
**Figure V- 39:** Schéma de découpe des échantillons dans les trois éprouvettes A-Middle, pour les analyses microstructurales

Les premières observations ont montré que la nature des oxydes est similaire sur les trois éprouvettes : une couche interne de silice et au dessus deux couches externes successives de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et un spinelle  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . Par ailleurs, les trois éprouvettes présentent des zones appauvries en chrome près des bords. Sur l'éprouvette A-Middle 1 l'épaisseur de cette zone est d'environ  $20\ \mu\text{m}$  alors que les A-Middle 2 et 3 présentent des zones dépourvues de précipités riches en chrome d'épaisseur plus importante de  $60$  et  $70\ \mu\text{m}$  respectivement, expliquées par les temps plus longs passés en fluage. Les deux éprouvettes présentant des vitesses stationnaires de fluage lentes (A-Middle 2 et 3) présentent des microstructures semblables composées d'une matrice  $\gamma$  enveloppant des carbures secondaires de type  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  et un réseau de carbures primaires de type NbC et  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  dans les espaces interdendritiques. Encore une fois, il est évident que la transformation des NbC en phase G est réversible, la phase G présente au départ dans le matériau A-Middle a été complètement transformée en NbC après seulement 666 heures à  $980^\circ\text{C}$ .

L'éprouvette A-Middle 1 contient des carbures primaires  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  et NbC et également encore des précipités de phase G. La Figure V- 40, montre que la fraction surfacique de la phase G augmente des têtes vers le milieu de l'éprouvette, là où l'endommagement se localise. A  $9,5\ \text{mm}$  distance par rapport au congé de l'éprouvette (au milieu du fût) l'endommagement présente le taux le plus élevé (Chapitre VI) et la fraction surfacique de la phase G est visiblement maximale (Figure V- 41).



**Figure V- 40 :** Microstructure de l'alliage A-Middle après fluage a) 666 et 1555 heures et b) 166 heures à 980°C, 20 MPa sous argon



**Figure V- 41:** Distribution de la phase G tout au long du profil de l'éprouvette A-Middle 1 en partant du congé jusqu'au milieu de l'éprouvette après fluage à 980°C à 20 MPa sous argon

L'effet de la phase G sur le comportement mécanique en fluage reporté dans le cadre de plusieurs études est controversé. Dans le cadre de cette étude, une morphologie globulaire (d'environ 2  $\mu\text{m}$ ) de la phase G, avec une distribution dispersée dans le réseau interdendritique (A-Middle) induit une diminution de la résistance au fluage. Par ailleurs, une morphologie sous forme de plaquettes (allant de 2 à 4  $\mu\text{m}$ ) de la phase G (B-Bottom) détermine une diminution de la vitesse de fluage. Les deux alliages A et B vieillis en service et contenant la phase G présentent des déformations en fluage comparables, confirmant la déformabilité de cette phase reportée dans la littérature [5].

## Synthèse

Un durcissement de la matrice  $\gamma$  par la précipitation secondaire intradendritique des  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , (dont la morphologie est un facteur important) a été mis en évidence par des mesures de micro-dureté. Par ailleurs, les résultats de macro-dureté pourraient être mis à profit au plan industriel pour déterminer l'état d'avancement des processus de vieillissement du matériau des tubes en service par des mesures de dureté.

En augmentant le temps de maintien et/ou la température, les carbures primaires commencent à se transformer et à coalescer. La transformation des  $\text{M}_7\text{C}_3$  en  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  ne semble pas induire une diminution de la dureté au contraire de leur coalescence. Au

contraire la transformation des MC riches en niobium en phase G (observée uniquement sur les alliages vieillis en service) induit une diminution de la dureté due à la capacité plus importante de déformation de cette phase comparée aux carbures. Après des longs vieillissements à haute température (1000°C) la transformation des carbures en carbonitrides dans les zones de surface de l'alliage A induit une augmentation de la dureté, comparé d'une part aux zones de cœur du même alliage contenant seulement des carbures ou d'autre part aux autres alliages vieillis. Toutefois, la présence des carbonitrides accompagnée d'endommagement (cas du tube A rompu en service) peut induire une forte diminution de la dureté.

Dans un second temps, lors des essais de traction lente, l'absence d'un écrouissage notable sur les alliages étudiés (éprouvettes de section 2 mm<sup>2</sup>) souligne l'importance de la prise en compte du volume élémentaire représentatif de ces aciers polycristallins et donc un effet de section des éprouvettes caractérisées en traction lente. Les effets de l'environnement et de l'orientation des éprouvettes prélevées dans l'épaisseur du tube se sont avérés négligeables. En revanche, les effets de la température, de la vitesse de déformation et du vieillissement sont importants. Enfin, une corrélation entre les essais de traction lente et les essais de fluage à forte contrainte a pu être établie, montrant un bon accord entre ces résultats. Lors des essais de fluage les effets de la température, de la section des éprouvettes et de la taille de grains ont pu être soulignés. Par ailleurs, les faibles différences de composition chimique observées entre les deux nuances HP40 1% Nb étudiées, induisent des comportements mécaniques différents. Sur les deux nuances brutes de coulée un important effet de contrainte a également été observé, matérialisé par un changement de pente dans le diagramme de Norton qui correspond à un changement de mécanisme de fluage. A forte contrainte l'apparition d'une instabilité plastique conduit à une rupture rapide des éprouvettes. A faible contrainte, le fluage est visco-plastique classique. De plus, à faible niveau de contrainte le vieillissement devient un facteur important qui influence le comportement mécanique. Par ailleurs, deux procédures de chargement thermique ont été établies en corrélation avec les observations microstructurales réalisées lors de cette étude (diagramme TTT). Ces procédures permettent une amélioration des paramètres de fluage et notamment une augmentation de la durée de vie.

## Bibliographie

1. Muralidharan, G., et al. *Effect of precipitation on creep properties of certain cast H-series austenitic stainless steels*. in *MST Conference Proceedings*. 2004. Warrendale.
2. Soares, G.D.d.A., et al., *Niobium additions in HP Heat-Resistant cast stainless steels*. *Materials Characterization*, 1992. 29: p. 387-396.
3. Wang, F. and D.O. Northwood, *The effect of Carbon Content on the Microstructure of an Experimental Heat-Resistant steel*. *Materials characterization*, 1993, 31(1):p. 3-10.
4. Yoshimoto T. and Takahashi M., *New heat resistant cast alloys and non-destructive inspection in the petrochemical industry*, in *Heat-resistant materials*,

- proceedings of the first international conference, Fontana, Wisconsin, September 1991. p. 461-468.
5. Ecob, R.C. and R.C. Lobb, *The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties*. Journal of Materials science, 1987. 22: p. 2867-2880.

## Chapitre VI Etude de l'endommagement et du dimensionnement des tubes

### Sommaire

---

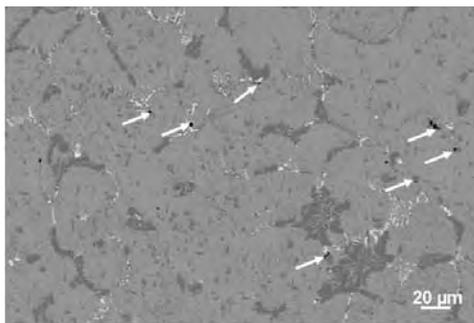
<b>VI. ETUDE DE L'ENDOMMAGEMENT .....</b>	<b>180</b>
VI.1. OBSERVATION DES EPROUVETTES DE FLUAGE .....	180
VI.2. QUANTIFICATION DE L'ENDOMMAGEMENT .....	185
VI.3. DIMENSIONNEMENT DES TUBES .....	190
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>200</b>

## VI. Etude de l'endommagement

L'objectif de ce chapitre est de décrire d'un point de vue qualitatif et quantitatif l'endommagement de fluage dans les alliages HP40 1% Nb étudiés. Ces observations réalisées sur des éprouvettes après fluage seront confrontées aux analyses de l'endommagement réalisées sur le tube rompu en service. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la dépendance de l'endommagement de fluage vis-à-vis de la microstructure et des grains. La localisation de l'endommagement étant donc de première importance, nous nous proposons de répondre dans ce sens à la question : est-ce que l'endommagement est concentré aux joints de grains ou est-il présent également dans les grains ? Dans un deuxième temps, suite aux observations réalisées lors des essais de fluage qui ont mis en évidence un changement de comportement mécanique certainement associé à un changement de mécanisme d'endommagement au passage de fortes aux faibles contraintes, nous avons réalisé des observations de l'endommagement pour les deux cas de chargement. Par ailleurs, on désire savoir également si l'alliage s'endommage avant l'apparition du stade de fluage tertiaire. Enfin une quantification de l'endommagement observé sur les éprouvettes après fluage à forte et faible contrainte a été réalisée.

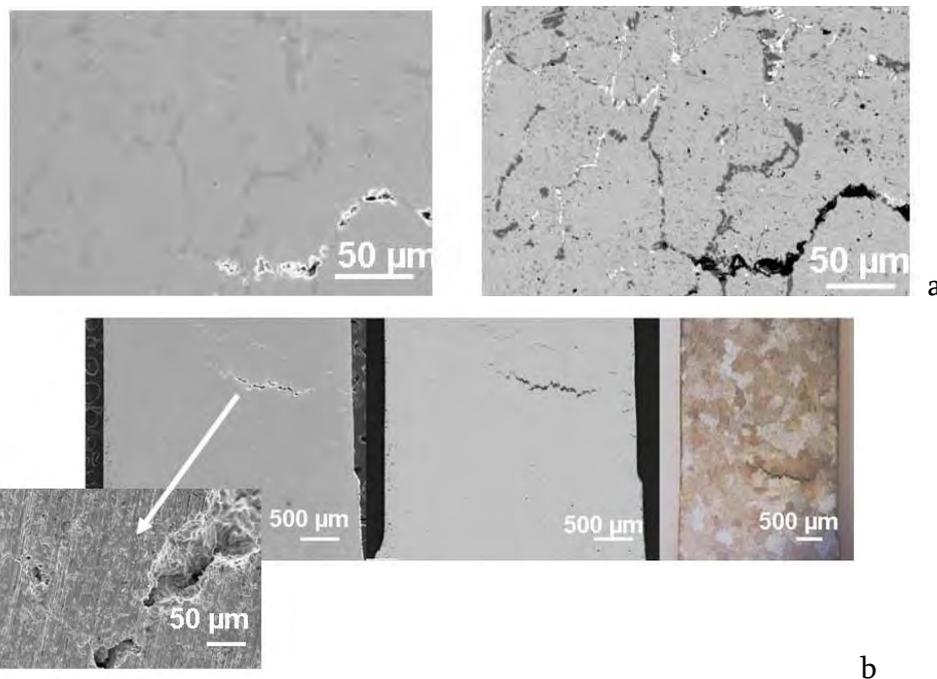
### VI.1. Observation des éprouvettes de fluage

Les aciers HP-40%Nb sont des matériaux hétérogènes constitués de la matrice  $\gamma$  et d'un réseau de carbures interdendritique. Lors d'une sollicitation, ceci crée des incompatibilités de déformation, qui peuvent être de nature thermique (coefficients de dilatation différents), de nature élastique (modules d'élasticité différents) ou bien de nature plastique. Toutefois, une accommodation de ces incompatibilités peut avoir lieu en fonction de leur amplitude et de la résistance de l'interface, par l'apparition de déformations internes élastiques, de déformation viscoplastique de la matrice et/ou d'endommagement (décohésion de l'interface matrice  $\gamma$ /précipités). Cette étude de l'endommagement a été réalisée sur des éprouvettes rompues en fluage ainsi que sur des éprouvettes dont l'essai a été interrompu lors du stade secondaire de fluage. Dans le cadre de l'endommagement par cavitation observé dans les alliages étudiés, deux étapes importantes se distinguent : l'étape de germination et croissance des défauts et l'étape de coalescence et fissuration macroscopique. Sur l'éprouvette A dont l'essai a été interrompu lors du stade secondaire après environ onze heures de fluage à 980°C à 20 MPa sous argon, à une très faible déformation de 0,06%, des cavités sphériques sont observées localement dans le réseau interdendritique autour de carbures. Clairement l'endommagement est présent dès le stade secondaire (Figure VI- 1).



**Figure VI- 1:** Cavités observées dans le réseau interdendritique sur l'éprouvette A après fluage à 980°C 20 MPa argon (essai interrompu, zone à grains colonnaires)

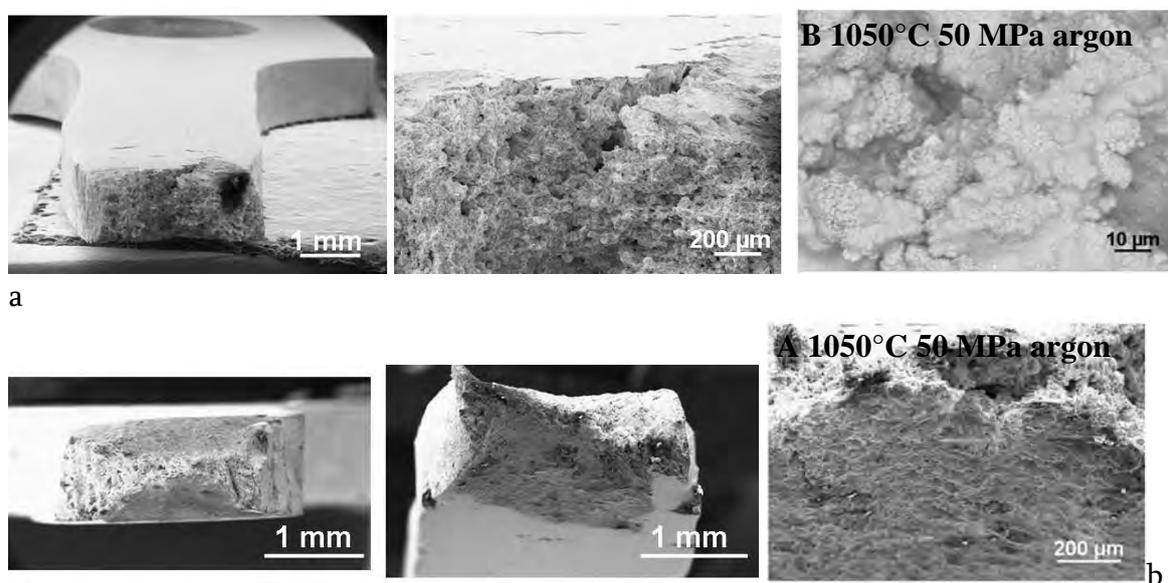
Lors de leur croissance, les cavités se développent dans une direction préférentiellement perpendiculaire à l'axe de sollicitation. Lors du développement de l'endommagement de fluage, il est difficile de déterminer une limite entre la croissance et la coalescence. On observe que la croissance des cavités ne s'effectue pas de façon isotrope mais qu'elle suit les interfaces matrice  $\gamma$  / précipités et les joints de grains comme l'illustre la Figure VI- 2. Les cavités grossissent aux interfaces, la distance entre cavités diminue progressivement jusqu'à ce que la contrainte appliquée soit suffisante pour localiser une déformation plastique et initier la liaison (formation des chaînes de cavités puis des fissures).



**Figure VI- 2:** Chaînes de cavités et fissures observées sur l'éprouvette A (zone à grains équiaxes) après fluage à 980°C à 20 MPa sous argon a) dans les espaces interdendritiques ; b) aux joints de grains

L'évolution microstructurale, la fraction de précipités et leur localisation sont donc des facteurs non négligeables dans le développement de l'endommagement de fluage.

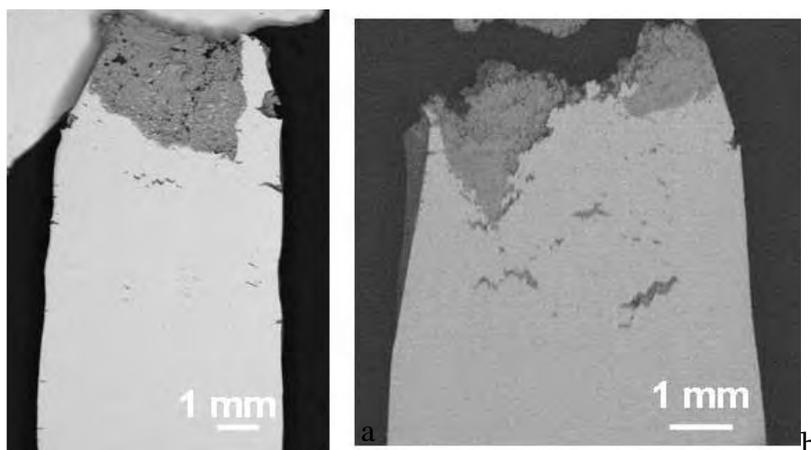
Lors des essais de fluage, nous avons mis en évidence une différence de comportement mécanique entre les deux nuances d'acier B et A. La Figure VI- 3 présente les faciès de rupture des deux nuances obtenus en fluage à 1050°C, pour une contrainte de 50 MPa.



**Figure VI- 3:** *Faciès de rupture des nuances a) B et b) A après fluage à 1050°C, 50 MPa, sous argon*

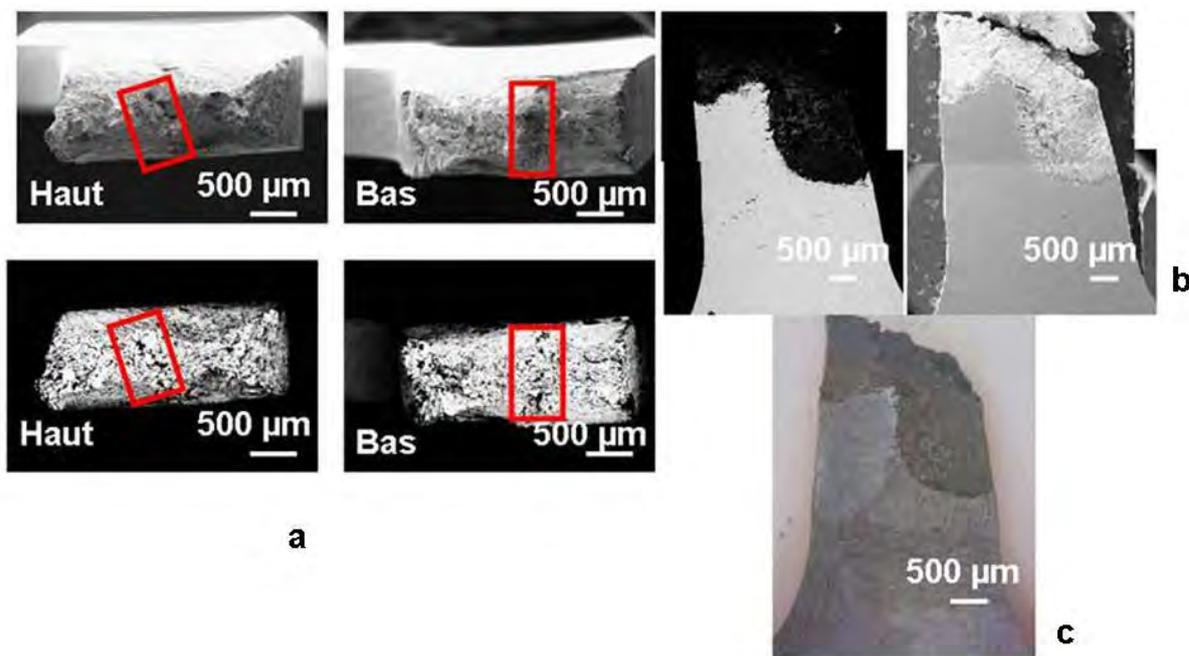
L'alliage B présente une striction moins importante que le A (Figure VI- 3). Sa durée de vie en fluage est plus importante (1,97 heures) alors que la déformation à rupture (21%) et la vitesse de fluage stationnaire ( $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) sont comparables à celles de la nuance A (0,5 heures, 23% et  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Ceci pourrait s'expliquer par les observations microstructurales antérieures montrant une évolution plus importante dans la nuance A que dans la B lors du vieillissement. Par ailleurs, la présence d'une fraction surfacique de carbures interdendritiques plus élevée (notamment ceux riches en chrome) dans l'alliage A accompagnée d'une cinétique plus rapide de coalescence de ces carbures (primaires et secondaires) induit une localisation de l'endommagement beaucoup plus importante dans cet alliage. Toutefois la rupture semble essentiellement interdendritique.

Les micrographies des fûts des éprouvettes de fluage présentées à la Figure VI- 4 correspondent aux faciès de rupture de la Figure VI- 3. Sur ces deux éprouvettes l'endommagement est localisé près de la rupture.



**Figure VI- 4:** *Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés des fûts des éprouvettes a) A et b) B après fluage à 1050°C 50 MPa sous argon*

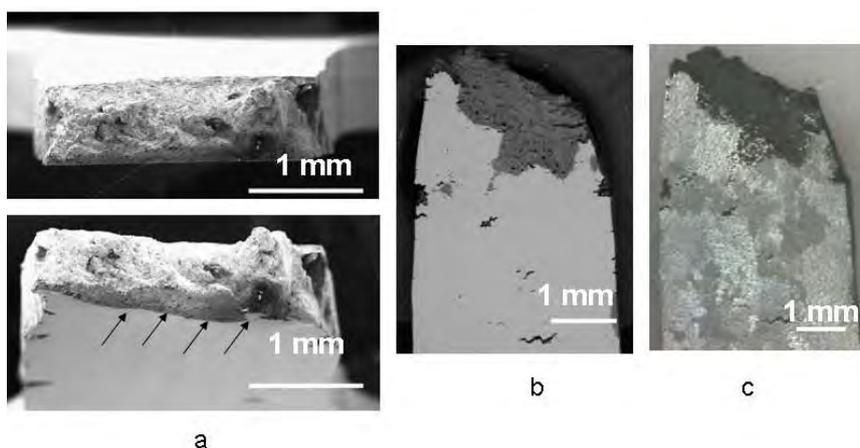
Toujours à forte contrainte, 50 MPa, mais plus basse température, 1030°C l'éprouvette B après fluage en atmosphère d'argon présente des faciès de rupture en relief délimitant deux zones par des chaînes de cavités indiquées par des rectangles rouges sur la Figure VI- 5.



**Figure VI- 5:** *a) Faciès de rupture (haut et bas) ; b) image MEB du fût (bas) en électrons secondaires et rétrodiffusés ; c) image optique après attaque chimique révélant les grains du fût (bas) de l'éprouvette B après fluage à 1030°C à 50 MPa sous argon*

Les chaînes de cavités sont respectivement perpendiculaires et orientées à 45° dans les faciès de rupture du fût bas et haut de l'éprouvette. La Figure VI- 5c, montre que la rupture est intergranulaire.

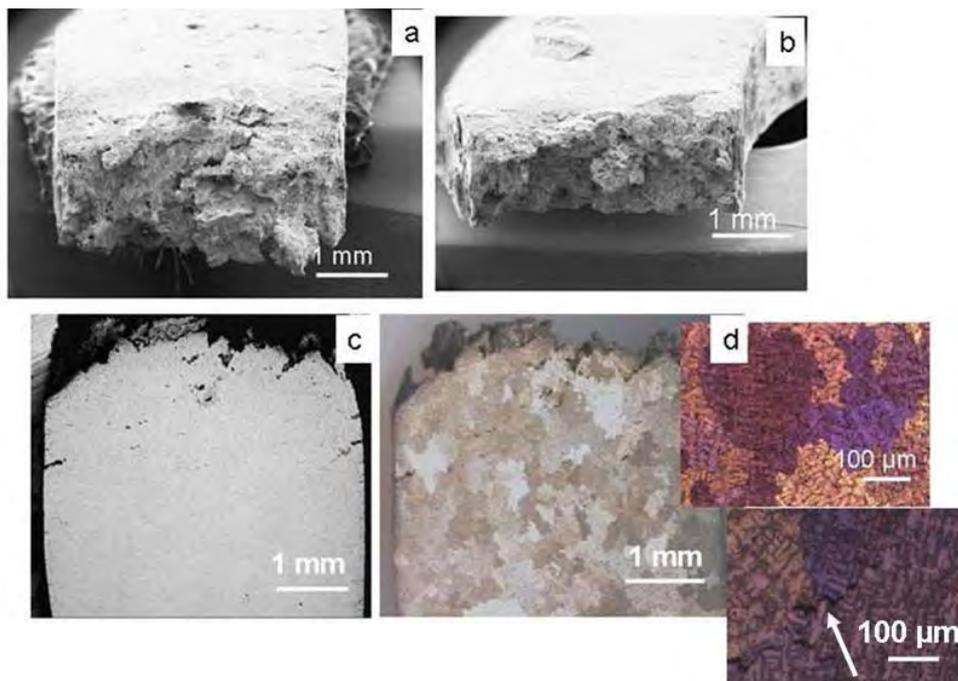
Par ailleurs, lors des essais de fluage, nous avons également mis en évidence sur le diagramme de Norton un changement de pente au passage des fortes aux faibles contraintes, correspondant à un changement de mécanisme de fluage et d'endommagement. La Figure VI- 6 présente le faciès de rupture et le fût de l'éprouvette A rompue en fluage à 980°C sous argon à 50 MPa.



**Figure VI- 6:** *Micrographies MEB de l'éprouvette A après fluage à 980°C 50 MPa sous argon a) des faciès de rupture ; b) fût en électrons rétrodiffusés ; c) image optique du fût après attaque chimique révélant les grains.*

On note que l'éprouvette après fluage à forte contrainte (50 MPa) présente une striction près de la rupture. De plus l'endommagement est concentré près de la zone rompue. La rupture est essentiellement composée d'une zone de cisaillement orientée à 45 ° par rapport à la direction de la contrainte principale appliquée. Les observations du faciès montrent des surfaces avec des reliefs (facettes) délimités par des chaînes de cavités correspondant d'après une corrélation des images optiques à des joints de grains où la rupture a lieu. A forte contrainte la rupture est donc intergranulaire.

La Figure VI- 7 présente les faciès de rupture ainsi que des images MEB en électrons rétrodiffusés et optique du fût de l'éprouvette A après fluage à 980°C à 20 MPa sous argon. L'éprouvette a été prélevée dans la zone équiaxe de la surface interne du tube A et présente des grains allant de quelques dizaines de microns à 1 ou 2 millimètres, la rupture est perpendiculaire à l'axe de sollicitation.



**Figure VI- 7:** *Eprouvette A après fluage à 980°C à 20 MPa sous argon images MEB en électrons secondaires des faciès de rupture a) haut ; b) bas; c) image MEB en électrons rétrodiffusés du fût; d) images optiques des grains équiaxes*

Si à forte contrainte dans les mêmes conditions de fluage l'endommagement est plutôt localisé près de la zone de rupture, à faible contrainte, l'endommagement est réparti le long du fût de l'éprouvette sous forme de cavités localisées dans les espaces interdendritiques. La rupture est intergranulaire.

## VI.2. Quantification de l'endommagement

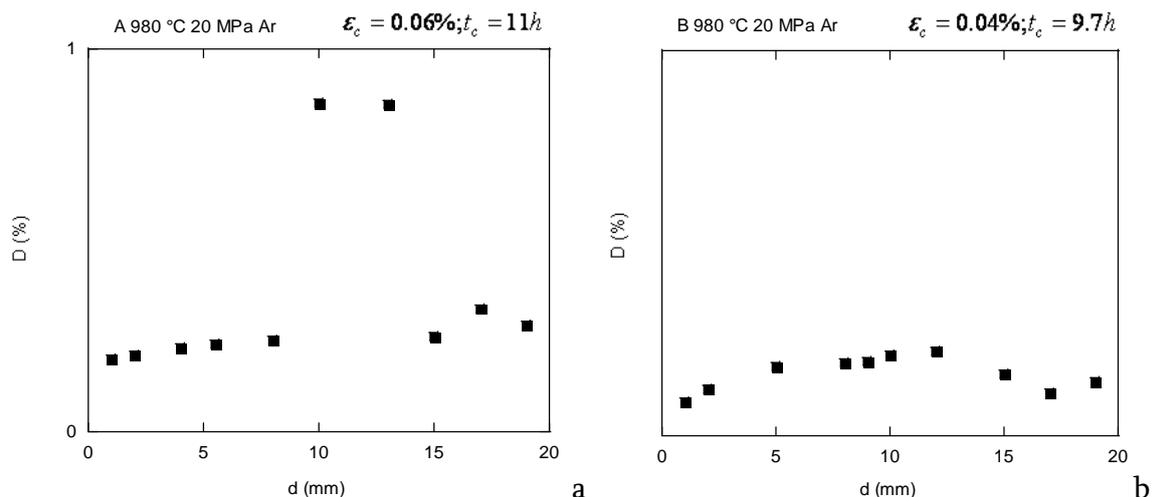
L'analyse quantitative de l'endommagement a été réalisée sur onze éprouvettes après fluage mené jusqu'à la rupture ou bien interrompu lors du stade secondaire, en utilisant le protocole décrit dans le Chapitre III. Les analyses d'endommagement ont été réalisées « en peau » des éprouvettes (après avoir enlevé la couche d'oxyde) et pour l'éprouvette A (contenant des grains équiaxes) rompue en fluage à 980°C à 20 MPa en atmosphère d'argon, ces analyses ont été également réalisées « au cœur » de l'éprouvette. L'endommagement a été calculé comme le rapport (en %) entre l'aire endommagée (fraction surfacique des cavités) et l'aire totale :  $D(\%) = \frac{A_d}{A} \times 100$  ; l'endommagement  $D$  a été moyenné systématiquement sur un minimum 10 images ( $\bar{D}$ ).

Le Tableau VI- 1 présente les éprouvettes analysées, leurs caractéristiques mécaniques obtenues en fluage, le type de grains et des remarques concernant la rupture, le paramètre Larson Miller qui a pu être calculé pour les éprouvettes rompues, ainsi que le taux d'endommagement moyen  $\bar{D}$  calculé.

éprouvette	t (h) t <sub>c</sub> t <sub>r</sub>	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	$\epsilon$ (%) $\epsilon_c$ $\epsilon_r$	$\bar{D}$ (%)	Fluage	Remarques	LMP
B	9,7	7x10 <sup>-9</sup>	0,04	0,16	20 MPa 980°C Argon	-	-
A	11	9,5x10 <sup>-9</sup>	0,06	0,32		-	-
A	<b>146</b>	3,8x10 <sup>-8</sup>	<b>17</b>	$\bar{D}_{\text{Coeur}}=0,7$ $\bar{D}_{\text{Peau}}=6,8$		▪ grains équiaxes ▪ absence striction ▪ rupture intergranulaire	31,4
A (4x5mm <sup>2</sup> )	426.5	2,4x10 <sup>-9</sup>	0.5	0,33		-	-
A-Middle 1	166	1,1x10 <sup>-7</sup>	6,8	2,87		-	-
A-Middle 3	1555	9x10 <sup>-9</sup>	3	7,04		-	-
A	<b>1,4</b>	2x10 <sup>-5</sup>	<b>24</b>	3,88		50 MPa 980°C Argon	▪ présence striction ▪ rupture intergranulaire
B	<b>9</b>	10 <sup>-6</sup>	<b>15,7</b>	1,85	▪ présence striction ▪ rupture intergranulaire		29,88
A	<b>0,5</b>	5x10 <sup>-5</sup>	<b>23</b>	1,78	50 MPa 1050°C Argon	▪ présence striction ▪ rupture intergranulaire	29,89
B	<b>1,97</b>	1,25x10 <sup>-5</sup>	<b>21</b>	1,55		▪ présence striction ▪ rupture intergranulaire	30,68
B	<b>2,25</b>	10 <sup>-5</sup>	<b>23</b>	1	50 MPa 1030°C Argon	▪ présence striction ▪ rupture intergranulaire	30,29

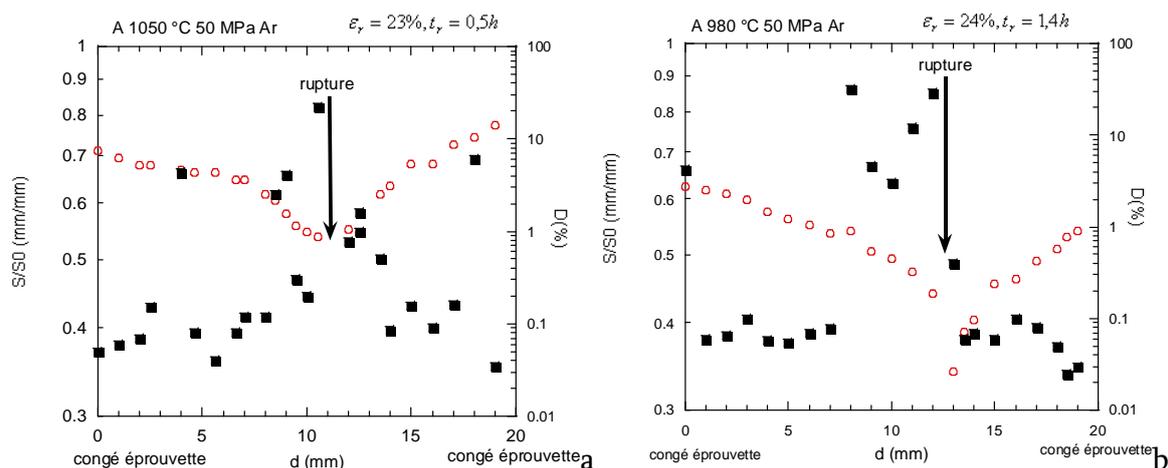
**Tableau VI- 1:** Bilan des éprouvettes analysées lors de l'étude de l'endommagement indiquant l'endommagement moyen obtenu sur chaque éprouvette. Les éprouvettes rompues en fluage sont notées en gras

Lors des essais de fluage nous avons montré que les deux nuances A et B présentent un comportement mécanique en fluage différent. Ces observations ont été confirmées lors des observations macroscopiques des ruptures des éprouvettes après fluage présentées précédemment. Dans le cas de l'étude de l'endommagement, l'éprouvette A ayant une déformation cumulée et un temps passé en fluage légèrement supérieurs à ceux de B, présente également un endommagement légèrement plus élevé avec une augmentation locale vers le milieu du fût de l'éprouvette (Figure VI- 8).



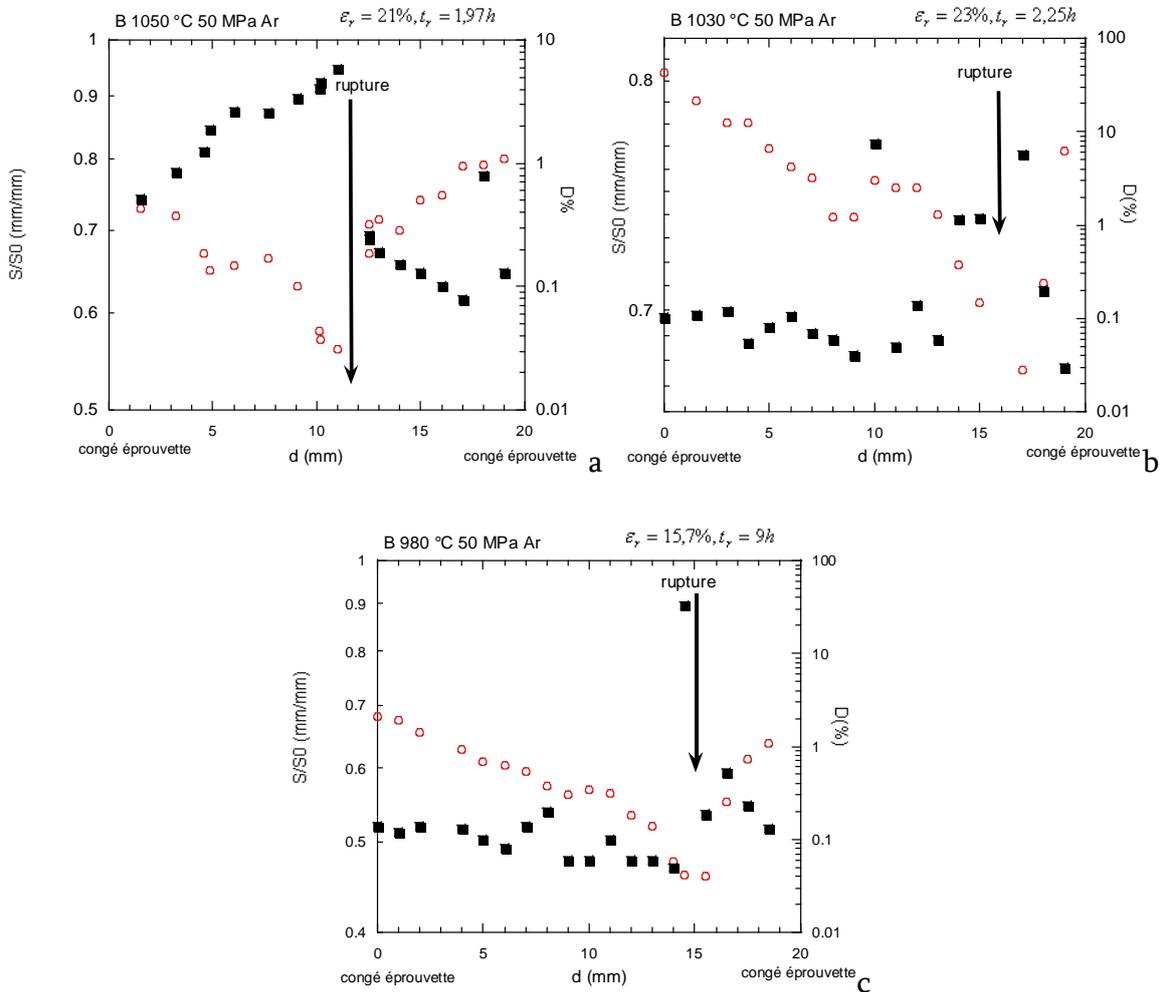
**Figure VI- 8:** Fraction surfacique de l'endommagement mesurée sur les éprouvettes a) A et b) B après fluage à 980°C 20 MPa sous argon

A 1050°C et forte contrainte (50 MPa), les durées de vie en fluage étant plus courtes, les deux nuances présentent des taux d'endommagement comparables. Toutefois à 1050°C mais aussi à 980°C l'alliage A présente systématiquement un endommagement légèrement supérieur à celui mesuré sur la nuance B. L'alliage A après fluage à 50 MPa sous argon à 1050°C et 980°C présente des taux de déformations à rupture comparables (voir Figure VI- 9). Toutefois, la durée de vie et le taux d'endommagement moyen après fluage à 980°C sont supérieurs. En diminuant la température, la durée de vie augmente mais le taux d'endommagement augmente aussi.



**Figure VI- 9:** Distribution de l'endommagement (fraction surfacique) sur deux éprouvettes A après fluage à 50 MPa sous argon à 1050°C et 980°C,  $S/S_0$  représente le rapport entre  $S$  la section mesurée après fluage et  $S_0$  la section initiale mesurée avant l'essai. Les symboles pleins se rapportent à  $S/S_0$ , les symboles vides à l'endommagement  $D$ .

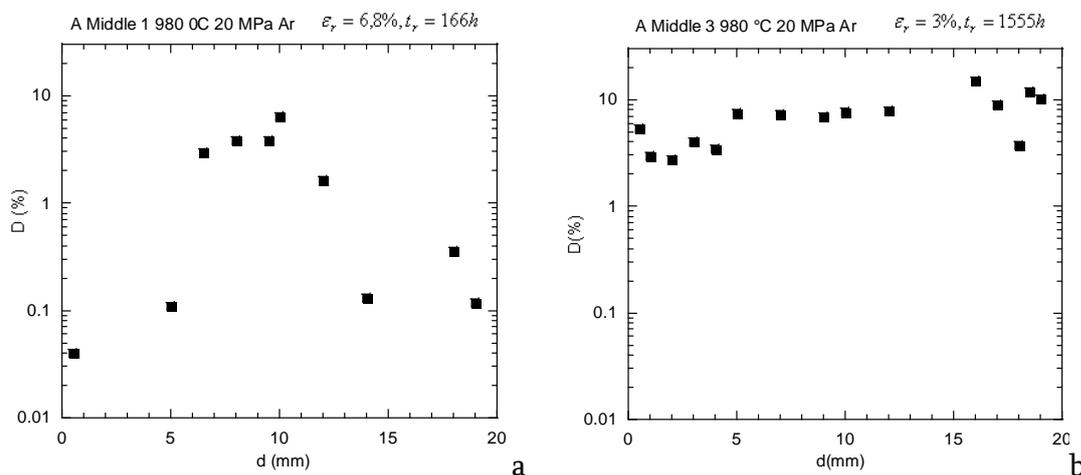
Sur l'alliage B, après fluage à 1050°C et 1030°C, les taux d'endommagement et les durées de vie sont comparables. En diminuant la température à 980°C le temps à rupture et le taux d'endommagement augmentent mais la déformation diminue.



**Figure VI- 10 :** Profil de l'endommagement (fraction surfacique) et évolution de la section des trois éprouvettes B après fluage à 50 MPa sous argon à 1050, 1030 et 980°C. Les symboles pleins se rapportent à S/S0, les symboles vides à l'endommagement D

Trois éprouvettes A ont été analysées après fluage à la température de service, 980°C à 20 MPa sous argon. Deux éprouvettes ont une section classique utilisée lors de cette étude de 2x4 mm<sup>2</sup>, une contenant des grains équiaxes et l'autre des grains colonnaires. L'essai sur la première a été mené jusqu'à la rupture, présentant un taux d'endommagement assez élevé d'environ 7% et une distribution uniforme le long du fût de l'éprouvette. L'essai réalisé sur la deuxième éprouvette a été interrompu lors du stade secondaire de fluage après onze heures à 0,06% de déformation, et présente un endommagement moins important de 0,32% avec une légère augmentation locale vers le milieu de l'éprouvette. La troisième éprouvette A est constituée des grains

colonnaires et a une section plus importante de 20 mm<sup>2</sup>. L'essai réalisé sur cette éprouvette a été interrompu après 426 heures à 0,5% de déformation. L'endommagement moyen (Tableau VI- 1) est très proche de celui observé sur l'éprouvette de section 8 mm<sup>2</sup> qui présente également des grains colonnaires. L'effet du volume de matière testé est donc non négligeable.



**Figure VI- 11:** *Distribution de l'endommagement sur deux éprouvettes A-Middle après fluage à 980°C à 20 MPa sous argon présentant un comportement mécanique en fluage différent*

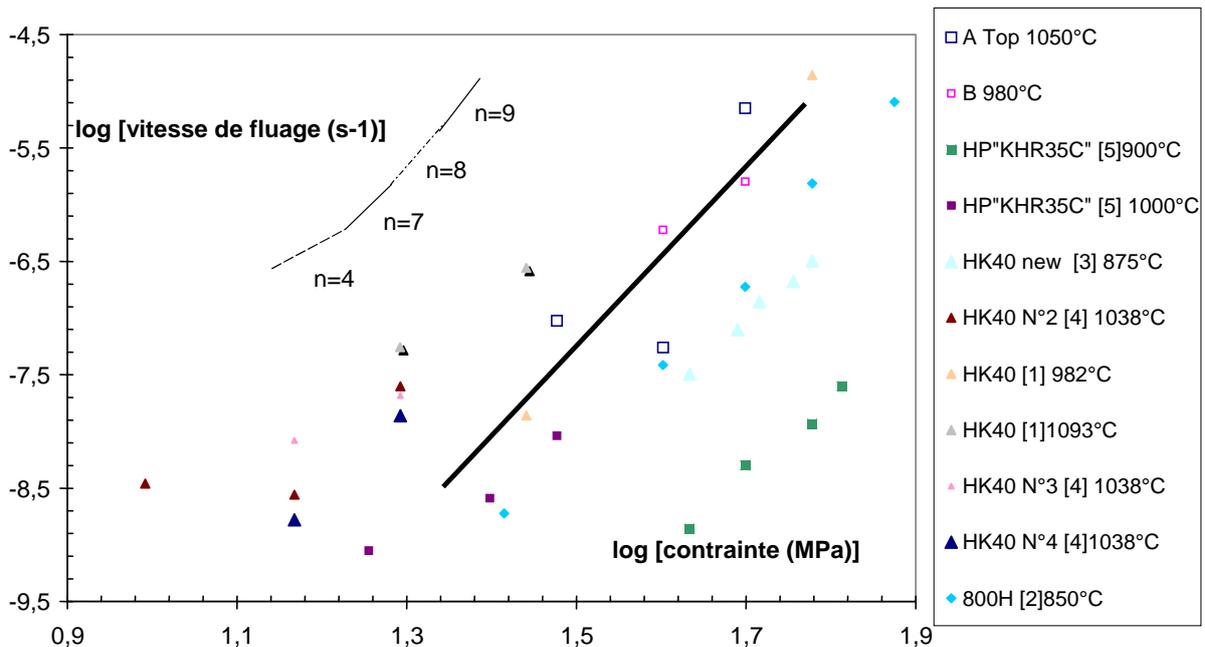
Sur deux éprouvettes prélevées au milieu d'un tube A vieilli en service, analysées précédemment dans le cadre du comportement mécanique en fluage, nous avons mis en évidence une vitesse de fluage plus importante pour l'éprouvette A Middle 1 que pour la A Middle 3, ce qui pourrait être associé à la présence de phase G dans la première et de carbures NbC dans la seconde. Quant à l'endommagement, il est lui aussi différent sur ces deux éprouvettes. Cette analyse d'endommagement sur ces éprouvettes semble pertinente, car nul dommage n'a été observé sur ces matériaux après service. Ainsi l'éprouvette A Middle 1 présente un taux d'endommagement moyen d'environ 3% avec une forte localisation de celui-ci au milieu de l'éprouvette, là où lors des observations microstructurales nous avons observé une importante fraction surfacique de phase G. L'éprouvette A Middle 3 présente un taux d'endommagement plus élevé d'environ 8% uniformément distribué le long du fût de l'éprouvette. Par ailleurs, le temps passé en fluage de celle-ci est environ 9 fois plus important mais sa déformation cumulée en fluage est diminuée de moitié (3%) par rapport à l'éprouvette A Middle 1 (6,8% qui est fortement lié à la déformabilité de la phase G).

### VI.3. Dimensionnement des tubes

Une première loi de Norton a été établie à partir des premières données de fluage des matériaux A et B à 980°C et 1050°C obtenues au début de cette étude et des résultats de la littérature concernant des alliages semblables (HK-40, HP-40, contraintes allant de 7 à 60 MPa et températures de 850 à 1093°C). Pour ces tests, les valeurs de l'exposant de Norton sont situées entre 7 et 9. Nous avons identifié une loi moyenne :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} (\text{s}^{-1}) = A_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \cdot \sigma^n = 3,06 \cdot 10^{-3} \exp\frac{48680}{T(\text{K})} [\sigma(\text{MPa})]^8 \quad (1)$$

Où  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  (s<sup>-1</sup>) correspond à la vitesse de fluage stationnaire,  $\sigma$  (MPa) est la contrainte appliquée, n l'exposant de Norton, T la température (K), R la constante des gaz parfaits (J/mol·K), et Q l'énergie d'activation (J/mol). Cette loi est tracée sur la Figure VI- 12.



**Figure VI- 12 :** Loi de Norton moyenne identifiée initialement d'après les données de la littérature et les essais sur les alliages A (vieillis sur site) et B (brut de coulée) étudiés

Un calcul de fluage isotherme à 1050°C sur tube sous pression de 20 bars a été réalisé par éléments finis avec cette loi (1). Le module d'Young est pris égal à 92 GPa, le coefficient de Poisson à 0,33. Le tube a une épaisseur de 1,5 cm et un rayon interne de 5,4 cm. La contrainte de Von Mises est alors maximale en surface interne du tube, elle passe de 9 MPa à 7,4 MPa après 100 000 heures de fluage. La déformation maximale de fluage est de 0,2%.

Dans le chapitre V, nous avons proposé une loi de fluage de type Norton qui ajuste, à 980°C, l'ensemble des points obtenus sur les alliages A et B bruts de coulée. Pour reprendre les calculs de fluage anisotherme avec une loi de fluage identifiée lors de cette étude, il faut extrapoler entre 950 et 1000°C la loi identifiée à 980°C, Pour ce faire, nous gardons la même énergie d'activation que dans la simulation 1 (équation 2).

$$\frac{d\varepsilon}{dt} (s^{-1}) = A(T) \cdot [\sigma(MPa)]^{6,73} \quad (2)$$

Où A(T) une constante indiquée dans le Tableau VI- 2, qui donne les données utilisées pour la simulation du tube anisotherme sous pression. Le coefficient de Poisson est pris constant, indépendant de la température et vaut 0,33.

T(°C)	700	900	950	980	1050	1100
A(T)	1,02 10 <sup>-22</sup>	5,15 10 <sup>-19</sup>	2,81 10 <sup>-18</sup>	7,29 10 <sup>-18</sup>	5,69 10 <sup>-17</sup>	2,17 10 <sup>-16</sup>
Y (T)	113000	100000	97000	95000	92000	87000
α (K <sup>-1</sup> )	0,000016	0,0000165	0,0000170	0,000018	0,0000185	0,0000190

**Tableau VI- 2 :** *Données pour le calcul éléments finis sur tube brut de coulée. A(T) se réfère à l'équation (2), Y(T) est le module d'Young, α(T) le coefficient de dilatation thermique. Le coefficient de Poisson est pris constant et égal à 0,33*

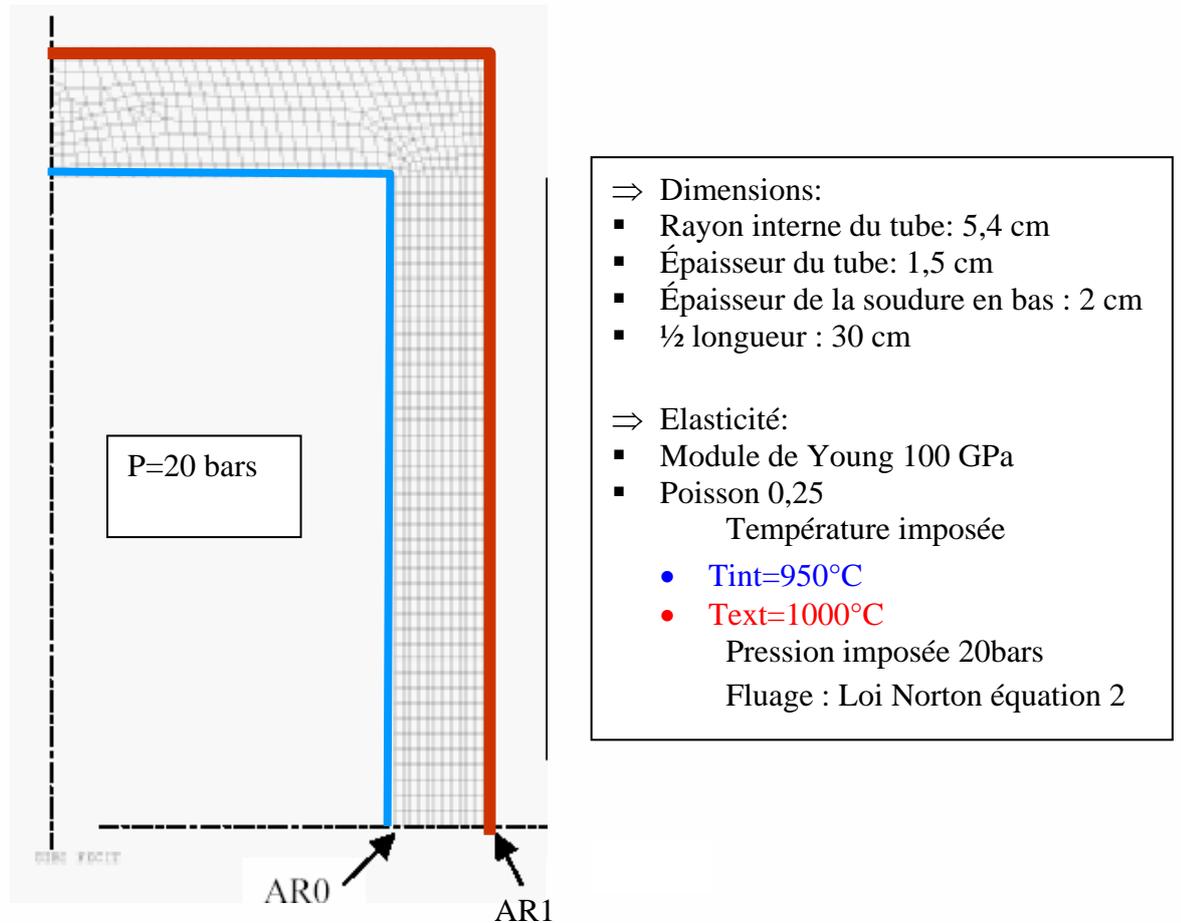
Deux simulations différentes vont être détaillées.

### **Simulation 1: tube court sous pression et chargement non-isotherme**

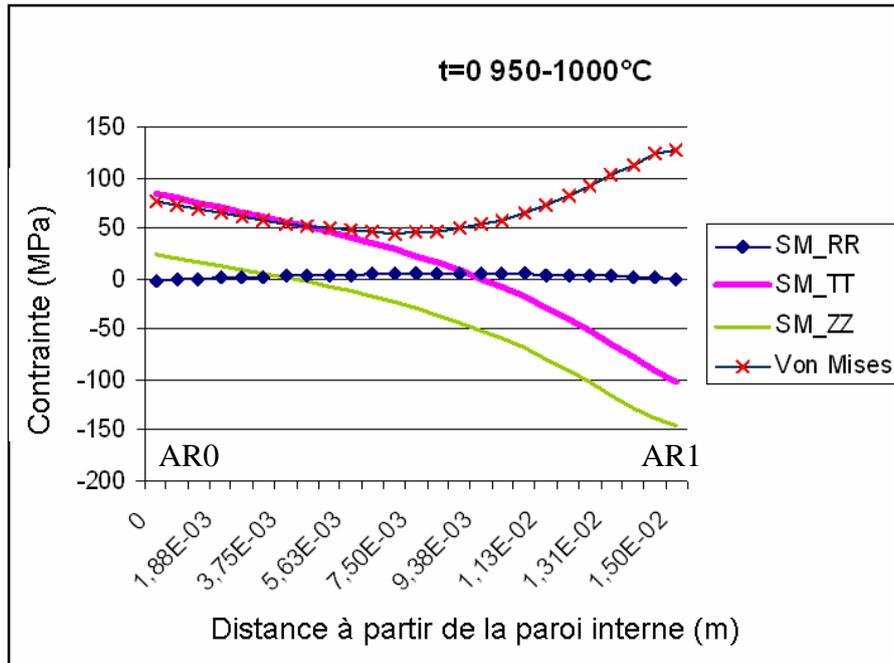
Cette simulation est celle d'un tube bouché, d'épaisseur 1,5 cm, de rayon interne 5,4 cm, qui flue sous une pression de 20 bars avec une température imposée (intérieur de 950°C et extérieur de 1000°C). La variation de température est linéaire dans l'épaisseur du tube. Les simulations ont été menées afin d'établir si les différences de température dans l'épaisseur du tube pouvaient générer, sous une pression de 20 bars, une déformation de fluage significative. Les résultats obtenus avec cette configuration sont présentés dans la Figure VI- 13. En raison de l'axisymétrie du problème et de la symétrie verticale, le maillage a été réalisé seulement sur un quart du tube.

Les champs mécaniques (contrainte et déformation) ont été analysés à la fin du chargement initial et après 100 000 heures de fluage pour déterminer l'évolution dans l'épaisseur du tube (redistribution de contraintes). Ce point doit être pris en compte parce que les tubes sont épais et les contraintes circonférentielle et axiale ne sont pas constantes dans l'épaisseur du tube. De plus, elles changent pendant le fluage. Au moment initial (t=0), la pression et le gradient thermique induisent des contraintes dans l'épaisseur du tube (Figure VI- 14). Le fluage relaxe les contraintes comme le

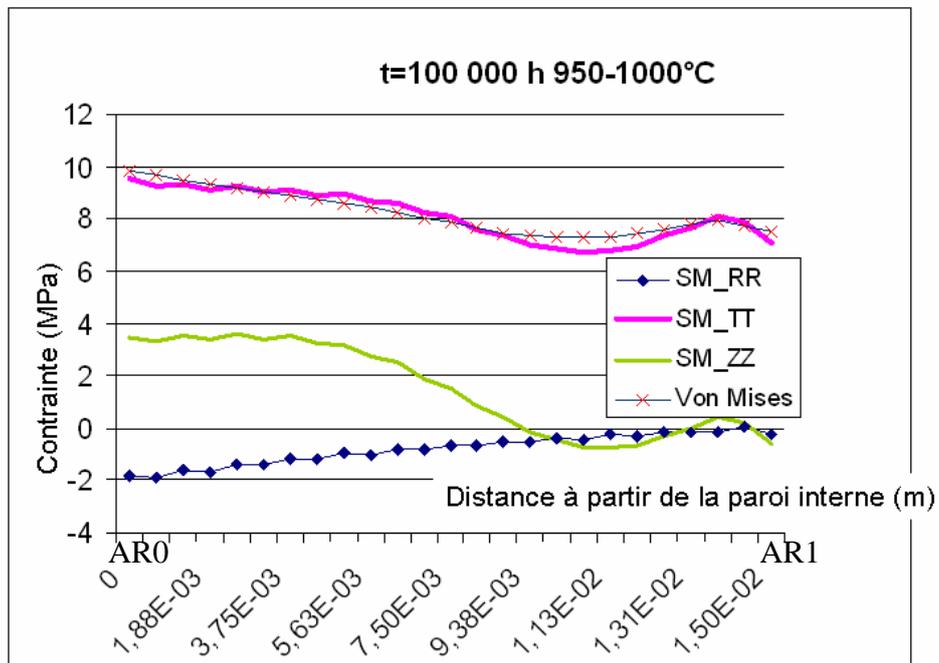
montre la Figure VI- 15. Le fluage change ainsi la distribution des contraintes comme le montre la comparaison entre la Figure VI- 14 et la Figure VI- 15. La contrainte Von Mises est initialement maximale à l'extérieur du tube mais, après 100 000 heures de fluage, elle devient maximale à l'intérieur du tube. Ce comportement est dû à la redistribution des contraintes. La zone avec la contrainte Von Mises maximale a une vitesse de fluage plus importante. Après la redistribution des contraintes, elle est moins chargée.



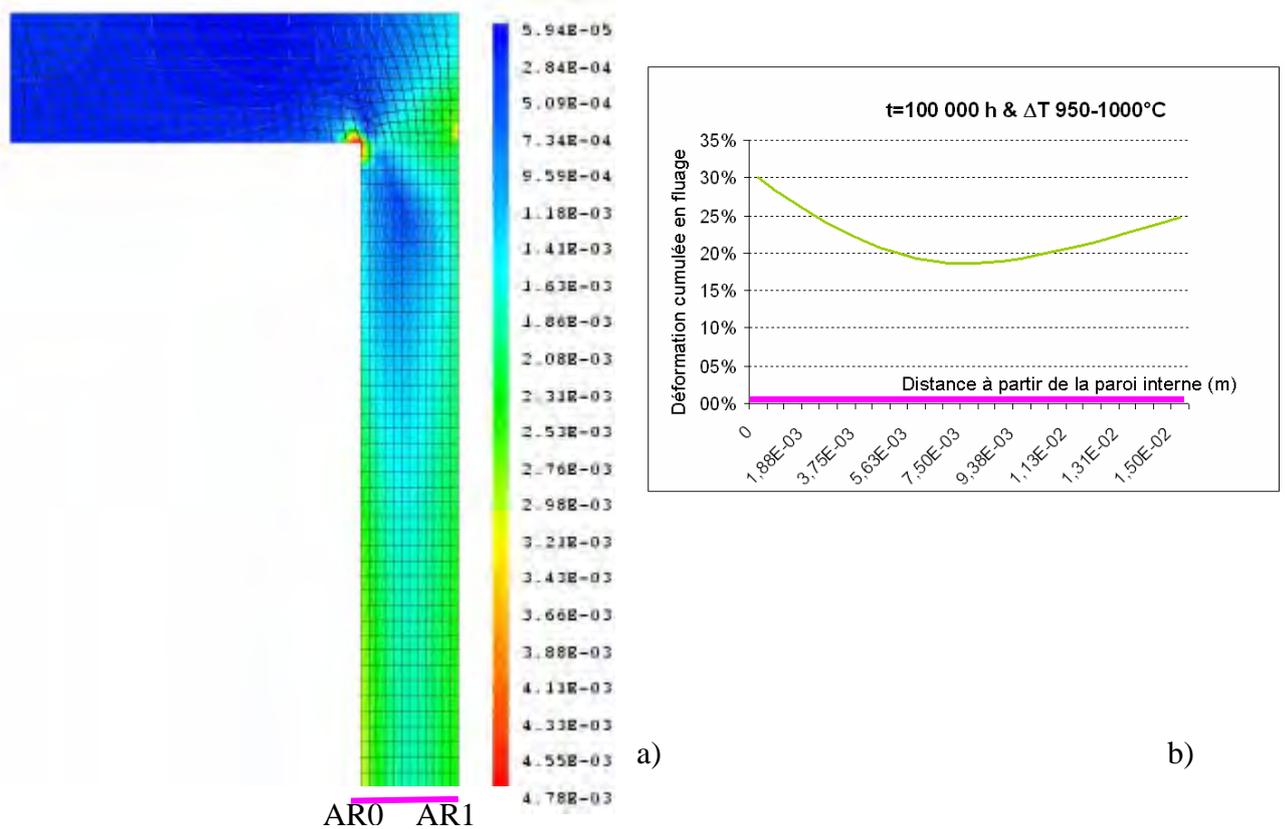
**Figure VI- 13 :** *Maillage utilisé pour la modélisation du comportement mécanique: élasticité linéaire isotrope pendant le chargement, suivi du fluage pendant le maintien*



**Figure VI- 14:** Tube (30 cm) sous 20 bars, température de 950°C en peau interne, de 1000°C en peau externe. Variation des contraintes dans l'épaisseur,  $SM\_TT = \sigma_{\theta\theta}$  ;  $SM\_ZZ = \sigma_{zz}$  ;  $SM\_RR = \sigma_{rr}$ . Etat initial des contraintes



**Figure VI- 15:** Tube (30 cm) sous 20 bars, température de 950°C en peau interne, de 1000°C en peau externe. Variation des contraintes dans l'épaisseur,  $SM\_TT = \sigma_{\theta\theta}$  ;  $SM\_ZZ = \sigma_{zz}$  ;  $SM\_RR = \sigma_{rr}$ . Etat des contraintes après 100 000 heures de fluage



**Figure VI- 16:** Tube de 30 cm sous 20 bars, température de 950°C en peau interne, de 1000°C en peau externe, déformation équivalente en fluage après 100 000h, a) cartographie; b) variation le long d'AR0 -AR1 (épaisseur du tube)

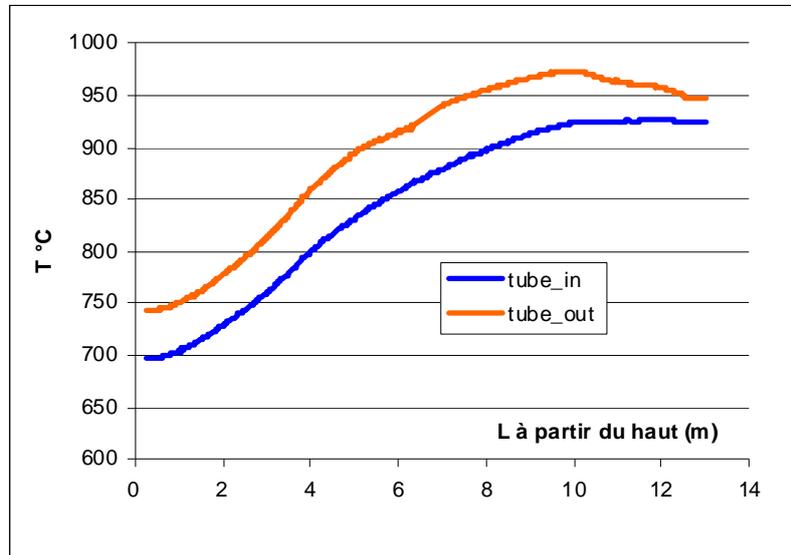
Plus précisément nous pouvons remarquer que:

- La contrainte de Von Mises sur la paroi interne diminue de 77 MPa à 9,9 MPa ( $t=100\ 000h$ )
- Le maximum de la contrainte Von Mises se déplace (de la paroi externe vers la paroi interne)
- La déformation cumulée en fluage est en dessous de 0,2% après 100 000 heures en fluage (
- Figure VI- 16).

Le même calcul, pour une pression de 40 bars ne peut pas induire assez de déformation (0,3%) pour générer de l'endommagement significatif. Même si le niveau des contraintes initiales est plus élevé, la relaxation des contraintes due au fluage réduit rapidement ce niveau et ainsi la vitesse de fluage chute. Nous avons réalisé une seconde série de simulations en ajoutant le gradient axial de température en plus de la pression interne et de la variation de température dans l'épaisseur du tube.

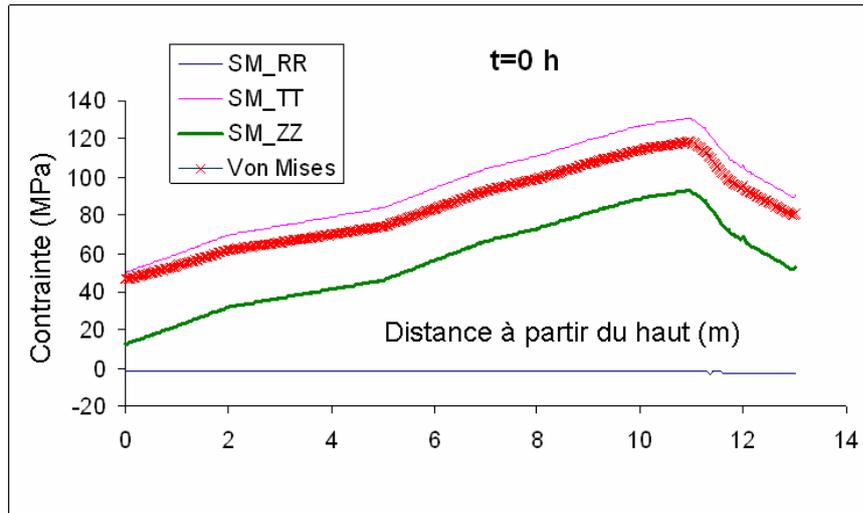
**Simulation 2 : tube long sous pression et chargement non uniforme**

Un tube long (13 m) a été maillé avec le même diamètre et la même épaisseur (rayon interne du tube : 5,4 cm, épaisseur du tube : 1,5 cm) que dans la simulation 1.

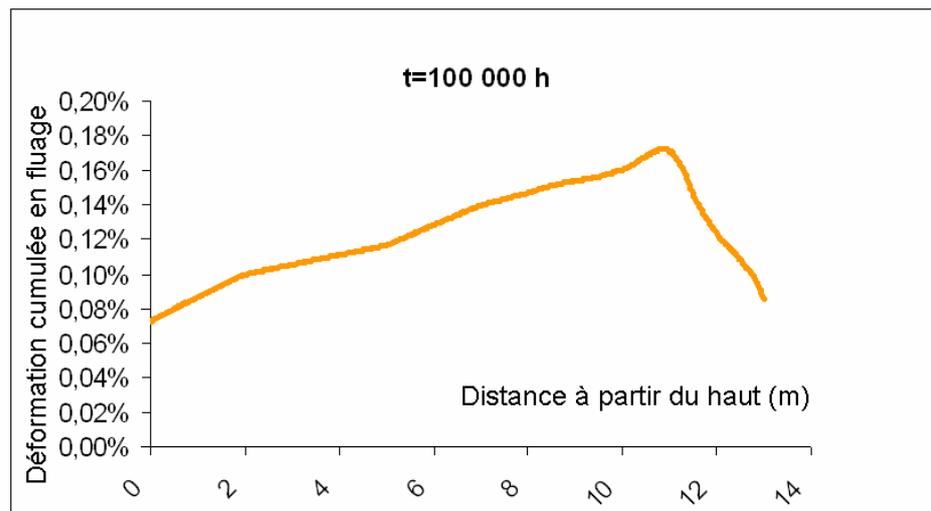


**Figure VI- 17:** Tube de 13m, conditions thermiques sur la paroi interne et la paroi externe du tube

Le tube est sous 20 bars de pression interne et la température est imposée à l'intérieur et l'extérieur (Figure VI- 17) avec un profil thermique représentatif des conditions en service. La température, à cause de la conduction et des conditions limites de chargement thermiques stationnaires, est linéaire dans l'épaisseur du tube. La valeur maximale est atteinte à environ 2 m du bas du tube. Comme les extrémités du tube sont supposées être libres dans la direction axiale, le déplacement (dû à l'expansion thermique) n'a pas été bloqué dans la direction axiale. L'évolution de la contrainte et de la déformation est plus importante selon la direction axiale que selon la direction radiale. La Figure VI- 18 montre qu'initialement, la contrainte de Von Mises et la contrainte circonférentielle sont maximales sur la paroi interne à 11 m du haut du tube. La situation est semblable sur la paroi externe. Puis le fluage réduit les niveaux de contraintes et après 100 heures de fluage.



**Figure VI- 18:** Tube long, variation axiale de la température, composantes de la contrainte le long de la paroi interne du tube pour 20 bars,  $SM\_TT=\sigma_{\theta\theta}$  ;  $SM\_ZZ=\sigma_{zz}$  ;  $SM\_RR=\sigma_{rr}$  . Etat initial des contraintes



**Figure VI- 19:** Tube long, variation axiale à  $t=100\ 000\ h$ , de la déformation cumulée en fluage

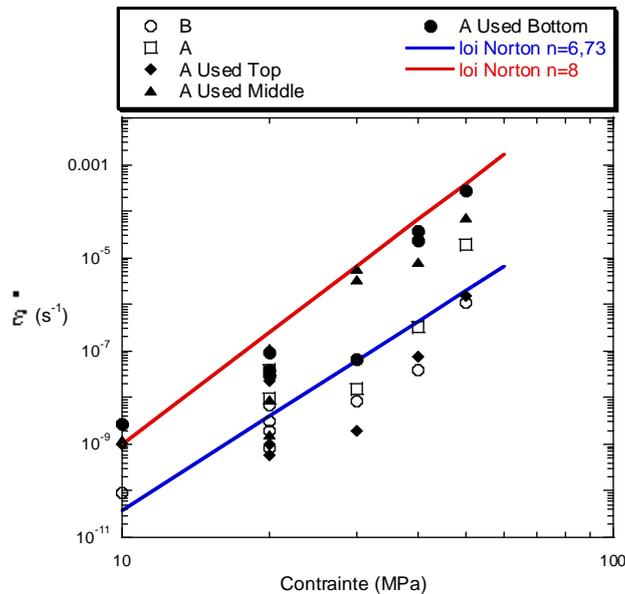
Les niveaux de déformation après 100 000 heures de fluage dans la simulation 2 sont faibles (Figure VI- 19). La valeur maximale est obtenue là où la contrainte de Von Mises était initialement maximale et est de 0,17%.

### Conclusion sur les deux simulations

Dans les deux cas, la déformation de fluage se développe dans les premières centaines d'heures avec la relaxation et la redistribution initiale des contraintes. Les niveaux de déformations cumulées en fluage dans les conditions de chacun de ces calculs restent

faibles ( $< 0,2\%$ ). Cependant, si dans la simulation 2, on considère que les extrémités du tube sont bloquées, alors cette modification de conditions aux limites peut conduire à atteindre 2% de déformation de fluage en 100 000 heures. Toutefois, cela ne semble pas être représentatif des conditions de service. Les simulations réalisées ne peuvent pas expliquer les niveaux de déformation et d'endommagement notés sur le tube expertisé. Cependant, dans toutes les simulations la déformation se cumule dans les premières heures de fluage. Dans l'hypothèse où 0,2% sont cumulés en 100 heures, un chargement de fluage cyclique pourra alors induire des niveaux de déformations plus élevés de 2 à 10%. De plus, la thermique imposée par les brûleurs externes peut être plus sévère que les hypothèses utilisées dans nos calculs. Ce point est essentiel pour comprendre et expliquer les endommagements et ruptures en service. En effet, l'endommagement de fluage est classiquement relié à la déformation cumulée en fluage et éventuellement à l'état des contraintes [6-9]. Nous souhaitons associer la déformation de fluage et le temps afin d'établir un critère de fin de vie pour les tubes reformeurs.

Enfin et surtout, nous avons mis en évidence que les vitesses de fluage obtenues sur matériaux vieillis pouvaient être très supérieures à celles sur matériaux bruts de coulée. Nous allons donc proposer une loi de fluage valide pour les matériaux vieillis en service ainsi qu'un critère de fin de vie. Nous avons identifié une loi de fluage de type Norton sur les résultats des essais de fluage sur les matériaux vieillis sur site (Figure VI- 20). En effet, ceux-ci ont une vitesse de fluage supérieure à celle des matériaux bruts de coulée car leur microstructure a été modifiée ( $Cr_7C_3$  transformés en  $Cr_{23}C_6$  ; NbC en phase G).



**Figure VI- 20 :** Lois de Norton pour les matériaux bruts de coulée et vieillis en service. La loi  $n=6,73$  se réfère à l'équation (2). La loi  $n=8$  à l'équation (3)

Cette loi, à 980°C (température de service) s'écrit:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} (s^{-1}) = 1,0 \cdot 10^{-17} \cdot [\sigma (MPa)]^8 \quad (3)$$

Pour les besoins du calcul, cette loi a été extrapolée en température entre 950 et 1000°C en utilisant la même énergie d'activation que précédemment (équation 4)

$$\frac{d\varepsilon}{dt} (s^{-1}) = A(T) \cdot [\sigma (MPa)]^8 \quad (4)$$

Le tableau ci-dessous donne les grandeurs utilisées pour le calcul du fluage anisotherme du tube vieilli sous pression.

T(°C)	700	900	950	980	1050	1100
A(T)	$1,39 \cdot 10^{-22}$	$7,07 \cdot 10^{-19}$	$3,86 \cdot 10^{-18}$	$1,00 \cdot 10^{-17}$	$7,81 \cdot 10^{-17}$	$2,98 \cdot 10^{-16}$
Y (T)	113000	100000	97000	95000	92000	87000
$\alpha (K^{-1})$	0,000016	0,0000165	0,0000170	0,000018	0,000018	0,0000190

**Tableau VI- 3:** Données pour le calcul éléments finis sur tube vieilli. A(T) se réfère à l'équation 4, Y(T) est le module d'Young,  $\alpha(T)$  le coefficient de dilatation thermique. Le coefficient de Poisson est pris constant et égal à 0,33

La ductilité minimale observée sur ces matériaux lors de nos essais est de 1,4%. Comme pour les calculs éléments finis précédents, la redistribution des contraintes se fait dans les premières centaines d'heures. La déformation maximale de fluage cumulée en 10 000 h atteint alors 2,39%. Elle est maximale à la surface interne du tube et à 2 m du bas du tube, là où la température est maximale. Cette valeur est bien supérieure à la ductilité des matériaux vieillis. La contrainte de Von Mises varie alors de 9,5 à 12 MPa sur la surface interne du tube. Bien sûr, l'approche est simplificatrice car en service les matériaux fluent et vieillissent en même temps. Cependant, dans ce calcul, au bout de 100h la déformation de fluage est de 0,3%. Donc, tout le cumul de la déformation visqueuse ne se fait pas seulement lors de la déformation initiale. La plus grande vitesse de fluage des matériaux vieillis peut suffire, dans les conditions anisothermes de ce calcul, pour une pression interne de 20 bars, à expliquer la rupture prématurée des tubes.

D'ailleurs, un calcul simple, utilisant la loi (3) à 980°C montre que la déformation de 1,5% est atteinte pour 4140 h pour 10 MPa et 165 h pour 15 MPa. Cette ductilité faible (1,5%), avant de servir de critère de dimensionnement, mériterait d'être confirmée par une campagne d'essais plus large sur matériaux vieillis. Cependant, même avec des valeurs de ductilité à rupture de 20%, celle-ci serait atteinte en 55 000 h sous 10 MPa.

## Synthèse

### Etude de l'endommagement

Les éprouvettes testées en fluage à forte contrainte (50 MPa) présentent une striction du fût au niveau de la rupture qui est intergranulaire. L'endommagement, présent sous forme de cavités et fissures, est localisé près de la zone rompue. Ces observations sont en accord avec les essais de fluage montrant un stade tertiaire très court à ce niveau de contrainte. L'apparition d'une instabilité plastique semble être la raison de leur rupture. Les éprouvettes testées à faible contrainte (20 MPa) ne présentent aucune striction. La rupture est interdendritique. L'endommagement sous forme de cavités et microfissures est distribué tout le long du fût des éprouvettes. Ces observations sont valables pour les éprouvettes rompues mais également pour celles dont l'essai a été interrompu lors du stade secondaire de fluage. De plus, on remarque que le taux d'endommagement est plus important que celui mesuré sur les éprouvettes testées à forte contrainte. Ces observations confirment les résultats de fluage indiquant un mécanisme de fluage-endommagement différent à faible et forte contrainte. Toutefois, sur toutes les éprouvettes, l'endommagement (cavités, fissures) est perpendiculaire à la direction de la contrainte appliquée. Il est localisé aux joints de grains et aux interfaces matrice  $\gamma$ /précipités.

### Dimensionnement des tubes

Lors des simulations par éléments finis réalisées sur les matériaux bruts de coulée nous avons obtenu des niveaux de déformation cumulée en fluage très faibles, qui ne peuvent pas expliquer le niveau de déformation et d'endommagement notés sur le tube expertisé. Toutefois, un chargement cyclique mais aussi un fort vieillissement microstructural peuvent induire une augmentation de ces deux paramètres. Nous proposons donc une loi de fluage modifiée pour tenir compte du comportement des matériaux vieillis dans les conditions de service. Avec cette loi, les déformations cumulées en fluage peuvent expliquer une rupture prématurée des tubes.

## Bibliographie

1. Roach, D.B., *Creep rupture properties: IN-519 vs HK-40*. Materials Protection and Performance, 1973. 12: p. 38-42.
2. El-Azim, M.E.A., *Correlation between tensile and creep data in alloy 800H at 850°C*. Journal of Nuclear Materials 1996. 231: p. 146-150.
3. Dunlop, G.L., R.J. Twigg, and D.M.R. Tapplin, *Creep fracture and residual life prediction of a petrochemical furnace tube steel*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1978. 7: p. 152.
4. Kihara, S., et al., *Effect of Nb on high temperature properties of 25%Cr-25%Ni heat resistant cast steels*. IHI Engineering Review, 1975. 8: p. 17-23.
5. Yoshimoto, T. and M. Takahashi, *New heat resistant cast alloys and non-destructive inspection in the petrochemical industry*, in *Heat-resistant materials, proceedings of the first international conference, Fontana, Wisconsin*, 1991. p. 461-468.
6. Lemaitre, J., *Local approach of fracture*. Engineering Fracture Mechanics, 1986. 25 (5/6): p. 523-537.
7. Chaboche, J.L., *La mécanique de l'endommagement et son application aux prévisions de durée de vie des structures*. Recherche Aérospatiale, 1987. 4: p. 38-54.
8. Piques, R., P.M. Lesne, and P. Balladon, *Approche locale de la rupture en fluage et en fatigue-fluage*. Rapport MRT/87 A 0039, 1987.
9. Murakami, S., M. Kawai, and H. Rong, *Finite element analysis of creep crack growth by a local approach*. International Journal of Mechanical Sciences, 1988. 30 (7): p. 491-502.

## Conclusion générale et perspectives

Les tubes reformeurs en aciers HP-40 1% Nb, utilisés pour la production de l'hydrogène, sont soumis à des sollicitations thermo - mécaniques et environnementales complexes. De plus, ils peuvent être amenés à subir des sollicitations très sévères en cas de surchauffe ou en cas d'arrêt d'urgence. L'objectif de ce travail était de comprendre les couplages entre le vieillissement microstructural, le comportement mécanique en fluage et l'endommagement de ces aciers afin d'établir un nouveau critère de fin de vie des tubes reformeurs.

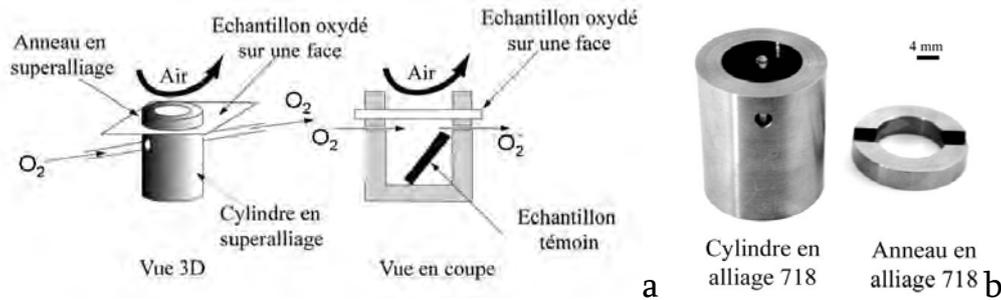
Dans un premier temps, les observations microstructurales des vieillissements « simulés » menés au laboratoire ont permis de définir de nouvelles frontières des domaines de stabilités des phases qui précipitent dans les aciers HP40 1% Nb. Un diagramme TTT illustre ces apports.

Ces résultats ont souligné également les effets de la présence en faible quantité d'éléments chimiques mineurs ainsi que de l'environnement sur la cinétique de vieillissement. Les traitements isothermes de longues durées réalisés à 1000°C sous air, nous ont permis de mettre en évidence un vieillissement différent des deux alliages A et B, avec la diffusion de l'azote et la précipitation de carbonitrides uniquement dans la nuance A. Pour l'alliage B, les taux plus élevés d'aluminium et de titane favorisent, sous air, la formation des oxydes correspondants. Ceux-ci servent alors de barrière de diffusion pour l'azote. Une couche continue de silice est également observée au MET. L'évolution microstructurale des alliages étudiés a été observée

- à l'état brut de coulée,
- sur matériaux vieillis au laboratoire,
- sur matériaux vieillis en service,
- sur matériaux rompus en service.

Après certains vieillissements « simulés » en laboratoire, les alliages présentent des microstructures semblables à celles des alliages vieillis ou bien rompus en service. La nature des carbonitrides observés dans l'alliage A vieilli au laboratoire est analogue à celle des carbonitrides du tube A rompu en service. La phase G ne précipite pas dans les alliages étudiés, car les teneurs en niobium et silicium sont relativement faibles comparées à celles indiquées dans d'autres études de la littérature et le domaine d'existence de cette phase se déplace vers des temps de vieillissement plus importants.

Toutefois, en perspective, pour mieux comprendre la stabilité des carbures MC riches en niobium par rapport à celle de la phase G, mais aussi, par rapport aux carbonitrides  $M_6(C,N)$ , nous proposons le protocole de vieillissement suivant, en environnement contrôlé. Il s'agit de soumettre une face d'un échantillon à un flux d'oxygène et l'autre face à un flux d'air, le tout à une température imposée. L'azote présent dans l'air doit alors favoriser, depuis cette face, la formation de carbonitrides, alors que l'oxygène favoriserait celle de la phase G. Par ailleurs, un deuxième échantillon, que nous appellerons échantillon témoin, pourra être placé dans le cylindre afin de vérifier séparément l'effet de l'oxygène.



**Figure 1:** Schéma de principe du traitement thermique isotherme à deux atmosphères proposé pour la précipitation de la phase G ; b) cliché des éléments du montage

Le principe de ce protocole est schématisé sur la Figure 1. Le dispositif <sup>1</sup> est constitué d'un cylindre en alliage 718 sur lequel l'échantillon (une section de tube A ou B brut de coulée de 25x25 mm<sup>2</sup>) est placé et bloqué à l'aide d'un anneau également en alliage 718. Un trou a été préalablement usiné dans le cylindre permettant la circulation du flux d'oxygène sous l'échantillon.

Lors de notre étude, nous avons caractérisé l'évolution des microstructures mais aussi certaines propriétés mécaniques des matériaux par des essais de dureté, de traction et de fluage. Une corrélation a été établie entre les résultats de dureté et le vieillissement microstructural. Celle-ci peut servir aux industriels pour indiquer l'état d'avancement des processus de vieillissement du matériau des tubes lors d'essais non destructifs in-situ.

Les expériences mécaniques ont montré l'importance de prendre en compte le volume élémentaire représentatif de ces alliages polycristallins lors de leur caractérisation. D'autre part, les faibles différences de composition chimique observées entre les deux nuances A et B des alliages HP40 1% Nb induisent des comportements mécaniques différents. L'alliage B présente des tenues en fluage supérieures mais des déformations à rupture moins importantes que le A.

En fluage à forte contrainte, l'apparition d'une instabilité plastique conduit à une rupture rapide des éprouvettes. A faible niveau de chargement (<30 MPa à 980°C), le comportement en fluage est viscoplastique, avec développement d'un endommagement quantifiable (cavité et fissure) et le vieillissement est un facteur déterminant pour comprendre ce comportement. Une analogie a été proposée entre les essais de traction lente et les essais de fluage à forte contrainte. Des lois de fluage secondaire ont été identifiées. Par ailleurs, les deux types de résultats (traction lente et fluage) obtenus lors de cette étude ont été présentés dans un diagramme de Larson-Miller et comparés à des résultats de fluage obtenus dans la littérature.

L'effet du prévieillissement (au laboratoire ou sur site) a été également étudié en fluage. La présence de la phase G, en fonction de sa morphologie et sa distribution dans le réseau interdendritique, diminue (A-middle, A-Bottom) ou augmente (B-Bottom) la

<sup>1</sup> Dispositif proposé et utilisé par S. Perusin dans sa thèse [Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques, thèse INP Toulouse 2004]

tenue en fluage. La présence des carbonitrides conduit à des résistances au fluage comparables ou légèrement supérieures à celle de l'alliage brut de coulée.

Deux procédures de chargement thermique ont été établies en corrélation avec les observations microstructurales réalisées et reportées dans un diagramme TTT. Ces deux procédures proposées modifient la microstructure en place pendant le fluage induisant une amélioration des propriétés en fluage. Avec la première, nous montrons qu'une diminution de la vitesse de chargement thermique induit une diminution de la vitesse de fluage. D'autre part, en utilisant une vitesse de chauffage très rapide (98 °C/min.), la durée de vie en fluage est améliorée. La deuxième procédure, qui comprend un prévieillissement avant le test de fluage, montre également une amélioration de la tenue en fluage, ainsi que de la déformation à rupture (cas de l'alliage A). Une trempe depuis 1050°C à 980°C semble « figer » la microstructure, aucune évolution microstructurale importante ne semble avoir lieu lors de l'essai de fluage.

L'étude de l'endommagement sur les éprouvettes après essai, a mis en évidence la présence des cavités de fluage. Celles-ci se développent dans une direction préférentiellement perpendiculaire à l'axe de sollicitation. L'endommagement (cavités et fissures) est concentré aux interfaces matrice/précipités et aux joints de grains. Les faciès de rupture ont un aspect ductile. Après fluage à fortes contraintes, l'endommagement est localisé près de la zone de rupture. Une striction du fût a été observée au niveau de la rupture qui est intergranulaire. A faibles contraintes, aucune striction n'a été observée, l'endommagement est distribué tout le long du fût de l'éprouvette et son taux semble plus élevé qu'à forte contrainte. L'expertise du tube rompu a montré que la rupture est ductile et interdendritique. Une striction locale d'environ 20 % de l'épaisseur est observée au niveau de la rupture. L'endommagement (cavités et fissures) a une distribution non-homogène. Le taux d'endommagement est plus important en surface interne, là où il semble s'amorcer (aux frontières grains équiaxes-grains colonnaires). Pour un niveau de contrainte semblable à celui que le tube rencontre en service (20 MPa), la durée de vie en fluage semble épuisée. A plus faible contrainte (10 MPa), le tube semble détenir encore une durée de vie résiduelle en fluage, sa vitesse stationnaire étant comparable à celle de l'alliage vieilli sur site.

Dans le cadre de l'étude de dimensionnement des tubes, lors des simulations réalisées sur les matériaux bruts de coulée, nous avons obtenu des niveaux de déformation cumulée en fluage très faibles. Toutefois, des paramètres comme les chargements cycliques et le vieillissement microstructural peuvent induire une augmentation significative de la déformation et de l'endommagement. Deux lois de comportement mécanique en fluage ont été proposées pour les matériaux bruts de coulée et vieillis sur site, mettant en évidence l'effet important du processus de vieillissement sur la vitesse de fluage. Enfin, les déformations à rupture des matériaux vieillis peuvent être fortement diminuées par rapport à celles des matériaux initiaux. Cependant, la base expérimentale sur matériaux vieillis nécessiterait d'être étoffée avant de pouvoir fixer avec certitude une valeur utilisable pour le dimensionnement des tubes reformeurs.

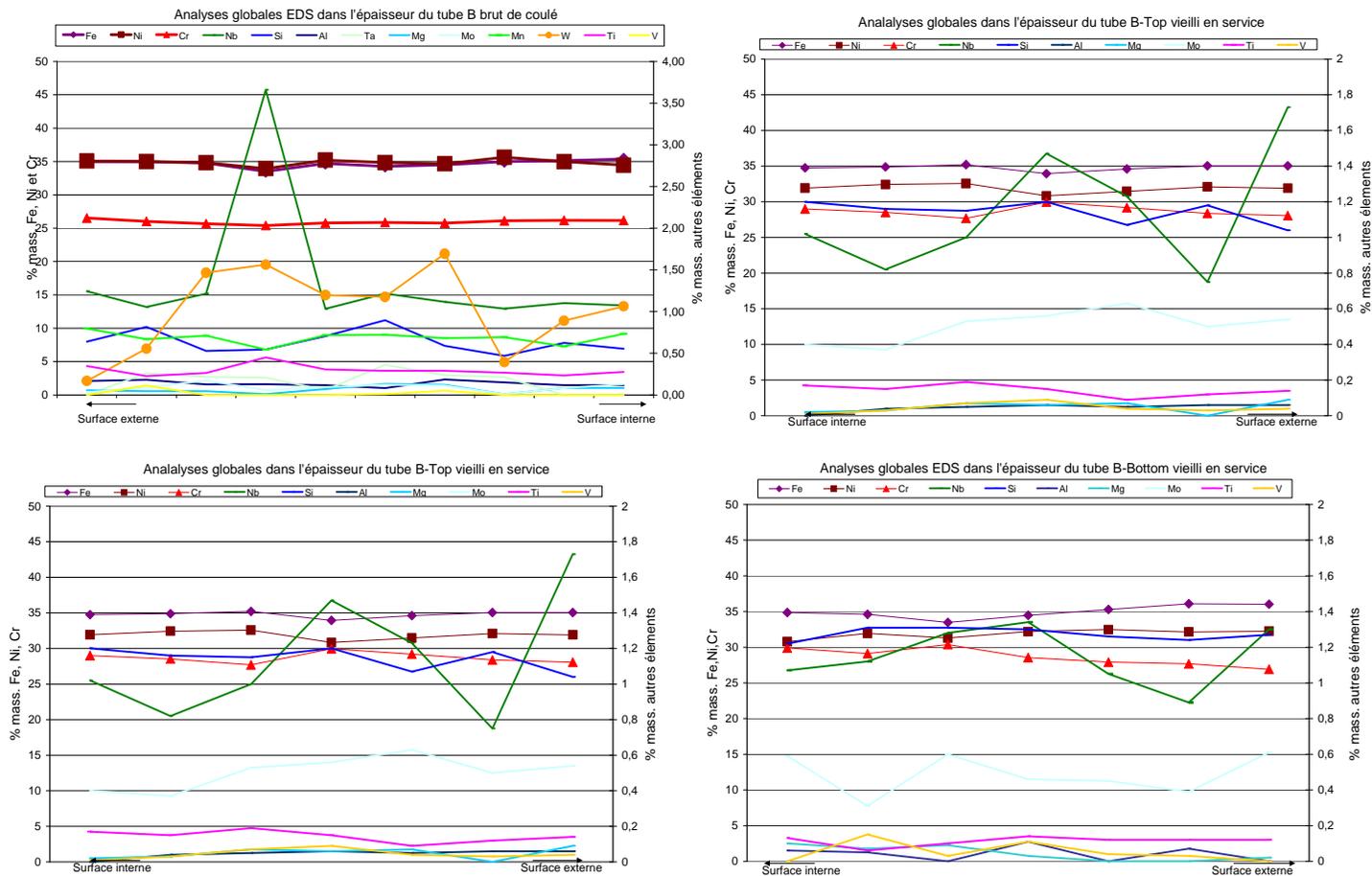
## ANNEXES

### Sommaire

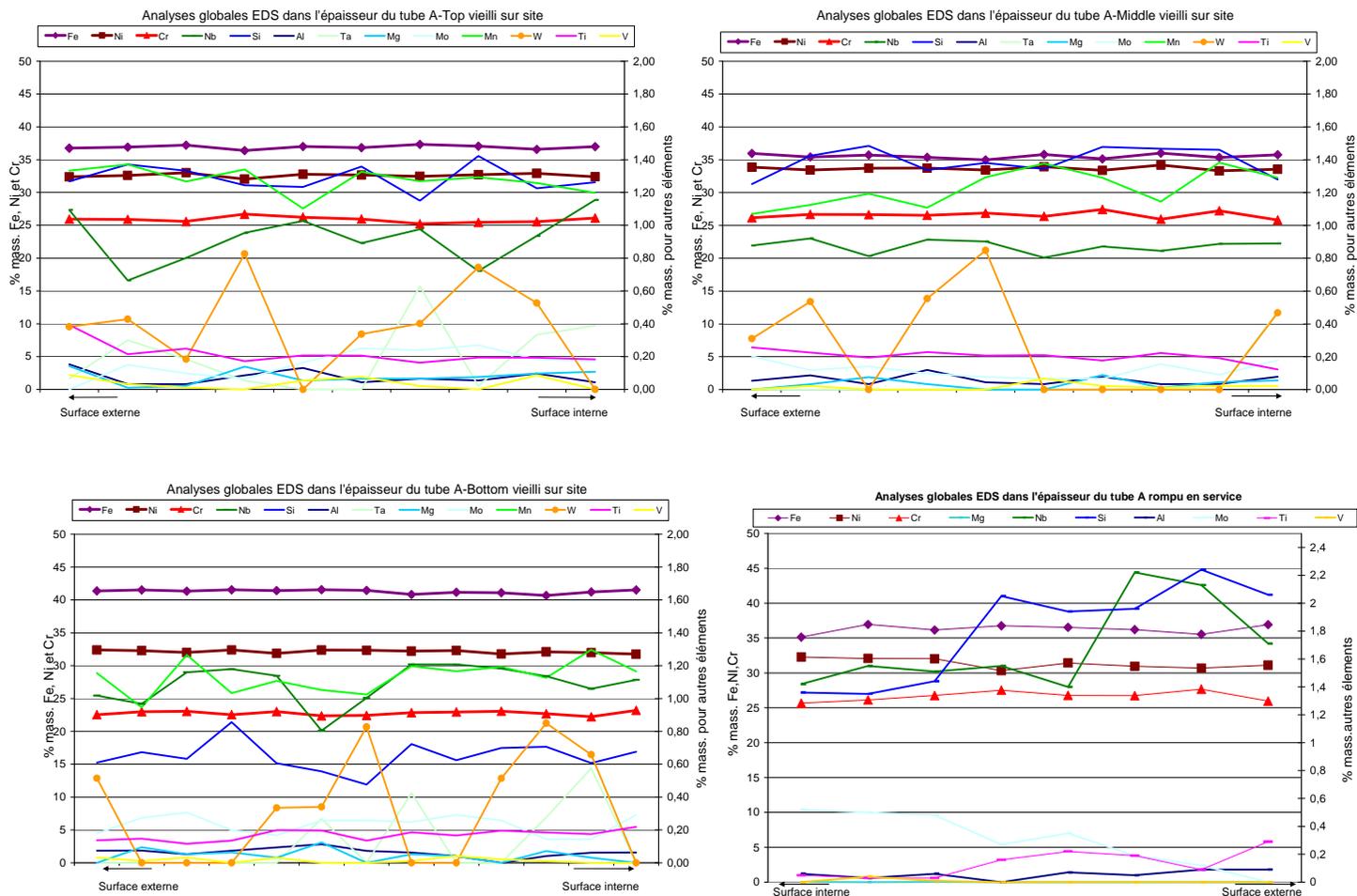
<b>Annexe III-1</b> Profils EDS des compositions chimiques dans l'épaisseur des tubes étudiés.....	205
<b>Annexe III-2</b> Compositions chimiques moyennes des matériaux étudiés.....	207
<b>Annexe III-3</b> Campagne de traitements thermiques réalisés sur les matériaux bruts de coulée.....	210
<b>Annexe IV-1</b> Cartographies EDS et profils de composition chimique réalisés en surface interne et externe des tubes A et B vieillis à 1000°C sous air.....	211
<b>Annexe IV-2</b> Bilan des analyses MET réalisées sur les alliages A et B vieillis 9 mois à 1000°C sous air.....	214
<b>Annexe IV-3</b> Compositions chimiques (analyses MEB-EDS) des phases observées dans les tubes A et B vieillis sur site et micrographies des zones de surface de ces tubes.....	217
<b>Annexe IV-4</b> Résultats des analyses en rayons-X réalisées sur le tube A vieilli en service.....	221
<b>Annexe IV-5</b> Compositions chimiques des phases observées dans le tube A rompu en service obtenues par MEB-EDS et EPMA.....	222
<b>Annexe IV-6</b> Intervalles de compositions chimiques des phases observées dans tous les matériaux de cette étude.....	223
<b>Annexe IV-7</b> Analyses quantitatives de la fraction surfacique des précipités dans les alliages A et B vieillis au laboratoire à 1000°C et vieillis en service (A-Top et A-Middle).....	227
<b>Annexe V-1</b> Microstructure de l'alliage A-Top après vieillissements sans et avec contrainte à 1050°C sous air.....	229

## Annexe III- 1

### Profils EDS des compositions chimiques dans l'épaisseur des tubes étudiés



## Annexes du chapitre III : Techniques expérimentales et matériaux



## Annexe III- 2

## Compositions chimiques moyennes des matériaux étudiés

		A			B		
		SEM-EDX	GDMS	ICPMS (Int/Mil/Ext)	SEM-EDX	GDMS	ICPMS (Int/Mil/Ext)
C	0,35/0,60		0,80	0,42/0,42/0,43*		0,59	0,43/0,42/0,44*
N			120 ppm	270/290/290ppm**		120 ppm	330/350/340 ppm**
O			15 ppm	60/50/60ppm**		51 ppm	10/<10/<10 ppm**
Mg		0,1	0,03 ppm	<20/<20/<20ppm	0,1	0,11 ppm	<20/<20/<20ppm
Al		0,1	8,2 ppm	<50/<50/<50ppm	0,1	560 ppm	740/685/750ppm
Si	1-2	1,5	3,6		1	1,1	
P			290 ppm	<50/<50/<50ppm		180 ppm	<50/<50/<50ppm
S			120 ppm	115/120/150ppm*		41 ppm	80/80/85 ppm*
Ti	ND	0,2	340 ppm	210/240/185ppm	0,3	0,14	615/1200/1300ppm
V	ND	<0,1	370 ppm	250/255/225ppm	<0,1	310 ppm	230/245/245ppm
Cr	23-28	25,5	Matrix	22,78/23,23/20,59	26	Matrix	23,57/24/24,13
Mn	1-1,5	1,3	1,0	1,27/1,33/1,17	0,7	0,61	0,81/0,79/0,80
Fe	balance	37,5	Matrix	36,23/37,55/32,38	34,7	Matrix	34,58/34,33/34,66
Ni	33-38	32,6	Matrix	31,29/32,63/28,31	34,9	Matrix	35,38/34,67/35,08
Zr			13 ppm	<20/<20/<20		11 ppm	<20/<20/<20ppm
Nb	ND	1	0,96	1700/1800/1400ppm	1	0,94	150/770/495ppm
Mo	ND	0,1	520 ppm	170/195/140ppm	0,1	320 ppm	145/150/130ppm
Ta		0,2	<= 13 ppm	<50/<50/<50ppm	0,2	<= 10 ppm	<50/<50/<50ppm
W	ND	0,4	300 ppm		1	0,4	

**Tableau III- 1 :** Comparaison des compositions chimiques des matériaux bruts de coulée obtenues par analyses EDS, GDMS et ICPMS (au cœur des tubes). Les valeurs sont données en % pds. ou en ppm quand indiqué. La composition nominale a été également reportée. \*combustion ; \*\* fusion ; ND non disponible

	A vieilli en service					
	Top		Middle		Bottom	
	SEM-EDX	ICPMS Int/Mil/Ext	SEM-EDX	ICPMS Int/Mil/Ext	SEM-EDX	ICPMS Int/Mil/Ext
C		0,43/0,44/0,45*		0,46/0,47/0,47*		0,13/0,13/0,13*
N		770/860/820ppm**		500/530/530 ppm **		360/360/330 ppm **
O		50/60/50ppm**		30/40/30ppm**		280/130/140ppm**
Mg	0,1	<20/<20/<20ppm	<0,1	<20/<20/<20 ppm	<0,1	<20/<20/<20 ppm
Al	0,1	<50/60/<50ppm	0,1	<50/<50/<50 ppm	0,1	<50/<50/<50 ppm
Si	1,3		1,4		0,7	
P		<50/<50/<50ppm		<50/50/<50 ppm		<50/<50/<50 ppm
S		90/100/100ppm*		110/80/110 ppm *		90/<50/100 ppm*
Ti	0,2	470/480/510ppm	0,2	585/590/580 ppm	0,2	65/70/70 ppm
V	<0,1	390/400/385ppm	<0,1	325/310/320 ppm	<0,1	345/320/380 ppm
Cr	25,9	23,15/23,69/23,20	26,6	22,03/21,24/21,60	22,8	21,63/20,47/20,83
Mn	1,3	1,24/1,26/1,26	1,2	1,20/1,17/1,17	1,1	1,16/1,10/1,10
Fe	36,9	37,14/37,53/37,05	35,5	32,74/32,16/32,02	41,3	41,90/39,45/40,38
Ni	32,6	32,83/33,13/32,83	33,7	30,88/30,33/30,16	32,1	32,29/30,45/31,13
Zr		<20/<20/<20ppm		<20/<20/<20 ppm		<20/<20/<20 ppm
Nb	1,0	0,18/0,18/0,44	0,9	0,30/0,33/0,29	1,1	0,20/0,41/0,26
Mo	0,2	0,11/0,11/0,12	0,1	0,03/0,03/0,0345	0,2	0,15/0,14/0,14
Ta	0,2	<50/<50/<50ppm	0,1	<50/<50/<50 ppm	0,1	<50/<50/<50 ppm
W	0,4		0,3		0,3	

**Tableau III- 2 :** Comparaison des compositions chimiques des matériaux A vieillis en service obtenues par analyses EDS, GDMS et ICPMS (au cœur des tubes). Les valeurs sont données en % pds. ou en ppm quand indiqué. La composition nominale a été également reportée. \*combustion ; \*\* fusion ; ND non disponible

	B vieilli en service			
	Top	Middle		Bottom
	MEB-EDX	MEB-EDX	ICPMS Int/Mil/Ext	MEB-EDX
C				
N			680 ppm/710 ppm/0,12	
O			20 ppm/40 ppm/430 ppm	
Mg	0,04	0	<50 ppm/<50 ppm/<50 ppm	0,04
Al	0,05	0,03	<50 ppm/<50 ppm/<50 ppm	0,04
Si	1,1	1,8	1,56/0,98/0,77	1,3
P			756 ppm/790 ppm/610 ppm	
S			980 ppm/418ppm	
Ti	0,1	0,2	0,11/0,13/0,17	0,1
V	0,04	0,01	256ppm/280 ppm/365 ppm	0,05
Cr	28,7	28,2	22,42/25,10/25,01	28,6
Mn	1,5	1,2	0,69/1,2/1,14	1,3
Fe	34,8	35,4	37,45/36,01/36,15	35
Ni	31,9	30,6	34,19/32,03/31,81	31,8
Zr			<50 ppm/<50 ppm/<50 ppm	
Nb	1,1	1,3	0,91/0,82/0,73	1,1
Mo	0,5	0,2	<50 ppm/<50 ppm/<50 ppm	0,5
Ta	0,03	0,05	<50 ppm/0,14/<50 ppm	0
W			0,76/0,98/0,78	

**Tableau III- 3 :** *Compositions chimiques des matériaux B vieilli en service obtenues par analyses EDS et ICPMS (au cœur des tubes). Les valeurs sont données en % pds. ou en ppm quand indiqué. \*combustion ; \*\* fusion ; ND non disponible*

## Annexe III- 3

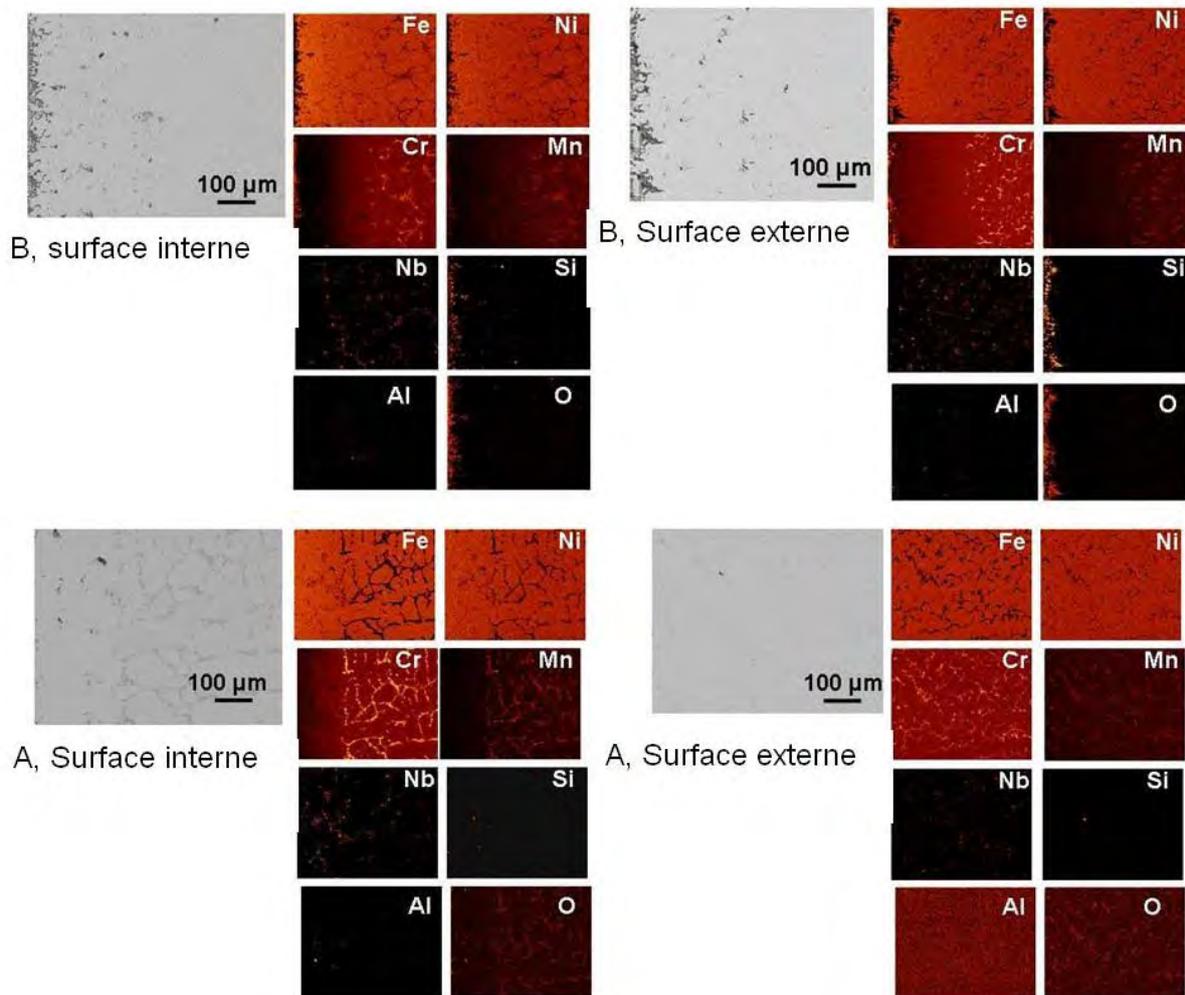
Campagne de traitements thermiques réalisés sur les matériaux bruts de coulée

T (°C)	Maintien (h)	Atmosphère
650	1000	Air
950	1	
	3	
	100	
	1000	
980	100	
	100	
1000	2016	
	4032	
	6048	
1050	0,16	
	0,66	
	1	
	2	

**Tableau III- 4:** Conditions des traitements thermiques réalisés sur les matériaux A et B bruts de coulée

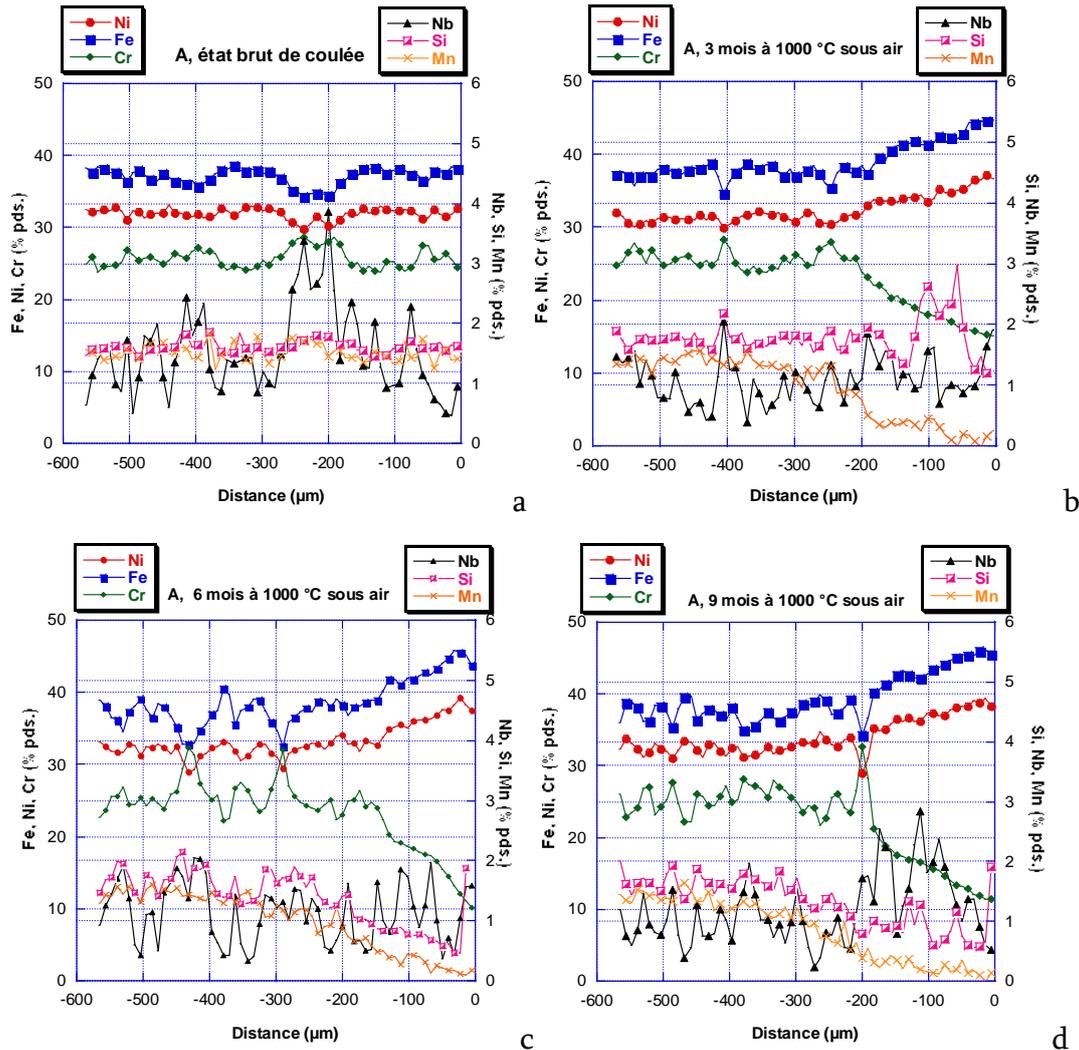
## Annexe IV- 1

Cartographies EDS et profils de composition chimique réalisés en surface interne et externe des tubes A et B vieillis à 1000°C sous air

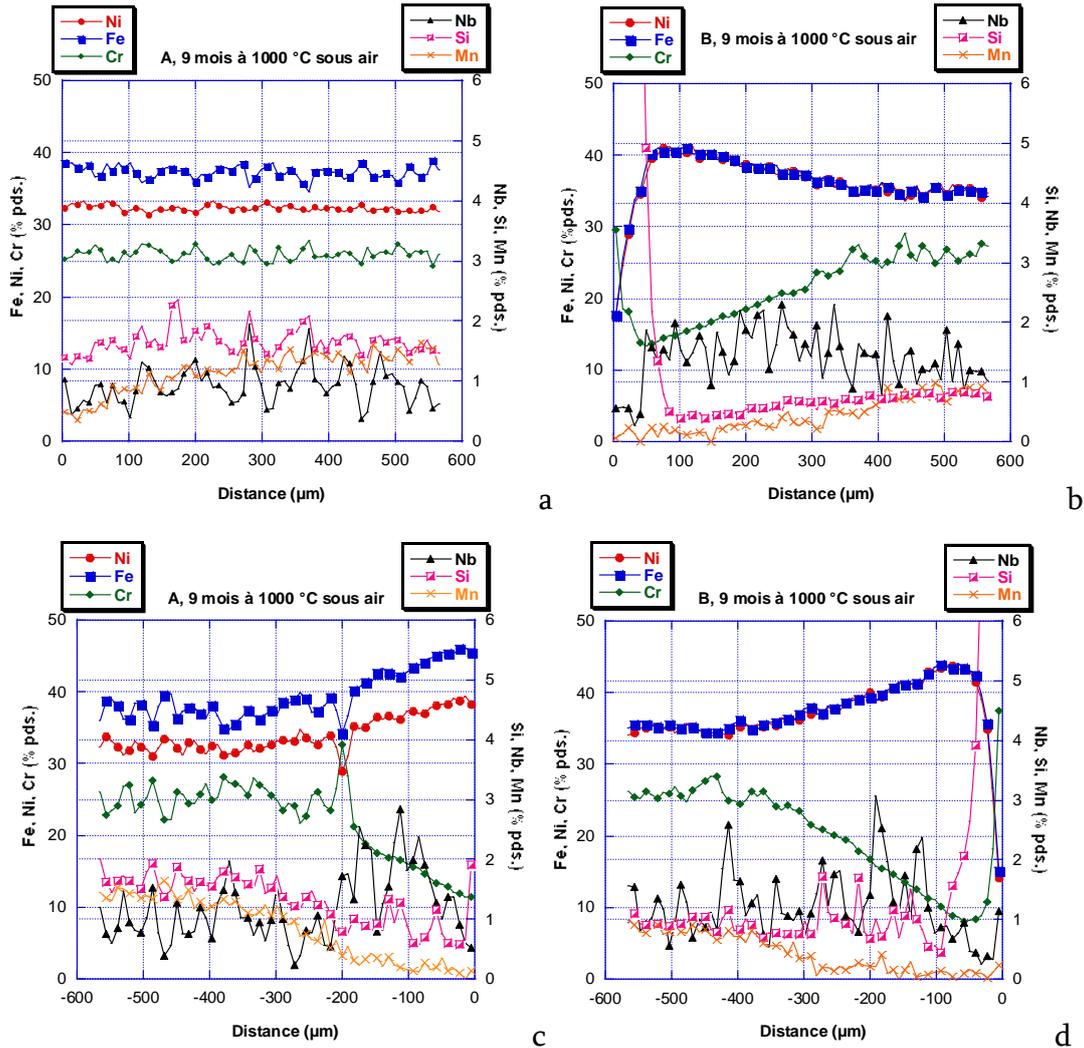


**Figure IV- 1 :** Cartographies obtenues en EDS et images MEB correspondantes en surface interne et externe des alliages a) B et b) A vieillis 9 mois à 1000°C sous air

Ces micrographies montrent la présence d'une zone appauvrie en chrome et manganèse en surface interne des deux tubes A et B vieillis. En surface externe, cette zone est observée uniquement sur le tube B vieilli.



**Figure IV- 2:** Profils de composition chimique en surface interne du tube A : a) état brut de coulée et vieilli b) 3 mois, c) 6 mois et d) 9 mois à 1000°C sous air. L'origine (0) correspond à la frontière en bord de la surface interne au delà de laquelle l'oxydation interne est présente

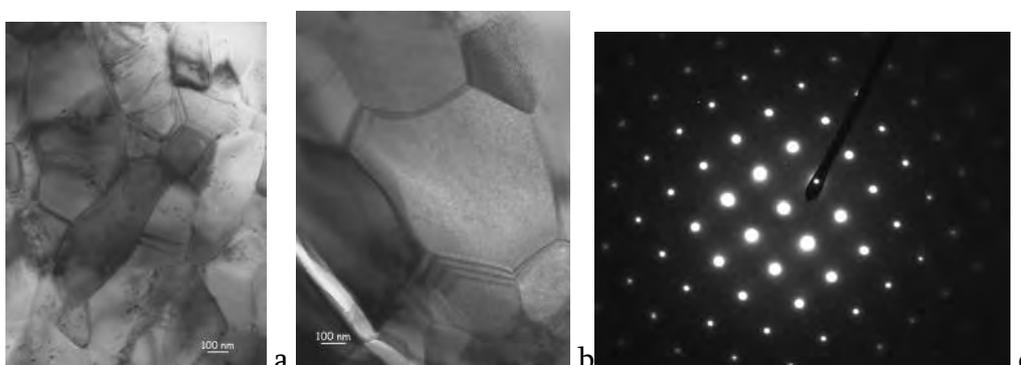


**Figure IV- 3:** Profils de composition chimique en surface externe des tubes a) A vieilli 9 mois et b) B vieilli 9 mois, et en surface interne des tubes c) A vieilli 9 mois et d) B vieilli 9 mois. L'origine (0) correspond à la frontière en bords de la surface au delà de laquelle l'oxydation interne est présente

## Annexe IV- 2

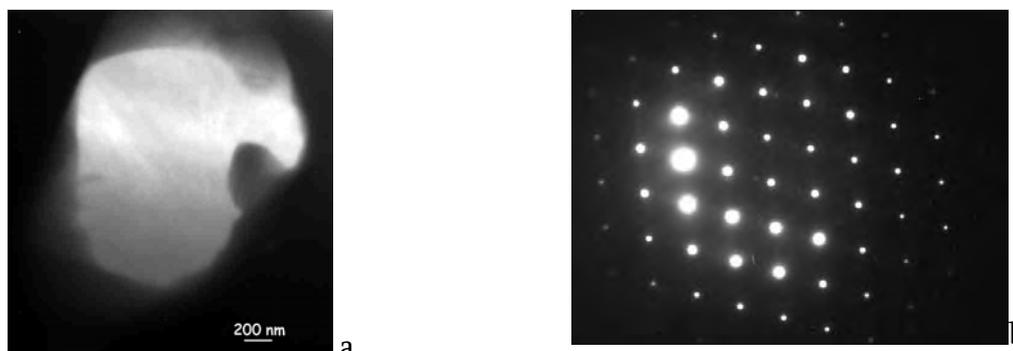
## Bilan des analyses MET réalisées sur les alliages A et B vieillis 9 mois à 1000°C sous air

Deux coupes transverses des tubes A et B vieillis 9 mois à 1000°C sous air ont été examinées au MET. Sur environ 100  $\mu\text{m}$  à partir de l'interface oxyde/alliage, correspondant aux zones appauvries en chrome (ZA Cr –Chapitre IV) des oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  ont été observés dans les deux tubes vieillis. L'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  présente une structure cristallographique hexagonale avec des paramètres de maille  $a=4,96 \text{ \AA}$  et  $c=13,59 \text{ \AA}$ . Des analyses EDS couplées aux observations MET donnent une composition chimique 69% pds. de chrome et 29% pds. d'oxygène. Sur le tube B, la taille des grains de cet oxyde est d'environ 300-400 nm et augmente de l'extérieur vers l'intérieur de la couche d'oxyde comme la Figure IV- 4 le montre.



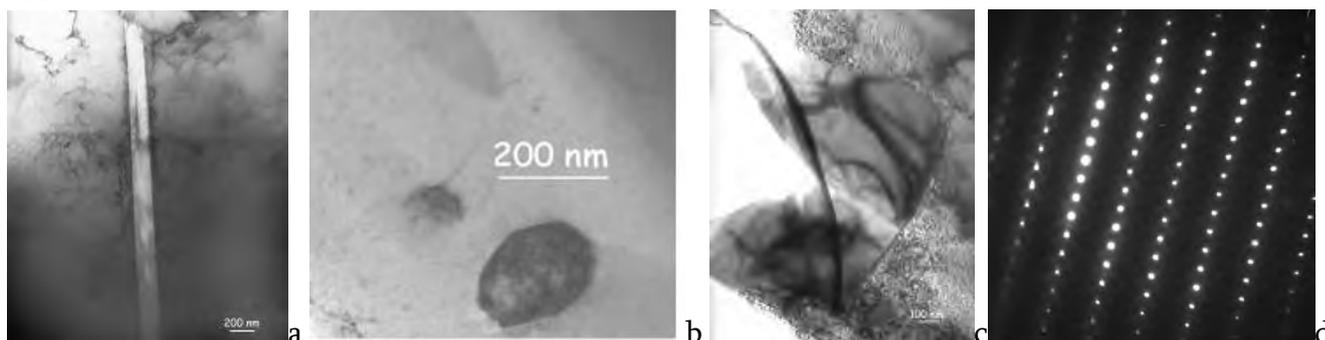
**Figure IV- 4:** Images MET et clichés de diffraction de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  observé en surface interne; a) extérieur de la couche externe – taille de grains d'environ 300-400 nm; b) intérieur de la couche externe – taille de grains d'environ 1  $\mu\text{m}$ ; c) cliché de diffraction (axe de zone  $[42\bar{1}]$ ) correspondant à a)

L'oxyde interne  $\text{SiO}_2$  observé a une structure tétragonale avec des paramètres de maille  $a=4,978 \text{ \AA}$  et  $c=6,948 \text{ \AA}$ . Les analyses EDS couplées à des observations MET donnent une composition chimique de 60% pds. de silicium et 33,6% pds. d'oxygène.



**Figure IV- 5:** Images MET a)  $\text{SiO}_2$ ; b) diagramme de diffraction correspondant (axe de zone  $[111]$ )

Des précipités d'alumine (Figure IV- 6a) avec une taille de grain de 200 à 500 nm et une composition chimique obtenue en MET-EDX de 60,75% pds. d'aluminium et 39% pds. d'oxygène, ont été observés à 100 et 150  $\mu\text{m}$  de l'interface uniquement dans le tube B vieilli. Des phases riches en niobium et titane d'environ 250 nm, et niobium et chrome d'environ 1  $\mu\text{m}$  qui précipitent respectivement dans la matrice et dans les espaces interdendritiques ont également été observées dans cette même zone (à environ 100  $\mu\text{m}$  de l'interface) dans les deux tubes vieillis. Dans le tube vieilli B ces phases ont été observées jusqu'à 300  $\mu\text{m}$  à partir de l'interface, cette région correspondant à la zone appauvrie en carbone (Z \ C).



**Figure IV- 6:** Images MET a) Oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  observé dans les zones du tube B vieilli; b) précipités riches en niobium et titane observés dans la zone Z \ C des deux tubes vieillis; c) précipités riches en niobium et chrome observés dans les zones ZA Cr et Z \ C du tube B vieilli et les zones ZA Cr et ZI CN du tube A vieilli; d) cliché de diffraction correspondant au c) (axe de zone [110])

Les premières ont été identifiées comme étant des carbures de type MC avec un groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  et un paramètre de maille  $a = 4,4698 \text{ \AA}$ , alors que les deuxièmes ont été identifiées à une phase NbCrN avec une structure tétragonale, un groupe d'espace  $\text{P4Bm}$  et des paramètres de maille  $a = 4,28 \text{ \AA}$  et  $c = 7,36 \text{ \AA}$ . La phase Z présente la même formule chimique CrNbN mais un groupe d'espace différent  $\text{P4/nmm}$  et des paramètres de maille  $a = 3,037 \text{ \AA}$  et  $c = 7,391 \text{ \AA}$ .

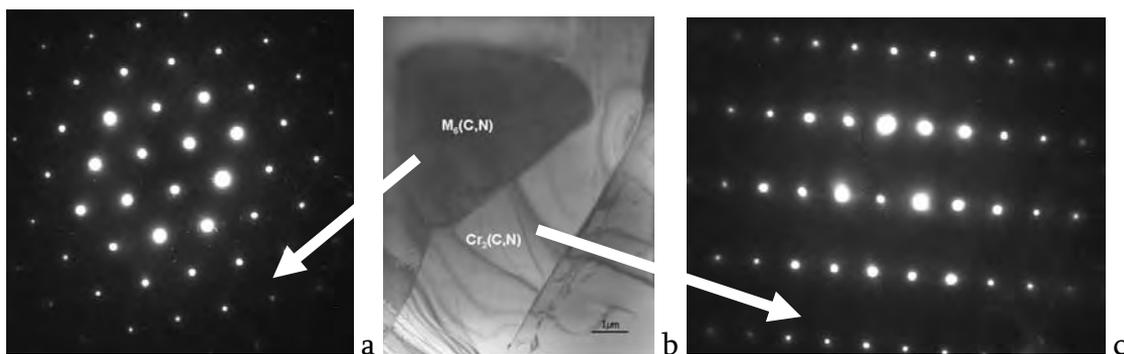
Par ailleurs à environ 300  $\mu\text{m}$  de l'interface dans le tube A vieilli, ce qui correspond à la zone (ZI CN) (cf. Chapitre IV) des phases identifiées comme des  $\text{Cr}_2\text{N}$  avec une structure hexagonale un groupe d'espace  $\text{P}\bar{3}1\text{m}$  et paramètres de maille  $a = 4,75 \text{ \AA}$  et  $c = 4,44 \text{ \AA}$  précipitent. Ces phases sont plutôt de type  $\text{Cr}_2(\text{C},\text{N})$  elles contiennent du carbone mais aussi de l'azote d'après les analyses ESCA-XPS et EPMA présentées précédemment. Par ailleurs elles correspondent du point de vue de la composition chimique aux carbonitrides (% pds.)  $(\text{C} \setminus \setminus \text{N})(\text{Cr}88\text{-Fe}3)$  observés en MEB-EDS (Chapitre IV). Des phases riches en nickel et chrome contenant du niobium et silicium identifiées comme  $\text{Ni}_2\text{Cr}_3\text{Si}$  avec une structure cubique, un groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  et un paramètre de maille théorique  $a = 10,6 \text{ \AA}$  ont été observées. Toutefois, le paramètre de maille expérimental est de  $a \sim 10,7 \text{ \AA}$  et ces phases contiennent du carbone et de l'azote. D'après ces observations, cette phase est plutôt un carbonitride de type  $\text{M}_6(\text{C},\text{N})$  avec une formule chimique  $\text{M}_5\text{SiNb}(\text{C},\text{N})$  et avec

une composition chimique (en % pds.) 45Cr31Ni12Si9Nb qui correspond à celle des carbonitrides (en % pds.) (C\N) (36Cr32Ni9Nb8Si4Fe) observés en MEB-EDS dans cet alliage. La phase  $M_6(C,N)$  une structure cubique, un groupe d'espace  $Fd3m$  et un paramètre de maille  $a=10,9 \text{ \AA}$ . Le Tableau IV- 1 compare les distances entre les plans mesurées ainsi que les paramètres de maille calculés pour les deux phases  $Ni_2Cr_3Si$  et  $M_6(C,N)$ .

plans	$d_{\text{mesuré}}$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{\text{théorique}}$ $Ni_2Cr_3Si$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{\text{théorique}}$ $M_6(C,N)$ ( $\text{\AA}$ )	$a_{\text{mesuré}}$ ( $\text{\AA}$ )	$a_{\text{théorique}}$ $Ni_2Cr_3Si$ ( $\text{\AA}$ )	$a_{\text{théorique}}$ $M_6(C,N)$ ( $\text{\AA}$ )
111	6,15	6,13	6,29	10,65	10,617	10,89
022	3,8	3,75	3,86	10,75	10,606	10,92
311	3,24	3,2	3,29	10,74	10,613	10,91

**Tableau IV- 1 :** Paramètres de maille mesurés et calculés à partir des distances entre plans avec la formule :  $1/d^2=(h^2+k^2+l^2)/a^2$

L'étude bibliographique du chapitre I a montré que la composition chimique de ces phases peut présenter des variations importantes. Kenik et coll. [16] observent une phase qu'ils appellent « phase E » qu'ils identifient comme une phase  $\eta$  riche en silicium, avec une structure cubique et un paramètre de maille  $a$  d'environ  $11 \text{ \AA}$ , dans un alliage HP-40 après service (105000 heures dans un intervalle de température  $927$  à  $1066^\circ\text{C}$ ). La composition chimique de cette phase (% pds.) :  $41Ni28Cr19Nb7,5Si4,5Fe$  est très proche de celle obtenue pour le carbonitride  $M_6(C,N)$  de cette étude (Tableau IV- 1). Toutefois la teneur en carbone est très faible et l'azote n'est pas détecté dans cette phase reportée par Kenik et coll. [16].



**Figure IV- 7:** Images MET et clichés de diffraction correspondants des carbonitrides  $Cr_2(C,N)$  (axe de zone  $[210]$ ) et  $M_6(C,N)$  (axe de zone  $[111]$ )

## Annexe IV- 3

## Compositions chimiques (analyses MEB-EDS) des phases observées dans les tubes A et B vieillis sur site et micrographies des zones de surface de ces tubes

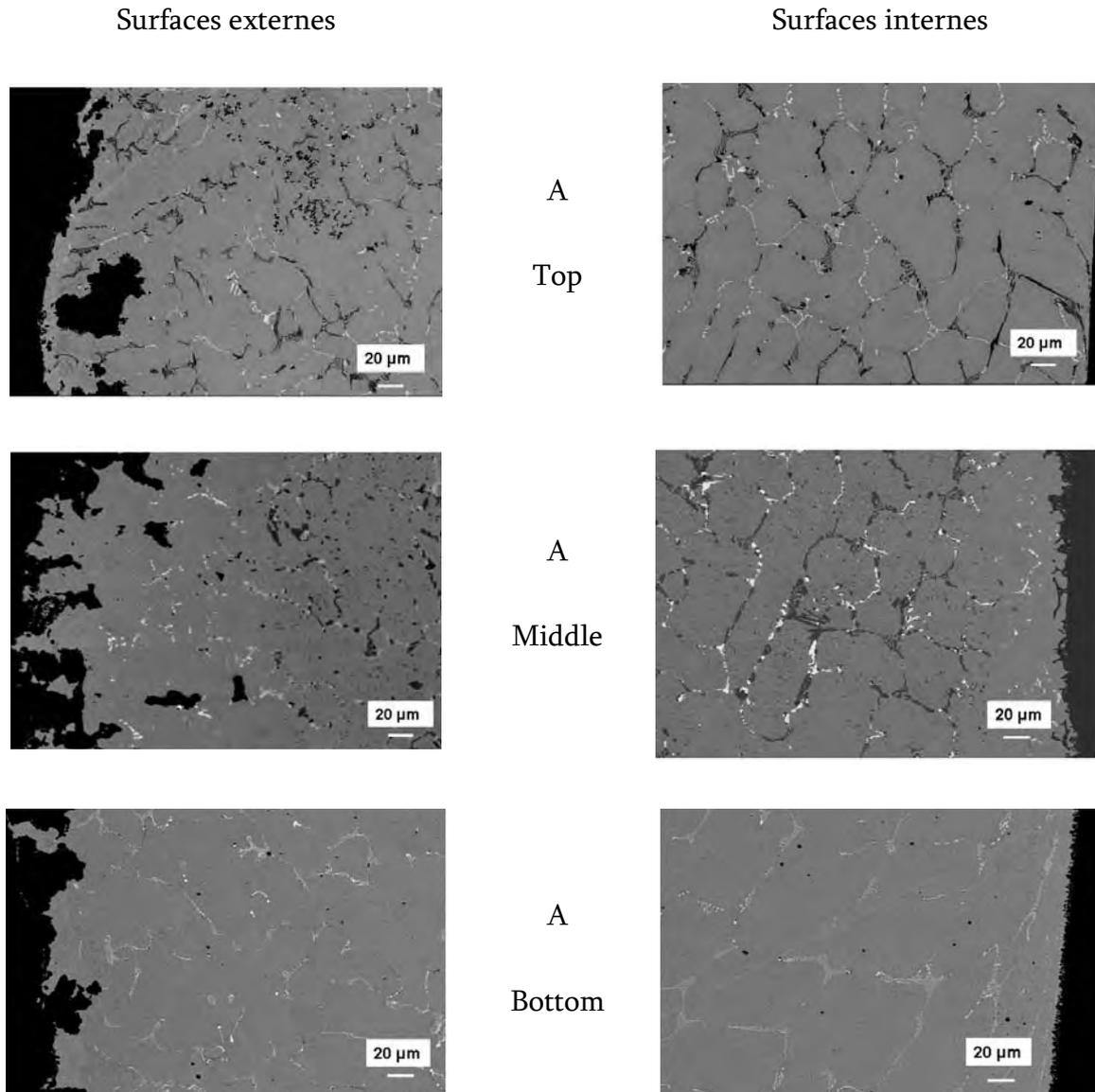
Le tableau ci-dessous présente les compositions chimiques des phases obtenues par analyses MEB-EDS ponctuelles dans le tube A vieilli en service.

A	Contraste	phase	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	O	Si	Ta	Ti	V	W
Top	Blanc	MC	++	4,3	1,7	ε	0,3	88,0	2,1	0	0	0	1,8	0,2	0
	Gris**	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	++	87,0	9,7	0,5	ε	0,5	1,3	0	0	0	ε	0,3	0
	Gris**	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	++	88,0	9	0,6	ε	0,3	1,4	0	0	0	0	0,3	ε
	Gris**	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	++	86,0	10	0,5	ε	0,4	1,5	0	0	0	ε	0,4	0,5
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	81,0	11,6	0,8	0,2	0,5	4,5	0	0	0,2	ε	0,3	0
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	80	12	1,1	ε	0,5	5,1	0	0	0	ε	0,2	0
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	78,9	12,2	0,7	0,3	0,5	5,9	0	0	0,3	0	0,3	0
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	84	10,7	0,7	0,4	0,4	2,5	0	0	0,3	0	0,3	0
Middle	Gris	G	0	2,3	4,5	ε	0,2	30,3	48	1,7	9,7	0,4	1,5	ε	0,1
	Gris	G	0	2,2	4,7	0	0,7	29,5	50	1,7	10	0	0,2	0	0,2
	Gris	G	0	2,6	4,4	ε	0	30,7	49	1,4	9,8	1	0,2	0	0
	Gris	G	0	2	4	ε	0	30,6	46	1,5	9,4	0	5,7	ε	
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	87	7,3	0	0	0,2	4,5	0	0	ε	ε	ε	0
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	87,5	7,5	0	0	0	4,4	0	0	0	0	ε	0
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	80	8,1	0,3	ε	1,7	8,8	0	0,7	0	0	ε	0
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	85,4	6,3	0,2	ε	0,5	5,6	0	0,2	ε	ε	ε	0
Bottom	Gris	G	++	6	6,9	0,4	0	69,7	14,7	0	2	0	0	ε	0
	Blanc	MC	++	3,3	2	ε	1	88,9	2,8	0	0,3	0	0	ε	0
	Blanc	MC	+	6	6,9	0,4	0	70	14,7	0	2			ε	0
	Gris	G	0	6,8	9,9	0,4	ε	42,7	33,0	1,2	5,4	0	0	ε	0
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	79	10,5	0,7	0,7	0,3	7,6	0	0,3	0	0	0	ε
	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	83,5	8,2	ε	ε	1,3	6,4	0	0	ε	0	ε	0
		Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	80,1	10,1	0,4	1,1	0,2	7,3	0	0,1	ε	0	ε

**Tableau IV- 2:** *Contraste en électrons rétrodiffusés et compositions moyennes (% pds.) des phases présentes dans les matériaux A vieillis en service.*

*+ et ++ indiquent que le signal du C est fort ou très fort ; ε et 0 indiquent qu'il y a ou pas de trace de l'élément analysé. Le nombre d'étoiles \* marque l'intensité du gris, du gris très clair (Gris) jusqu'à gris très foncé (Gris\*\*). Des traces de magnésium ont été détectées notamment dans les précipités riches en chrome.*

La Figure IV- 8 présente les images MEB en électrons rétrodiffusés des zones appauvries en chrome observées en surface interne et externe du tube A vieilli sur site. L'étendue de la zone appauvrie augmente graduellement au fur et à mesure que l'on descend le long du tube.



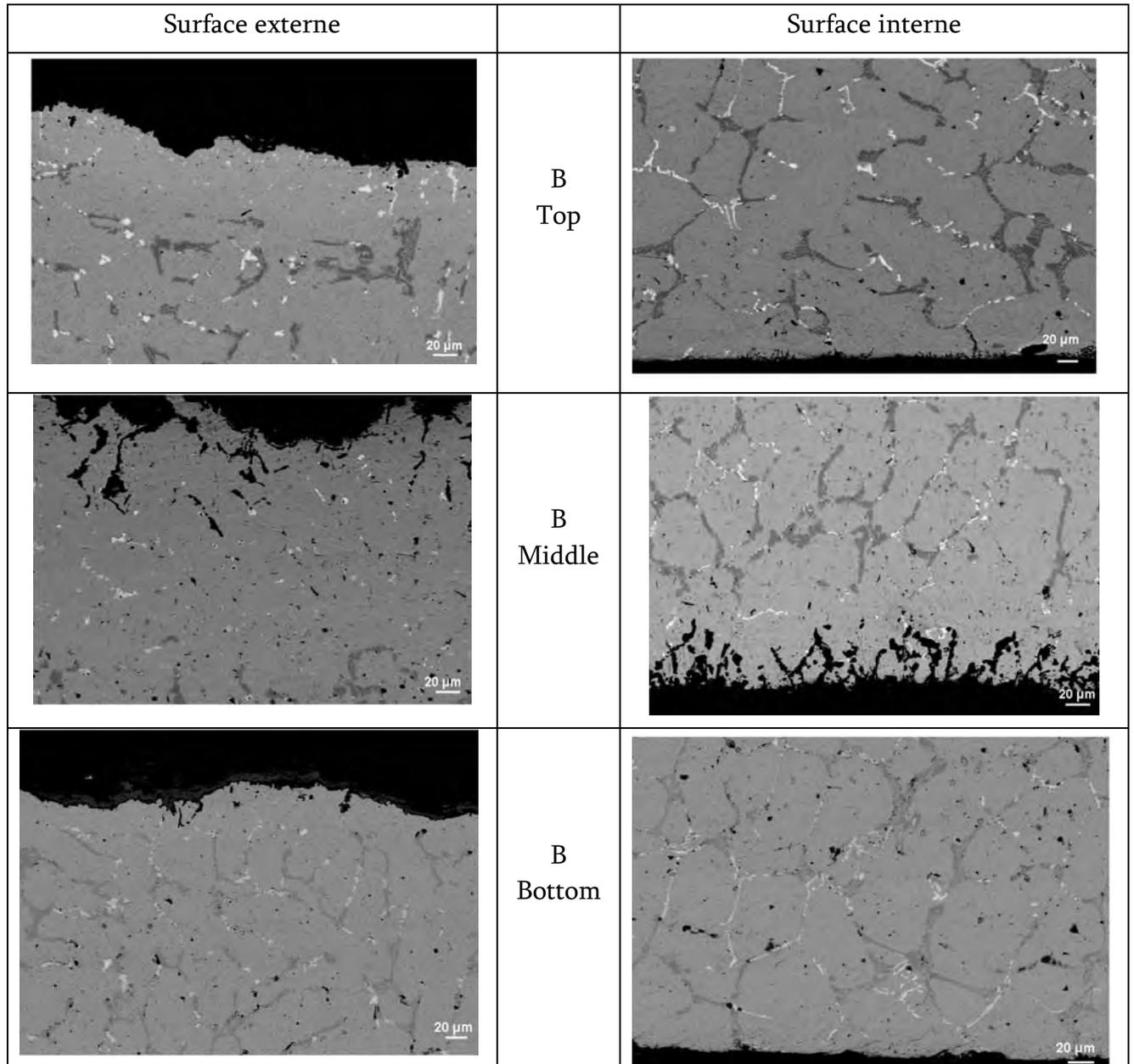
**Figure IV- 8:** *Images MEB en électrons rétrodiffusés dans les zones de surface (interne et externe) du tube A vieilli en service*

B	Région	Contraste	phase	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	Si	Ti	P
Top	Surface interne	Blanc	MC	++	2,9	0,9			87	1,1		5	
		Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	64	7,5				3			
	Cœur	Blanc	MC	++	2,6	1			87,3	1		2,3	1,8
		Blanc	MC	++	2,6	1,4			83,8	1,4		5,4	1,8
		Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	65	7,4				3,3			
		Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	83	10	0,7	0,5		4,6			
	Surface externe	Gris**	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	++	85	8			0,7	1,5			
		Blanc	MC	++	2	0,7			87	0,7		7	1,7
Middle	Surface interne	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	64	8				3,8			
		Gris	M <sub>6</sub> (C,N)	+	25,7	3,9			33	27,8	6,3		1,1
		Gris	M <sub>6</sub> (C,N)	+	29	4			26,7	30,7	7		
	Cœur	Blanc	MC	++	7,6	11,8			65,8	9,7		1,9	1,5
		Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	65,5	8,2				3,6			
	Surface externe	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	64,4	8,6				3,6			
		Gris	M <sub>6</sub> (C,N)	+	34,4	3,9			19,6	32	6,7		
Gris		M <sub>6</sub> (C,N)	+	21	40	1,5			35	1,2			
Bottom	Surface interne	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	67	6,7				2,5			
		Gris	G	0	2,8	4,8			28,9	51,4	9,4	0,1	1,4
	Cœur	Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	64,8	7,9				2,3			
		Gris	G	0	2,7	4,4			30	49,5	9	1,6	1,2
	Surface externe	Blanc	MC	++	3	1,3			85,8			5,5	1,8
		Gris*	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	+	71,8	7,5				3,6			
Gris		G	0	2,3	4			30,5	50	9	2	1,2	

**Tableau IV- 3:** *Contraste en électrons rétrodiffusés et compositions moyennes (% pds.) des phases présentes dans les matériaux B vieillis en service.*

*++ indiquent que le signal du C est très fort ; ε et 0 montrent qu'il y a ou pas de trace de l'élément analysé. Le nombre d'étoiles \* marque l'intensité du gris, du gris très clair (Gris) jusqu'à gris très foncé (Gris\*\*).*

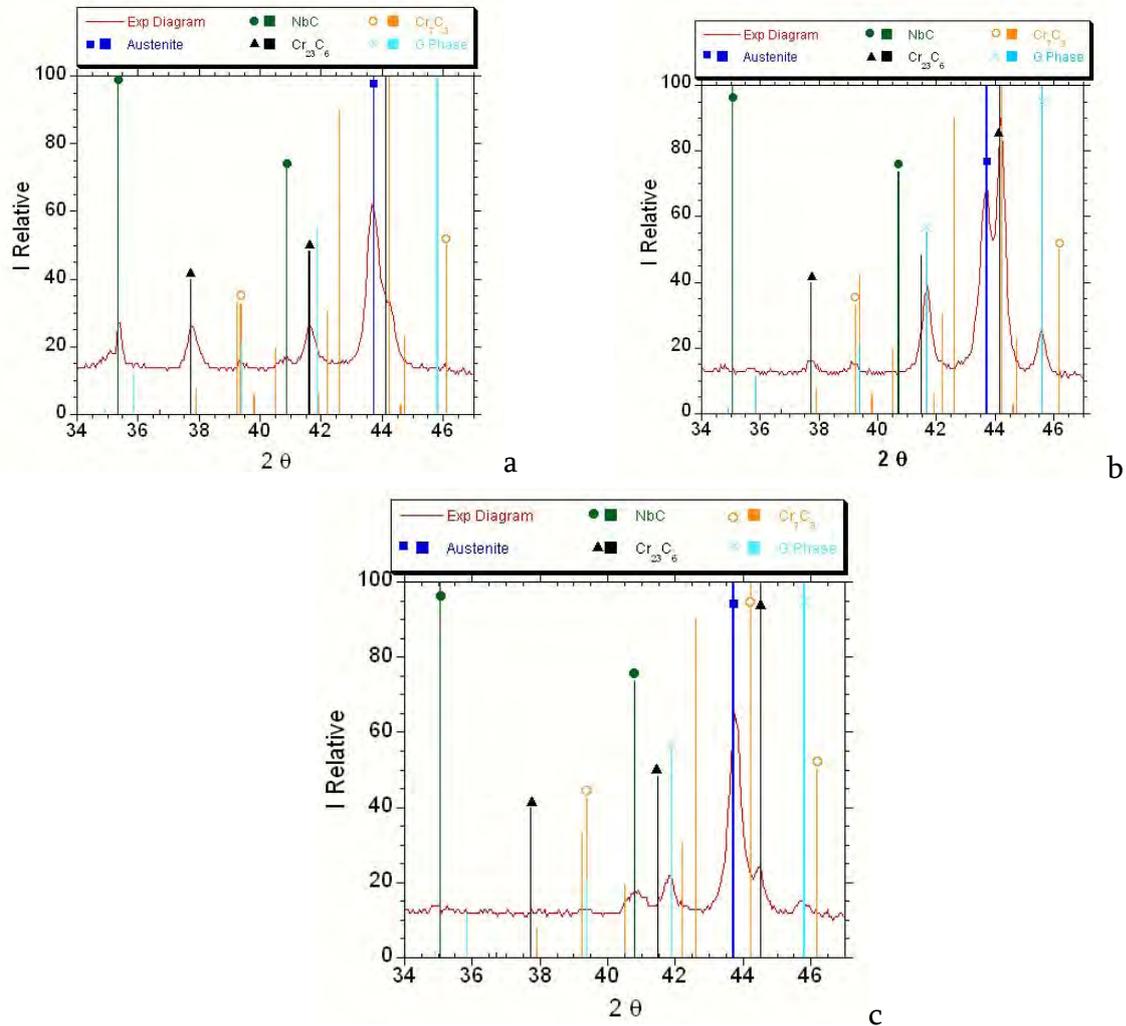
Ces analyses ont mis en évidence l'absence d'oxygène, et la présence de l'azote dans certains précipités du A-Middle.



**Figure IV- 9:** Images MEB en électrons rétrodiffusés dans les zones de surface (interne et externe) du tube B vieilli en service

## Annexe IV- 4

## Résultats des analyses en rayons-X réalisées sur le tube A vieilli en service



**Figure IV- 10:** Diagrammes obtenus par analyses en rayons-X dans l'épaisseur du tube A vieilli en service a) Top ; b) Middle ; c) Bottom

## Annexe IV- 5

## Compositions chimiques des phases observées dans le tube A rompu en service obtenues par MEB-EDS et EPMA

	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Ti	Mn	Ta
NbC	2-11	1-9	1-27,5	65-95	-	-	-	0,85
NbCrC C \ (Nb,Cr,Ti,Fe,Ni)	3-4,5	1,3-2	27,5-33,5	58-65	-	-	-	0-1
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	10,5-11,5	4-6,5	75-83,0	-	-	-	0-1	0-3,5
M <sub>6</sub> (C,N) (C \ \,N)(Cr,Ni,Nb,Si)	3,5-4,8	25-27	24,5-28	24,5-26,5	6-7	-	-	-
M <sub>6</sub> (C,N) (C \ \,N)(Fe,Ni,Cr,Si)	34-40,7	31-35,6	18-26	0-3,7	1-2,5	-	0-1,3	-
Cr <sub>2</sub> (C,N)	9-11	3-4	78,5-81	-	-	-	-	-

**Tableau IV- 4:** Intervalles de compositions chimiques (% pds.) des phases identifiées dans le tube rompu en service obtenues en EDS (\ indique une teneur faible de l'élément et – qu'il n'est pas détecté)

Dans le cadre des analyses EPMA, nous avons choisi de réaliser des analyses ponctuelles uniquement sur les phases suspectées, après les analyses MEB-EDS, d'être des carbonitrures. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau IV- 4. La fraction surfacique des Cr<sub>2</sub>(C,N) dans le tube rompu est très faible, une seule composition chimique de ce précipité a pu être mesurée : 70,3Cr9,5Fe9,6Ni0,4N (% pds.).

Elément chimique/phase	Microsonde de Castaing (EPMA)								
	M <sub>6</sub> (C,N) (C \ \,N) (Cr,Ni,Nb,Si)					M <sub>6</sub> (C,N) (C \ \,N) (Fe,Ni,Cr,Si)			
	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Fe	Ni	Cr	S
Fe	3,64	4,94	11,4	5,35	3,95	33	30,5	37	38,3
Ni	32,2	28,1	23,9	21,5	31,9	29,2	25,2	33,8	32,4
Cr	33,3	22,5	22,9	34,3	32,7	24,2	26,5	21,8	23,2
Nb	13,3	26,3	26,2	19,4	11,5	4,8	5,7	1,3	0,3
Si	7,8	6,7	4,4	5,1	8	1,3	1	1,97	1,4
Ti	0,12	0,1	0,03	0,02	0,03	0,05	0	0,02	0,05
N	2,14	1,3	0,7	1	1,7	0,5	0,4	1,8	2,3
C	1,2	3,8	3,5	2,1	1	3,4	5,7	1,5	1,4
Mn	0	0	0	0	0	0,4	0,2	0	0,6

**Tableau IV- 5:** Compositions chimiques (% pds.) des phases identifiées dans le tube rompu en service obtenues par analyses EPMA (\ indique une teneur faible de l'élément)

Excepté quelques précipités légèrement plus riches en chrome et nickel dans le cas des phases (C \ \,N) (Cr,Ni,Nb,Si) ou bien plus riches en niobium dans le cas des (C \ \,N) (Fe,Ni,Cr,Si), les compositions chimiques de ces carbonitrures M<sub>6</sub>(C,N), sont comparables à celles obtenues par MEB-EDS. Nous remarquerons également que les premières sont plus riches en azote que les secondes.

## Annexe IV- 6

Intervalle de compositions chimiques des phases observées dans tous les matériaux de cette étude par analyse EDS

		Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Ti	N	Zr	W	Mo	Mn	P
MC	<b>A brut de coulée</b>	1-9	1-9	3-9	70-90	-	1-10	-	-	-	-	-	-
M=Nb,Ti	A-1h-950°C-air	2,5-5	2-4	3,4-9,3	77-88	-	0,9-2,7	-	-	-	-	-	-
	A-3h-950°C-air	1-7,5	1-5,7	3,5-7,8	77-91	-	0,7-2,5	-	-	-	-	-	-
	A-100h-950°C-air	0,9-3	0,7-2,7	2,4-5,4	74-94	-	0,9-2,2	-	-	-	-	-	-
	A-1000h-950°C-air	1-4,5	0,7-3,2	2,6-6,4	82-92,5	-	1,4-2,6	-	-	-	-	-	-
	A-1000h-650°C-air	1,2-5	1-4,6	2-10	77,5-93	-	0,5-3	-	-	-	-	-	-
	A-1h-980°C-air	0,9-6	0,7-4,3	2-7	85-93	-	0,7-2,6	-	-	-	-	-	-
	A-10h-980°C-air	1-8	1-6	2,8-11,4	70,6-92	-	0,6-2,5	-	-	-	-	-	-
	A-24h-980°C-air	1,7-9,6	1-7,8	4,7-12,6	68-87	-	0,6-3	-	-	-	-	-	-
	A-100h-980°C-air	1-6,4	0,96-4,6	2,5-11	76,5-90,4	-	0,5-2,5	-	-	-	-	-	-
	A-100h-980°C-argon	0,7-3,7	0,6-2	2-19,7	71,7-93	-	1,7-2,3	-	-	-	-	-	-
	A-1h-1050°C-air												
	A-3,6,9 mois-1000°C-air	1-2	2-4	3-7	84-92	-	2-3	-	1-2	1-2	-	-	-
	A vieilli sur site-Top	1,7	2,1	4,3	88		1,8				0,3		
	A vieilli sur site-Bottom	2-6,9	2,8-14,7	3,3-6	69,7-89	0,3-2							
	A vieilli sur site	1-2	2-3	3-5	88-90	-	1-2	-	-	1-2	1-2	-	-
	Tube rompu en service	2-11	1-9	1-27,5	65-95	-	-	-	-	-	-	-	-
	<b>B brut de coulée</b>	1-5	1-5	3-7	77-85	-	3-9	-	-	-	-	-	-
	B-1h-950°C-air	1,2-10,4	1-9,7	2,7-14	60,7-87	-	3,7-7,5	-	-	-	-	-	-
	B-3h-950°C-air	1-6,3	1-5,2	2,4-15,3	67-87,6	-	1,9-7,8	-	-	-	-	-	-
	B-100h-950°C-air	0,7-2,8	0,8-3	2,8-18	65-90	-	2,5-11,5	-	-	-	-	-	-
B-1000h-950°C-air	1-4	0,7-3	2-7	84-90	-	2-7	-	-	-	-	-	-	
B-1000h-650°C-air	1-2	1-1,6	2,7-5	84-88	-	5-6	-	-	-	-	-	-	
B-1h-980°C-air	0,8-3	1-2,5	2,4-5	86-88,5	-	2-7,5	-	-	-	-	-	-	
B-10h-980°C-air	0,8-5,3	0,6-5	1,7-8	75,4-90,4	-	3-10	-	-	-	-	-	-	
B-24h-980°C-air	1-2	1-1,5	3-6,4	85-87	-	3,5-6	-	-	-	-	-	-	
B-100h-980°C-air	0,9-1,5	0,7-1,3	2-4	83-91	-	2,5-10	-	-	-	-	-	-	
B-100h-980°C-argon													
B-3,6,9 mois-1000°C-air	1-4	1-3	3-15	72-87	-	3-15	-	-	1-5	-	-	-	
B vieilli sur site-Top	0,7-1,4	0,7-1,4	2-2,9	83,8-87		2,3-7						1,7-1,9	
B vieilli sur site-Middle	11,8	9,7	7,6	65,8		1,9						1,5	

B vieilli sur site- Bottom	1,3	3	85,8	5,5	1,8	
B vieilli sur site	0,7- 11,8	0,7-9,7	2-7,6	65,8-87	1,9-7	1,5-1,9

**Tableau IV- 6 : Intervalles de compositions chimiques (% pds.) des phases observées dans les tubes A et B étudiés**

	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Ti	N	Zr	W	Mo	Mn	P
<b>A brut de coulée</b>	10-11	1-2	86-87	1	-	-	-	-	-	-	0-1	
A-1h-950°C-air	9-11	1-2	85-88									
A-3h-950°C-air	8-11	0,8-3	83-88									
A-100h-950°C-air	9,5	1	87,8									
A-1000h-950 °C-air												
A-1000h-650°C-air	9-11	1-1,5	86-88									
A-1h-980°C-air	9-11,4	1-3	84-88									
A-10h-980°C-air	9,5-11	1-2,8	83- 87,5									
A-24h-980°C-air												
A-100h-980°C-air												
A-100h-980°C-argon												
A vieilli sur site-T	8,6-9,6	1,2-1,4	82,4- 84	0,3-0,,6							0,5	
<b>B brut de coulée</b>	8-9	1-2	85-89	0-1	-	-	-	-	-	-	0-1	
B-1h-950°C-air	9-10,6	1,4-3	84-87	0-1								
B-3h-950°C-air	8-10	1,3-2,6	85-88	0-1								
B-1h-980°C-air	8,5-10	1-2	86-89	0-1								
B-10h-980°C-air	8-11	1-3	83- 88,5	0-1								
B-1000h-650°C-air	8,5-10	1,3-2	86-88	0-1								

$M_7C_3$   
M=Cr,Fe

Suite Tableau IV- 6

	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Ti	N	Zr	W	Mo	Mn	P
A-1h-950°C-air	12-16	3,5-9	71-82,5	0-1								
A-3h-950°C-air	10,5-11,5	3-3,4	83-84	0-1								
A-100h-950°C-air	10-11	3,7-5,6	81,8-85	0-1								
A-1000h-950°C-air	10-12	4-5	82-84,5	0-1								
A-1h-980°C-air	11-13,5	3-4,3	80-84	0-1								
A-10h-980°C-air	10,8-13,5	3-6,3	77,7-83	0-1								
A-24h-980°C-air	10,6-13	3-6	74-84	0-1								
A-100h-980°C-air	10,6-13,75	4-6,2	78,7-84	0-1								
A-100h-980°C-argon	10,4-11	4-4,5	82,5-83,3	0,2-0,3							0,4-0,5	
A 3,6,9 mois-1000°C-air	11-14	4-5	79-83	-	-	-	-	-	-	-	0-1	
A vieilli sur site-Top	10-11,5	2,4-5,5	74-80	0,3-0,5							0,6-1	
A vieilli sur site-Middle	5,7-6,1	3,4-6,6	60-70	0-1,3	0-0,5						0-0,2	
A vieilli sur site-Bottom	6-7,4	7,7-11	73-78,6	0-0,2	0-0,3					0,6-1,3	0,1-0,7	
A vieilli sur site	7-12	4-9	77-88	0-2	-	-	-	-	-	1-2	0-1	
B 3,6,9 mois-1000°C-air	9-10	4-5	80-83	-	-	-	-	-	2-4	-	-	
B-1h-980°C-air	10-15	3-5	74-83									
B-10h-980°C-air	9,8-15,4	3,4-7,6	73-84	0-1								
B-24h-980°C-air	9,8-10,5	3,8-5	83-84	0-1								
B-100h-980°C-air	9,8-10,5	3,8-5	82-84	0-1								
B-1h-950°C-air	12-17,6	3,5-9	71-82,5	0-1								
B-3h-950°C-air	9,8-16,8	3-6	70-84,5	0-1								
B-100h-950°C-air	8-14	4-11	73-84	0-1								
B-1000h-950°C-air	9-10,5	4-6	80-85	0-1								
B-100h-980°C-argon	9-9,5	4-5	83,6-84,6	0-1								
Tube rompu en service	10,5-11,5	4-6,5	75-83	-	-	-	-	-	-	-	0-1	

 $M_{23}C_6$   
 M=Cr,Fe

Suite Tableau IV- 6

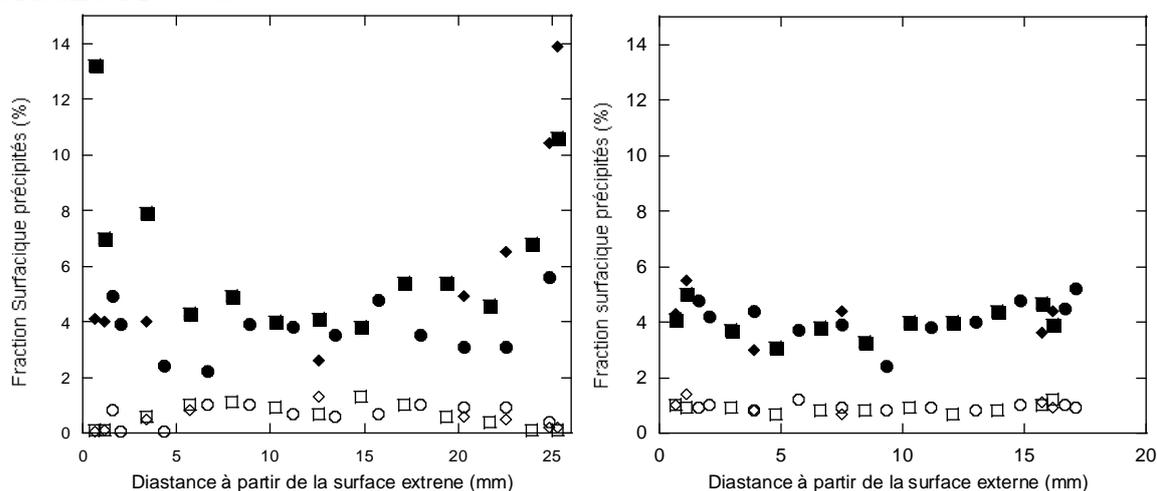
<b>Phase G</b>	A vieilli en service-Middle	4-9	30-50	2-6	29-48	5-9	-	3-7	-	-	-	-	
	A vieilli en service-Bottom↓	9,3-10,2	31,8-35	6,6-7,2	41,6-44,7	5-5,5						O2 0,7-1,2	
	B vieilli en service - Bottom	4-4,8	49,5-51,4	2,3-2,8	28,9-30,5	9-9,4	0,1-2						1,2-1,4
<b>CrNbC C↓↓ (Nb,Cr,Ti, Fe,Ni)</b>	B 1000 h 950°C air												
	A 3,6,9 mois-1000°C-air	4-8	1-4	34-42	51-58	-	0-3		-	-	-	-	
	B 3,6,9 mois-1000°C-air	2-12	1-2	26-38	52-60	-	3-7		-	-	-	-	
	Tube rompu en service	3-4,5	1,3-2	27,5-33,5	58-65	-	-	-	-	-	-	-	
		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Nb</b>	<b>Si</b>	<b>Ti</b>	<b>N</b>	<b>Zr</b>	<b>W</b>	<b>Mo</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>
<b>M<sub>6</sub>(C,N) (C↓↓,N) (Fe,Ni,Cr,S i)</b>	Tube rompu en service	34-40,7	31-35,6	18-26	0-3,7	1-2,5		1-6	-	-	-	0-1,3	
	B vieilli sur site-M↓	40,3	35,4	21		1,2						1,5	
<b>M<sub>6</sub>(C,N) (C↓↓,N) (Cr,Ni,Nb, Si)</b>	A 3,6,9 mois-1000°C-air	3-4	31-33	36-42	7-14	6-10	-	2-6	-	0-1	-	-	
	Tube rompu en service	3,5-4,8	25-27	24,5-28	24,5-26,5	6-7	-	8-10,7	-	-	-	-	
	B vieilli sur site-M	3,9-4	27,8-32,2	25,7-34,4	19,6-33	6,3-7						0-1,1	
<b>Cr<sub>2</sub>(C,N) (C↓↓,N) (Cr,Fe)</b>	A 3,6,9 mois-1000°C-air↓↓	2-3	0-1	87-92	0-1	-	-	3-7	-	-	-	0-1	
	Tube rompu en service↓↓	9-11	3-4	78,5-81	-	-	-	3-5	-	-	-	-	

Suite Tableau IV- 6

## Annexe IV- 7

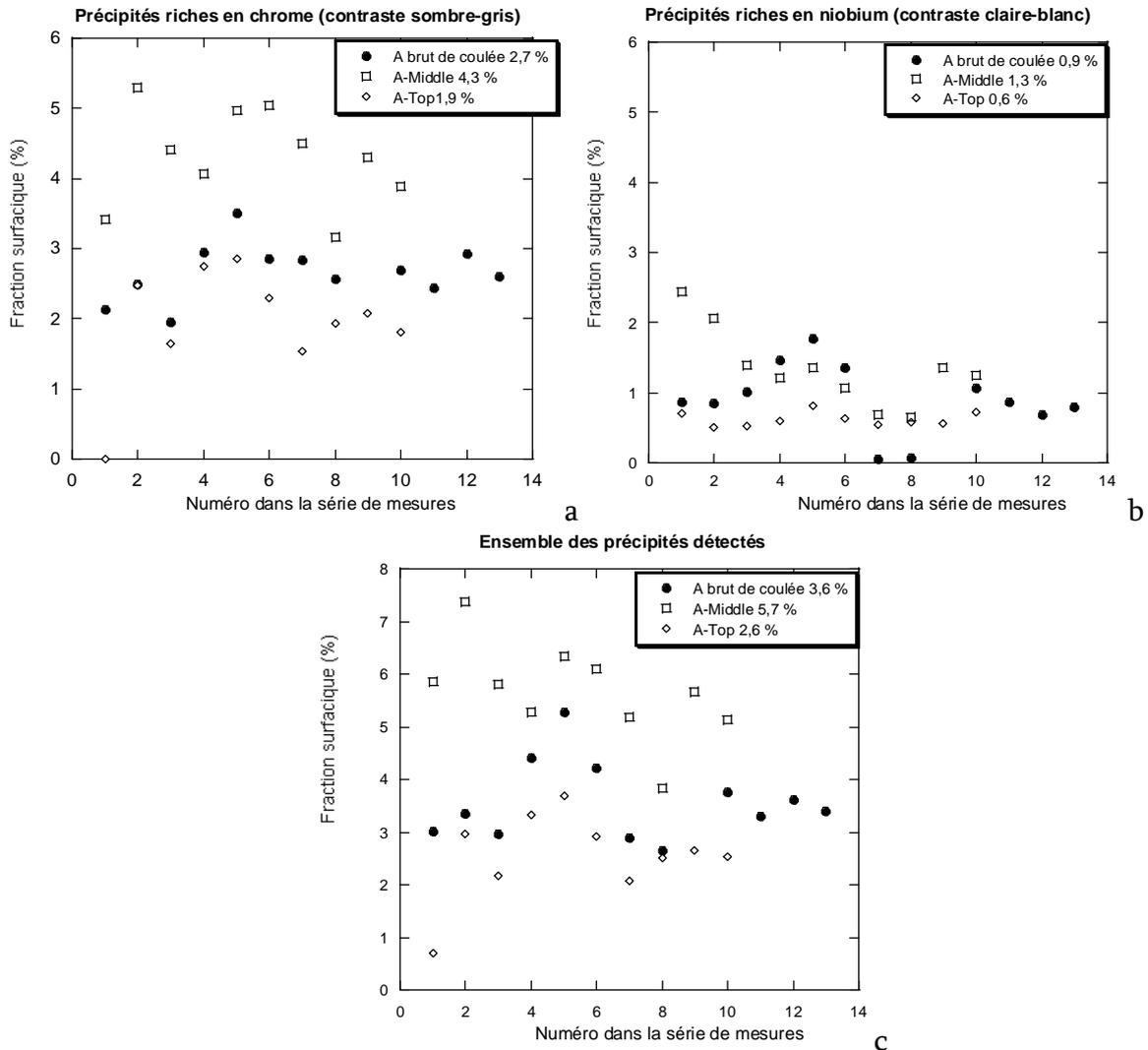
### Analyses quantitatives de la fraction surfacique des précipités dans les alliages A et B vieillis au laboratoire à 1000°C sous air et vieillis en service (A-Top et A-Middle)

Les analyses ont été réalisées dans les zones proches de la surface ainsi que dans les régions présentant une évolution significative de la nature et de la fraction des précipités. Les précipités en contraste gris ont été associés, lors de l'analyse d'images, à ceux en contraste gris sombre, les micrographies MEB ne permettant pas un choix de niveau de gris les différenciant. Les résultats présentés sur la Figure IV- 11 montrent que les fractions de précipités en contraste clair (blanc) et sombre (gris) sont comparables dans les régions du cœur des deux alliages A et B. Par ailleurs, la fraction surfacique des carbures en blanc est d'environ 1 %, comparable à celle obtenue pour le même type de précipités dans les alliages à l'état brut de coulée, alors que la fraction surfacique des phases en contraste sombre (gris) est d'environ 4%, approximativement deux fois plus importante que celle obtenue pour ces précipités dans les alliages non vieillis. De plus, en surface interne et externe des deux tubes, l'évolution de la fraction surfacique des phases est comparable. Toutefois, des différences sont observées entre les deux alliages. La fraction des précipités « blancs » diminue légèrement près de la surface dans l'alliage A alors que dans le B elle est plutôt constante. Au contraire, la fraction surfacique des précipités en contraste sombre (gris) augmente significativement dans les zones de surface des deux alliages vieillis et notamment dans l'alliage A. Ceci est expliqué par la précipitation des carbonitrides observés uniquement dans les surfaces internes et externes des tubes A vieillis au laboratoire à 1000°C.



**Figure IV- 11:** Evolution de la fraction surfacique des phases: en contraste sombre- gris (symboles pleins) et en contraste claire-blanc (symboles vides) précipitant dans l'épaisseur des tubes après vieillissements à 1000°C pendant 3 mois (cercles), 6 mois (carrés) and 9 mois (losanges) sous air; alliages vieillis A (à gauche) et B (à droite)

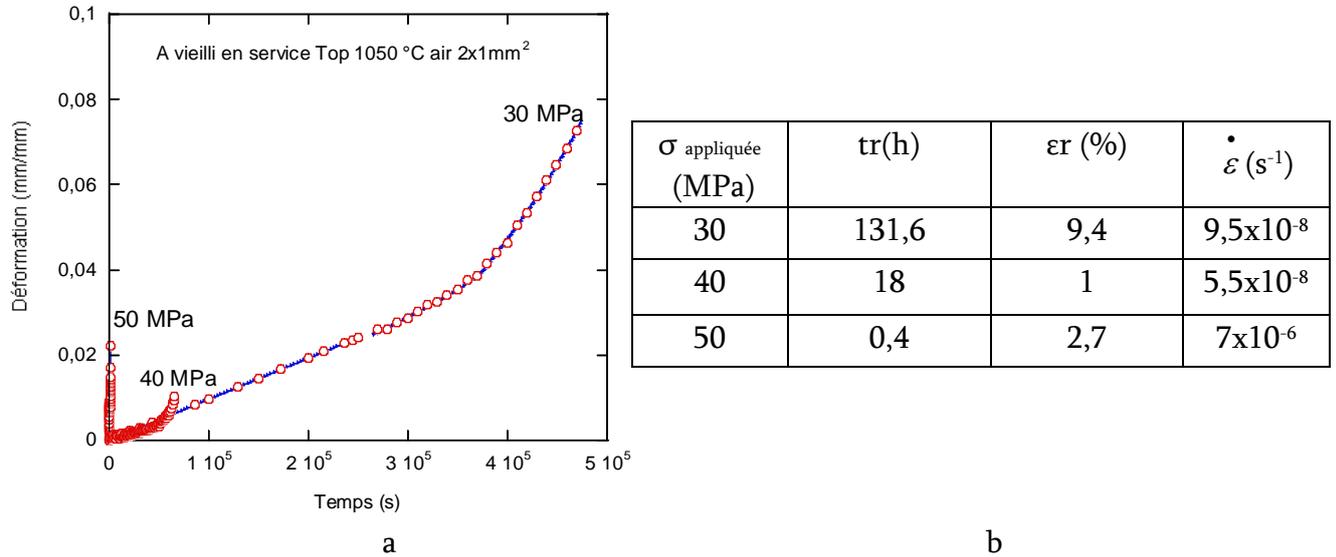
Nous présentons maintenant les analyses quantitatives de la fraction surfacique des précipités dans les sections du tube A vieillis sur site: A-Top et A-Middle.



**Figure IV- 12:** *Fraction surfacique des précipités a) contraste sombre, gris ; b) contraste claire, blanc ; c) fraction surfacique totale de précipités*

## Annexe V- 1

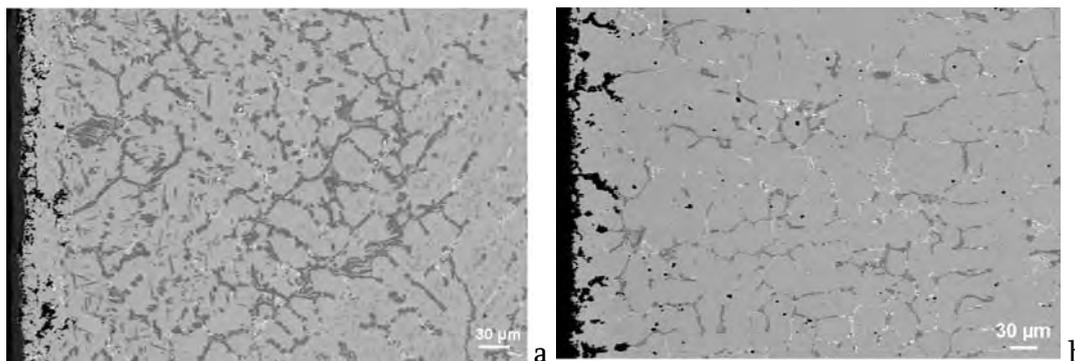
## Microstructure de l'alliage A-Top après vieillissement sans et avec contrainte à 1050°C sous air



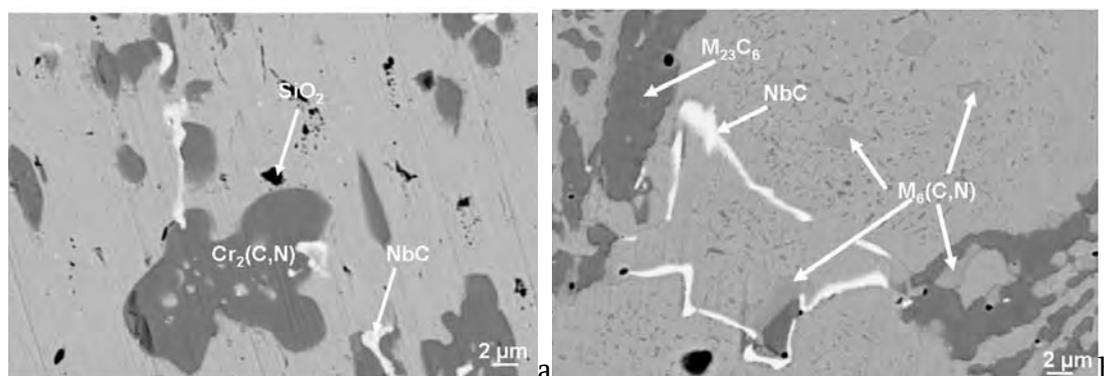
**Figure V- 1:** a) Superposition des courbes de fluage montrant l'effet de la contrainte sur le comportement mécanique en fluage de l'alliage A vieilli sur site Top ; b) résultats des essais de fluage correspondants aux courbes

Les allongements à rupture à 40 et 50 MPa (1 et 2,7 %) sont très faibles comparés à celui obtenu à 30 MPa. Par ailleurs, les contraintes appliquées (40 et 50 MPa) sont proches de la limite élastique de l'alliage A brut de coulée à 1050°C (69 MPa annoncée par le fabricant A). De plus, lors des essais de traction lente nous avons mis en évidence qu'une petite section d'éprouvette entraînait une rupture encore plus rapide de celle-ci.

La microstructure des éprouvettes après fluage à 50 et 40 MPa est composée de la matrice  $\gamma$  enveloppant une fine précipitation secondaire des carbures  $Cr_{23}C_6$  qui est plus coalescé sur l'éprouvette après fluage à 40 MPa, et des carbures primaires NbC et  $Cr_{23}C_6$  dans les espaces interdendritiques. L'éprouvette après fluage à 30 MPa présente elle une microstructure différente. Un traitement thermique isotherme a été réalisé à 1050°C sous air pendant 6 jours sur l'alliage A-Top, cette période de vieillissement correspondant à la durée de vie en fluage du même alliage à 30MPa. L'intérêt a été d'observer le vieillissement indépendamment de la sollicitation mécanique. Une comparaison des deux microstructures est présentée entre la Figure V- 2 et la Figure V- 3.



**Figure V- 2:** Zones nitrurés aux bords a) de l'éprouvette A-Top après fluage à 1050°C 30 MPa sous air pendant 6 jours ; b) de l'alliage A-Top après vieillissement à 1050°C pendant 6 jours sous air



**Figure V- 3:** Microstructures de l'alliage A-Top après a) fluage à 1050°C 30 MPa sous air pendant 6 jours ; b) vieillissement à 1050°C pendant 6 jours sous air

- Vieillissement avec sollicitation mécanique (fluage) :

Après fluage à 1050°C à 30 MPa, sous air, pendant environ 6 jours, sur l'éprouvette A-Top, les carbures primaires et secondaires sont des carbonitrides de type Cr<sub>2</sub>(C,N) riches en chrome et fer, les précipités secondaires semble orientés dans la direction de la contrainte appliquée en fluage.

- Vieillissement sans sollicitation mécanique:

Après vieillissement à 1050°C pendant 6 jours sous air, dans l'alliage A-Top les précipités primaires et secondaires sont de type M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> riches en chrome et M<sub>6</sub>(C,N) riches en chrome, nickel, niobium et silicium.

Les phases secondaires sont plus coalescées dans l'alliage A-Top après vieillissement avec sollicitation mécanique, le fluage a donc un effet important sur la coalescence des précipités.