

**Etude du métal de base
détensionné caractérisation
expérimentale et**

modélisation

Cette partie est consacrée à la présentation de l'acier Grade 92. Le métal de base de la présente étude a subi le traitement thermique post soudage (PWHT) de 2h à 760 °C. Dans la suite de l'étude, il est appelé métal de base détensionné. Un état de l'art du métal de base Grade 92 non détensionné est présenté dans la première partie de ce chapitre. Très peu d'études sont consacrées dans la littérature au métal de base détensionné. Une étude microstructurale du métal de base détensionné est détaillée dans la deuxième partie.

2.1 L'acier P92

2.1.1 Composition chimique

Le métal de base de l'étude est l'ASME Grade 92, X10CrWMoVNb9-2 selon les normes française et européenne. Le matériau est fourni par Vallourec et Mannesmann sous forme d'un tube sans soudure de 219 mm de diamètre et de 19 mm d'épaisseur.

La composition chimique du métal de base Grade 92 de l'étude est donnée dans le Tableau 2-1.

	C	Mn	P	S	Si	Cr	W	Mo	V	Nb	N	B	Al	Ni
Métal de base	0,12	0,54	0,014	0,004	0,23	8,68	1,59	0,37	0,19	0,06	0,046	0,002	0,02	0,26

Tableau 2-1 : composition du métal de base Grade 92 de l'étude (% en masse).

Cette composition est optimisée afin d'améliorer les propriétés en fluage du matériau. L'influence des éléments d'alliage est résumée dans le Tableau 2-2.

Cr	Entre 9 et 12%, cet élément alpha-gène assure une bonne tenue en fluage ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation. Au-delà de ces teneurs, le soudage de cet alliage est rendu difficile. Élément trempant et durcissant, il diminue la température de transformation martensitique Ms.
C	Cet élément est nécessaire à la formation des carbures $M_{23}C_6$, essentiels à la tenue en fluage. Une teneur en carbone comprise entre 0,1 et 0,2% est suffisante pour former des carbures nécessaires à une bonne tenue en fluage et maintenir la soudabilité.
N	Cet élément est nécessaire à la formation de nitrures VN et NbN. Ces précipités contribuent à la tenue en fluage du matériau.
Ni et Cu	Ces éléments gamma-gènes favorisent l'apparition de la ferrite delta et diminuent Ms et la température inférieure du domaine monophasé de l'austénite Ac1. Le nickel déstabilise les $M_{23}C_6$ mais stabilise la structure en sous-grains.
B	Le bore améliore la résistance au fluage. Il stabilise les précipités $M_{23}C_6$ et retarde leur grossissement.
W et Mo	Éléments en solution solide de substitution pour renforcer la structure.
V et Nb	Éléments nécessaires à la formation de carbures, nitrures et carbonitrures: les MX, essentiels au renforcement vis-à-vis du fluage.

Tableau 2-2 : Rôle des principaux éléments d'alliage dans la microstructure de l'acier Grade 92 [Klueh, 2001].

2.1.2 Traitements thermiques

Après mise en forme, l'acier P92 subit un traitement thermique en trois étapes : une austénitisation, une trempe et un revenu. Le matériau de l'étude a été austénitisé à 1060 °C pendant 30 minutes, a subi une trempe à l'air puis a été revenu à 770 °C pendant 60 minutes. Contrairement aux traitements thermiques usuellement appliqués, la température de revenu est très proche de celle du PWHT (2h à 760 °C).

Il a été démontré que la morphologie des microstructures martensitiques obtenues affecte fortement la résistance au fluage et la dureté du matériau [Krauss, 1999].

L'**austénitisation** doit être réalisée à des températures comprises entre 1040 et 1070 °C [ECCC, 2005] pendant une durée variable selon l'épaisseur de la pièce. Au cours de ce traitement, les grains austénitiques croissent modérément.

Ainsi, la température d'austénitisation et le temps de maintien déterminent la taille moyenne du grain. Brachet [Brachet, 1991] explique que la taille du grain peut influencer sur la structure de la martensite obtenue après trempe, en particulier la géométrie des paquets de lattes parallèles. Cependant, la durée de l'austénitisation et donc la taille des grains austénitiques n'affectent pas les distributions de tailles de lattes dans la martensite résultante [Dronhofer et al., 2003].

La **trempe** est réalisée à l'air. Un refroidissement rapide permet la transformation intégrale de l'austénite en martensite. Extrêmement rapide, cette transformation de phase s'effectue sans processus de diffusion, ce qui génère des contraintes importantes dans la microstructure.

La martensite en lattes obtenue présente une forte densité de dislocations et une dureté élevée.

Le **revenu** s'effectue à une température comprise entre 750 et 800 °C [ECCC, 2005] pendant une durée variable en fonction de l'épaisseur de la pièce. Il est essentiel que le revenu de la martensite soit réalisé à une température inférieure à Ac1 afin d'éviter la formation d'austénite de réversion et ainsi de garantir une ténacité acceptable.

Le matériau s'adoucit au cours de ce traitement thermique. La restauration et la précipitation ont lieu, ce qui réduit la dureté de la martensite. La densité de dislocations diminue et les contraintes internes sont réduites. Plus de détails sur l'adoucissement de la matrice martensitique seront donnés dans la suite de cet état de l'art.

2.1.3 Microstructure des aciers à 9% de chrome

La martensite, phase métastable, est formée à partir d'un refroidissement rapide de la phase austénitique. L'austénite cristallise dans un système cubique à faces centrées. La martensite cristallise dans une structure quadratique centrée. Cependant, pour de faibles teneurs (<0,2%) en carbone, elle peut être considérée comme une structure cubique centrée. A ce stade, elle est revenue.

Les transformations survenues au cours des trois étapes de traitement thermique ont abouti à la formation d'une microstructure complexe.

Le grain austénitique initial se subdivise en plusieurs petites structures imbriquées, dont les dimensions sont hiérarchisées (Figure 2-1) [Morito et al., 2006, Kitaraha et al., 2006].

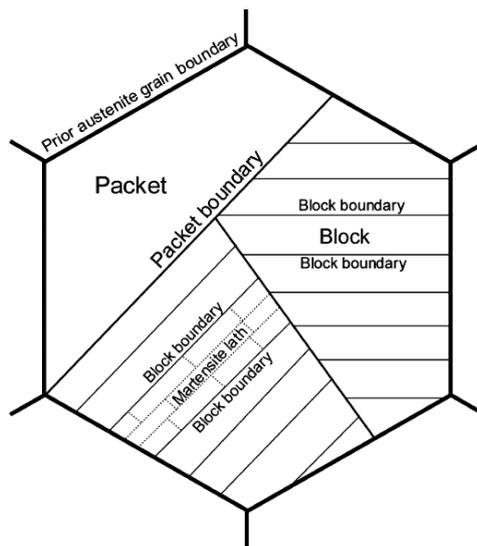


Figure 2-1 : schéma simplifié de la microstructure imbriquée de la structure martensitique, [Kitahara, 2006].

1. L'ancien grain austénitique est la structure de plus grande taille. Ses dimensions varient entre 10 et 60 μm en fonction de la température d'austénitisation. Ennis et al. estiment à environ 22 μm la taille moyenne des anciens grains austénitiques d'un acier P92 après 2h d'austénitisation à 1070°C [Ennis et al., 1997].
2. Le paquet est composé d'un ensemble de blocs de lattes [Morito, 2006] dont un plan dense $\{110\}_\alpha$ est approximativement parallèle au même plan dense $\{111\}_\gamma$. Les observations sur des coupes du matériau indiquent que les paquets formés au sein d'un même grain austénitique varient significativement en forme et en taille. Néanmoins, ce constat n'a jamais été vérifié en trois dimensions.
3. Le bloc de lattes est composé de lattes de martensite d'orientations cristallines proches.
4. L'entité la plus fine avant le revenu est la latte de martensite. Les lattes sont séparées par des joints de faible désorientation [Morito, 2006]. Le revenu entraîne ensuite la formation de sous-grains. La latte est alors considérée comme un alignement de sous-grains.

La microstructure martensitique du métal de base, arrangée en paquets et en blocs de lattes, est observable sur la micrographie optique de la Figure 2-2. Les tailles d'anciens grains austénitiques de l'acier Grade 92 non détensionné de cette étude sont comprises entre 20 et 40 μm [Giroux et al., 2010].

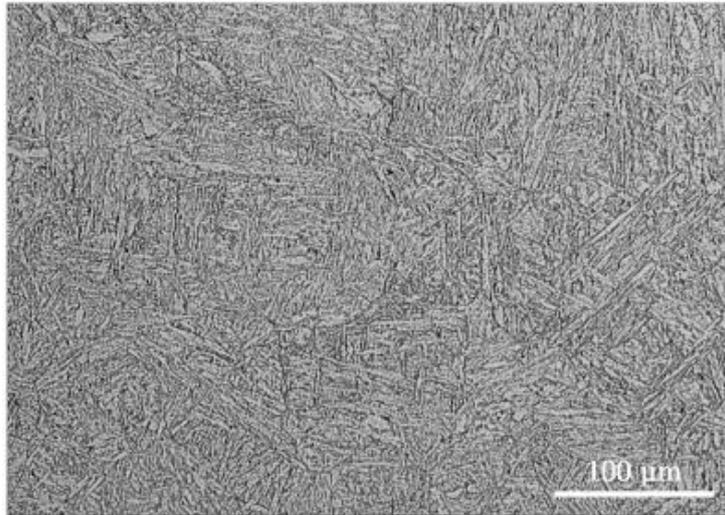


Figure 2-2 : micrographie optique de la structure du métal de base non détensionné [Giroux et al., 2010].

Une cartographie EBSD du métal de base P92 est présentée sur la Figure 2-3. La cartographie a été réalisée avec un grandissement de 500 et un pas de 150 nm. Seuls les angles de désorientation de plus de 2° et les grains de diamètres supérieurs à 5 pixels, ont été considérés. La cartographie révèle la structure en blocs de lattes de la martensite.

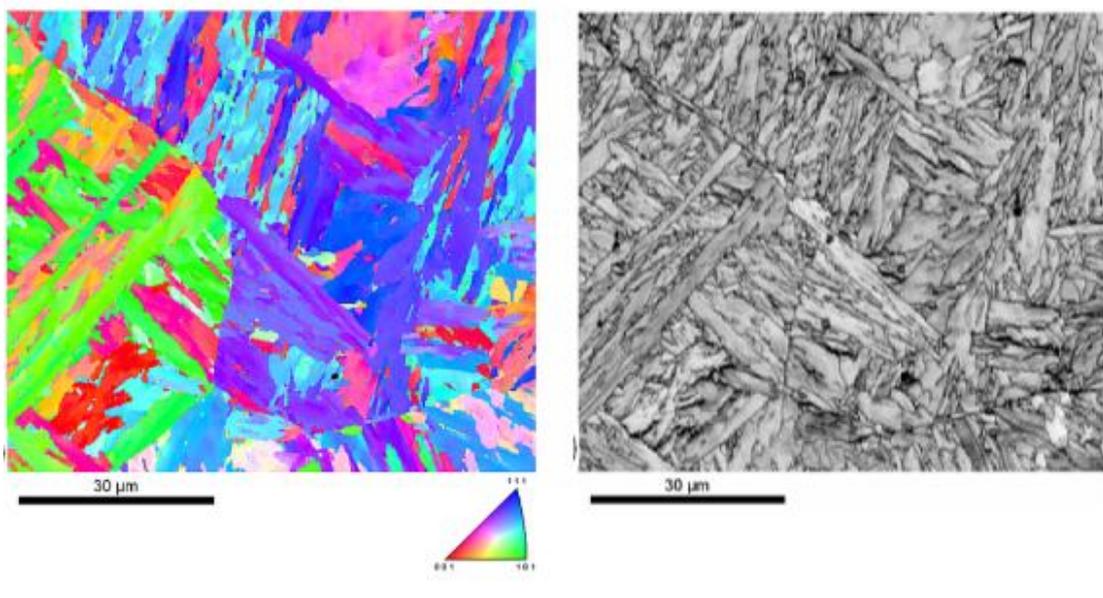


Figure 2-3 : a) cartographie d'orientation du métal de base non détensionné et b) cartographie en qualité de cliché de diffraction. L'orientation est selon la direction Z (normale au plan d'observation) dans le triangle standard du cristal de structure cubique centrée [Giroux et al., 2010].

2.1.4 Evolution de la microstructure au cours du revenu

Le déplacement coordonné des atomes lors de la transformation martensitique génère des contraintes internes importantes. En conséquence, la sous-structure martensitique en lattes produite suite à la trempe est constituée d'une forte densité de dislocations enchevêtrées.

Les fortes contraintes internes et la densité élevée de défauts induites par la transformation martensitique ont pour conséquence de fragiliser l'acier et de le rendre particulièrement dur (typiquement 500 HV).

Un revenu est appliqué à la martensite afin de réduire ces contraintes internes. Il permet d'adoucir l'acier en réduisant la densité de dislocations.

Le revenu active les phénomènes de diffusion et de restauration grâce à la montée et au maintien en température entre 600 et 800°C. La restauration correspond à un réarrangement des éléments de la microstructure vers un état plus stable. Elle entraîne la formation de sous-grains et de réseaux de dislocations, qui constituent les frontières de ces sous-grains [Ennis, Zielinska-Lipiec et al., 2000, Hald, 2008]. La densité de dislocations, élevée après l'étape de trempe, est réduite grâce à la formation des sous-grains [Pešička, 2003].

Par ailleurs, la précipitation de certains carbures et carbonitrides se produit au cours du revenu. Nous détaillerons ce point par la suite.

Giroux et al. [Giroux et al., 2010] ont évalué la taille moyenne des sous-grains du métal de base non détensionné. Les mesures de tailles de sous-grains ont été réalisées grâce à des observations par microscopie électronique en transmission sur des lames minces. Le MET utilisé est un PHILIPS EM430, dont la tension d'accélération est de 300 kV. Trois clichés de la microstructure obtenus avec un grossissement de 15000 et pris dans différentes zones de la lame mince, ont été utilisés pour obtenir les distributions de tailles de sous-grains.

Les contours de sous-grains ont été tracés manuellement par l'auteur. Une procédure de dépouillement grâce au logiciel d'analyse d'images Visilog a ensuite été appliquée. Le logiciel fournit une estimation du diamètre équivalent des sous-grains.

Des mesures de tailles de sous-grains issues de la littérature sont rassemblées dans le tableau suivant (Tableau 2-3).

Références	Traitements thermiques	Largeur des sous-grains (µm)
P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec et A. Czyska-Filemonowicz, 2000, 2003.	1070°C (2h) - 715°C (2h)	0,37 +/- 0,1
	1070°C (2h) - 775°C (2h)	0,42 +/- 0,1
	1070°C (2h) - 835°C (2h)	0,50 +/- 0,1
	970°C (2h) - 775°C (2h)	0,38 +/- 0,1
Giroux et al., 2010	1070°C (2h) - 770°C (2h)	0,37 +/- 0,17

Tableau 2-3 : Taille moyenne des sous-grains dans l'acier P92 à réception en fonction du traitement thermiques [Ennis et al., 1997].

Ces données sont cohérentes avec celles du matériau de l'étude pour le traitement thermique considéré.

La largeur des sous-grains varie très peu avec la température de revenu entre 715 et 775 °C, en particulier compte-tenu de l'incertitude de mesure, mais évolue au-delà de 775 °C. Dronhofer et al., [Dronhofer et al., 2003] indiquent que la durée du revenu influence la taille des micro-grains pour des températures de revenu supérieures à 750 °C.

Par ailleurs, la température d'austénitisation n'a pas d'influence sur la taille des sous-grains. Pour une même température de revenu de 775°C, les dimensions des sous-grains sont très proches pour des températures d'austénitisation de 970 et 1070°C.

2.1.5 Relations d'orientation au sein de la microstructure

Il existe plusieurs relations approchant celle entre la phase "mère" austénitique et le produit de transformation, la martensite. Aucune d'entre elles n'est cependant exactement suivie.

Les principales relations rapportées dans la littérature sont [Barcelo et al., 2010] :

- KURDJUMOV-SACHS (KS)

$$(011)_\alpha // (111)_\gamma \text{ et } [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [0\bar{1}1]_\gamma$$

- NISHIYAMA-WASSERMANN (NW)

$$(011)_\alpha // (111)_\gamma \text{ et } [0\bar{1}1]_\alpha // [\bar{1}\bar{1}2]_\gamma$$

- GRENINGER/TROIANO (GT)

$$(011)_\alpha // (111)_\gamma \text{ (à } 1^\circ) \text{ et } [\bar{1}\bar{7} \ 17 \ 7]_\alpha // [\bar{1}\bar{2} \ 17 \ \bar{5}]_\gamma$$

Le plan d'habitat de la martensite en lattes est proche de $\{1 \ 1 \ 1\}_\gamma$ [Morito et al., 2006].

Les différentes échelles de structures présentent les relations d'orientations suivantes :

- L'acier P92 n'est pas texturé. Le traitement de normalisation et de trempe appliqué n'entraîne pas la formation de grains austénitiques texturés.
- Les désorientations entre paquets de lattes sont partiellement aléatoires. Au sein d'un même ancien grain austénitique, les désorientations entre paquets ne sont pas aléatoires, ceux-ci étant liés par des relations d'orientation avec le même grain d'austénite mère.
- Au sein d'un paquet, les blocs comportent des lattes d'orientations cristallines proches issues des différents variants de martensite. Les relations d'orientation précisent la formation de 24 variants.
- Les sous-grains sont séparés par des frontières de faible désorientation ($<5^\circ$).

La structure en sous-grains de la martensite est observable grâce à des micrographies réalisées au MET (Figure 2-4).

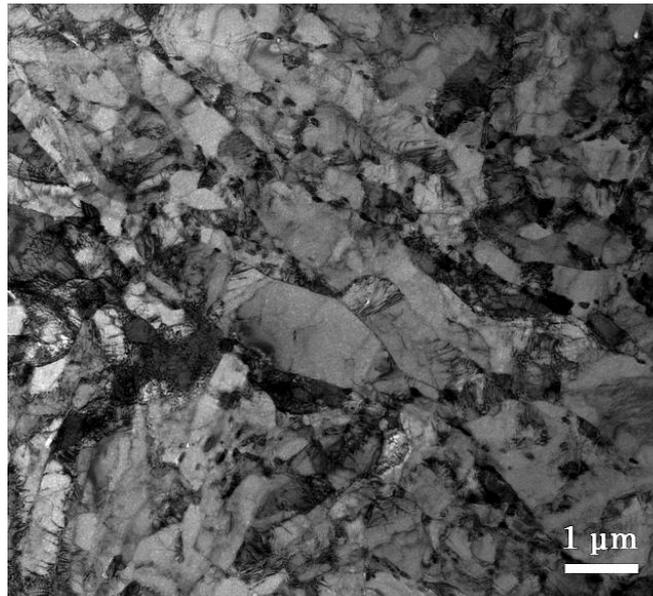


Figure 2-4 : micrographie MET en champ clair de la structure de sous-grains dans le métal de base de l'acier Grade 92 non détensionné de l'étude [Giroux et al., 2010].

2.1.6 Densité de dislocations

On trouve dans l'acier, deux types de dislocations :

- Les dislocations mobiles, responsables de la déformation viscoplastique. Au cours de leur mouvement, elles interagissent avec les éléments de la microstructure (autres dislocations, précipités, joints...).
- Les dislocations immobiles dont l'arrangement constitue les sous-joints.

La densité de dislocations mobiles de l'acier Grade 92 non détensionné de l'étude est estimée à $2 \cdot 10^{14} \text{m}^{-2}$ [Giroux et al., 2010].

Le Tableau 2-4 ci-dessous rassemble des valeurs de densités de dislocations mobiles dans l'acier P92 en fonction du traitement thermique appliqué [Ennis et al., 1997, 2000].

Les densités de dislocations ont été mesurées en utilisant la méthode des intercepts linéaires sur des micrographies en transmission. Cette méthode consiste à mesurer le nombre de points d'intersection des lignes de dislocations avec un quadrillage superposé à la micrographie.

Références	Traitements thermiques	Densité de dislocations (10^{14}m^{-2})
P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec et A. Czyrska-Filemonowicz , 1997, 2000.	1070°C (2h) - 715°C (2h)	9,0 +/- 1,0
	1070°C (2h) - 775°C (2h)	7,0 +/- 0,9
	1070°C (2h) - 835°C (2h)	2,3 +/- 0,6
	970°C (2h) - 775°C (2h)	8,7 +/- 1,2

Tableau 2-4 : Densité de dislocations mobiles dans l'acier P92 à réception en fonction du traitement thermiques.

En tenant compte des incertitudes de mesure, on constate que la densité de dislocations évolue peu pour des températures de revenu comprises entre 715 et 775°C. Par ailleurs, elle diminue

lorsque la température de revenu augmente mais reste élevée ($>10^{14} \text{ m}^{-2}$) quel que soit le revenu [Dronhofer et al., 2003].

La température d'austénitisation ne semble pas avoir d'influence sur la densité de dislocations, pour les conditions utilisées ici.

2.1.7 Précipités

Ces éléments sont présents au sein de la microstructure. Ils sont présents à plus de 85 % sur les joints et sous-joints de la microstructure [Abe et al., 2007].

Ils agissent sur le mouvement des dislocations et sur l'évolution de la microstructure sous sollicitations. Ainsi, ils ont une influence sur le comportement mécanique de l'acier.

Les plus gros précipités sont mis en évidence par attaque chimique au réactif de Villela. Ils révèlent l'existence des joints et des sous-joints.

Il existe deux types de précipités répartis selon des proportions différentes [Fournier, 2007, Abe et al., 2007, Kaneko et al., 2004] :

- Les précipités de type $M_{23}C_6$, riches en chrome, (en molybdène et en tungstène en petite quantité), situés sur ou très près de l'ensemble des joints de grains ou de sous-grains [Fournier, 2007, K. Kaneko, 2004] (Figure 2-5). La micrographie en champ clair sur réplique extractive de la Figure 2-5 illustre cette répartition. Ils précipitent au moment du revenu. Au cours de l'étape d'austénitisation, ils sont complètement dissous. Ces précipités retardent le grossissement des sous-grains et ainsi participent à la tenue en fluage de ces matériaux.

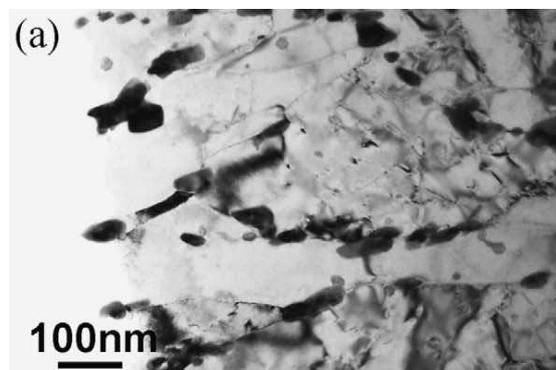


Figure 2-5 : micrographie au MET en champ clair de précipités $M_{23}C_6$ dans un acier 9%Cr¹ [Kaneko et al., 2004].

Certains auteurs ont évalué l'influence du traitement thermique sur la taille des précipités (Tableau 2-5). Les valeurs ont été mesurées au MET sur des répliques extractives.

¹ 9Cr-0,1C-0,4Si-0,4Mn-1Mo-0,25V-Fe

Références	Traitements thermiques	Diamètre moyen des précipités (nm)
P. J. Ennis et al., Zielinska et al. [1997, 2000]	1070°C/715°C	72 +/-16
	1070°C/775°C	89+/- 13
	1070°C/835°C	82+/- 12
	1145°C/775°C	68+/- 18
Igarashi et al, 2000	1070°C/775°C	90

Tableau 2-5: diamètre moyen de précipités $M_{23}C_6$ dans un acier Grade 92 à réception en fonction du traitement thermique.

A partir d'une température de revenu de 715°C, on constate que le diamètre moyen des $M_{23}C_6$ n'évolue plus de manière significative avec la température de revenu.

- Précipités de type MX, riches soit en vanadium soit en niobium [Kaneko, 2004]:
 - Les V(C,N) : de forme aplatie, ils contiennent du niobium en faible quantité et précipitent principalement pendant le revenu. Les VN sont présents dans les lattes.
 - Les Nb(C,N) : de forme sphéroïdale, ils contiennent un peu de V (d=30-40nm). Ils sont répartis de manière uniforme et homogène dans la microstructure. Ces précipités sont déjà présents dans la microstructure avant l'étape d'austénitisation [Ennis, 1997]. L'austénitisation et le revenu ne permettent pas une remise en solution de l'ensemble de ces précipités car ils sont stables à haute température.

Ces précipités sont très stables jusqu'à des températures élevées. L'augmentation de température de revenu jusqu'à 835°C n'entraîne pas une augmentation du diamètre moyen des précipités, comme l'indique le Tableau 2-6 [Ennis, Zielinska-Lipiec, 1997, Igarashi, 2000]. Les mesures ont été réalisées au MET sur des répliques extractives.

Auteurs	Traitements thermiques	Diamètre moyen des précipités (nm)
P. J. Ennis, et al., Zielinska et al., 2000	1070°C/715°C	14 +/- 1
	1070°C/775°C	16 +/- 1
	1070°C/835°C	16 +/- 1
	1145°C/775°C	16 +/- 1
Igarashi et al, 2000	1070°C/775°C	20

Tableau 2-6 : diamètre moyen des précipités MX dans l'acier P 92 à réception en fonction du traitement.

Les précipités majoritairement présents parmi les MX sont les nitrures de vanadium [Abe, 2007].

Dans la structure martensitique des aciers à 9% de chrome, les plus gros précipités $M_{23}C_6$ (200nm) sont localisés au niveau des anciens joints de grains austénitiques, alors que les précipités $M_{23}C_6$ de plus petite taille (50-100 nm) sont situés aux frontières de sous-grains [Abe, 2007, Kaneko, 2004].

Comme il a été décrit précédemment, les frontières des anciens joints de grains austénitiques correspondent pour la plupart à des désorientations cristallines élevées. A l'inverse, les joints de lattes de martensite ont principalement des faibles angles de désorientation. La diffusion d'atomes le long des interfaces dépend de la structure de celles-ci. Les vitesses de diffusion le long des joints de forte désorientation sont généralement plus élevées que les vitesses le long des joints de faibles désorientations. Les anciens joints de grains austénitiques constituent alors des chemins de diffusion plus rapides, favorisant ainsi la formation des carbures le long des anciens joints de grains austénitiques au cours du revenu. Le grossissement des $M_{23}C_6$ est donc plus rapide aux anciens joints de grains austénitiques qu'entre les lattes de martensite [Kaneko, 2004]. La formation des carbures dépend également des ségrégations locales (chrome, carbone, azote ...), différentes dans les différents types de joints.

Les MX de type Nb(C, N) apparaissent avant la phase d'austénitisation. Les plus gros ne sont pas dissous au cours de cette phase et grossissent pendant le revenu [P.J. Ennis, W.J. Quadackers, 2000]. Les autres précipitent à nouveau pendant le revenu. A l'inverse, les précipités VN apparaissent au moment du revenu. Le site préférentiel de germination de ces deux types de précipités, Nb(C, N) et VN, se situe dans les lattes de martensite, sur les dislocations. Ils servent d'obstacles aux mouvements des dislocations et retardent le réarrangement des dislocations au cours de la déformation en fluage.

Ces précipités épinglent les dislocations mobiles dans la matrice, conduisant à l'augmentation de la résistance au fluage de ces aciers.

Les VN sont pour la plupart dispersés de manière homogène dans les lattes [Panait et al. 2010, Sawada et al., 2001]. Les NbC ont une taille supérieure à celles des VN.

Les précipités Nb(C, N) de forme sphéroïdale non dissous au cours de l'austénitisation, peuvent servir de sites de germination à des précipités V(N, C) en forme de lamelle lors du revenu. On observe alors des précipités de formes et de compositions complexes, les "V-wings". [P.J. Ennis et al., 1997]. Ces précipités ne sont pas stables et évoluent fortement avec la température de revenu. Ennis et al. ont mesuré une évolution du diamètre moyen de ces précipités de 43 à 104 nm pour la même gamme de traitements thermiques testée.

Le schéma de la Figure 2-6 récapitule les différents lieux de ségrégation des deux types de précipités présents dans un acier 9% de chrome.

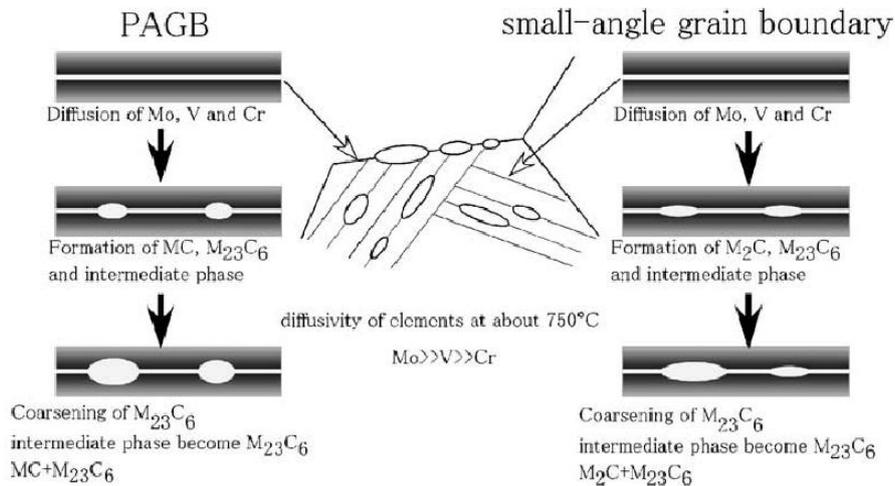


Figure 2-6 : Schéma de répartition des précipités aux différentes interfaces d'un acier 9% de chrome [Kaneko, 2004].
PAGB : ancien joint de grains austénitiques.

Les éléments W et Mo en solution solide retardent la restauration des dislocations lors du fluage en gênant la diffusion des atomes de fer [Abe et al., 1991]. Ces éléments peuvent se dissoudre dans les carbures $M_{23}C_6$, améliorant ainsi leur stabilité à haute température et favorisant la résistance en fluage sur des longues durées.

2.1.8 Conclusions sur le métal de base détensionné

Cet état de l'art sur le métal de base décrit la microstructure du métal de base en acier Grade 92 à l'état de réception après un traitement thermique de normalisation et de revenu. Il s'agit d'une microstructure martensitique arrangée en paquets et en blocs de lattes. La taille des anciens grains austénitiques peut varier entre 10 et 80 μm . Les résultats ci-dessus montrent que le traitement thermique de détensionnement post-soudage (PWHT) ne devrait pas a priori affecter la microstructure du métal de base. On peut donc a priori les appliquer au métal de base « détensionné ».

La taille moyenne des sous-grains de ce matériau est de l'ordre de 0,42 μm (+/- 0,1 μm). La densité de dislocations est estimée à environ 7.10^{14} m^{-2} .

Deux types de secondes phases sont présents dans la microstructure : les précipités $M_{23}C_6$, riches en chrome, en molybdène ou en fer, et les précipités de types MX (M = V ou Nb, et X = C ou N).

Les $M_{23}C_6$ sont localisés au niveau des anciens joints de grains austénitiques ou des sous-joints, et contribuent à la tenue en fluage du matériau, en stabilisant la sous-structure. Dans ce matériau, la taille moyenne de ces précipités est estimée à 89 nm (+/- 13 nm).

Les MX sont répartis de manière homogène dans la microstructure et jouent un rôle prépondérant dans la tenue en fluage du matériau en limitant le mouvement des dislocations. Dans ce matériau, la taille moyenne de ces particules est évaluée à 16 nm (+/- 1nm).