



HAL
open science

Fragilité intergranulaire de l'acier 17-4 PH en cours de vieillissement

Frédéric Christien

► **To cite this version:**

Frédéric Christien. Fragilité intergranulaire de l'acier 17-4 PH en cours de vieillissement. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Nantes, 2001. Français. NNT: . tel-00424547

HAL Id: tel-00424547

<https://theses.hal.science/tel-00424547>

Submitted on 16 Oct 2009

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.

ECOLE DOCTORALE S T I M

« SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION ET DES MATERIAUX »

Année 2001

Thèse de **DOCTORAT**

Spécialité : Métallurgie

présentée et soutenue publiquement par

Frédéric CHRISTIEN

le 28 novembre 2001

à l'École Polytechnique de l'Université de Nantes

FRAGILITE INTERGRANULAIRE DE L'ACIER 17-4 PH EN COURS DE VIEILLISSEMENT

Jury :

M. BADAWI Frédéric, <i>Professeur des universités, Université de Poitiers</i>	Rapporteur
M. BHADSHIA Harshad, <i>Professeur, Université de Cambridge</i>	
M. BOURSIER Jean-Marie, <i>Ingénieur, EDF – Les Renardières</i>	
M. GEYER Philippe, <i>Chef du groupe Mesures Physiques et Chimie, GDL Chinon, EDF</i>	
M. GUTTMANN Michel, <i>Adjoint au Directeur Métallurgie-Qualité, USINOR</i>	Président
M. LE GALL René, <i>Maître de conférences, Université de Nantes</i>	
M. MONTHEILLET Frank, <i>Directeur de Recherche au CNRS, Ecole des Mines de Saint-Etienne</i>	Rapporteur
M. SAINDRENAN Guy, <i>Professeur des universités, Université de Nantes</i>	

Directeur de thèse : G. SAINDRENAN

Co-directeur : R. LE GALL

Laboratoire Génie des Matériaux
Rue Christian Pauc, BP 50609
44 306 NANTES CEDEX 3

N° ED 0366-044

Résumé

Les aciers inoxydables martensitiques présentent une bonne résistance à la corrosion et de hautes caractéristiques mécaniques. L'acier 17-4 PH entre dans cette catégorie d'aciers. Dans l'industrie nucléaire, sa température d'utilisation se situe autour de 300°C et les durées de services sont de l'ordre de 10⁵ heures. La précipitation de la phase α' , riche en chrome, induit un durcissement important et une élévation de la température de transition ductile – fragile (TTDF). En outre, le traitement de revenu de l'acier et les conditions de service peuvent induire la ségrégation intergranulaire du phosphore qui contribue également à augmenter la TTDF.

Cette étude a permis d'établir une corrélation entre la ségrégation intergranulaire du phosphore mesurée par spectrométrie d'électrons Auger et l'attaque métallographique de l'acier dans un réactif à base d'acide picrique. La ségrégation concerne les anciens joints de grains austénitiques, mais aussi les interfaces séparant les paquets de lattes de martensite.

La reproduction des conditions de service (maintiens à 320°C éventuellement sous contrainte jusqu'à 15700 heures) a permis de mettre en évidence les conditions d'apparition de la fragilité intergranulaire et de quantifier son influence sur la TTDF. Il en ressort un effet de *synergie* entre la dureté de l'acier et le taux de ségrégation intergranulaire du phosphore : la fragilité intergranulaire n'apparaît que si le revenu de l'acier s'accompagne d'une ségrégation notable du phosphore (cas d'un revenu à 600°C) et que le durcissement associé au maintien à 320°C est suffisant. L'application d'une contrainte de traction en cours de maintien à 320°C aggrave la fragilité intergranulaire.

Les résultats sont synthétisés sous la forme d'une relation empirique permettant de prévoir la TTDF en fonction de la dureté et du taux de ségrégation intergranulaire.

Mots-clés : *ségrégation, spectrométrie Auger, métallographie, fragilité intergranulaire, rupture, Charpy, acier martensitique.*

Abstract

Martensitic stainless steels show a good corrosion resistance and high mechanical properties. In nuclear industry, martensitic stainless steel 17-4 PH is used at medium temperature (about 300°C) for very long times ($\approx 10^5$ hours). The precipitation of the α' chromium-rich phase causes a significant hardening and a rise of the ductile-to-brittle transition temperature (DBTT). Moreover, tempering treatment and working conditions can induce phosphorus intergranular segregation, which also contributes to increase the DBTT. In this study, a correlation between phosphorus intergranular segregation measured by Auger electron spectroscopy and metallographic etching of the steel in a picric acid reagent was established. The segregation takes place in the former austenitic grain boundaries, but also in the martensite lath packet boundaries.

The working conditions (times up to 15700 hours at 320°C) of the steel were reproduced in order to highlight the conditions in which intergranular brittleness appears and to quantify its influence on the DBTT. We observe a *synergetic* effect between the hardness and the phosphorus intergranular segregation rate: intergranular brittleness appears provided that phosphorus segregation is high enough after tempering (tempering treatment at 600°C for example) and that the steel is hard enough after ageing at 320°C. Applying a tensile stress on the steel during ageing at 320°C makes the grain boundaries more brittle.

The results are synthesised in the form of an empirical relation that enables to predict the DBTT from Vickers hardness and intergranular segregation measurements.

Key-words: *segregation, Auger spectroscopy, metallography, intergranular brittleness, rupture, Charpy, martensitic steel.*

Discipline : Science des matériaux

N° : ED 0366-044

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Génie des Matériaux de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes en collaboration avec le Groupe des Laboratoires EDF de Chinon.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur G. Saindrenan, Professeur à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, pour m'avoir patiemment et amicalement guidé tout au long de ce travail et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie vivement Monsieur R. Le Gall, co-directeur de thèse, pour son soutien et son aide précieuse dans des domaines qui dépassent largement celui de la métallurgie.

Monsieur M. Guttman, adjoint au directeur métallurgie-qualité d'USINOR, m'a fait l'honneur de présider mon jury. Qu'il trouve ici l'expression de mes respectueux remerciements.

J'adresse mes remerciements à Monsieur F. Badawi, Professeur à l'Université de Poitiers, d'avoir témoigné de l'intérêt à ce travail en acceptant d'être rapporteur et de participer au jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur F. Montheillet, Directeur de Recherche au CNRS (Ecole des Mines de Saint-Etienne), d'avoir accepté la charge de rapporteur et la participation au jury.

Je suis très honoré par la présence dans ce jury de Monsieur H. Bhadeshia, Professeur à l'Université de Cambridge. Qu'il en soit vivement remercié.

Que Messieurs J. M. Boursier, Ingénieur EDF (Les Renardières), et P. Geyer, Chef du groupe « Mesures Physiques et Chimie » du GDL de Chinon, soient également remerciés pour leur collaboration scientifique et leur participation à ce jury.

Monsieur Y. Borjon-Piron, Technicien à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, a grandement contribué à la construction du dispositif de vieillissement sous contrainte. Je l'en remercie sincèrement.

Les recuits à haute température de l'acier ont été réalisés au CERN de Genève par l'équipe de Monsieur J. P. Bacher. Qu'il en soit vivement remercié.

Pour leur implication dans cette étude et pour leurs conseils, je remercie sincèrement l'ensemble des collaborateurs d'EDF, Messieurs D. Michel, J. M. Boursier, M. Cleurenec, P. Geyer et N. Fleck, avec qui j'ai entretenu des relations amicales au cours de ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement l'ensemble du personnel du Laboratoire Génie des Matériaux grâce à qui j'ai pu réaliser ce travail dans un climat particulièrement serein et amical.

Enfin, j'adresse une pensée à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont accompagné dans cette expérience.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	6
CHAPITRE 1 : L'ACIER 17-4 PH.....	8
1. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ACIER	8
2. PRÉCIPITATION.....	8
2.1. Précipitation du cuivre.....	8
2.2. Démixtion fer-chrome.....	9
2.3. Précipitation des sulfures de manganèse	11
3. TRANSFORMATIONS DE PHASES.....	13
4. MICROSTRUCTURE	15
4.1. Les structures martensitiques en lattes	15
4.2. Taille de grain de l'acier 17-4 PH	17
4.3. Structure martensitique.....	18
4.3.1. Révélation de la structure en lattes par attaque chimique	18
4.3.2. Observation des micro-reliefs liés à la transformation martensitique	19
5. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	20
5.1. Durcissement par précipitation	21
5.2. Influence du revenu sur les propriétés mécaniques.....	22
5.3. Cinétiques de durcissement.....	23
CHAPITRE 2 : LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE.....	25
1. THERMODYNAMIQUE DE LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE.....	25
2. ASPECTS CINÉTIQUES DE LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE.....	28
2.1. Approche analytique	29
2.2. Approche numérique	30
3. SÉGRÉGATION DANS LES STRUCTURES MARTENSIQUES EN LATTES.....	31
3.1. Ségrégations sur les différents types d'interfaces	31
3.1.1. Cas des anciens joints de grains austénitiques (joints γ).....	31
3.1.2. Cas des joints α	32
3.1.3. Cas des parois interlattes	32
3.2. Aspects diffusifs	32
3.2.1. Position du problème	32
3.2.2. Résultats expérimentaux.....	33
CHAPITRE 3 : LA FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE.....	35
1. LA LIAISON MÉTALLIQUE	35
2. EFFET DE LA SÉGRÉGATION SUR LE TRAVAIL DE DÉCOHÉSION INTERGRANULAIRE.....	37
2.1. Approche thermochimique.....	37
2.2. Approche électronique	39

3. MÉCANISMES DE FISSURATION INTERGRANULAIRE. COMPARAISON CLIVAGE – RUPTURE INTERGRANULAIRE.....	40
3.1. Nucléation.....	40
3.2. Extension initiale.....	41
3.3. Franchissement d'un obstacle.....	41
3.4. Exemple.....	42
3.5. Correction plastique.....	43
4. LA TRANSITION DUCTILE-FRAGILE DANS LES MÉTAUX CLIVABLES.....	45
4.1. Origine de la transition ductile–fragile.....	45
4.2. Influence des paramètres métallurgiques sur la température de transition.....	46
4.2.1. Dureté.....	46
4.2.2. Taille de grain.....	47
4.2.3. Ségrégation intergranulaire.....	47
5. INFLUENCE DE LA DURETÉ ET DE LA TAILLE DE GRAIN SUR LA FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE – CAS DES ACIERS..	48
6. RÔLE DES JOINTS α DANS LES STRUCTURES MARTENSITIQUES EN LATTES	50
7. CAS DE L'ACIER 17-4 PH.....	50
CHAPITRE 4 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	52
1. DISPOSITIF DE VIEILLISSEMENT SOUS CONTRAINTE.....	52
1.1. Géométrie des éprouvettes destinées au vieillissement sous contrainte	52
1.2. Conception des fours.....	53
1.2.1. Chauffage – Régulation – Isolation	53
1.2.2. Application de la contrainte.....	54
1.2.3. Conditions de vieillissement.....	55
2. L'ESSAI CHARPY.....	56
3. LES TECHNIQUES D'ÉTUDE DE LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE	58
3.1. La spectrométrie d'électrons Auger	58
3.1.1. Principe.....	58
3.1.2. Application à l'étude de la ségrégation intergranulaire	59
3.2. La métallographie	60
3.2.1. Principe.....	60
3.2.2. Mise en évidence de la ségrégation du phosphore	61
CHAPITRE 5 : RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	63
1. FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE À 450°C.....	63
1.1. Aspects fractographiques	63
1.1.1. Evolution du faciès de rupture après maintien à 450°C.....	63
1.1.2. Influence de la taille de grain.....	64
1.1.3. Influence de la dureté	65
1.2. Mise en évidence de la ségrégation intergranulaire à 450°C.....	66
1.2.1. Spectrométrie Auger sur joints rompus	66
1.2.2. Métallographie.....	68
1.3. Influence de la ségrégation du phosphore sur la température de transition ductile - fragile	71
2. FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE À 600°C.....	73

2.1. Aspects fractographiques	74
2.1.1. Evolution du faciès de rupture après maintien à 600°C	74
2.1.2. Influence de la taille de grain.....	75
2.2. Métallographie	76
2.3. Influence de la ségrégation du phosphore sur la température de transition ductile - fragile.....	78
3. VIEILLISSEMENT EN CONDITIONS DE SERVICE	79
3.1. Cas de l'acier à « petits » grains (17,5 µm)	80
3.1.1. Enoncé des résultats.....	80
3.1.2. Cas de l'acier revenu à 600°C	83
3.1.3. Cas de l'acier revenu à 450°C	89
3.1.4. Influence de la contrainte.....	91
3.2. Cas de l'acier à « gros » grains (136 µm)	95
4. RELATION EMPIRIQUE	99
5. DISCUSSION : INFLUENCE DE LA DURETÉ ET DE LA TAILLE DE GRAIN SUR LA FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE.....	104
5.1. Influence de la dureté.....	104
5.2. Influence de la taille de grain	111
5.2.1. Compétition clivage – rupture intergranulaire	111
5.2.2. Compétition rupture intergranulaire – rupture ductile	111
CONCLUSION	113
ANNEXES	115
Annexe 1 : Courbes de transition ductile - fragile.....	115
Taille de grain : 17,5 µm - Acier revenu à 450°C.....	115
Taille de grain : 17,5 µm - Acier revenu à 600°C.....	116
Taille de grain : 136 µm - Acier revenu à 450°C.....	117
Taille de grain : 136 µm - Acier revenu à 600°C.....	117
Annexe 2 : Traitement thermique de grossissement des grains	118
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	119

INTRODUCTION

La solution nucléaire propose une réponse à l'exigence de production massive et peu coûteuse d'énergie électrique. Elle implique néanmoins la « gestion du risque » liée à l'utilisation de matériaux radioactifs. On comprend donc que la fiabilité des installations de production fasse l'objet d'une grande attention. En particulier, l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux métalliques de structure en cours de service est d'une importance capitale.

Cette évolution a des origines et des causes nombreuses et variées issues de la complexité des installations. Il est d'usage de distinguer dans le génie nucléaire les matériaux soumis à l'irradiation et ceux qui ne le sont pas. Les premiers subissent des dégâts très spécifiques induits par les flux de particules (neutrons, ions secondaires, γ , α). Les seconds voient leur propriétés évoluer sous l'effet des conditions physiques ou chimiques de fonctionnement de la partie non irradiée de l'installation (température, pression, présence de milieux agressifs...). L'acier 17-4 PH objet de ce travail entre dans cette dernière catégorie de matériaux.

On parle de « vieillissement » de ces matériaux pour exprimer une augmentation progressive de leur fragilité. Dans le cas de métaux de structure cubique centrée, il se manifeste par une élévation de la température de transition ductile – fragile. La « gestion du risque » peut alors passer par une limitation du temps de service, génératrice de surcoûts. Une autre stratégie vise à comprendre l'origine de cette fragilité et à identifier, dans la mesure du possible, les conditions qui permettent de l'éviter.

L'acier 17-4 PH entre dans la fabrication de nombreuses pièces de l'industrie nucléaire : tiges de vannes, rouets de pompes, visserie... Sa température d'utilisation habituelle est de l'ordre de 300°C. A cette température, le durcissement matriciel est sensible et induit une élévation de la température de transition ductile - fragile. En outre, des examens fractographiques ont montré que les ruptures obtenues en laboratoire après des temps de service importants peuvent présenter, dans certaines conditions, un caractère partiellement intergranulaire, ce qui a conduit à suspecter une dégradation de la cohésion des joints de grains liée à la ségrégation intergranulaire du phosphore.

Ce travail a pour objet de mettre en évidence les conditions d'apparition de la fragilité intergranulaire de l'acier 17-4 PH et de quantifier son effet sur la température de transition ductile – fragile. Par ailleurs, l'utilisation de techniques indirectes d'étude de la ségrégation intergranulaire présente un grand intérêt industriel, car elle permet d'éviter la mise en œuvre de techniques spectrométriques lourdes (spectrométrie d'électrons Auger sur joints rompus,

microscopie électronique en transmission couplée à une technique analytique, sonde tomographique). Une partie de cette étude est consacrée à la mise au point d'un test simple permettant de révéler l'état de ségrégation des joints de grains et d'estimer la température de transition ductile – fragile de l'acier.

La première partie de ce travail est consacrée à la présentation de l'acier 17-4 PH dans ses aspects chimiques, microstructuraux et mécaniques. La description de la ségrégation interfaciale et de ses conséquences sur les propriétés mécaniques des matériaux métalliques fait l'objet des deuxième et troisième chapitres. Le chapitre suivant présente les techniques expérimentales mises en œuvre dans cette étude. Les résultats sont présentés et discutés au cinquième chapitre. En conclusion, nous résumons notre contribution au sujet et proposons quelques pistes susceptibles de limiter le vieillissement en service de l'acier 17-4 PH.

CHAPITRE 1 : L'ACIER 17-4 PH

L'acier 17-4 PH utilisé au cours de cette étude provient de la société UGINE (coulée N°818025).

Il s'agit d'un acier inoxydable martensitique à durcissement structural.

Il nous a été livré en barres de 15 mm de diamètre à l'état trempé. La trempe est réalisée dans l'eau depuis $(1040 \pm 10)^\circ\text{C}$ sur une bobine ne contenant qu'une seule épaisseur de barre. Le matériau est légèrement écroui à l'état de livraison puisque, à l'issue de la trempe, il subit un traitement d'étirage à température ambiante, de façon à éliminer la courbure des barres induite par le bobinage. On estime à 7% la déformation relative due à cette étape d'étirage.

1. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ACIER

Tableau 1 : Composition chimique de l'acier 17-4 PH utilisé dans cette étude.

	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	Nb	Ta	S	P
Pourcentage massique	74,983	0,031	0,31	0,81	4,82	15,61	0,03	3,12	0,03	0,21	0,01	0,02	0,016
Pourcentage Atomique	74,314	0,143	0,61	0,82	4,54	16,62	0,017	2,72	0,028	0,13	0,003	0,035	0,0286

2. PRÉCIPITATION

L'acier 17-4 PH est le siège de plusieurs phénomènes relevant de la précipitation :

1. Précipitation du cuivre, responsable du durcissement structural de l'acier,
2. Démixtion fer-chrome, à l'origine d'un durcissement matriciel à basse température,
3. Précipitation de sulfures (MnS), carbures et carbo-nitrures.

2.1. Précipitation du cuivre

La solubilité du cuivre dans le fer α est faible ($< 1\%$ en-deçà de 700°C).

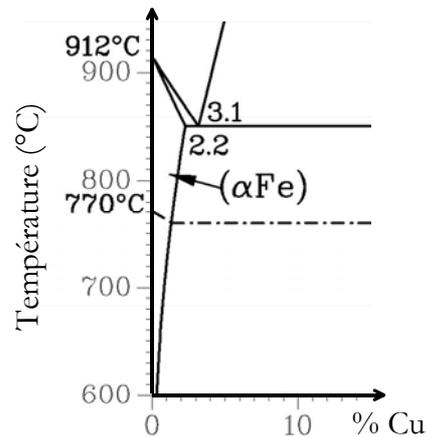


Figure 1 : Diagramme d'équilibre Fe-Cu (ASM).

Une étude entièrement consacrée à l'acier 17-4 PH et reposant sur des travaux de sonde atomique a montré l'état de précipitation du cuivre à l'issue de différents traitements thermiques¹. Après 4 h à 580°C, des zones riches en cuivre de forme sphérique et dont le rayon n'excède pas quelques nanomètres se sont formées. La concentration en cuivre de ces précipités est de l'ordre de 50 %. Les clichés de diffraction électronique semblent montrer qu'ils sont cohérents avec la matrice martensitique (structure cubique centrée). Un maintien de 100 heures à 400°C conduit à une densité importante de précipités d'environ 3 nm de diamètre dont la concentration en cuivre est de l'ordre de 70%. Leur taille augmente jusqu'à 8 nm après 5000 heures à 400°C. La précipitation du cuivre est à l'origine du durcissement structural de l'acier.

2.2. Démixtion fer-chrome

Le système fer-chrome présente une zone de démixtion en-deçà de 565°C². Pour des concentrations en chrome suffisamment importantes, la démixtion peut s'opérer suivant un mécanisme de *décomposition spinodale*.

Considérons le cas d'une solution binaire dont la courbe d'enthalpie libre présente une forme dite « en dos de chameau » (figure 2). A l'équilibre, le système est biphasé et les fractions atomiques X_1^{Eq} et X_2^{Eq} de l'espèce B dans chacune des deux phases sont déduites de la règle de la tangente commune. La variation de X_1^{Eq} et X_2^{Eq} avec la température donne les limites du domaine de démixtion.

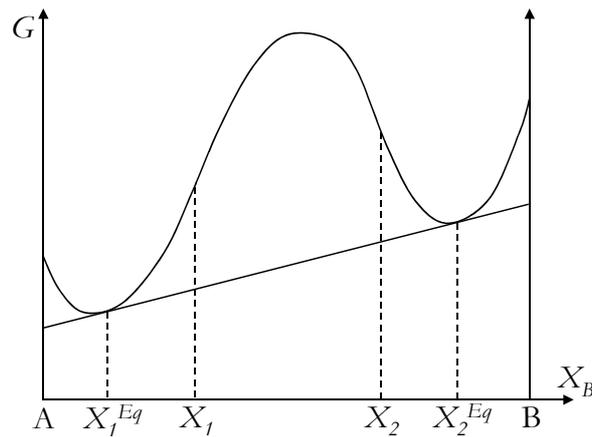


Figure 2 : Courbe d'enthalpie d'un système à démixtion.

Soient X_1 et X_2 les concentrations correspondant aux points d'inflexion de la courbe d'enthalpie libre. On montre que³ :

- Pour une solution de concentration X comprise entre X_1 et X_2 , toute variation infinitésimale autour de X s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre du système. L'alliage est instable et la démixtion démarre instantanément.
- Si X est compris entre X_1^{Eq} et X_1 ou entre X_2 et X_2^{Eq} , le système doit, pour atteindre l'état d'équilibre, passer par des états moins stables que l'état initial. Ceci ne peut se faire que par des fluctuations importantes, donc de faible probabilité, autour de X et l'équilibre ne peut être atteint qu'après un temps d'incubation.

Les concentrations X_1 et X_2 varient en fonction de la température et en reportant ces valeurs dans un diagramme d'équilibre, on obtient la *courbe spinodale*. La figure 3 illustre le cas du système fer-chrome.

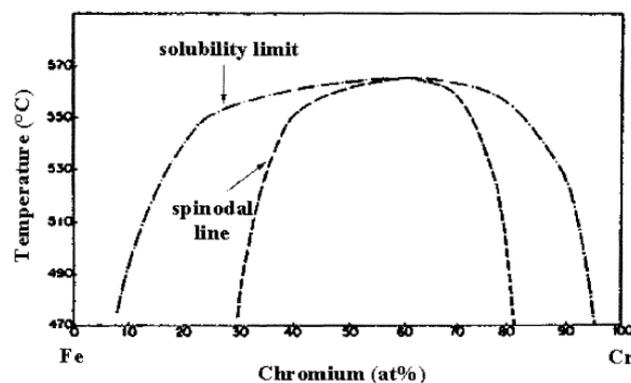


Figure 3 : courbe de solubilité et courbe spinodale du système Fe-Cr².

Dans le domaine situé entre la courbe de solubilité et la courbe spinodale, la démixtion s'effectue par un processus classique de germination et croissance. A l'intérieur de la courbe spinodale, elle est obtenue grâce à des variations de composition d'abord très faibles qui s'amplifient progressivement. On parle de *décomposition spinodale*. Ce processus ne crée pas d'interface franche à proprement parler, mais une alternance de zones riches et pauvres en soluté.

Les travaux de sonde atomique précédemment évoqués¹ ont montré que la démixtion Fe-Cr s'effectue dans l'acier 17-4 PH à l'échelle nanométrique. Un maintien de 100 heures à 400°C conduit à des fluctuations de la concentration en chrome de l'ordre du nanomètre. On nomme α' la phase enrichie en chrome ($\approx 25\%$). Après 5000 heures à 400°C, la phase α' contient environ 40 % de chrome. D'après les auteurs, cette démixtion s'opère selon un mécanisme de décomposition spinodale. Cette dernière proposition est en contradiction avec la figure 3 selon laquelle ce processus ne devrait pas concerner l'acier 17-4 PH en raison de sa trop faible teneur en chrome. Par la suite, nous parlerons donc de *démixtion fer-chrome*, en omettant de préciser si elle s'opère par un processus de précipitation classique ou par décomposition spinodale. Quoiqu'il en soit, ce phénomène est à l'origine d'un durcissement important de l'acier à basse température ($< 550^\circ\text{C}$).

2.3. Précipitation des sulfures de manganèse

Le soufre est l'une des espèces responsables de la fragilité intergranulaire du fer. Néanmoins, dans les aciers, la présence de manganèse conduit à un piégeage du soufre sous forme de sulfures de manganèse (MnS). Ce composé est particulièrement stable et se forme même avant la solidification du métal. Turkdogan⁴ a proposé des valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de formation de MnS dans le fer γ :

$$\Delta H = 172 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 57,74 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Ces grandeurs thermodynamiques permettent de calculer, en fonction de la température, l'évolution de la fraction atomique de soufre en solution à l'équilibre thermodynamique. En considérant les concentrations massiques totales en soufre et manganèse indiquées par la feuille de coulée (Mn : 0,81 % ; S : 0,02 %), nous obtenons la courbe de la figure 4.

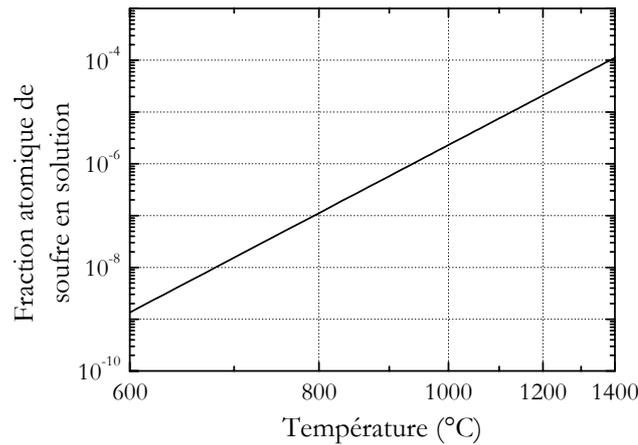


Figure 4 : Solubilité du soufre en fonction de la température.

Au cours de la trempe de l'acier 17-4 PH (réalisée classiquement depuis 1040°C), le refroidissement s'effectue essentiellement dans le domaine austénitique (figure 6). La fraction atomique de soufre en solution après trempe est fonction de la vitesse de refroidissement. Si on fait l'hypothèse qu'elle suit la courbe d'équilibre jusqu'à 800°C, on obtient après trempe une concentration l'ordre du 10^{ème} de ppm, ce qui est très faible. Dans le domaine martensitique, la courbe de la figure 4 n'est en toute rigueur plus valide. La stabilité des sulfures de manganèse demeure néanmoins très importante.

En microscopie électronique à balayage, les sulfures de manganèse peuvent être visualisés en imageant les électrons rétrodiffusés. On obtient ainsi une carte des hétérogénéités de composition chimique de l'échantillon à l'échelle du 10^{ème} de μm . L'observation d'un échantillon d'acier 17-4 PH à l'état trempé fait ainsi apparaître des inclusions (figure 5) que l'on peut analyser par EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Les inclusions noires apparaissant sur la figure 5 correspondent à des sulfures de manganèse. On observe également des inclusions claires riches en azote et niobium : il s'agit de carbo-nitrides de niobium.

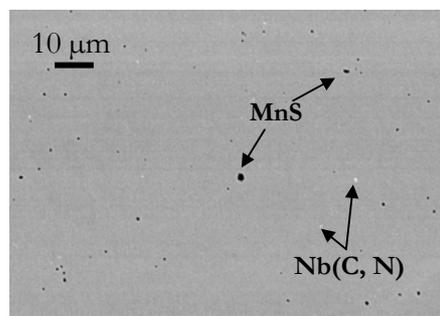


Figure 5 : Image en électrons rétrodiffusés d'une surface d'acier 17-4 PH à l'état trempé.

Il faut également mentionner la présence dans l'acier 17-4 PH de carbures de types $M_{23}C_6$ ⁵.

3. TRANSFORMATIONS DE PHASES

A température ambiante, l'acier 17-4 PH est martensitique (structure cubique centrée). Au cours d'une excursion thermique à température suffisamment haute, les transformations structurales peuvent être mises en évidence par dilatométrie (figure 6). En effet, au chauffage, l'austénitisation s'accompagne d'une contraction de l'acier due à la plus grande compacité de l'austénite (structure cubique faces centrées). Au contraire, au refroidissement, la transformation martensitique induit une augmentation de volume du matériau. Les variations dimensionnelles associées à ces transformations se superposent évidemment à la dilatation ou la contraction thermique de l'échantillon. La figure 6 fait apparaître la variation de longueur relative d'un échantillon d'acier 17-4 PH au cours de deux cycles thermiques consécutifs comprenant chacun une montée à 900°C à 100°C.h⁻¹ et un retour à l'ambiante à la même vitesse.

La transformation martensite → austénite s'effectue entre 600°C et 780°C. Compte tenu de la faible vitesse de montée en température utilisée ici, il est peu probable que l'étendue importante de ce domaine soit le reflet d'une limitation cinétique de la transformation. Il faut donc en conclure que, dans cette gamme de températures, l'acier est biphasé. Au refroidissement, la transformation martensitique débute à 130°C. L'évolution de la courbe en-deçà de 130°C laisse penser que la transformation est quasiment achevée à l'ambiante. Il convient de préciser que, contrairement au cas des aciers au carbone, la transformation au refroidissement s'effectue selon un mode martensitique quelle que soit la vitesse de refroidissement.

On observe enfin que le premier cycle s'accompagne d'une contraction irréversible ($\Delta l/l \approx -2,5 \cdot 10^{-3}$) : ceci est imputable à l'élimination, au cours de la transformation martensite → austénite, des défauts d'érouissage introduits dans l'acier lors de l'étirage à froid.

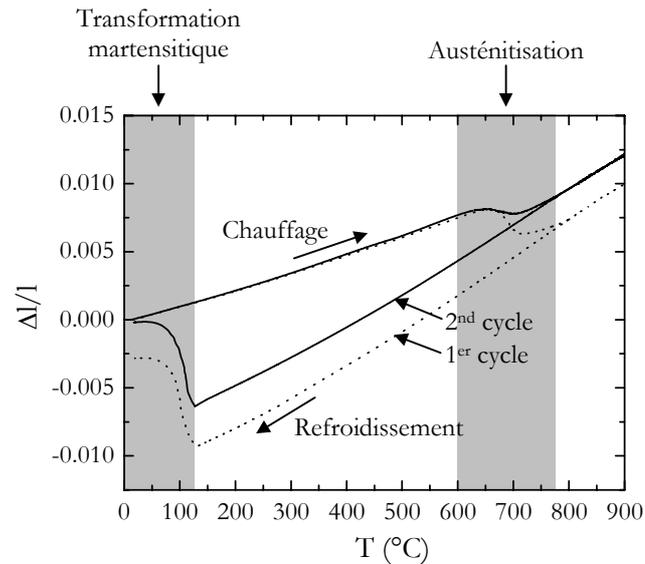


Figure 6 : cycles dilatométriques de l'acier 17-4 PH. Les vitesses de montée et descente en température sont de $100^{\circ}\text{C}.\text{h}^{-1}$.

Ces résultats sont corroborés par ceux de diffraction des rayons X à chaud. Des diagrammes enregistrés entre 40 et 120° (2θ) à 20°C et 850°C montrent clairement la modification de structure cristalline (figure 7) et nous permettent de calculer les paramètres de maille de chacune des structures :

$$a_{\text{martensite}} = 2,86 \text{ \AA}$$

$$a_{\text{austénite}} = 3,57 \text{ \AA}$$

On note également la présence d'austénite résiduelle à l'état de livraison. Sa fraction volumique peut être estimée à 2-3 %.

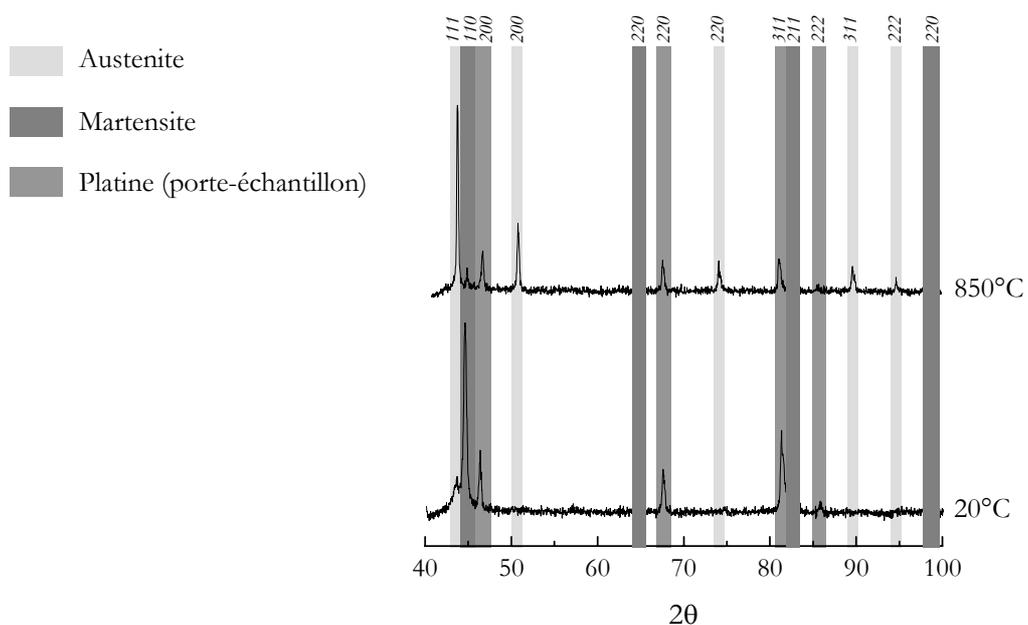


Figure 7 : diagrammes de diffraction X de l'acier 17-4 PH à 20°C et à 850°C .

La figure 8 fait apparaître des diagrammes enregistrés à différentes températures au cours du chauffage et du refroidissement. Les structures cristallines obtenues sont compatibles avec les résultats de dilatométrie. On observe à 600°C la formation d'austénite de réversion.

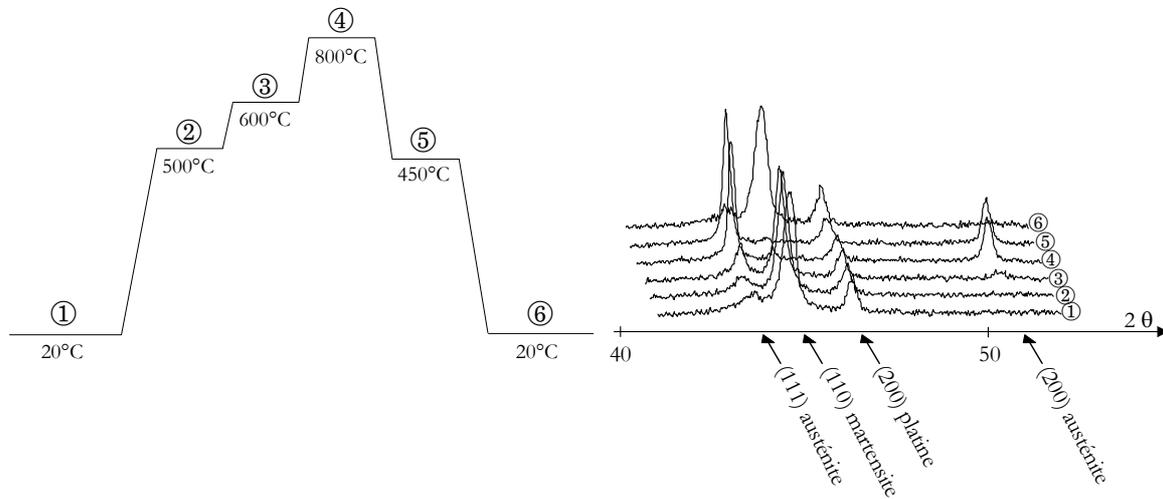


Figure 8 : diagrammes de diffraction X de l'acier 17-4 PH. La présence du pic de platine provient du porte-échantillon.

4. MICROSTRUCTURE

4.1. Les structures martensitiques en lattes

A la différence des transformations par germination et croissance thermoactivées mettant en jeu des diffusions atomiques sur de longues distances, les transformations martensitiques font intervenir des mouvements collectifs et coordonnés d'atomes sur de très petites distances, de l'ordre de la distance interatomique. On dit aussi qu'elles s'effectuent par cisaillement du réseau cristallin. Dans les aciers contenant moins de 0,5 % massique de carbone ou dans les aciers alliés, la martensite apparaît sous forme de « lattes », elles-mêmes regroupées en paquets. L'acier 17-4 PH présente lui aussi une structure martensitique dite « en lattes ».

Au cours de la transformation, des « paquets », regroupant plusieurs lattes parallèles entre elles, prennent naissance dans les joints austénitiques ou « joints γ » et progressent à l'intérieur du grain jusqu'à entrer en contact les uns avec les autres⁶. On a alors constitution de nouvelles interfaces que l'on appelle joints ferritiques ou « joints α ».

Ce mode de transformation impose qu'un paquet de lattes soit toujours inclus dans un grain austénitique. En d'autres termes, les anciens joints de grains ne sont jamais traversés par les paquets de lattes et la transformation martensitique « n'efface » pas les joints γ , contrairement à une transformation diffusive classique. On peut ainsi schématiser la structure (figure 9) :

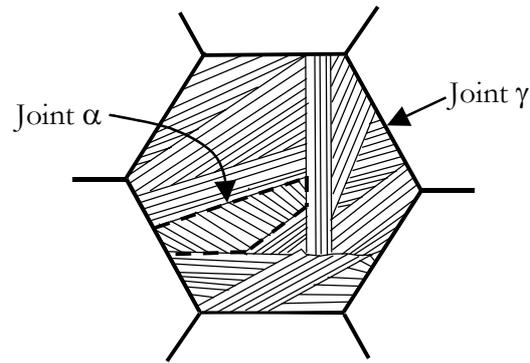


Figure 9 : structure martensitique en lattes.

A mesure que la transformation progresse, la taille des paquets diminue puisque leur croissance est stoppée par les paquets déjà constitués. Il existe une relation entre la taille moyenne des paquets d_α et la taille des grains de l'austénite mère d_γ . Guttman⁶ a proposé une approximation analytique des résultats expérimentaux de Roberts⁷ :

$$\log(2d_\alpha) = 0,22 + \frac{1}{2}\log(2d_\gamma) \quad (1)$$

D'un point de vue cristallographique, l'observation en diffraction d'électrons rétrodiffusés d'une structure martensitique en lattes (acier à 0,2% massique de carbone) a mené aux conclusions suivantes⁸ :

1. Les lattes constituant un paquet sont en fait des groupes de plusieurs cristallites faiblement désorientées (quelques degrés) les unes par rapport aux autres (figure 10).
2. Dans un paquet donné, la désorientation moyenne entre les lattes n'est pas aléatoire, mais systématiquement proche de 60° (figure 10). Ceci suggère que la transformation obéisse aux lois de Kurdjumov-Sachs : deux lattes adjacentes ont en commun un plan de type (110) issu d'un plan (111) de l'ancienne structure austénitique.

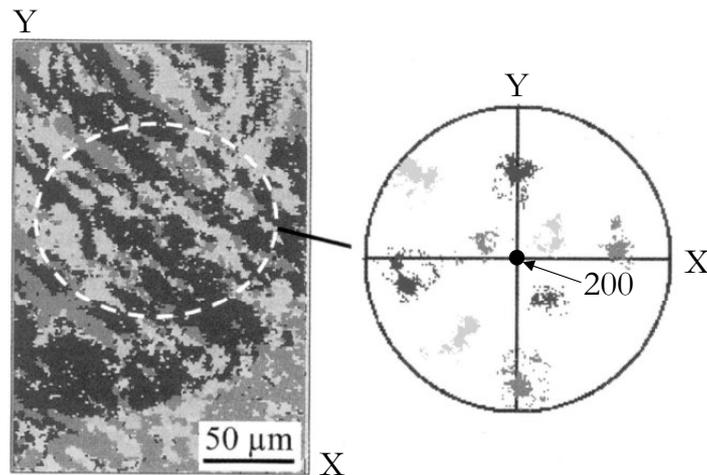


Figure 10 : Carte de diffraction d'électrons rétrodiffusés réalisée à l'intérieur d'un paquet de lattes de martensite et figure de pôles correspondante.

Les joints α naissent de la rencontre aléatoire des paquets de lattes en cours de croissance ; ce sont par conséquent des interfaces quelconques, présentant un désordre atomique important et une énergie élevée⁶.

4.2. Taille de grain de l'acier 17-4 PH

La température et le temps d'austénitisation pilotent la taille des grains austénitiques. Avant livraison, l'austénitisation est réalisée pendant une heure à 1040°C. Ce traitement conduit à une taille de grain de 17,5 μm (figure 11, méthode des intercepts).

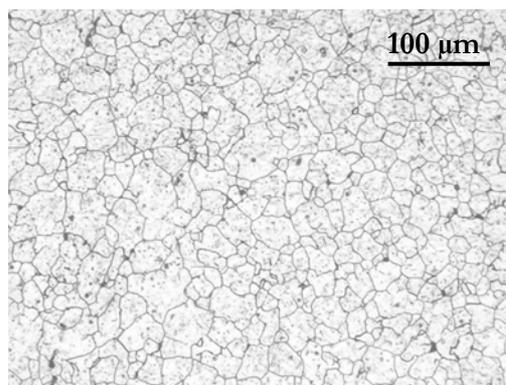


Figure 11 : Anciens joints austénitiques révélés par attaque électrolytique dans l'acide nitrique concentré (52 %) d'un échantillon à l'état de livraison (recuit 1 heure à 1040°C + trempe à l'eau). Le potentiel d'attaque a été ajusté pour obtenir une densité de courant de 100 mA.cm².

La figure 12 fait apparaître l'évolution de la taille des grains austénitiques en fonction de la température de recuit.

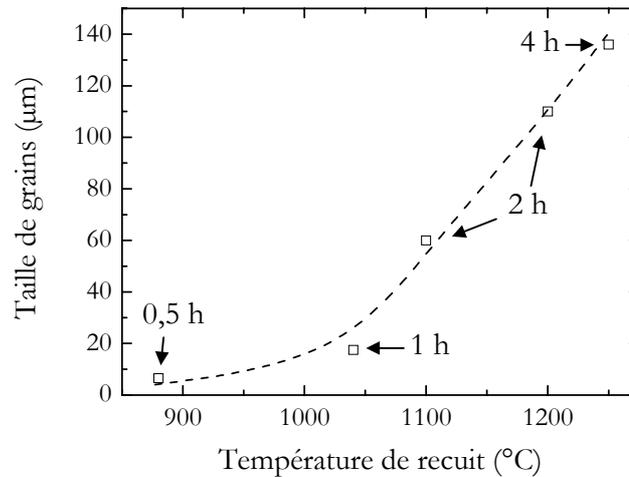


Figure 12 : Taille des grains austénitiques en fonction de la température de recuit. On notera que les recuits ne sont pas isochrones.

4.3. Structure martensitique

4.3.1. Révélation de la structure en lattes par attaque chimique

Il est admis que, dans un métal polycristallin, la vitesse de corrosion varie d'un grain à l'autre puisqu'elle dépend de leur orientation par rapport à la surface d'attaque. Dans une structure martensitique, les lattes ne partagent pas la même orientation cristalline (figure 10), ce qui peut être mis à profit pour révéler la structure par une simple attaque chimique. La figure 13 fait apparaître le faciès obtenu après attaque « légère » (quelques minutes) dans un réactif à base d'acide picrique (éthanol absolu + acide picrique + chlorure de benzalkonium)¹. L'échantillon a préalablement subi un maintien à 1200°C suivi d'une trempe à l'eau, ce qui a pour effet d'augmenter la taille des grains austénitiques et de faciliter ainsi l'observation.

¹ Nous reviendrons largement sur l'utilisation de ce réactif qui permet également de mettre en évidence la ségrégation intergranulaire du phosphore.

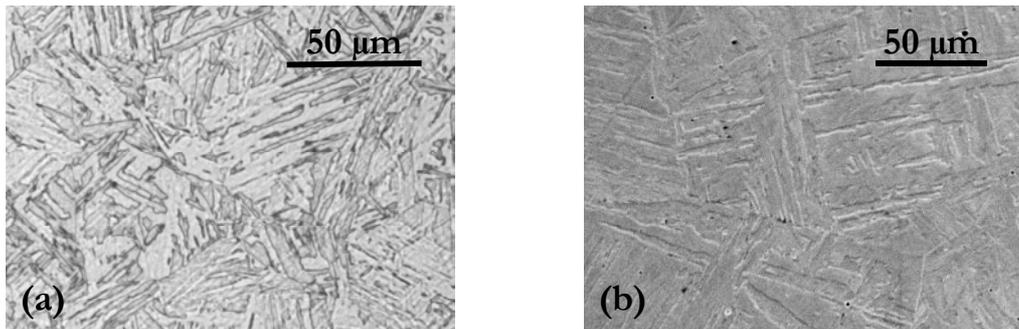


Figure 13 : Mise en évidence des lattes de martensite par attaque chimique. (a) : microscopie optique ; (b) : microscopie électronique à balayage.

4.3.2. Observation des micro-reliefs liés à la transformation martensitique

La transformation martensitique crée, à la surface de l'échantillon dans lequel elle se produit, un relief lié au cisaillement du réseau cristallin. Il est donc possible de suivre l'évolution de la transformation martensitique en observant en microscopie électronique à balayage la surface pré-polie d'un échantillon en cours de refroidissement. Ceci suppose de pouvoir chauffer in-situ l'échantillon sous vide suffisant ($\approx 10^{-6}$ mBar) pour éviter une oxydation excessive de la surface. Dans notre cas, le chauffage de l'échantillon est obtenu par circulation d'un courant électrique dans un ruban de tantale sur lequel l'échantillon a été préalablement soudé par point. Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple soudé sur l'échantillon.

L'échantillon est d'abord maintenu pendant 30 minutes à 1200°C pour :

1. Obtenir une taille de grains importante ($\approx 100 \mu\text{m}$) qui facilite l'observation.
2. Graver les joints de grains austénitiques ce qui permet de les repérer facilement.

On abaisse ensuite la température de l'échantillon jusqu'au démarrage de la transformation martensitique. Dès 190°C, on observe la formation de paquets de lattes qui progressent de façon quasi-instantanée sur toute la largeur du grain (figure 14). Il est probable que la transformation martensitique soit facilitée en surface de l'échantillon, puisque les contraintes mises en jeu sont moindres. Ceci peut expliquer pourquoi on observe, sur la surface de l'échantillon, la formation de paquets de lattes avant que la température de début de transformation mesurée par dilatométrie ne soit atteinte.

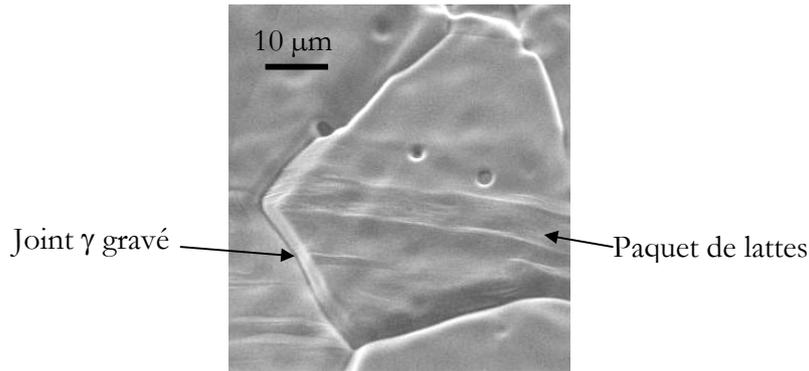


Figure 14 : Formation d'un paquet de lattes de martensite sur un échantillon en cours de refroidissement.

La transformation progresse à mesure que la température diminue ; à l'ambiante, la structure est constituée de paquets de lattes qui subdivisent les anciens grains austénitiques (figure 15).

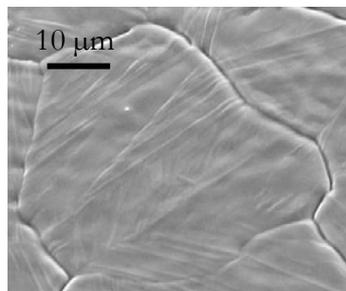


Figure 15 : Ancien grain austénitique subdivisé en paquets de lattes de martensite ($T = 20^{\circ}\text{C}$).

5. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Lors d'un maintien à une température suffisamment basse (revenu, vieillissement...), plusieurs phénomènes, se produisant éventuellement de façon simultanée, sont susceptibles de faire varier les propriétés mécaniques de l'acier 17-4 PH :

- la présence de 3 % de cuivre rend l'acier apte au durcissement structural.
- en-deçà de 550°C , on observe la formation d'une phase α' riche en chrome. On parle aussi de démixtion fer-chrome.
- Enfin, précisons également qu'un revenu à une température suffisamment élevée induit une « restauration » de la structure martensitique (diminution de la densité de dislocations liée à la transformation martensitique et à l'écroutissage éventuel de l'acier).

5.1. Durcissement par précipitation

La présence de précipités dans un métal modifie les forces de freinage qui s'exercent sur les dislocations. En ajustant leur taille et leur répartition, on peut obtenir des durcissements matriciels très importants. Il convient de distinguer deux types de précipités :

- S'ils peuvent être traversés par les dislocations, on parle de précipités « cisailables ». Ils sont petits et cohérents avec la matrice. Leurs interactions avec les dislocations³ sont de type élastique (effet de déformation à l'interface précipité-matrice, effet de module) ou chimique (création d'interfaces supplémentaires lors du cisaillement). La force de freinage qu'ils exercent croît avec leur taille.
- Lorsque les précipités deviennent trop gros ou perdent leur cohérence, il est plus facile pour les dislocations de les contourner que de les traverser. Ces précipités sont dits « contournables » et le freinage des dislocations est d'autant plus efficace qu'ils sont plus proches les uns des autres. A fraction volumique constante, le durcissement est donc une fonction décroissante de leur taille.

La situation peut être schématisée ainsi (figure 16) :

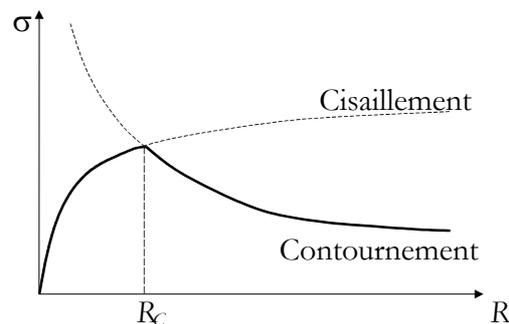


Figure 16 : Influence de la taille des précipités sur le freinage des dislocations.

Le durcissement maximal est obtenu pour un rayon « critique » correspondant à la transition entre le cisaillement et le contournement. Ce rayon est généralement assez faible (quelques nanomètres). Si le durcissement structural est le seul processus de durcissement d'un alliage, il existe alors un couple temps – température permettant d'atteindre la taille de précipités R_c pour laquelle la dureté est maximale. Dans l'acier 17-4 PH, c'est la précipitation du cuivre qui est à l'origine du durcissement structural.

La démixtion fer-chrome conduit à la formation de très petites zones riches en chrome (de l'ordre du nm). Ces zones sont à classer parmi les précipités de type « cisailable » et induisent un durcissement matriciel important.

5.2. Influence du revenu sur les propriétés mécaniques

Dans l'acier 17-4PH, la précipitation du cuivre est responsable des variations importantes de la limite élastique avec la température de revenu (figure 17).

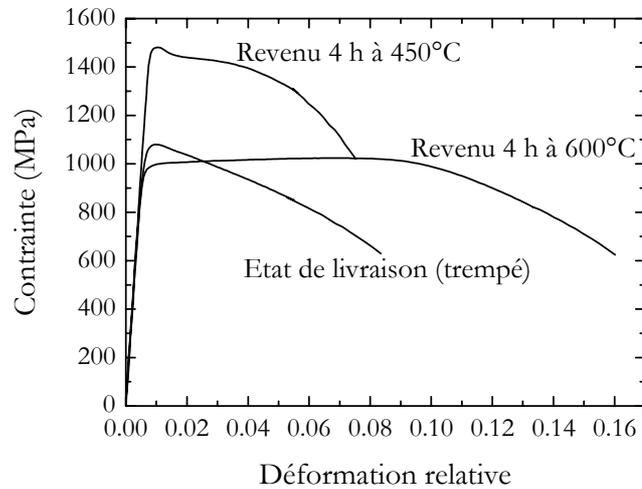


Figure 17 : courbes de traction de l'acier 17-4 PH – vitesse de déformation : $4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Les variations de la limite élastique induisent des décalages de la courbe de transition ductile-fragile (figure 18). Plusieurs états correspondant à des revenus différents ont fait l'objet d'essais Charpy en température. L'énergie disponible de la machine d'essai Charpy est de 300 J. La géométrie de l'éprouvette, entaillée en V, est présentée au chapitre 4 (figure 49).

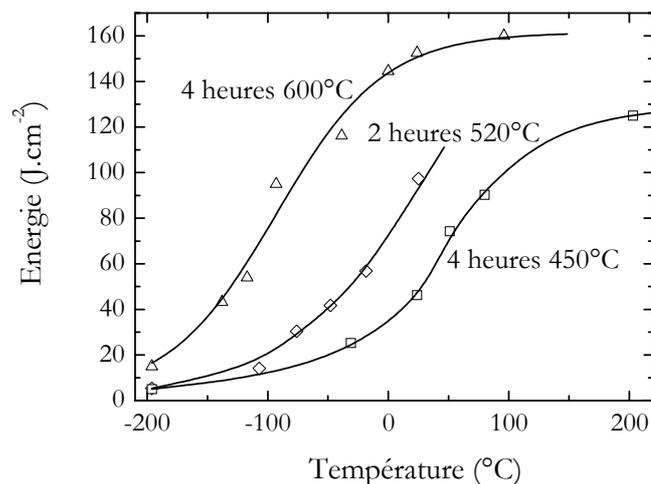


Figure 18 : Courbes de transition ductile-fragile pour différents revenus.

Le tableau 2 et la figure 19 résument l'influence du revenu sur les propriétés mécaniques de l'acier. La dureté Vickers est mesurée sous une charge de 2 kg. On retiendra comme température de transition la température pour laquelle l'énergie de rupture est de $30 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Tableau 2 : Limite élastique conventionnelle à 0,2 % d'allongement ($R_{p\ 0,2}$), dureté Vickers ($H_{V\ 2kg}$) et température de transition ductile - fragile de l'acier 17-4 PH.

Etat	Trempé	Revenu 4 h à 450°	Revenu 2 h à 515°C	Revenu 4 h à 600°C
$R_{p\ 0,2}$	1070	1480	-	980
$H_{V\ 2kg}$	350	480	420	340

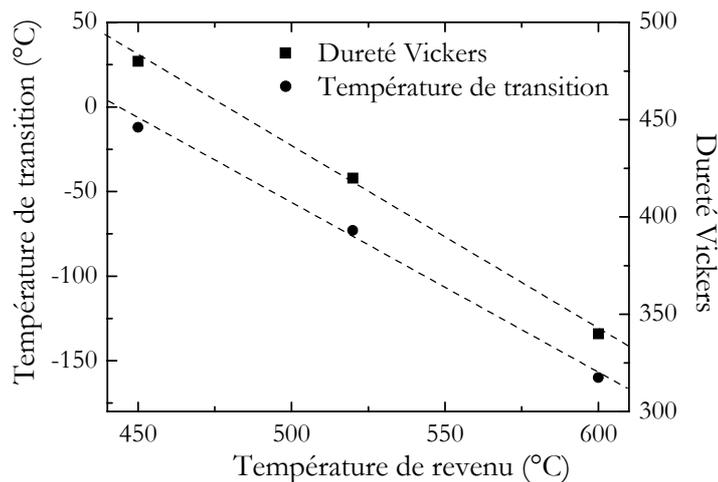


Figure 19 : Influence de la température du revenu sur la dureté et la température de transition ductile – fragile de l'acier 17-4 PH.

5.3. Cinétiques de durcissement

La figure 20 fait apparaître l'évolution de la dureté Vickers de l'acier à 450 et 600°C en fonction du temps. A 450°C, la dureté augmente continûment, même après 1000 heures de maintien. Dans les premières minutes, le durcissement est attribuable à une précipitation fine et dispersée du cuivre. Pour des temps de maintien plus longs, la démixtion fer-chrome⁵ se superpose à l'évolution morphologique des précipités de cuivre et entraîne également un durcissement matriciel. A 600°C, la précipitation du cuivre induit un durcissement très rapide (le premier point correspond à 1 min de maintien). On observe ensuite un adoucissement qui se poursuit jusqu'à plusieurs centaines d'heures sous l'effet de la coalescence probable des précipités de cuivre et d'une « restauration » de la structure s'accompagnant d'une diminution de la densité de dislocations. Notons que la démixtion fer-chrome ne se produit pas à 600°C.

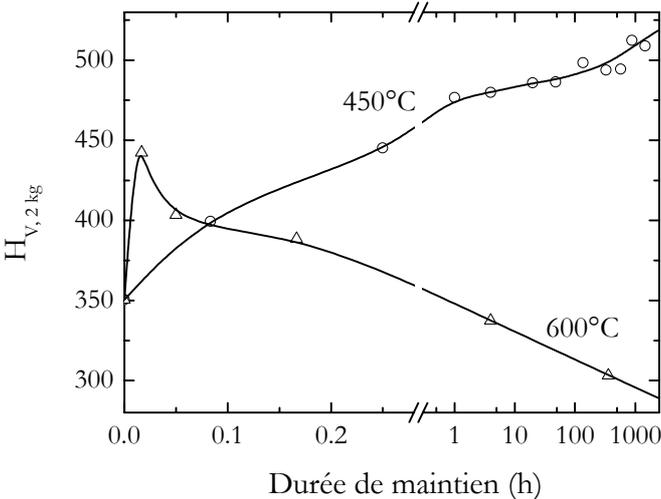


Figure 20 : Evolution de la dureté en fonction du temps à 450°C et 600°C.

CHAPITRE 2 : LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE

La ségrégation désigne de manière générale des écarts locaux à la concentration nominale d'un soluté dans un solvant. Dans les métaux, on peut observer ces écarts sur tous les types de défauts étendus, comme les lignes de dislocations ou les interfaces en général : joints de grains, surfaces internes et externes, joints interphases... (figure 21).

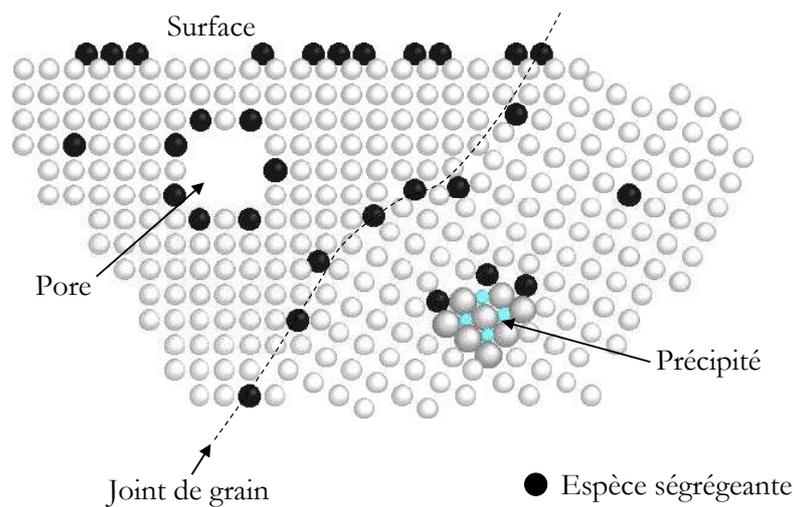


Figure 21 : Ségrégation sur différents types d'interfaces.

Considérons le cas simple d'un système binaire (un solvant et un soluté) constitué d'un cristal limité par une interface. La ségrégation du soluté dans l'interface se produira si elle s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre du système. C'est cette diminution qui constitue la force motrice du phénomène.

1. THERMODYNAMIQUE DE LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE

C'est à McLean et Guttman que l'on doit la première formalisation thermodynamique de la ségrégation¹³. Plus récemment, Du Plessis⁹ a proposé un autre modèle permettant de rendre compte de la ségrégation interfaciale dans le cas d'un soluté en position substitutionnelle. C'est sa démarche que nous allons suivre ici. Considérons un système de m constituants comprenant un volume semi-infini et une interface (figure 22).

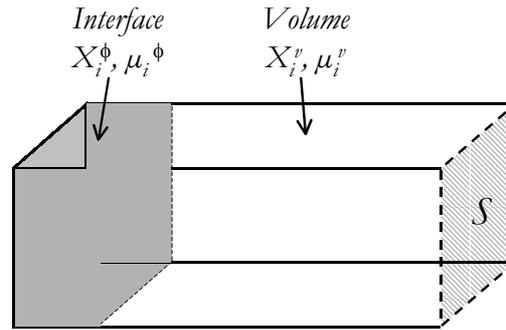


Figure 22 : Volume semi-infini et interface.

L'enthalpie libre du système s'écrit :

$$G = G_V + \sum_{i=1}^m X_i^\phi (\mu_i^\phi - \mu_i^\nu) \quad (2)$$

avec : G_V l'enthalpie libre du système s'il n'y avait pas d'interface,
 X_i^ϕ la fraction atomique de l'espèce i dans l'interface,
 μ_i^ϕ le potentiel chimique de l'espèce i dans l'interface,
 μ_i^ν le potentiel chimique de l'espèce i dans le volume.

L'énergie γ de l'interface est donnée par :

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^m X_i^\phi (\mu_i^\phi - \mu_i^\nu)}{\omega} \quad (3)$$

avec : ω la surface molaire en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

A l'équilibre, le terme G_V est indépendant de la composition de l'interface et l'équilibre s'écrit alors :

$$\frac{\partial G}{\partial X_i^\phi} = \frac{\partial \gamma}{\partial X_i^\phi} = 0 \quad \forall i \quad (4)$$

La force motrice de la ségrégation a donc pour origine la *minimisation de l'énergie d'interface*.

Nous allons considérer le cas d'un système binaire dans lequel le soluté est en position substitutionnelle. Si les indices I et M désignent respectivement le soluté et le métal solvant, l'équation (4) s'écrit :

$$\mu_I^\phi - \mu_I^\nu - \mu_M^\phi + \mu_M^\nu = 0 \quad (5)$$

Dans l'hypothèse de la solution idéale, le potentiel chimique d'une espèce k s'écrit :

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln X_k \quad (6)$$

avec : R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),
 T la température absolue (K).

L'équation (5) devient dans ce cas :

$$\frac{X_I^\phi}{1 - X_I^\phi} = \frac{X_I^\nu}{1 - X_I^\nu} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (7)$$

avec : $\Delta G = \mu_I^{0\phi} - \mu_I^{0\nu} - \mu_M^{0\phi} + \mu_M^{0\nu}$.

L'enthalpie libre de ségrégation ΔG mesure la stabilité du soluté dans l'interface. Ce terme dépend du couple soluté-solvant ainsi que du type d'interface concerné. Il peut également s'écrire sous la forme usuelle d'une contribution enthalpique et d'une contribution entropique :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

Compte tenu de la différence de rayon atomique entre le solvant et le soluté, la fraction atomique maximale X_{max}^ϕ de soluté dans l'interface peut-être inférieure à 1. Dans ce cas, le potentiel chimique de l'impureté dans l'interface s'écrit¹⁰ :

$$\mu_I = \mu_I^0 + RT \ln \frac{X_I^\phi}{X_{max}^\phi} \quad (9)$$

L'équation (7) devient alors :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{X_I^\nu}{1 - X_I^\nu} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (10)$$

Le rapport $\theta = X_I^\phi / X_{max}^\phi$ est appelé taux de recouvrement.

Dans le fer α , l'enthalpie libre de ségrégation intergranulaire du phosphore est donnée par la relation¹¹ :

$$\Delta G = -32 - 0,022T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \quad (11)$$

En surface, Alaoua¹² a proposé une valeur de l'enthalpie libre de ségrégation de 60 kJ.mol^{-1} mesurée à 600°C . Nous allons faire l'hypothèse que cette valeur est indépendante de la

température. La figure 23 montre l'évolution, à l'équilibre thermodynamique, du taux de recouvrement superficiel et intergranulaire de phosphore en fonction de la température, pour l'acier objet de l'étude dont la concentration volumique de phosphore X_p^v est de 286 ppm atomiques.

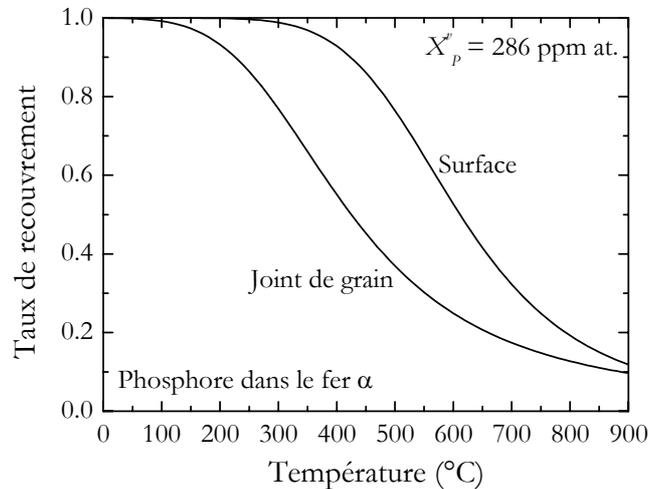


Figure 23 : courbes de ségrégation du phosphore dans le fer α .

La démarche proposée par du Plessis, que nous avons suivie ici dans le cas d'un système binaire, peut être généralisée au cas d'un système à n constituants. C'est aussi le cas de l'approche de Guttman – McLean¹³.

2. ASPECTS CINÉTIQUES DE LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE

La ségrégation d'un ou de plusieurs solutés dans une interface ne peut se faire qu'à 2 conditions :

- Tout d'abord, il doit exister une force motrice de la ségrégation ; ceci se traduit par une enthalpie de ségrégation négative.
- En outre, le ou les solutés concernés doivent être suffisamment mobiles. En d'autres termes, la cinétique de ségrégation est sous la dépendance du coefficient de diffusion du soluté. Si l'on connaît ce coefficient, on peut prévoir l'évolution de la composition chimique de l'interface en fonction du temps. Dans le cas d'un système binaire, on peut, moyennant quelques hypothèses, obtenir assez simplement une formulation analytique de cette évolution. Dans les autres cas, il est possible de recourir à des modèles numériques.

2.1. Approche analytique

Considérons le cas d'un système binaire dans lequel la fraction atomique de soluté à l'instant initial est homogène. L'évolution de X_I^ϕ en fonction du temps s'écrit¹⁴ (modèle cinétique de McLean) :

$$X_I^\phi(t) = X_I^\phi(t = \infty) \cdot (1 - \exp(-s^2) \cdot \text{erf}(s)) \quad (12)$$

$$\text{où : } s = k \frac{\sqrt{D_I t}}{a_\phi} \frac{X_I^v}{X_I^\phi(t = \infty)}$$

avec : k une constante égale à 1 dans le cas d'une surface et à 2 dans le cas d'un joint de grain,
 D_I le coefficient de diffusion du soluté,
 a_ϕ l'épaisseur de l'interface.

Si l'on néglige $X_I^\phi(t=0)$, l'équation (12) devient, pour des temps suffisamment petits :

$$X_I^\phi(t) = \frac{2kX_I^v}{a_\phi} \sqrt{\frac{D_I t}{\pi}} \quad (13)$$

Prenons comme exemple la ségrégation intergranulaire du phosphore dans le fer α . Le coefficient de diffusion du phosphore est donné par la relation (14)⁴⁴ :

$$D_p = 1080 \exp\left(-\frac{288000}{8,314T}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (14)$$

A 450°C, la concentration intergranulaire de phosphore à l'équilibre thermodynamique est de 0,23 ($\Delta G = -32 - 0,022 \times 723 = -47,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $X_{max} = 0,5$). La cinétique de ségrégation intergranulaire est donnée figure 24.

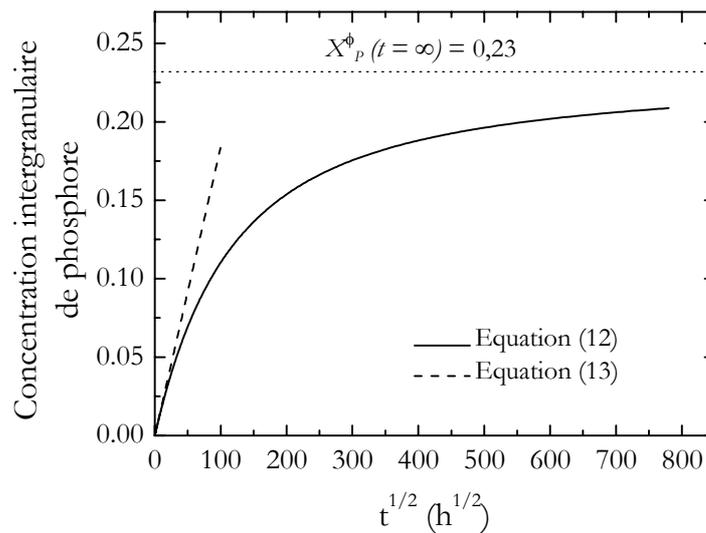


Figure 24 : cinétique de ségrégation intergranulaire du phosphore dans le fer α à 450°C. Modèle analytique de McLean.

La concentration interfaciale tend de façon asymptotique vers sa valeur d'équilibre. La relation (13) est d'autant moins valide que l'on est proche de cette valeur.

2.2. Approche numérique

Plusieurs modèles permettant de reproduire les cinétiques de ségrégation interfaciale sont disponibles dans la littérature. L'un des plus performants est celui qu'ont proposé J. du Plessis¹⁵ et G. N. van Wyk. Il est fondé sur l'hypothèse formulée en 1949 par Darken¹⁶ selon laquelle les flux d'atomes d'une espèce sont régis par les gradients de son potentiel chimique.

Le modèle Darken – du Plessis permet en outre de parfaitement intégrer la thermodynamique de la ségrégation aux aspects cinétiques. C'est pourquoi il permet d'atteindre à coup sûr les états d'équilibre prévus par la thermodynamique y compris dans des cas complexes (systèmes multicomposants, interactions...). Il peut fonctionner avec des conditions variables¹⁷ dans le temps (température, donc diffusivité...) et dans l'espace (concentration, diffusivité...).

Reprenons l'exemple simple traité précédemment de façon analytique (cinétique de ségrégation intergranulaire du phosphore dans le fer α à 450°C). La figure 25 fait apparaître la cinétique de ségrégation calculée par le modèle de Darken. On a également fait figurer les cinétiques correspondant aux équations (12) et (13).

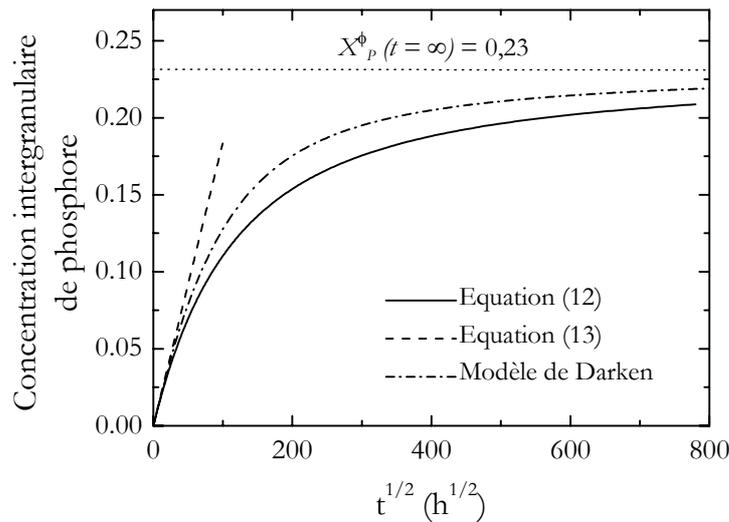


Figure 25 : cinétique de ségrégation intergranulaire du phosphore dans le fer α à 450°C. Modèle numérique de Darken et modèle analytique de McLean.

On peut penser que l'évolution prédite par le modèle de Darken – du Plessis est celle qui approche la réalité de la façon la plus satisfaisante. Cette évolution se situe entre les deux solutions analytiques proposées précédemment, et ce indépendamment des paramètres cinétiques et thermodynamiques choisis.

3. SÉGRÉGATION DANS LES STRUCTURES MARTENSITIQUES EN LATTES

3.1. Ségrégations sur les différents types d'interfaces

L'existence de 3 types d'interfaces dans une structure martensitique en lattes (joints γ , joints α et parois interlattes) induit la question suivante : quels types d'interfaces sont concernés par la ségrégation ? Sur la base d'un critère de « porosité » atomique, Guttman⁶ a établi un classement de ces interfaces en fonction de leur capacité à accueillir des ségrégations.

3.1.1. Cas des anciens joints de grains austénitiques (joints γ)

Au cours de la transformation martensitique, les joints de grains austénitiques stoppent la croissance des paquets de lattes martensitiques. C'est la raison pour laquelle la transformation n'efface pas les joints de grains austénitiques.

Le désordre atomique dans les joints γ est important et ces interfaces constituent incontestablement des sites préférentiels de ségrégation. La présence de phosphore dans les anciens joints de grains austénitiques est à l'origine de la fragilité de revenu de nombreux aciers

présentant une telle structure. Elle a pu être mise en évidence par des méthodes directes (Spectrométrie Auger) ou indirectes : en effet, une attaque chimique par des réactifs appropriés à base d'acide picrique (tableau 4, page 62) conduit à la formation de sillons au droit des joints γ . Pour des conditions d'attaque fixées, la profondeur de ces sillons est corrélée empiriquement à la concentration de phosphore dans le joint.

3.1.2. Cas des joints α

Les joints α naissent de la rencontre aléatoire de paquets de lattes croissant de façon indépendante. Il s'agit donc sans doute de joints de forte désorientation qui a priori peuvent eux aussi accueillir des ségrégations. Guttmann a montré en effet que l'attaque chimique dans un réactif à base d'acide picrique d'aciers martensitiques fragilisés conduisait à la formation de sillons intergranulaires au droit des joints α , de la même façon que pour les joints γ , ce qui tend à prouver que la ségrégation du phosphore concerne également les joints α .

3.1.3. Cas des parois interlattes

Le cas des parois interlattes à l'intérieur d'un paquet est moins tranché. Elles sont approximativement parallèles aux plans denses (110) et la relation d'orientation cristallographique entre deux lattes adjacentes n'est pas quelconque (chapitre 1, § 4.1). Ces interfaces laissent donc a priori peu de place disponible à la ségrégation. Néanmoins, des travaux réalisés grâce à une sonde tomographique semblent montrer qu'elles peuvent accueillir des ségrégations de phosphore¹⁸. Il est par conséquent difficile de se prononcer de façon claire, au vu du peu de travaux réalisés à ce jour, sur l'existence de ségrégation dans les parois interlattes.

3.2. Aspects diffusifs

3.2.1. Position du problème

La ségrégation interfaciale fait intervenir la diffusion d'espèces du volume jusqu'à l'interface considérée. Les aspects cinétiques de la ségrégation sont d'une importance tout à fait primordiale : ils peuvent par exemple piloter complètement l'évolution des caractéristiques mécaniques d'un matériau au cours du temps et par conséquent déterminer la durée de vie d'une installation industrielle. Les paramètres cinétiques de la ségrégation, c'est-à-dire les diffusivités des espèces qui ségrègent dans un matériau considéré, sont donc des données précieuses. Ces diffusivités peuvent être fortement affectées par l'état microstructural du matériau et sont sensibles en particulier à la présence de défauts : lacunes, dislocations, interfaces... Le mode de

transformation martensitique induit, de par sa nature même, l'existence d'interfaces nombreuses et variées. Il engendre également des densités de dislocations importantes.

Influence des interfaces :

Les interfaces (joints de grains par exemple) peuvent être considérées de manière assez générale comme des courts-circuits de diffusion : le déplacement des atomes le long d'une interface est souvent beaucoup plus rapide que dans le volume du matériau. Ceci tient au fait que la densité atomique moyenne dans une interface est plus faible que dans le volume du matériau. Par exemple, les cinétiques de ségrégation en surface sont nettement plus rapides pour des échantillons polycristallins. De la même façon, si on reprend le cas du phosphore dans une structure martensitique, on peut s'attendre à ce que la présence des parois interlattes ou des joints α accélère la diffusion du phosphore vers les joints γ .

Influence de la densité de dislocations :

Les dislocations peuvent avoir 2 effets antagonistes sur la ségrégation :

Une ligne de dislocation constitue incontestablement un *court-circuit de diffusion*. Néanmoins, pour que son effet puisse se faire sentir sur la ségrégation intergranulaire, il faut qu'elle émerge, directement ou par l'intermédiaire d'autres lignes, sur la surface du joint de grain.

Une dislocation isolée agira plutôt comme un *piège*, que l'espèce diffusante considérée soit en position interstitielle ou substitutionnelle. La concentration en solution de l'espèce ségrégeant s'en trouve diminuée, ce qui ne peut que ralentir la cinétique de ségrégation.

Il semble donc difficile de prévoir a priori l'effet d'une structure martensitique sur les cinétiques de ségrégation, puisque des effets antagonistes sont mis en jeu.

3.2.2. Résultats expérimentaux

Considérons le cas spécifique du phosphore dans les alliages de fer. Les résultats disponibles dans la littérature ne font pas ressortir de tendance claire quant à l'influence de la structure martensitique sur les cinétiques de ségrégation dans les joints γ . La figure 26 fait apparaître les coefficients de diffusion du phosphore mesurés pour deux aciers martensitiques : l'un est un acier faiblement allié, l'autre est un inox à 12% de chrome. On a fait figurer à titre de comparaison le coefficient de diffusion volumique du phosphore dans le fer α ⁴⁴.

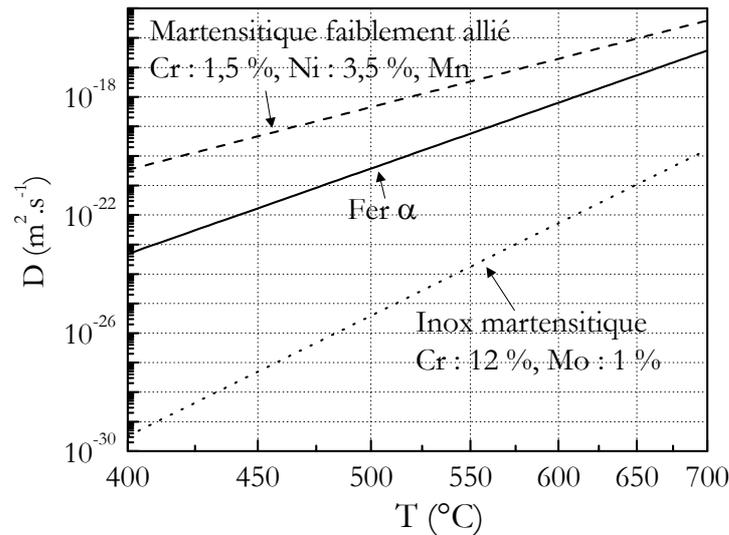


Figure 26 : Comparaison de la diffusion du phosphore dans le fer α et dans 2 aciers martensitiques.

Dans le cas de l'acier faiblement allié¹⁹, le coefficient de diffusion du phosphore a été établi en ajustant le modèle cinétique de McLean (équation (12)) sur des cinétiques de ségrégation du phosphore aux joints γ . Les auteurs attribuent l'augmentation de la diffusivité par rapport au fer α à un effet, non pas de la microstructure, mais des éléments d'alliage. L'utilisation du radiotracteur ³²P a permis de déterminer le coefficient de diffusion du phosphore dans l'acier inoxydable²⁰. Il en ressort que sa diffusivité est nettement plus faible que dans le fer α . Dans ce cas, il faut y voir selon les auteurs un effet des dislocations qui agissent ici comme des pièges à phosphore et le rendent donc moins mobile.

En résumé, les résultats disponibles à ce jour (peu abondants) concernant la ségrégation dans des matériaux martensitiques ne permettent pas de conclure de façon tranchée quant à l'influence de la microstructure sur les aspects cinétiques de la ségrégation. Dans le cas d'une espèce substitutionnelle comme le phosphore, il semble néanmoins que l'accélération des cinétiques due à l'existence de nombreuses interfaces internes ne se produise pas.

CHAPITRE 3 : LA FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE

La présence d'espèces ségréguées dans les joints de grains d'un métal modifie la cohésion intergranulaire et peut conduire à des pertes de caractéristiques mécaniques importantes. Après quelques rappels sommaires sur la liaison métallique, nous allons nous attacher dans ce chapitre à répondre aux questions suivantes :

1. Quel est l'effet de la ségrégation sur le travail de décohésion intergranulaire ?
2. Comment s'effectue la rupture intergranulaire à l'échelle microscopique ?
3. Quels sont les effets des paramètres métallurgiques dureté, taille de grain et ségrégation intergranulaire sur la température de transition ductile-fragile ?

1. LA LIAISON MÉTALLIQUE

Un métal peut être considéré comme un réseau tridimensionnel d'ions positifs noyés dans un continuum (« jellium ») d'électrons. Dans l'hypothèse où les ions peuvent être considérés comme ponctuels (faible rayon), la cohésion du cristal est assurée par deux interactions antagonistes : les ions positifs se repoussent mutuellement mais en contre partie, ils sont emprisonnés dans le « jellium » constitué par les électrons de conduction. A partir de ce modèle simple, on peut calculer le potentiel U d'un atome métallique en fonction de la distance x qui le sépare de l'atome voisin (α et β sont des constantes) :

$$U = \frac{\alpha}{x^2} - \frac{\beta}{x} \quad (15)$$

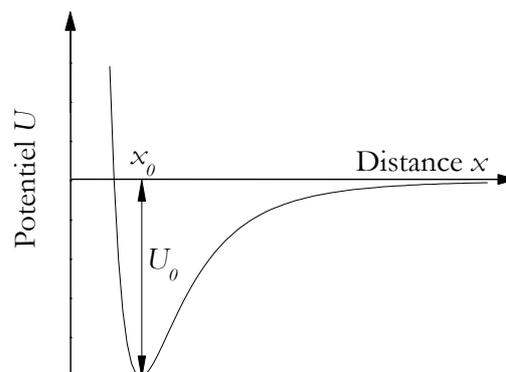


Figure 27 : Evolution du potentiel d'un atome métallique en fonction de la distance interatomique. U_0 est l'énergie de cohésion et x_0 la distance interatomique à l'équilibre.

La courbe présentée sur la figure 27 fait apparaître un minimum d'énergie qui correspond à la position d'équilibre de l'atome. Si l'on prend comme référence le potentiel de l'atome libre ($U(\infty) = 0$), l'énergie de cohésion U_0 d'un atome est donnée par :

$$U_0 = U(\infty) - U(x_0) = -U(x_0) \quad (16)$$

Lorsque l'on rompt un métal sous l'effet d'une contrainte, on amène des atomes initialement voisins à une distance infinie l'un de l'autre (figure 28). On a donc constitué deux nouvelles surfaces dans lesquelles les atomes ont un potentiel plus élevé que dans le cristal. Ce potentiel reste néanmoins négatif puisque les atomes de la surface sont liés au cristal. En d'autres termes, ce ne sont pas des atomes « libres ».

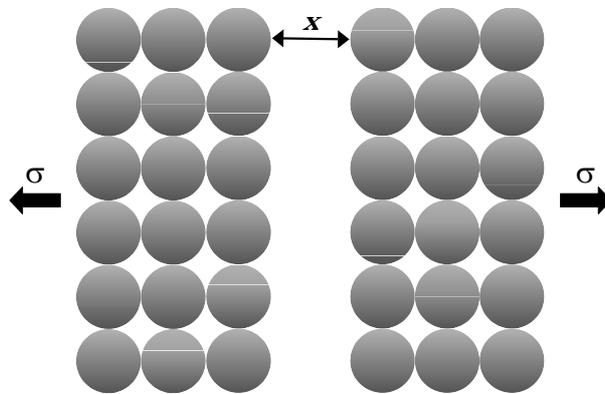


Figure 28 : Décobésion sous l'effet d'une contrainte σ .

En sommant les potentiels des atomes sur l'une des surfaces impliquées dans la rupture, on obtient un potentiel U par unité de surface (figure 29). Puisque 2 surfaces sont créées par la rupture, le travail de décohésion w (en $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) est donné par :

$$w = 2(U_s - U_c) = 2\gamma_s \quad (17)$$

La différence de potentiel $U_s - U_c$ est aussi appelée *énergie de surface* (γ_s). Cette grandeur représente en réalité l'excès d'énergie des atomes de la surface par rapport à ceux du cristal.

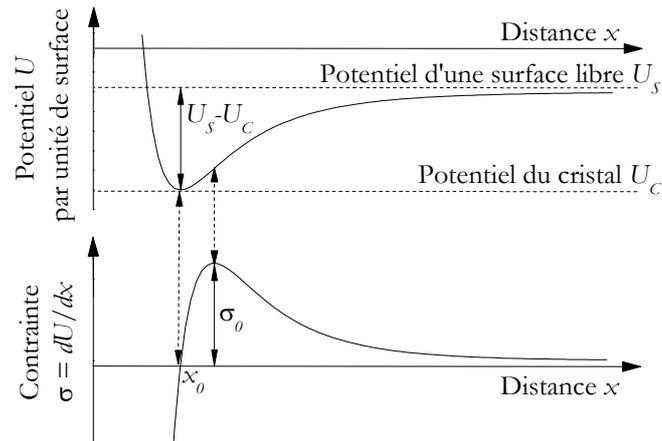


Figure 29 : Evolution de l'énergie par unité de surface au cours de la rupture et contrainte correspondante.

La contrainte σ est donnée par :

$$\sigma = \frac{\partial U}{\partial x} \quad (18)$$

et le travail de décohésion peut s'écrire :

$$w = 2\gamma_s = 2 \int_{x_0}^{\infty} \sigma(x) dx \quad (19)$$

La contrainte présente un maximum σ_0 correspondant au point d'inflexion de la courbe $U = f(x)$. En assimilant la courbe $\sigma = g(x)$ à une sinusoïde à proximité de son maximum, Griffith a obtenu une relation simple entre la contrainte et le travail de décohésion :

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{Ew}{2x_0}} \quad (20)$$

avec : E le module d'Young du métal.

2. EFFET DE LA SÉGRÉGATION SUR LE TRAVAIL DE DÉCOHÉSION INTERGRANULAIRE

2.1. Approche thermochimique

Si on se place dans un modèle purement élastique, la mécanique de la rupture fait intervenir le travail de décohésion w . Lorsque la rupture est intergranulaire, les surfaces rompues sont obtenues à partir d'un joint de grain ayant sa propre énergie γ_j . Le travail de décohésion s'écrit alors :

$$w = 2\gamma_s - \gamma_j \quad (21)$$

La modification de composition chimique induite par la ségrégation va contribuer à diminuer à la fois γ_j , l'énergie du joint de grain, et γ_s , celle des deux surfaces créées au cours de la rupture. Le travail de décohésion $w = 2\gamma_s - \gamma_j$ sera ainsi modifié par la ségrégation d'impuretés au joint de grain. En suivant la démarche de du Plessis²¹, il est possible de calculer les termes γ_s et γ_j pour accéder au travail de décohésion w . Prenons le cas d'un système binaire impurété (I) – métal (M) dans lequel l'impureté I ségrège dans une interface ϕ avec une enthalpie libre ΔG_ϕ^0 . Dans l'hypothèse d'une solution diluée ($X_I^V \ll 1$) où il n'existe pas d'interaction impureté - métal, l'excès d'énergie de l'interface ϕ par rapport au volume s'écrit¹⁷ :

$$\gamma^\phi = \gamma_0^\phi + \frac{I}{\omega} \left[X_I^\phi \left(\Delta G_0^\phi + RT \ln \frac{X_I^\phi}{X_I^V (I - X_I^\phi)} \right) + RT \ln (I - X_I^\phi) \right] \quad (22)$$

avec : ω la surface molaire ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Dans le cas d'une rupture intergranulaire, si l'on connaît la composition du joint avant rupture et celle des 2 surfaces créées après rupture, il est possible de calculer le travail de décohésion $w = 2\gamma_s - \gamma_j$. Si la rupture est très rapide par rapport à la diffusion de l'impureté (faible température), les atomes d'impureté, initialement dans le joint, se répartissent aléatoirement sur chacune des deux surfaces créées ; la fraction atomique d'impureté sur les deux surfaces est donc égale à la moitié de la fraction atomique initiale dans le joint. Le travail de décohésion s'écrit :

$$w = 2\gamma_s(X_I^J/2) - \gamma_j(X_I^J) \quad (23)$$

soit, en utilisant la relation (22) :

$$w = w_0 + \frac{I}{\omega} \left[X_I^J \left(\Delta G_0^S - \Delta G_0^J + RT \ln \frac{I - X_I^J}{2 - X_I^J} \right) + RT \ln \frac{(I - X_I^J/2)^2}{I - X_I^J} \right] \quad (24)$$

w_0 représente le travail de décohésion d'un joint de grain non-ségrégé :

$$w_0 = 2\gamma_s(X_I^S = 0) - \gamma_j(X_I^J = 0) \quad (25)$$

Si $X_I^J \ll 1$, on obtient :

$$w \approx w_0 + \frac{X_I^J}{\omega} \left[\Delta G_0^S - \Delta G_0^J - RT \ln 2 \right] \quad (26)$$

Si la température est suffisamment basse, le terme $RT\ln 2$ apparaissant dans la relation (26) peut être négligé. Dans ce cas, le travail de décohésion intergranulaire sera abaissé si, d'une part :

$$X_i^J > 0 \quad (27)$$

et si, de plus :

$$\Delta G_\theta^S - \Delta G_\theta^J < 0 \text{ ou } |\Delta G_\theta^S| > |\Delta G_\theta^J| \quad (28)$$

Pour qu'un soluté ait un pouvoir fragilisant, il faut donc qu'il ségrège *plus fortement en surface qu'au joint de grain*. Dans la pratique, on observe que la plupart des espèces qui ségrègent aux joints de grains des métaux ont un effet fragilisant : c'est le cas par exemple de nombreux métalloïdes (P, S, As...) dans les alliages de nickel ou de fer. En revanche, dans ces mêmes alliages, le bore^{22, 23, 24} renforce la cohésion intergranulaire.

2.2. Approche électronique

Dans un métal, la courbe $U = f(x)$ représentant le potentiel d'un atome en fonction de sa position (figure 29) peut être calculée numériquement grâce à des méthodes auto-cohérentes. Une étude consacrée à l'interface NiAl-Mo²⁵ a montré l'influence de la ségrégation du carbone, de l'oxygène et du soufre sur la courbe $U = f(x)$ (figure 30). Il en ressort que le carbone renforce légèrement la cohésion de l'interface, alors que l'oxygène et le soufre l'abaissent.

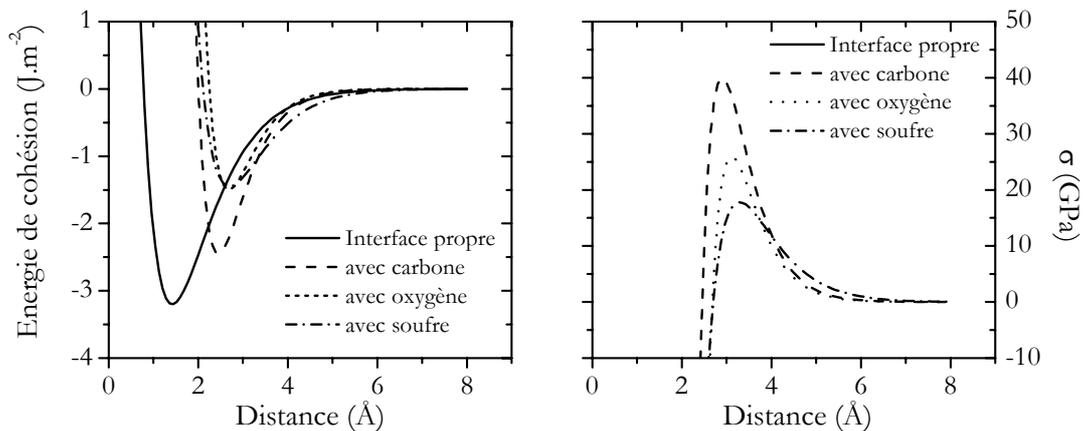


Figure 30 : Effet des solutés sur l'énergie de cohésion de l'interface NiAl-Mo et sur la contrainte de séparation de l'interface.

3. MÉCANISMES DE FISSURATION INTERGRANULAIRE. COMPARAISON CLIVAGE – RUPTURE INTERGRANULAIRE

Le clivage désigne un mode de décohésion qui s'effectue par propagation d'une fissure le long de plans atomiques de faibles indices. La décohésion intergranulaire s'apparente fortement au clivage, si ce n'est que la fissure se propage cette fois le long du joint de grain. Dans les deux cas, les mécanismes mis en jeu sont identiques. On distingue trois étapes :

1. la nucléation (ou l'initiation) d'une fissure,
2. l'extension initiale de cette fissure,
3. le franchissement des obstacles.

3.1. Nucléation

Il n'existe pas a priori de continuité dans les systèmes de glissement de deux grains voisins. Le joint constitue donc un obstacle où les dislocations viennent s'empiler sous l'effet d'une contrainte de cisaillement. La contrainte de cisaillement en tête d'empilement τ peut alors atteindre des valeurs extrêmement élevées, suffisantes pour initier une fissure localement ou dans le grain voisin. La contrainte minimum τ pour initier une fissure est donnée par la relation (29)²⁶ :

$$\tau > \sqrt{\frac{\pi G w}{(1-\nu)L}} F(\phi) \quad (29)$$

$$F(\phi) = \frac{2}{\sqrt{5 + 2 \cos \phi - 3 \cos^2 \phi}} \quad (30)$$

avec : τ la contrainte de cisaillement en tête d'empilement,
 G le module de cisaillement,
 w le travail de décohésion,
 L la longueur de la bande de glissement,
 ϕ l'angle entre la direction de glissement et la fissure.

Dans un métal monophasé (on exclut pour l'instant le cas d'une structure martensitique), les joints de grains constituant les principaux obstacles au glissement, la longueur des bandes de glissement vaut donc en moyenne la moitié du diamètre des grains d . τ varie donc comme $d^{1/2}$. Dans une structure martensitique en lattes, les plans de glissements (110) sont confondus avec les

plans d'accolement des lattes. En revanche, il n'y a pas continuité des systèmes de glissement d'un grain α à l'autre. La taille de grain à prendre en compte ici est donc en fait celle des grains α .

Si la fissure s'initie le long d'un plan dense (plan de clivage), le travail de décohésion s'écrit : $w_c = 2\gamma_s$. Dans le cas d'une nucléation intergranulaire, le travail de décohésion w_j peut être plus faible, particulièrement dans le cas d'un joint ségrégué. Néanmoins, la nucléation d'une fissure dans le joint suppose que l'angle ϕ entre le joint et la bande de glissement soit suffisamment proche de 70° (minimum de la fonction F).

3.2. Extension initiale

On appelle extension initiale de la fissure, le chemin qu'elle doit parcourir pour atteindre le premier obstacle. D'après le critère de Griffith, une fois la fissure initiée, elle ne peut se propager de façon instable que si la contrainte σ d'ouverture de la fissure est suffisante :

$$\sigma > \sqrt{\frac{Ew}{\pi c}} \quad (31)$$

avec : σ la contrainte de tension appliquée sur la fissure,
 E le module d'Young,
 c la longueur initiale de la fissure.

3.3. Franchissement d'un obstacle

Lors du clivage, les joints de grains constituent les principaux obstacles à la propagation des fissures. Lorsqu'une fissure bute sur un joint de grain, elle doit changer de direction (θ_1) et de surcroît, il n'y a pas continuité des plans de clivage facile (figure 31). Dans le cas d'une rupture intergranulaire, les obstacles sont les lignes triples ; la fissure subit une déviation (θ_1) mais il y a continuité d'une facette intergranulaire à l'autre (figure 32).

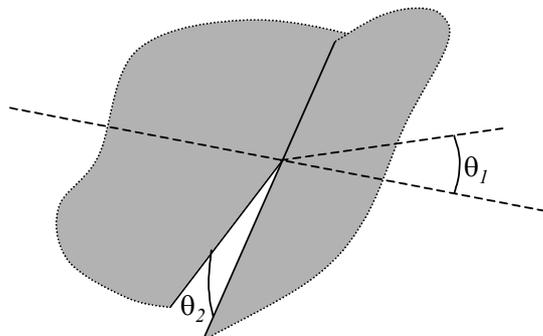


Figure 31 : Absence de continuité entre les plans de clivage facile de deux grains adjacents.

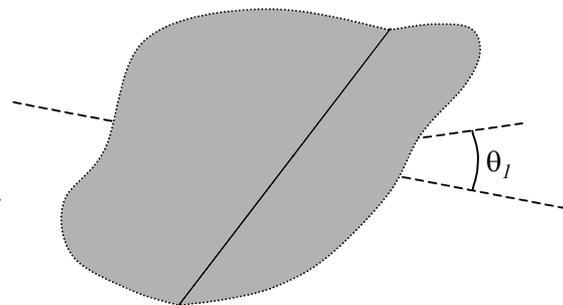


Figure 32 : Continuité entre deux facettes intergranulaires de part et d'autre d'une ligne triple.

Dans le cas de la rupture intergranulaire, le critère de franchissement d'une ligne triple peut également s'écrire sous la forme d'une équation de Griffith :

$$\sigma_{pt} > \sqrt{\frac{w_j E}{\pi c' \cos^4 \phi}} \quad (32)$$

avec : σ_{pt} la contrainte nécessaire pour franchir le point triple,
 w_j le travail de décohésion intergranulaire,
 ϕ l'angle de déviation de la fissure à la ligne triple,
 c' la longueur de la fissure au point triple.

La longueur moyenne de la fissure atteignant le point triple varie comme la taille de grain d . Le critère le plus sévère est donné par la relation (32) ; en d'autres termes, le franchissement des lignes triples est le stade critique de la rupture intergranulaire⁶.

3.4. Exemple

Les mécanismes mis en jeu dans la décohésion intergranulaire sont résumés sur la figure 33 : sous l'effet de la contrainte appliquée, les dislocations s'empilent contre le joint et initient une fissure intergranulaire (①). La fissure se propage de façon instable jusqu'à la première ligne triple (②). L'angle θ_1 et le travail de décohésion intergranulaire sont suffisamment faibles pour que la fissure se propage de façon intergranulaire jusqu'à une seconde ligne triple (③). A ce stade, la propagation de la fissure selon un chemin intergranulaire supposerait une déviation trop importante. La propagation se poursuit donc à l'intérieur du grain (④), le long d'un plan de clivage facile faisant un angle suffisamment faible (θ_2) avec la direction de propagation précédente. La fissure pourra néanmoins devenir à nouveau intergranulaire à l'intersection d'un joint de grain favorablement orienté.

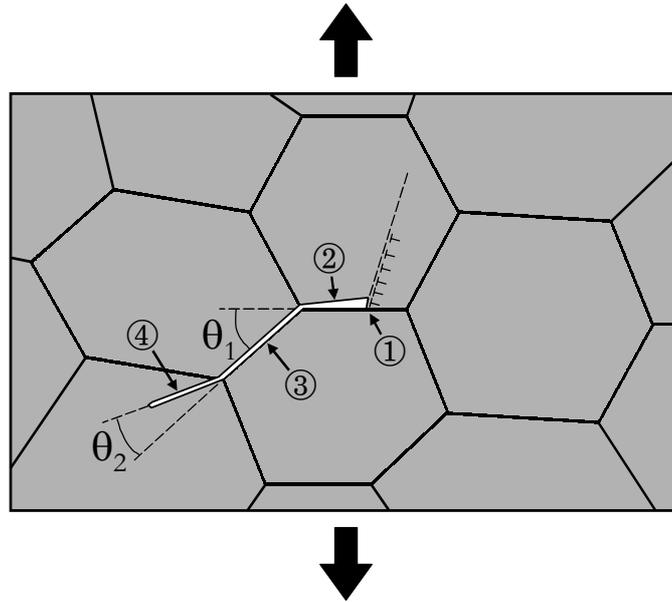


Figure 33 : Nucléation, extension initiale et propagation d'une fissure.

3.5. Correction plastique

Les relations (31) et (32) ne sont valables que dans un modèle purement élastique. Or la concentration de contrainte en tête de la fissure conduit à une plastification qui accompagne sa propagation.

Considérons une contrainte d'ouverture $\bar{\sigma}$ appliquée sur une fissure de longueur $2a$. On peut convenablement décrire le niveau de contrainte σ_r à une distance r de la fissure par une expression du type :

$$\sigma_r = k\bar{\sigma} \sqrt{\frac{a}{2r}} \quad (33)$$

Le facteur sans dimension k traduit le détail de la géométrie de la fissure.

Il existe une distance r_p en-deça de laquelle la limite élastique R_e du métal est atteinte (figure 34).

Une approximation de la taille de la zone plastique est donnée par la relation :

$$r_p \approx \alpha a k^2 \left(\frac{\bar{\sigma}}{R_e} \right)^2 \quad (34)$$

Le terme α traduit l'état de triaxialité de contrainte autour de la fissure ($\alpha = 1/2\pi$ en contrainte plane et $\alpha = 1/6\pi$ en déformation plane). On retiendra qu'une diminution de la dureté du métal et de la triaxialité de contrainte à proximité de la fissure augmente la taille de la zone plastique.

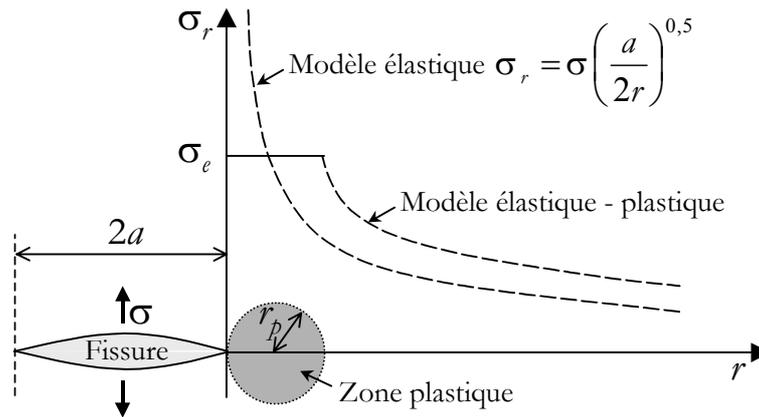


Figure 34 : Zone plastique en tête de fissure.

L'ouverture de la fissure conduit à la formation d'une zone plastifiée de part et d'autre de la fissure (figure 35). Orowan²⁷ a donc proposé d'écrire le travail de décohésion w à introduire dans les équations (31) et (32) comme la somme d'un terme d'énergie de surface $2\gamma_s$ et d'un terme de travail plastique $2\gamma_p$ (équation (35)).

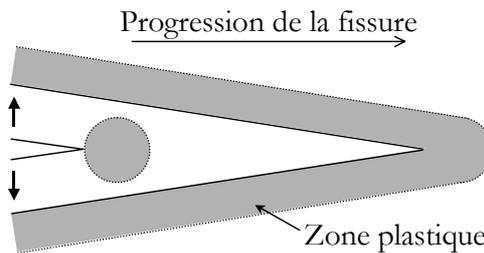


Figure 35 : Progression d'une fissure et déformation plastique associée.

Le terme γ_s ($\approx 1 - 2 \text{ J.m}^{-2}$) est généralement négligeable devant γ_p ($\approx 10^2 - 10^3 \text{ J.m}^{-2}$). Néanmoins, γ_p dépend fortement de γ_s .

$$w = 2(\gamma_s + \gamma_p) \approx 2\gamma_p = f(\gamma_s) \tag{35}$$

Plusieurs auteurs^{28, 29, 30} ont proposé des modèles permettant de décrire la relation entre γ_p et γ_s . La conclusion est la suivante : l'amplification du terme de surface due à la plastification accompagnant l'ouverture de la fissure est d'autant plus importante que la limite élastique R_e du métal et son coefficient d'écrouissage n sont faibles. On peut schématiser la situation comme suit (figure 36) :

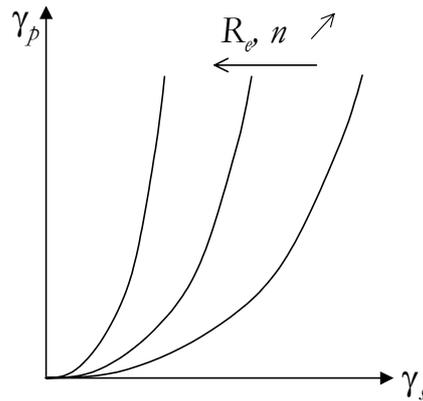


Figure 36 : Variation schématique du terme de dissipation plastique γ_p avec l'énergie de surface γ_s .

4. LA TRANSITION DUCTILE-FRAGILE DANS LES MÉTAUX CLIVABLES

Dans les métaux clivables (de structure cubique centrée ou hexagonale compacte), l'énergie de rupture (au sens de l'essai Charpy) dépend fortement de la température de l'essai. A « haute » température, la rupture s'accompagne d'une déformation plastique importante et l'énergie absorbée est grande. En-deçà d'une certaine température, la déformation plastique généralisée de l'éprouvette devient nulle ; la rupture est fragile et l'énergie absorbée est très faible.

4.1. Origine de la transition ductile-fragile

La propagation d'une fissure nécessite l'application d'une contrainte variant en $\sqrt{\gamma_p}$. Lorsque la température augmente, la limite élastique du métal diminue, entraînant une légère augmentation de γ_p , donc de la contrainte de rupture fragile σ_f . La situation peut être schématisée comme suit (figure 37) :

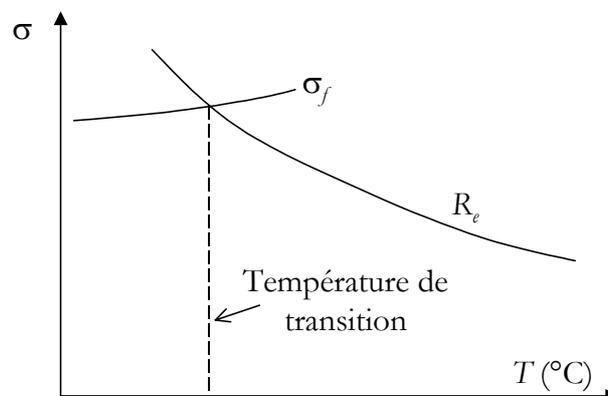


Figure 37 : Température de transition ductile - fragile dans un métal clivable.

A basse température, la contrainte de clivage est inférieure à la limite élastique du métal : la rupture s'effectue de façon fragile, c'est-à-dire sans plastification macroscopique, et l'énergie absorbée est faible. Lorsque la limite élastique est inférieure à la contrainte de clivage, le métal se déforme plastiquement avant de rompre. L'énergie absorbée est alors plus importante. La température correspondant au point d'intersection des deux courbes est appelée température de transition ductile-fragile. Il convient de préciser que, dans le cas d'un essai Charpy, la rupture peut être partiellement fragile au-delà de cette température. Au cours du choc, on observe en effet une déformation plastique macroscopique sur les bords de l'éprouvette, là où la triaxialité de contrainte est la moins grande. Néanmoins, la contrainte dans la zone de triaxialité maximale (près de l'entaille, au centre de l'éprouvette) peut être suffisante pour initier une fissure instable. Dans ce cas, on obtient une rupture partiellement fragile.

Les courbes représentant l'énergie de rupture (mesurée à partir d'essais de type Charpy) en fonction de la température présentent l'allure suivante (figure 38) :

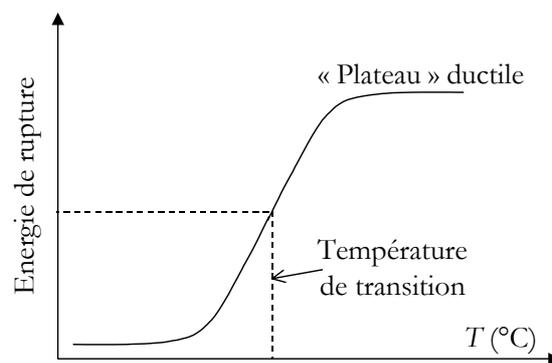


Figure 38 : Courbe de transition ductile-fragile dans un métal clivable.

Dans la pratique, la température de transition ductile-fragile est rarement définie comme la température de ductilité nulle. On préfère la définir comme la température correspondant à une énergie fixée arbitrairement ou à 50 % de l'énergie du « plateau » ductile.

4.2. Influence des paramètres métallurgiques sur la température de transition

4.2.1. Dureté

L'augmentation de la dureté se traduit par un décalage de la courbe $R_c = f(T)$ vers le haut. La contrainte de rupture fragile étant une fonction décroissante de la limite élastique, la courbe σ_f est quant à elle légèrement décalée vers le bas. Il s'ensuit une augmentation de la température de transition ductile-fragile (ΔTT , figure 39), quel que soit le mode de rupture (clivage ou intergranulaire).

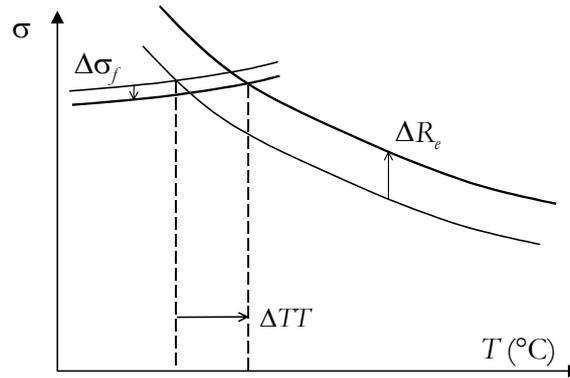


Figure 39 : Décalage de la température de transition (ΔTT) due à l'augmentation de la dureté.

4.2.2. Taille de grain

Dans l'hypothèse où le franchissement du premier obstacle est le processus critique de la rupture fragile, la contrainte de rupture dépend de la longueur c' de la fissure au moment où elle rencontre l'obstacle (équation (32)). Dans le cas du clivage, les obstacles sont les joints de grains et c' varie comme d la taille de grain. Si la rupture est intergranulaire, les lignes triples constituent les obstacles et dans ce cas également, c' varie comme d . Augmenter la taille de grain revient donc statistiquement à accroître c' , donc à abaisser la contrainte de rupture fragile. Il s'ensuit une augmentation de la température de transition. En admettant que la taille de grain soit sans influence sur la limite élastique (ce qui est vérifié pour l'acier 17-4 PH), on se trouve donc dans la situation suivante (figure 40) :

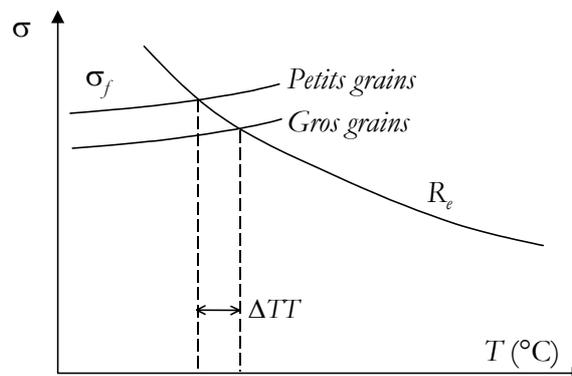


Figure 40 : Décalage de la température de transition (ΔTT) due à l'augmentation de la taille de grain.

4.2.3. Ségrégation intergranulaire

Nous avons vu que la ségrégation peut abaisser de manière importante le travail de décohésion intergranulaire. Pour des taux de ségrégation suffisants, on doit donc s'attendre à une diminution de la contrainte de rupture fragile entraînant une augmentation de la température de transition (ΔTT). On peut schématiser la situation de la façon suivante (figure 41) :

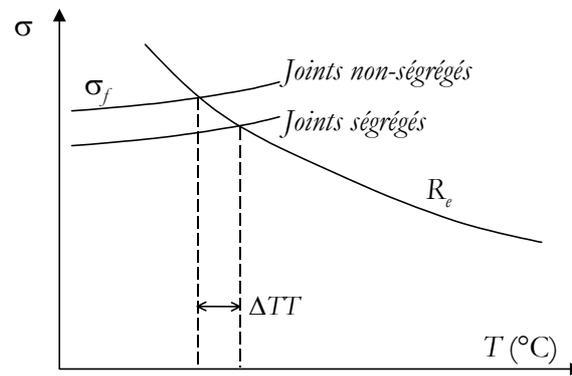


Figure 41 : Décalage de la température de transition (ΔTT) due à la ségrégation intergranulaire.

5. INFLUENCE DE LA DURETÉ ET DE LA TAILLE DE GRAIN SUR LA FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE – CAS DES ACIERS

La fragilité intergranulaire dans les aciers a fait l'objet d'un nombre très important de travaux qui s'étalent sur la quasi-totalité du 20^{ème} siècle. Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe à l'influence de différents paramètres métallurgiques tels que la dureté ou la taille de grain sur la fragilité intergranulaire des aciers.

Nous avons vu qu'une augmentation de la dureté d'un acier se traduit par une augmentation de la température de transition ductile – fragile (chapitre 3, § 4.2.1). De la même façon, la ségrégation intergranulaire peut abaisser la contrainte de rupture fragile et conduire également à une élévation de la température de transition ductile – fragile. Mais Mulford³¹ a mis de surcroît en évidence ce que nous appellerons un *effet de synergie* entre la dureté et la ségrégation intergranulaire sur l'augmentation de la température de transition. Cet effet est illustré sur la figure 42 qui fait apparaître l'évolution de la température de transition ductile – fragile d'un acier faiblement allié (NiCr) en fonction du taux de ségrégation intergranulaire de phosphore pour deux niveaux de dureté différents. On observe que l'augmentation de la température de transition avec le taux de ségrégation est d'autant plus sévère que la dureté est plus importante.

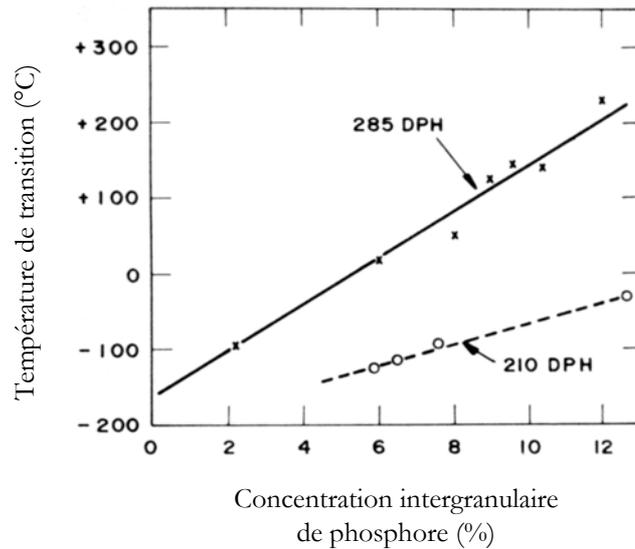


Figure 42 : Variation de la température de transition ductile – fragile d'un acier faiblement allié (NiCr) avec la concentration intergranulaire de phosphore pour deux niveaux de dureté³¹.

La taille de grain est également un paramètre important. Capus³² a mis en évidence son influence sur la température de transition ductile – fragile d'aciers faiblement alliés (3% Ni, 1% Cr) de différentes puretés (figure 43). Le traitement thermique est le même pour tous les aciers : on peut donc penser que le taux de ségrégation intergranulaire de phosphore ou d'étain est fonction de la concentration volumique indiquée sur la figure 43. On observe que la diminution de la pureté de l'acier (associée sans aucun doute à une augmentation du taux de ségrégation intergranulaire) a pour effet d'augmenter l'influence de la taille de grain sur la température de transition. On peut donc parler également d'un effet de synergie entre la ségrégation intergranulaire et la taille de grain.

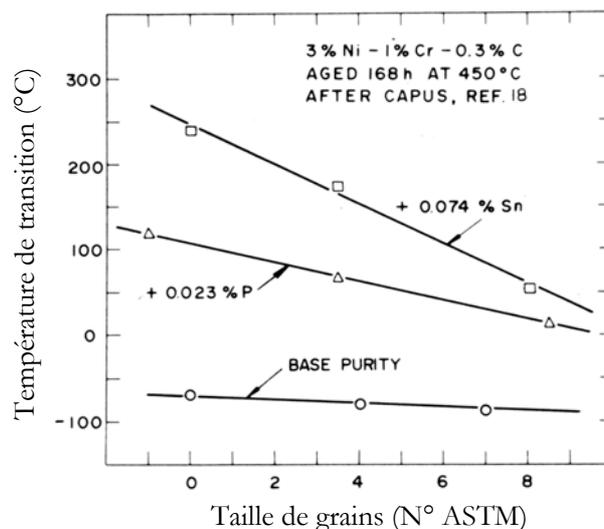


Figure 43 : Variation de la température de transition ductile – fragile d'un acier faiblement allié (NiCr) avec la taille de grain pour différents niveaux de pureté³².

La figure 43 fait apparaître une très faible influence de la taille de grain sur la température de transition de l'acier présentant la meilleure pureté. Dans le cas présent, la dureté de l'acier n'est pas précisée. On peut imaginer néanmoins que l'influence de la taille de grain sur la température de transition soit fonction de la dureté de l'acier.

6. RÔLE DES JOINTS α DANS LES STRUCTURES MARTENSITIQUES EN LATTES

Dans les nombreuses études sur la fragilité de revenu des structures martensitiques en lattes induite par la ségrégation interfaciale d'impureté(s), les seules interfaces incriminées sont les joints γ , alors que d'autres types d'interfaces peuvent être concernés par la ségrégation (chapitre 2, § 3.1.2), en particulier les joints α . On peut trouver à cela une explication d'origine mécanique.

Prenons le cas d'un matériau contenant du phosphore. Si l'on effectue un maintien en température propre à déclencher la ségrégation du phosphore (dans les joints α et γ) et que l'on rompe cet échantillon, les ruptures se feront préférentiellement suivant les joints γ , dont la morphologie plane et lisse favorise à la fois l'initiation et la propagation de la fissure. Compte tenu de l'aspect sinueux des joints α , faire cheminer une fissure le long de ces interfaces supposerait de lui imposer des changements de directions trop fréquents. Ainsi, même si le phosphore ségrège à la fois dans les joints α et γ , la fragilité ne concerne que les joints γ pour des raisons de morphologie. Ceci explique également pourquoi la ségrégation dans les joints α ne peut être mise en évidence par spectrométrie Auger puisque cette technique suppose de rompre in-situ un échantillon selon un chemin qui suit l'interface que l'on souhaite analyser.

7. CAS DE L'ACIER 17-4 PH

Peu d'études disponibles dans la littérature sont consacrées à la fragilité intergranulaire de l'acier 17-4 PH. On peut néanmoins citer le travail de Misra³³ qui a établi une corrélation entre la résilience de l'acier à température ambiante et la concentration intergranulaire de phosphore mesuré par spectrométrie Auger. L'originalité de la démarche consiste à faire varier le taux de ségrégation intergranulaire, non pas en modifiant le traitement thermique, mais la teneur en carbone de l'acier (figure 44). Selon l'auteur, on obtient en effet, pour un traitement thermique unique (4 heures à 552°C), différentes concentrations intergranulaires de phosphore suivant la teneur en carbone. On fait ainsi varier le taux de ségrégation intergranulaire du phosphore en

conservant la même limite élastique (où même dureté). La comparaison des résiliences à température ambiante a alors un sens.

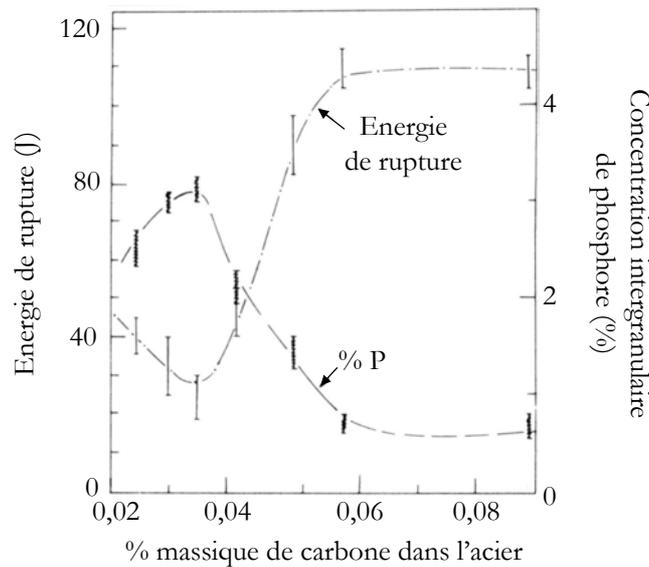


Figure 44 : Variation du taux de ségrégation intergranulaire du phosphore et de l'énergie de rupture de l'acier 17-4 PH à température ambiante en fonction du pourcentage massique de carbone. Le traitement thermique (4 heures à 552°C) est le même dans tous les cas.

Misra conclut que la ségrégation intergranulaire du phosphore est contrôlée par le rapport des concentrations de niobium et de carbone. Il distingue trois cas :

1. $Nb/C > 20$: il y a interaction attractive entre le niobium et le phosphore. La ségrégation du phosphore est alors limitée.
2. $6 < Nb/C < 20$: on a alors formation de carbures de niobium (NbC). La concentration de niobium en solution diminue et son effet limitant sur la ségrégation du phosphore est atténué. Le phosphore ségrège donc plus facilement.
3. $Nb/C < 6$: le carbone est en excès par rapport au niobium. Il ségrège au joint de grain et limite la ségrégation du phosphore.

Le rapport Nb/C de l'acier 17-4 PH utilisé au cours de la présente étude est de 6,8. On est donc à la limite des cas 2 et 3.

CHAPITRE 4 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1. DISPOSITIF DE VIEILLISSEMENT SOUS CONTRAINTE

En métallurgie, le mot « vieillissement » désigne une dégradation lente des propriétés mécaniques d'un matériau dans des conditions peu sévères et généralement à des températures modérées. Ce terme s'applique au cas de l'acier 17-4 PH lorsqu'il est utilisé dans l'industrie nucléaire, où sa température de service habituelle se situe autour de 300°C, puisqu'on constate une élévation lente et continue de la température de transition ductile – fragile sur des temps pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'heures. L'un des objectifs de cette étude a été de reproduire les conditions de service et de mesurer a posteriori l'élévation de la température de transition.

Une seule température de vieillissement a été retenue : 320°C. En revanche, plusieurs paramètres ont été pris en compte : la température de revenu, la taille de grain, l'application d'une contrainte en cours de vieillissement (cette contrainte est fixée à la moitié de la limite élastique de l'acier avant vieillissement).

Lorsqu'on ne souhaite pas appliquer une contrainte sur l'acier en cours de vieillissement à 320°C, on dispose simplement des barreaux de diamètre 15 mm et de longueur 300 mm dans des fours « classiques » (tubulaires ou à moufle). Le vieillissement est réalisé sous air. Des thermocouples type K soudés par point sur les barreaux permettent un contrôle précis de la température. L'usinage des éprouvettes Charpy est réalisé après vieillissement.

L'application d'une contrainte en cours de vieillissement nécessite la mise en œuvre d'un dispositif plus spécifique, que nous avons réalisé.

1.1. Géométrie des éprouvettes destinées au vieillissement sous contrainte

Les échantillons destinés à être vieillis sous contrainte sont pré-usinés à la section des éprouvettes Charpy (5 × 10 mm²). Ils sont donc constitués d'une partie centrale prismatique et de deux filetages permettant leur mise en tension (figure 45).

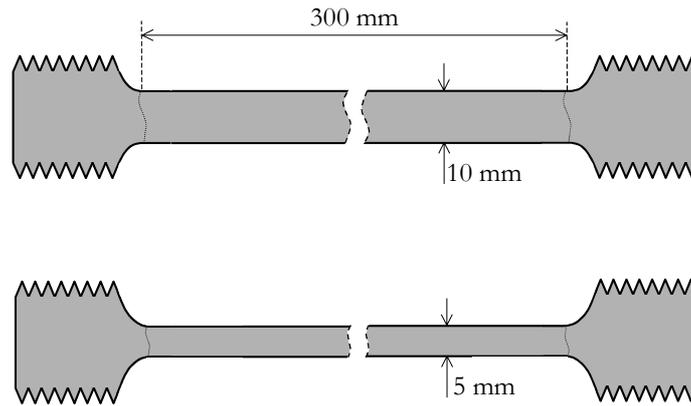


Figure 45 : Géométrie des échantillons destinés au vieillissement sous contrainte (vue de côté et de dessus).

1.2. Conception des fours

1.2.1. Chauffage – Régulation – Isolation

Le corps des fours est constitué d'un tube d'acier long de 2 m, de diamètres extérieur 80 mm et intérieur 50 mm. Le chauffage est assuré par trois résistances ($\phi = 10$ mm, $L = 2$ m) de $12,5 \Omega$ branchées en série. La tension d'alimentation est celle du secteur (220 V, 50 Hz). La puissance disponible de chaque four est donc :

$$P = \frac{(220/\sqrt{2})^2}{3 \times 12,5} \approx 650 \text{ W}$$

Dans chaque four, trois thermocouples sont soudés par point directement sur les éprouvettes (figure 46). Le thermocouple central est utilisé pour la régulation et les deux autres permettent de vérifier l'homogénéité de la température. Les éprouvettes se situent dans une région où le gradient de température est inférieur à 10°C ($T = 320 \pm 5^\circ\text{C}$). L'isolation de l'ensemble est assurée par une couche de laine de verre ou de fibre céramique.

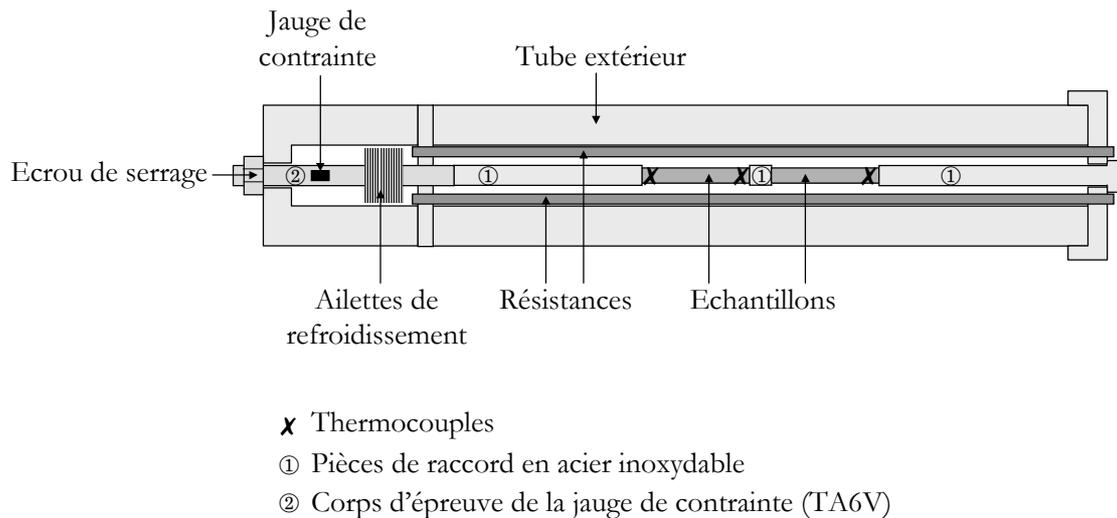


Figure 46 : Schéma de principe des fours de vieillissement sous contrainte.

1.2.2. Application de la contrainte

L'application de la contrainte se fait manuellement grâce à un écrou de serrage (figure 46). Une jauge de contrainte permet de contrôler l'effort appliqué. Le choix du métal du corps d'épreuve (métal support de la jauge) doit répondre dans le cas présent à trois exigences distinctes : pour disposer d'un capteur le plus sensible possible, la déformation de la jauge doit être la plus grande possible pour un effort donné, sans que le corps d'épreuve n'entre en plasticité. Il faut donc que le matériau choisi ait un module d'Young faible et une limite d'élasticité la plus importante possible. En outre, la jauge ne peut fonctionner sans risque de dommage qu'en-deçà de 90°C. Il est donc préférable de choisir un matériau de faible conductivité thermique, puisqu'il est en contact avec des pièces dont la température est de 320°C. L'alliage de titane TA6V nous a paru répondre à ces exigences (module d'Young : 114 GPa, limite d'élasticité ($R_{p,0.2}$) : 1140 MPa, conductivité thermique : 7,2 W.m⁻¹.K⁻¹).

Pour chaque four, le corps d'épreuve de la jauge fait d'abord l'objet d'un étalonnage, que l'on réalise grâce à une machine de traction et qui permet d'établir une relation entre la résistance de la jauge et l'effort appliqué. La mesure de la résistance se fait par la méthode dite « 4 points » qui permet de ne pas inclure la résistance des fils de connexion. Les jauges utilisées présentent au repos une résistance de l'ordre de 120 Ω. La variation de la résistance avec l'effort appliqué est linéaire (figure 47).

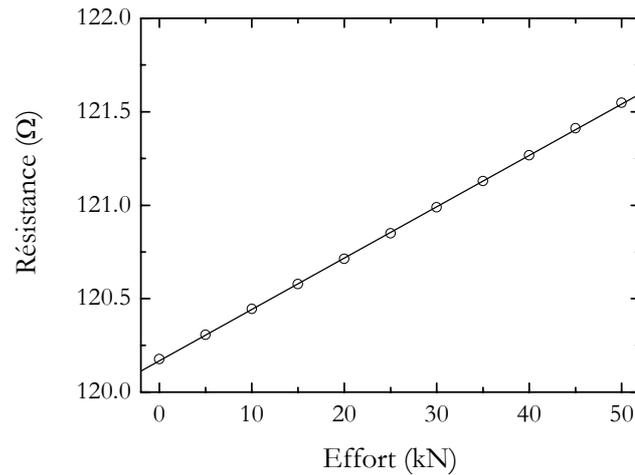


Figure 47 : Courbe d'étalonnage d'une jauge de contrainte.

Au moment du montage des fours, on augmente l'effort grâce à l'écrou de serrage jusqu'à obtention de la valeur de la résistance souhaitée. Cette opération est réalisée lorsque les fours sont chauds de façon à ce que la dilatation des différentes pièces du four au cours du chauffage ne vienne pas modifier la contrainte appliquée.

Une série d'ailettes de cuivre solidaire du corps d'éprouve permet de maintenir la température de fonctionnement de la jauge en-deçà de 60°C.

La figure 48 fait apparaître l'allure générale du montage. Le micro-ordinateur permet la visualisation de la contrainte.

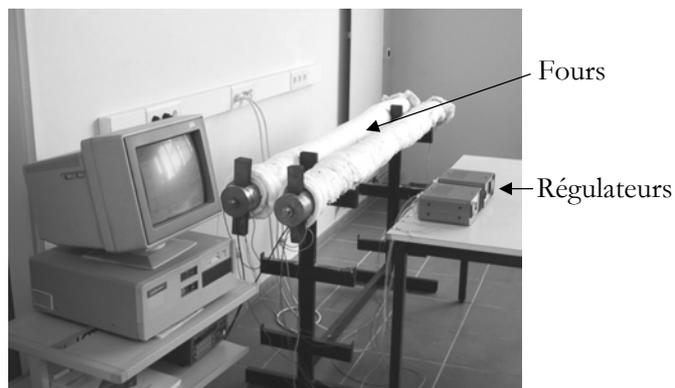


Figure 48 : Dispositif de vieillissement sous contrainte.

1.2.3. Conditions de vieillissement

Au cours de cette étude nous avons souhaité prendre en compte l'influence de différents paramètres sur le vieillissement à 320°C : la température du revenu préalable, la taille de grain, l'application d'une contrainte en cours de vieillissement.

Deux températures de revenu ont été retenues : 450 et 600°C. Nous avons également choisi deux tailles de grains différentes : 17,5 µm, la taille de grain à l'état de livraison, et 136 µm, que l'on obtient après un maintien de 4 h à 1250°C². La contrainte est fixée à la moitié de la limite élastique ($R_{p0,2}$) de l'acier avant vieillissement ; la contrainte appliquée est donc de 750 MPa dans le cas de l'acier revenu à 450°C et de 500 MPa lorsque le revenu est réalisé à 600°C. Les durées de vieillissement sont de 4500 heures (\approx 6 mois) pour l'acier à gros grains et de 4500 et 15700 heures (\approx 22 mois) pour l'acier à petits grains. La combinaison de ces différents paramètres conduit à 16 états métallurgiques différents (tableau 3).

Tableau 3 : Récapitulation des différents états métallurgiques associés au vieillissement à 320°C.

	Taille de grain (µm)	Température de revenu (°C)	Durée de vieillissement à 320°C (heures)	Application d'une contrainte pendant le vieillissement
1	15	450	0	—
2	15	450	4500	Non
3	15	450	4500	Oui
4	15	450	15700	Non
5	15	450	15700	Oui
6	15	600	0	—
7	15	600	4500	Non
8	15	600	4500	Oui
9	15	600	15700	Non
10	15	600	15700	Oui
11	136	450	0	—
12	136	450	4500	Non
13	136	450	4500	Oui
14	136	600	0	—
15	136	600	4500	Non
16	136	600	4500	Oui

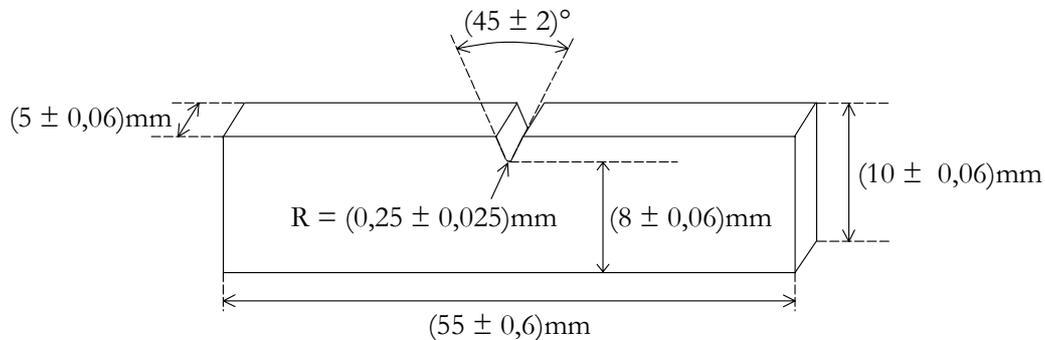
2. L'ESSAI CHARPY

Au cours de cette étude, les températures de transition ductile – fragile de différents états métallurgiques de l'acier 17-4 PH ont été mesurées grâce à des essais Charpy réalisés sur des

² Le cycle thermique complet est donné en annexe 2.

éprouvettes dont la géométrie est présentée figure 49. Il s'agit d'éprouvettes entaillées en V de section réduite $5 \times 10 \text{ mm}^2$ (norme NF EN 10045-1).

Nous avons défini la température de transition ductile – fragile comme la température pour laquelle l'énergie de rupture est de 30 J.cm^{-2} .



Angle entre le plan de symétrie de l'entaille et l'axe longitudinal de l'éprouvette : $(90 \pm 2)^\circ$

Angle entre les faces longitudinales adjacentes de l'éprouvette : $(90 \pm 2)^\circ$

Distance du plan de symétrie de l'entaille aux extrémités de l'éprouvette : $(27,5 \pm 0,42) \text{ mm}$

Figure 49 : Géométrie des éprouvettes Charpy utilisées dans cette étude.

Les essais ont été réalisés sur un mouton de Charpy de marque Testwell, modèle PW 30. L'énergie disponible est de 300 J et la masse du marteau de 17,1 kg. Afin de pouvoir connaître l'évolution de l'effort appliqué sur l'éprouvette au cours du choc, nous avons équipé le couteau (partie en contact avec l'éprouvette) d'une jauge de contrainte, montée dans un pont de Wheatstone (figure 50). La sortie du pont délivre une tension proportionnelle à la déformation de la jauge, donc à l'effort appliqué sur le couteau, qui est égal, au signe près, à l'effort que subit l'éprouvette. La tension de sortie est mesurée grâce à un enregistreur rapide (période d'acquisition : $10 \mu\text{s}$). Moyennant un étalonnage préalable de la jauge, on peut donc connaître l'évolution temporelle de l'effort subi par l'éprouvette pendant l'essai. Connaissant la vitesse du marteau au moment où il entre en contact avec l'éprouvette ($5,9 \text{ m.s}^{-1}$), on en déduit l'évolution de l'effort en fonction de la position du couteau (ou de la flexion de l'éprouvette). En intégrant, on retrouve alors l'énergie de rupture, directement accessible par ailleurs grâce à un cadran dont l'aiguille suit le mouvement du pendule.

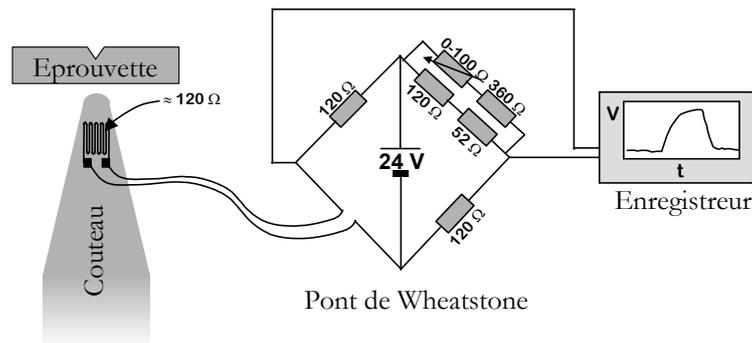


Figure 50 : Schéma de principe de la mesure de l'effort en cours d'essai Charpy.

3. LES TECHNIQUES D'ÉTUDE DE LA SÉGRÉGATION INTERFACIALE

3.1. La spectrométrie d'électrons Auger

La spectrométrie d'électrons Auger est une méthode d'analyse de surface. Elle se classe parmi les techniques d'étude directe de la ségrégation interfaciale : elle permet en effet d'identifier les éléments chimiques constitutifs de la surface analysée et donne en outre des informations quantitatives.

3.1.1. Principe

Un matériau bombardé par un faisceau électronique³ d'énergie primaire E_p émet à son tour des électrons dits secondaires dont la distribution énergétique s'étale entre 0 et E_p . L'émission Auger est un processus non radiatif de relaxation d'un atome dont un niveau de cœur a été ionisé : sous l'effet du faisceau primaire, un électron du niveau X est arraché, ce qui a pour effet de mettre l'atome dans un état excité. Le retour à la stabilité se fait par passage d'un électron du niveau supérieur Y au niveau X . L'excès d'énergie $X-Y$ libérée lors de la désexcitation permet l'éjection d'un électron d'un niveau externe d'énergie Y' . Cet électron aura une énergie finale $E_e = X - Y - Y' - e\phi$, $e\phi$ étant le travail d'extraction (figure 51).

³ D'autres particules primaires (photons X par exemple) peuvent être utilisées pour produire les électrons Auger.

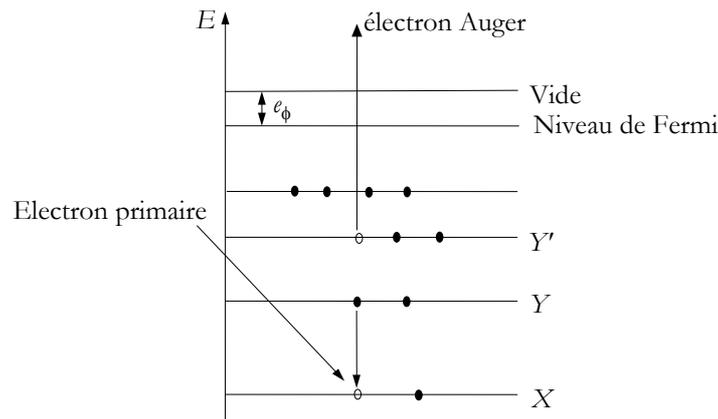


Figure 51 : Principe de l'émission Auger.

Seuls les électrons Auger émis depuis une profondeur égale à leur libre parcours moyen quitteront le solide. Ce libre parcours moyen augmente avec leur énergie. Dans le domaine typique de l'énergie des électrons Auger (10 à 1000 eV), cette profondeur est de quelques Angströms. La spectrométrie Auger est donc particulièrement adaptée à l'analyse de la surface des solides ou du derme sous-jacent.

Les électrons sont ensuite collectés par un analyseur et discriminés en énergie. On obtient alors des spectres présentant des pics dont la position sur l'échelle des énergies est caractéristique des éléments chimiques présents sur la surface. Il est fréquent que les spectres soient traités en mode dérivé, ce qui améliore la sensibilité en détection. La hauteur des pics (dérivés ou directs) donne une information quantitative.

3.1.2. Application à l'étude de la ségrégation intergranulaire

Il est possible d'observer des ségrégations intergranulaires par spectrométrie d'électrons Auger à condition de pouvoir rompre in-situ un échantillon suivant un chemin intergranulaire. Cela suppose que le matériau étudié présente une fragilité intergranulaire suffisante. L'analyse de la surface de rupture révèle alors la composition chimique du joint de grain.

La ségrégation intergranulaire a été étudiée grâce à un spectromètre RIBER disposant d'un canon à électrons à effet de champ et d'un détecteur non coaxial MAC 2 (figure 52).

L'installation dont nous disposons au laboratoire n'était pas équipée d'un fractureur d'échantillons. Un tel dispositif fonctionnant à température ambiante a donc été construit et installé dans le sas d'entrée de l'analyseur.

L'échantillon ($\approx 15 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$) est d'abord entaillé de façon à imposer l'endroit de la rupture et à favoriser une rupture fragile. Il est ensuite introduit dans un sas, rompu à un niveau de vide compris entre $5 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-9}$ Torr, puis transféré rapidement dans la chambre d'analyse. Le vide

régnant dans la chambre d'analyse se situe entre $4 \cdot 10^{-11}$ et 10^{-10} Torr. Dans ces conditions, la cinétique de contamination de la surface est très lente et on dispose d'un temps d'analyse confortable (plusieurs heures, voire plusieurs jours).

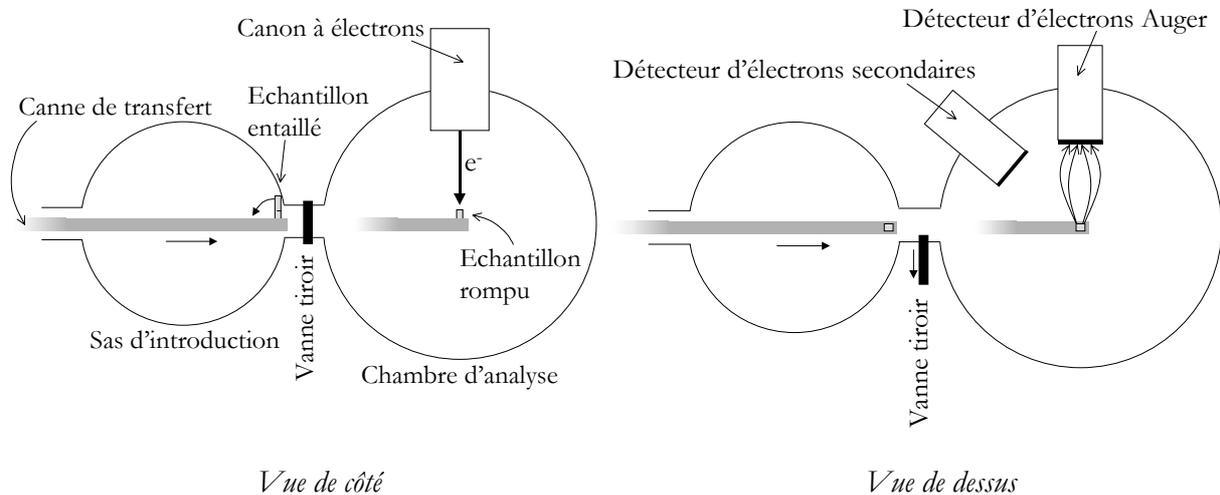


Figure 52 : Rupture, transfert et analyse d'un échantillon dans le spectromètre Auger.

L'énergie du faisceau incident est fixée à 3 keV. Un système de balayage du faisceau incident et un détecteur d'électrons secondaires permettent d'obtenir une image de l'échantillon et de vérifier le caractère intergranulaire de la rupture. La zone analysée en spectrométrie Auger correspond à la zone balayée par le faisceau incident, donc à la zone imagée.

3.2. La métallographie

3.2.1. Principe

A la corrosion généralisée d'un métal peut s'ajouter une corrosion privilégiée aux joints de grains, constitués d'atomes moins liés que ceux du reste du métal en raison du moindre degré d'ordre de ces régions. Si on appelle I_m le courant de dissolution de la matrice et I_j le courant de dissolution des joints de grains, on a dans ce cas $I_j > I_m$. En imposant une telle condition dans une simulation de Monte-Carlo 2D, on observe systématiquement, au droit du joint de grain, la formation d'un sillon (figure 53) dont les caractéristiques géométriques dépendent de I_m et I_j . En particulier, en régime stationnaire, l'angle au fond du sillon dépend du rapport des vitesses respectives de dissolution du joint et de la matrice :

$$\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{I_m}{I_j} \quad (36)$$

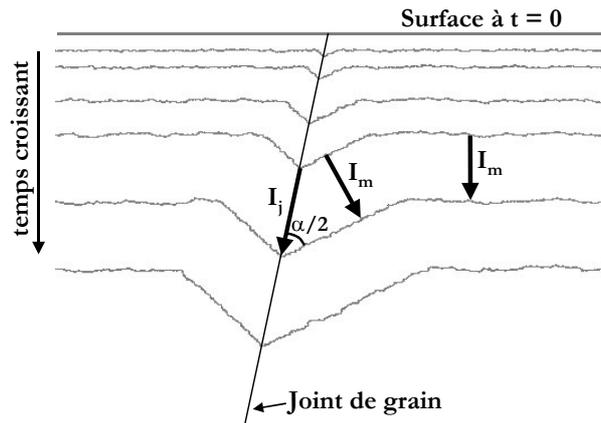


Figure 53 : Formation d'un sillon par corrosion préférentielle au joint de grain (simulation de Monte-Carlo)

Une telle situation correspond à un métal pur dont les joints généraux (de haute énergie) sont plus sensibles à l'agression chimique. Les joints spéciaux en revanche, présentant un ordre voisin de l'ordre réticulaire n'y sont que peu ou pas sensibles.

La présence d'espèces ségréguées dans les joints de grains d'un métal a généralement pour effet d'augmenter la vitesse de corrosion intergranulaire I_j . Le sillon formé au droit du joint de grain au cours de l'attaque sera donc d'autant plus profond que la ségrégation intergranulaire est plus importante, toutes choses égales par ailleurs. Il est par conséquent possible de mettre en évidence les ségrégations intergranulaires par des techniques de type métallographique (attaque chimique), moyennant d'identifier les réactifs et les conditions d'attaque appropriés. Il s'agit de techniques indirectes, qui mettent en évidence, non pas la ségrégation elle-même, mais ses effets sur la réaction du métal à la corrosion. Elles nécessitent donc des couplages, au moins ponctuels, avec une technique directe d'analyse (spectrométrie d'électrons Auger par exemple).

3.2.2. Mise en évidence de la ségrégation du phosphore

De nombreuses études rapportées dans la littérature ont montré qu'il existe une corrélation entre la ségrégation intergranulaire du phosphore dans les aciers et l'attaque préférentielle des joints de grains dans un réactif à base d'acide picrique^{34, 35, 36, 6}. Le solvant utilisé est souvent de l'eau ou de l'éthanol. On note également la présence systématique d'un agent « mouillant » (chlorure de benzalkonium, teepol...). Même si on connaît mal les raisons de la réactivité des zones riches en phosphore vis-à-vis de l'acide picrique, on a pu vérifier la sélectivité de l'attaque vis-à-vis du phosphore et mettre en évidence une très bonne corrélation entre la ségrégation intergranulaire de phosphore et la profondeur des sillons intergranulaires (figure 54). Pour que les résultats soient exploitables, les expériences d'attaque ne doivent néanmoins rien laisser au hasard.

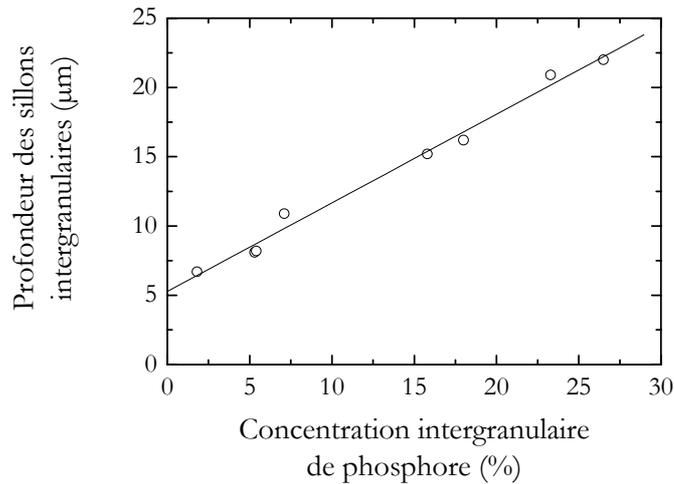


Figure 54 : Corrélation entre la concentration en phosphore dans les anciens joints de grains austénitiques d'un acier allié (NiCrMoV) et la profondeur des sillons intergranulaires mesurée sur réplique d'extraction³⁴.

Le tableau 4 fait apparaître les conditions d'attaque retenues dans cette étude ; V^* est le volume de réactif à utiliser rapporté à la surface d'échantillon à attaquer.

Tableau 4 : Conditions d'attaque dans le réactif à base d'acide picrique.

Solvant	Acide picrique	Agent mouillant	V^*	Température	Durée
Ethanol absolu	60 g.l ⁻¹	Chlorure de benzalkonium 20 g.l ⁻¹	20 ml.mm ⁻²	Bain thermostaté à 20°C	1 h

Précisons que l'observation des surfaces attaquées par ce réactif fait également ressortir une sensibilité de l'attaque à l'orientation cristalline des lattes de martensite (chapitre 1, figure 13), ce qui peut compliquer la situation, particulièrement pour des taux de ségrégation faibles.

CHAPITRE 5 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les deux premiers paragraphes de ce chapitre concernent la fragilité intergranulaire de l'acier en conditions isothermes aux deux températures usuelles de revenu : 450 et 600°C. La troisième partie est consacrée au vieillissement de l'acier en conditions de service à 320°C. Les résultats sont ensuite synthétisés pour aboutir à une relation empirique permettant de prédire l'évolution de la température de transition. Une discussion évoquant les mécanismes de rupture de l'acier à l'échelle microscopique clôt le chapitre.

1. FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE À 450°C

1.1. Aspects fractographiques

1.1.1. Evolution du faciès de rupture après maintien à 450°C

Pour provoquer la fragilité intergranulaire d'un métal, il faut le maintenir à une température suffisamment basse pour que la ségrégation soit thermodynamiquement possible, et suffisamment élevée pour garantir des temps de traitement thermique raisonnables. Sur la base de calculs préalables, une température de 450°C nous a semblé répondre à cette double exigence. Afin d'observer l'évolution du faciès de rupture de l'acier 17-4 PH après maintien à 450°C, nous avons rompu par traction dans l'azote liquide des éprouvettes dont la géométrie est présentée figure 55. Cette géométrie répond à un souci de minimisation du temps d'usinage tout en garantissant la reproductibilité des conditions d'essai. La vitesse de traction est fixée à 1 m.min⁻¹.

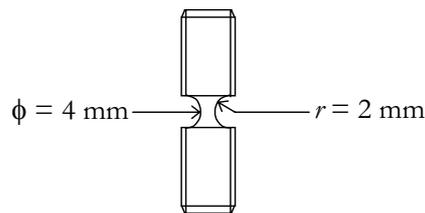


Figure 55 : Géométrie des éprouvettes destinées à l'observation du faciès de rupture.

La figure 56 fait apparaître les faciès obtenus après différents temps de maintien à 450°C (la taille de grain de l'acier est de 17,5 μm). On observe une transition du clivage vers la rupture intergranulaire pour des maintiens de quelques centaines d'heures. Un maintien à 450°C induit donc la ségrégation d'une impureté fragilisante dans les anciens joints austénitiques.

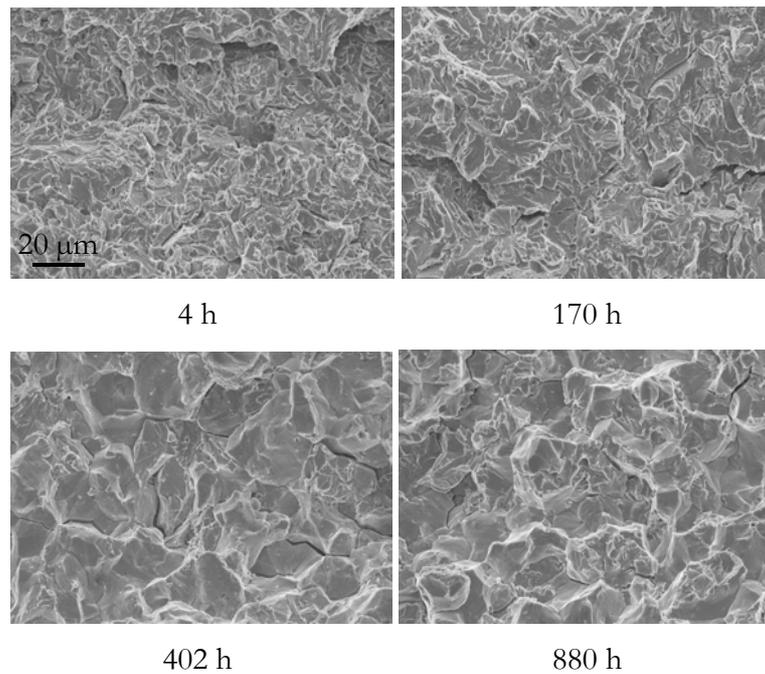


Figure 56 : Evolution du faciès de rupture à 77 K après maintien à 450°C. La taille de grain est de 17,5 μm .

1.1.2. Influence de la taille de grain

Afin de connaître l'influence de la taille de grain sur l'apparition de la fragilité intergranulaire, nous avons maintenu, à 450°C, des éprouvettes d'acier 17-4 PH présentant une taille de grain de 60 μm , que l'on obtient par un recuit de 2 h à 1100°C suivi d'une trempe à l'eau⁴. On observe que le temps de maintien nécessaire à l'obtention d'un faciès intergranulaire diminue lorsqu'on augmente la taille de grain (figure 57).

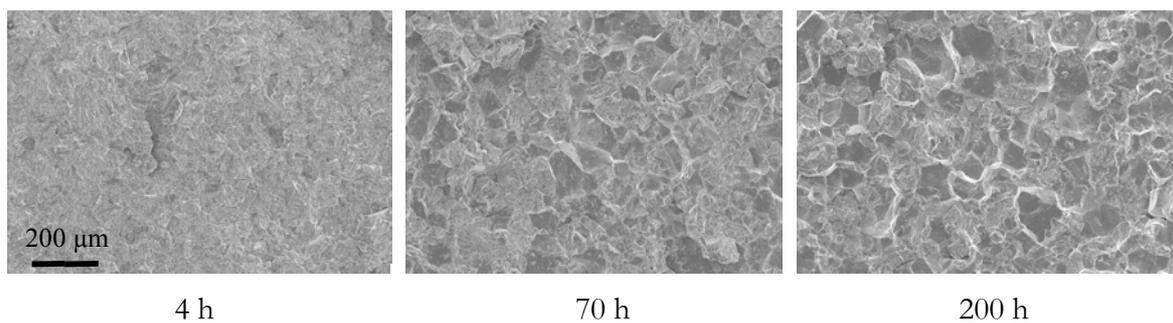


Figure 57 : Evolution du faciès de rupture à 77 K après maintien à 450°C. La taille de grain est de 60 μm .

⁴ La température de l'échantillon est préalablement abaissée à 1000°C, température à partir de laquelle on trempe. Une trempe depuis 1100°C risquerait en effet de provoquer une ségrégation intergranulaire du phosphore au cours du refroidissement sous l'effet de l'élimination des lacunes thermiques sur les joints de grains. Les anciens joints de grains austénitiques contiendraient alors du phosphore à l'issue de la trempe.

La situation est schématisée sur la figure 58. Si on admet que la cinétique de ségrégation intergranulaire ne dépend pas de la taille de grain, on déduit de ces observations que pour un taux de ségrégation donné, la rupture intergranulaire est d'autant plus facile que la taille de grain est importante.

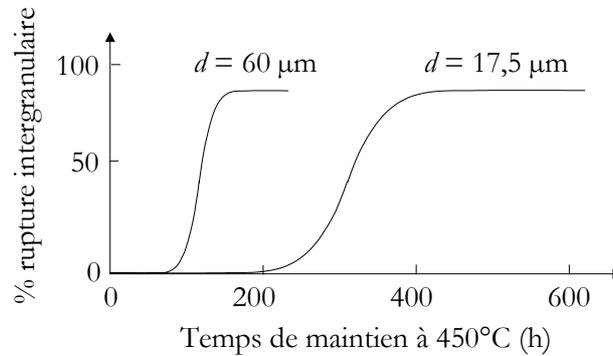


Figure 58 : Influence de la taille de grain sur le caractère intergranulaire de la rupture.

1.1.3. Influence de la dureté

Au cours d'un maintien à 450°C, la dureté de l'acier évolue d'abord sous l'effet de la précipitation du cuivre, puis de la démixtion fer-chrome. Néanmoins, entre 4 heures et 800 heures de maintien, la dureté évolue assez faiblement ($480 < H_{V\ 2kg} < 500$) quelle que soit la taille de grain. On peut donc considérer que la transition du mode de rupture s'effectue dans une matrice de dureté constante et proche de 500 H_V .

La situation est différente si on effectue un revenu de 4 h à 600°C préalablement au maintien à 450°C. Dans ce cas en effet, la dureté initiale de l'acier est nettement plus faible ($H_{V\ 2kg} = 340$). Elle augmente légèrement au cours du maintien à 450°C, probablement sous l'effet de la démixtion fer-chrome (figure 59). Notons toutefois que le niveau de dureté atteint après 880 heures à 450°C reste bien inférieur à celui qu'on obtient sans revenu préalable à 600°C : 412 H_V au lieu de 500.

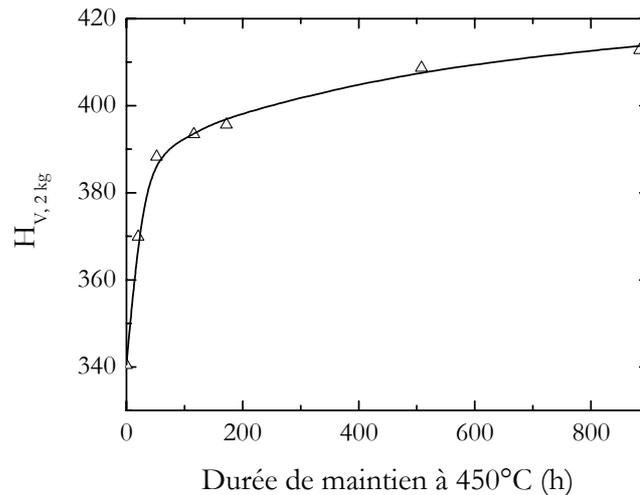


Figure 59 : Evolution de la dureté à 450°C d'un acier revenu 4 h à 600°C.

L'observation des faciès de rupture d'un tel acier présentant une taille de grain de 17,5 μm montre que la rupture n'est pas intergranulaire après 880 heures à 450°C (figure 60). En s'appuyant sur les modèles classiques - cinétiques et thermodynamiques - de la ségrégation, il est pourtant légitime de penser que le revenu préalable à 600°C ne peut qu'accroître le taux de ségrégation intergranulaire. Il semble donc que, pour un taux de ségrégation et une taille de grain donnés, une augmentation de la dureté favorise la rupture intergranulaire.

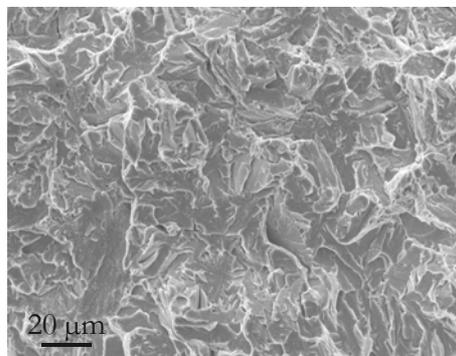


Figure 60 : Faciès de rupture à 77 K après revenu 4 h à 600°C et maintien 880h à 450°C.

1.2. Mise en évidence de la ségrégation intergranulaire à 450°C

1.2.1. Spectrométrie Auger sur joints rompus

Nous avons vu qu'il est possible d'obtenir simplement des ruptures intergranulaires à la température de l'azote liquide après un maintien suffisamment prolongé à 450°C. C'est également le cas à température ambiante, ce qui permet une mise en œuvre aisée de la spectrométrie

d'électrons Auger sur joints rompus. La figure 61 fait apparaître à titre d'exemple les spectres Auger obtenus après dérivation pour des durées de maintien à 450°C de 170 h et 880 h.

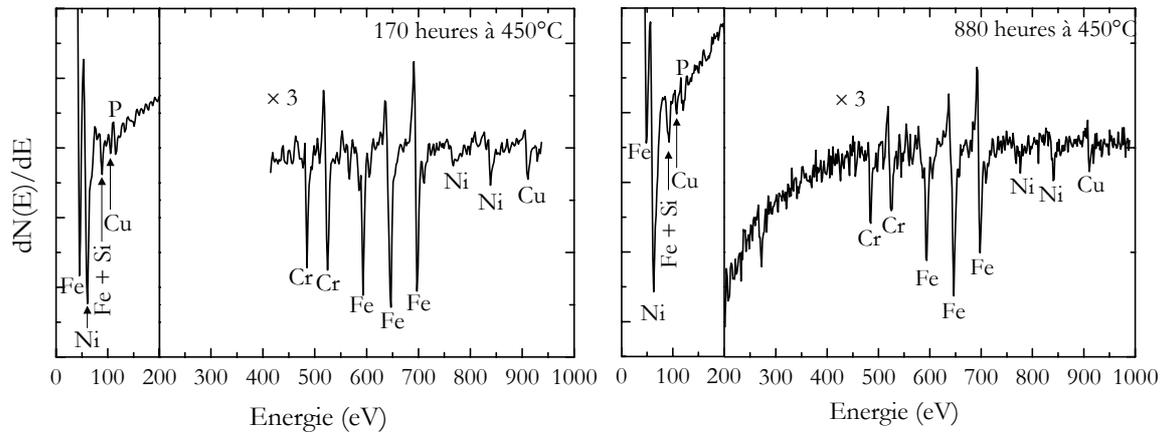


Figure 61 : Spectres Auger obtenus sur joints rompus après maintien à 450°C. On remarquera que l'échelle a été dilatée entre 200 et 1000 eV ($\times 3$).

On observe les pics des principaux éléments constitutifs de l'acier : Fe, Cr, Ni, Cu. On observe également la présence d'un pic de phosphore à 120 eV. Il semble donc que l'on puisse attribuer la fragilité intergranulaire précédemment observée à la ségrégation du phosphore. Enfin, la présence d'un pic centré sur 90 eV laisse supposer une ségrégation intergranulaire du silicium. Néanmoins, la présence d'un pic du fer à 86 eV contribue probablement à amplifier la hauteur de ce pic.

La figure 62 présente l'évolution du rapport des hauteurs des pics phosphore (120 eV) et fer (703 eV) en fonction du temps de maintien à 450°C.

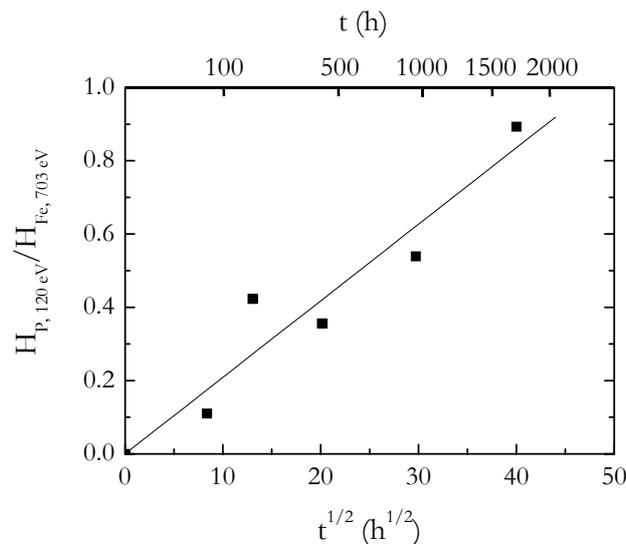


Figure 62 : Cinétique de ségrégation intergranulaire du phosphore à 450°C.

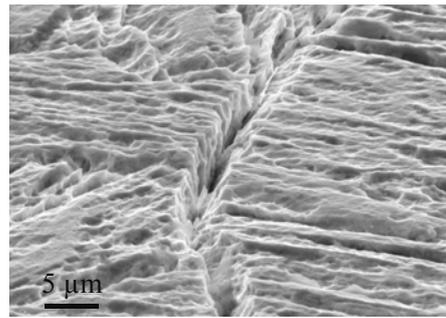


Figure 64 : Observation au microscope électronique à balayage d'un sillon intergranulaire obtenu par attaque picrique d'un échantillon maintenu 1600 h à 450°C (taille de grain $\approx 100 \mu\text{m}$).

Cas des différentes interfaces

L'une des spécificités des structures martensitiques est l'existence de plusieurs types d'interfaces susceptibles, a priori, d'accueillir des ségrégations d'impureté. L'observation en microscopie optique des faciès d'attaque obtenus sur des échantillons à gros grains ($d > 100 \mu\text{m}$) montre en effet la formation de sillons intergranulaires au droit des joints α (figure 65).

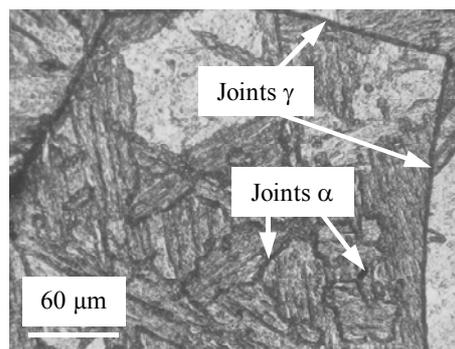


Figure 65 : Attaque préférentielle des joints α et γ par le réactif à l'acide picrique (échantillon maintenu 1600 h à 450°C, microscopie optique).

La sensibilité à la corrosion des joints α semble néanmoins moins prononcée que celle des joints γ . La technique du « polissage séquentiel³⁴ » (figure 66) permet de le vérifier. Elle consiste à polir légèrement la surface de l'échantillon attaqué et à observer l'évolution du faciès d'attaque en fonction de l'épaisseur de matière érodée. Une manière simple de connaître l'épaisseur érodée Δp consiste à réaliser sur la surface attaquée une empreinte de microdureté Vickers de côté a et à mesurer l'évolution de a en cours de polissage. Cette technique suppose néanmoins que Δp soit au minimum de l'ordre du micron. A partir de la mesure de a , on déduit Δp par la relation :

$$\Delta p = \frac{a_1 - a_2}{2 \tan(68^\circ)}$$

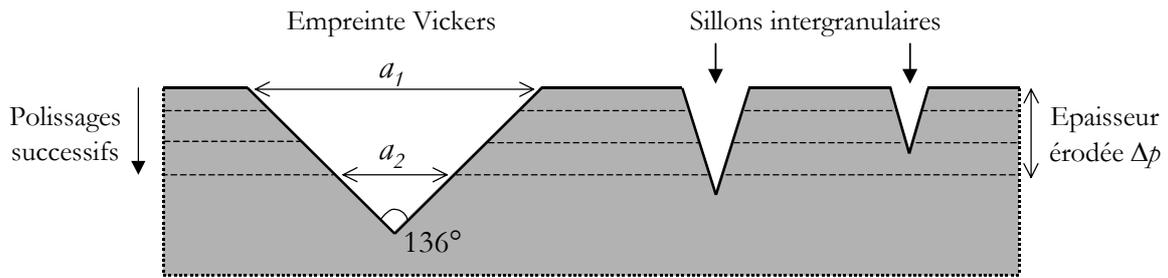


Figure 66 : Principe de la technique de polissage séquentiel.

La figure 67 présente l'évolution du faciès d'attaque après polissage séquentiel d'un échantillon à gros grains ($d > 100 \mu\text{m}$) maintenu 1600 heures à 450°C et attaqué dans le réactif à base d'acide picrique. On observe qu'une érosion de $2 \mu\text{m}$ suffit à faire disparaître de façon quasiment complète les sillons intergranulaires α alors qu'il faut enlever $5 \mu\text{m}$ de matière dans le cas des joints γ . En d'autres termes, la vitesse de corrosion des joints α est plus faible. Il semble donc qu'ils contiennent moins de phosphore, ce qui indique que l'enthalpie de ségrégation du phosphore dans les joints α est plus faible⁶ que dans les joints γ .

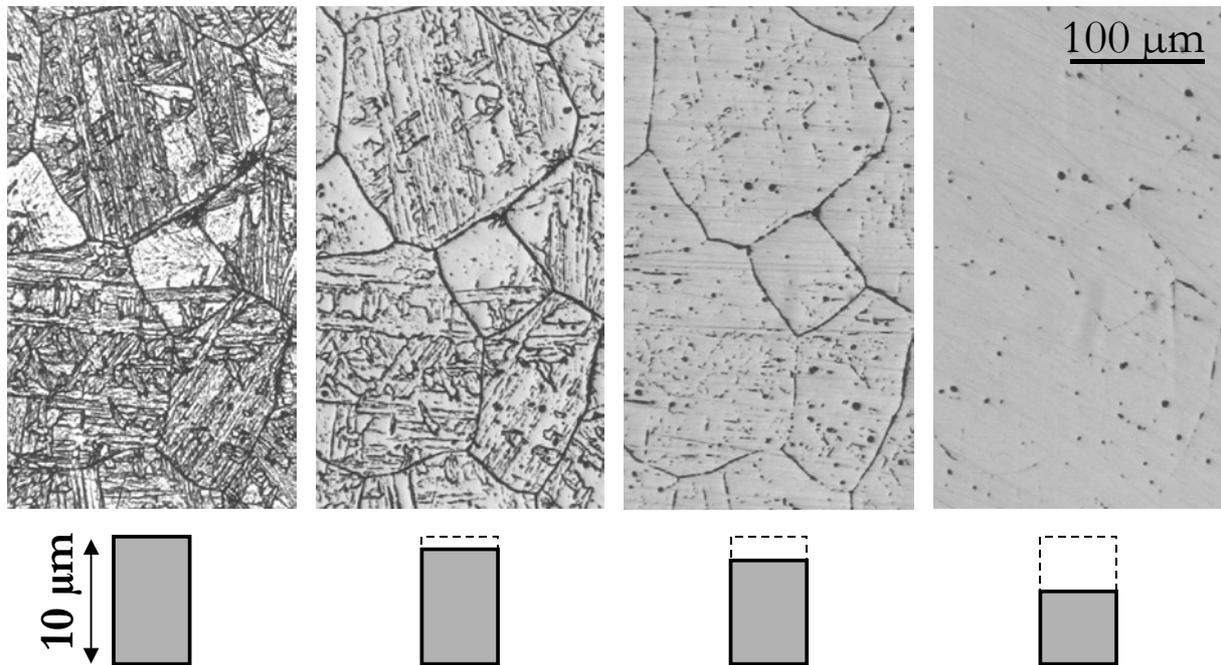


Figure 67 : Polissage séquentiel d'un échantillon maintenu 1600 heures à 450°C et attaqué dans le réactif à base d'acide picrique.

⁶ Nous raisonnons ici en valeur absolue.

D'autres observations corroborent cette affirmation. On sait en effet que la capacité d'une interface à accueillir des ségrégations est liée au degré de désordre qu'il y règne. Concernant la ségrégation du phosphore dans le fer α , Lejček³⁷ a montré que les joints d'orientation quelconque présentent une enthalpie libre de ségrégation ($|\Delta G| \approx 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) plus élevée que les joints spéciaux ($\Sigma 3, \Sigma 5, \Sigma 13, |\Delta G| < 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Par ailleurs, le comportement des interfaces vis-à-vis d'une attaque électrolytique dépend aussi fortement de leur degré d'ordre (ou du désordre) atomique³⁸. Or, on observe qu'à l'état trempé, une attaque électrolytique dans l'acide nitrique concentré conduit à la formation de sillons intergranulaires au droit des joints γ (figure 68). En revanche, on ne note pas d'attaque préférentielle flagrante des joints α . Dans l'hypothèse où la vitesse de corrosion est révélatrice du degré d'ordre des interfaces, il semble donc que les joints α revêtent un caractère plus « spécial » que les joints γ . On conçoit alors que leur capacité à accueillir des ségrégations soit réduite par rapport à celle des joints γ .

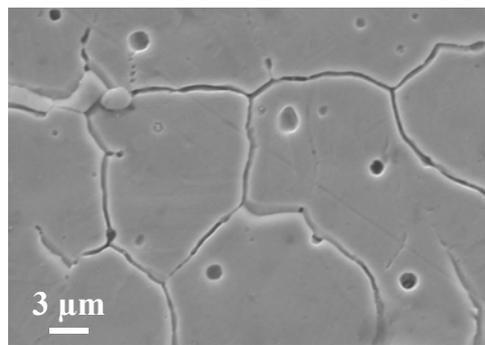


Figure 68 : Corrosion préférentielle des joints γ par attaque électrolytique dans l'acide nitrique concentré de l'acier à l'état trempé.

L'attaque de l'acier dans le réactif à base d'acide picrique après des maintiens prolongés à 450°C (> 100 heures) a donc montré une évolution de la réactivité des interfaces que l'on peut corrélérer au taux de ségrégation du phosphore. Celui-ci ségrège dans les anciens joints austénitiques et également dans les joints α , mais avec une enthalpie libre sans doute moins élevée.

1.3. Influence de la ségrégation du phosphore sur la température de transition ductile - fragile

La diminution de cohésion des joints de grains sous l'effet de la ségrégation d'une impureté peut entraîner une augmentation importante de la température de transition ductile-fragile^{39,40,41}. La figure 69 présente l'évolution de la courbe de transition en fonction du temps de maintien à 450°C. Deux phénomènes distincts sont à l'origine de l'augmentation importante de la température de transition :

1. Le durcissement matriciel lié à la précipitation de cuivre et à la démixtion fer-chrome,
2. La ségrégation intergranulaire du phosphore.

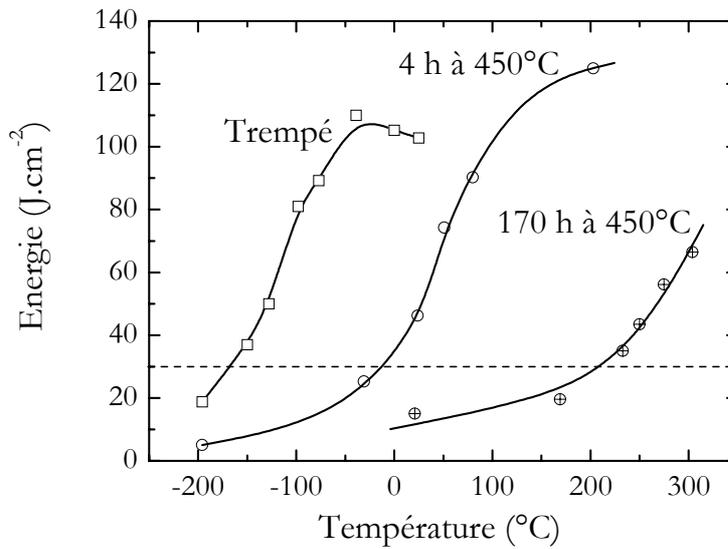


Figure 69 : Evolution de la courbe de transition ductile-fragile avec le temps de maintien à 450°C.

Une manière simple d'évaluer la contribution de chaque phénomène consiste à placer les points correspondant aux différents états métallurgiques dans un diagramme dureté - température de transition (figure 70). Le tableau 5 fait apparaître les duretés correspondant aux différents temps de maintien à 450°C :

Tableau 5 : Dureté en fonction du temps de maintien à 450°C

Etat	Trempe	4 h à 450°C	170 h à 450°C
Dureté Vickers	350	480	516

La cinétique de ségrégation permet de prévoir que la concentration intergranulaire de phosphore est très faible après 4 heures de revenu à 450°C. On peut donc penser que l'augmentation de la température de transition après ce revenu est entièrement liée au durcissement occasionné par la précipitation du cuivre. L'observation des faciès de rupture des éprouvettes Charpy ne fait du reste apparaître aucun signe de fragilité intergranulaire.

En supposant une variation linéaire de la température de transition avec la dureté⁴², on fait ainsi apparaître pour l'acier maintenu 170 heures à 450°C une augmentation de 170°C par rapport à la température de transition attendue, compte tenu de sa dureté. En outre, l'observation fractographique de l'éprouvette rompue à 167°C met en évidence le caractère fortement intergranulaire de la rupture (figure 71). On peut donc attribuer le décalage de 170°C à la fragilité intergranulaire liée à la ségrégation du phosphore.

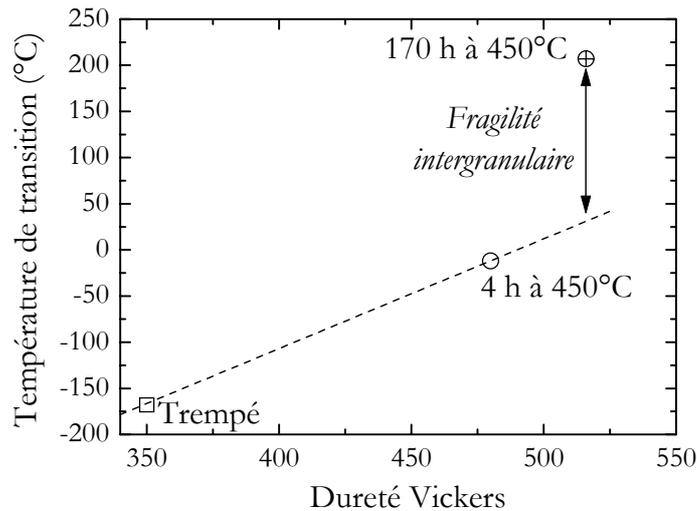


Figure 70 : Influence du temps de maintien à 450°C sur le couple dureté - température de transition.

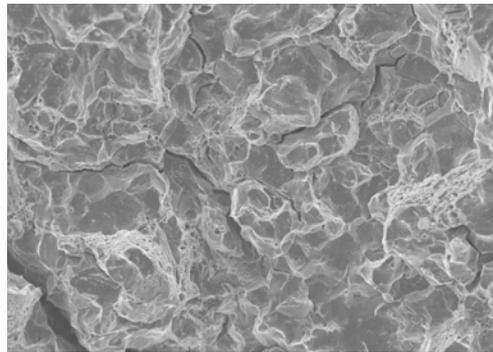


Figure 71 : Faciès de rupture de l'éprouvette Charpy rompue à 167°C après 170 h à 450°C.

En résumé :

Lors d'un maintien à 450°C, le phosphore ségrège dans les anciens joints de grains austénitiques, mais aussi dans les joints α . Cette ségrégation peut être mise en évidence par attaque de l'acier dans le réactif à base d'acide picrique. Après quelques centaines d'heures à 450°C, on observe l'apparition du mode de rupture intergranulaire, signature d'une diminution de la cohésion des joints de grains, qui se traduit du reste par une augmentation importante de la température de transition ductile – fragile.

2. FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE À 600°C

Nous avons vu qu'à 450°C le faciès de rupture évolue à l'échelle de la centaine d'heure. L'apparition du mode de rupture intergranulaire est liée à la ségrégation du phosphore aux joints γ , mais aussi à la taille de grain et à la dureté de l'acier. A 600°C, la situation est

relativement différente : tout d'abord, il n'est pas sûr qu'à cette température le phosphore ségrège de façon notable ; par ailleurs, à cette température, la dureté présente une évolution complexe sur des temps limités.

2.1. Aspects fractographiques

2.1.1. Evolution du faciès de rupture après maintien à 600°C

Des échantillons maintenus à 600°C pendant des temps échelonnés entre 1 min et 4 h ont été rompus à la température de l'azote liquide afin d'observer le faciès de rupture. Le chauffage des échantillons pendant des temps aussi courts qu'une minute nécessite la mise en œuvre d'un système de chauffage de très faible inertie. Nous avons donc utilisé des échantillons de petites dimensions ($1,5 \times 1,5 \times 10 \text{ mm}^3$) que l'on a chauffés par rayonnement dans un four à image équipé de deux lampes de 500 W. La température est réglée à l'aide d'un thermocouple type K soudé par point sur l'échantillon. On peut grâce à ce système atteindre la température de 600°C en 15 s. Le refroidissement est obtenu par immersion de l'échantillon dans l'eau. La rupture est ensuite réalisée par choc à la température de l'azote liquide (figure 72).

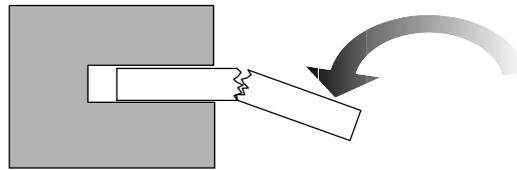


Figure 72 : Rupture des échantillons après maintien à 600°C.

La figure 73 fait apparaître l'évolution du faciès de rupture en fonction du temps de maintien à 600°C pour une taille de grain de 17,5 μm . Pour des temps faibles (quelques minutes), on observe la présence d'une proportion appréciable de décohésions intergranulaires, ce qui laisse penser que le phosphore ségrège à 600°C et de façon rapide.

Pour des temps de maintien plus importants, la rupture perd son caractère intergranulaire. Si on exclut l'hypothèse d'une déségrégation du phosphore en conditions isothermes qui, sur la base de la thermodynamique classique de la ségrégation, n'a pas de raison de se produire, il faut invoquer la diminution de dureté au cours du maintien à 600°C pour expliquer la disparition du caractère intergranulaire de la rupture. La figure 74 met en évidence la concomitance des évolutions respectives du pourcentage de rupture intergranulaire et de la dureté.

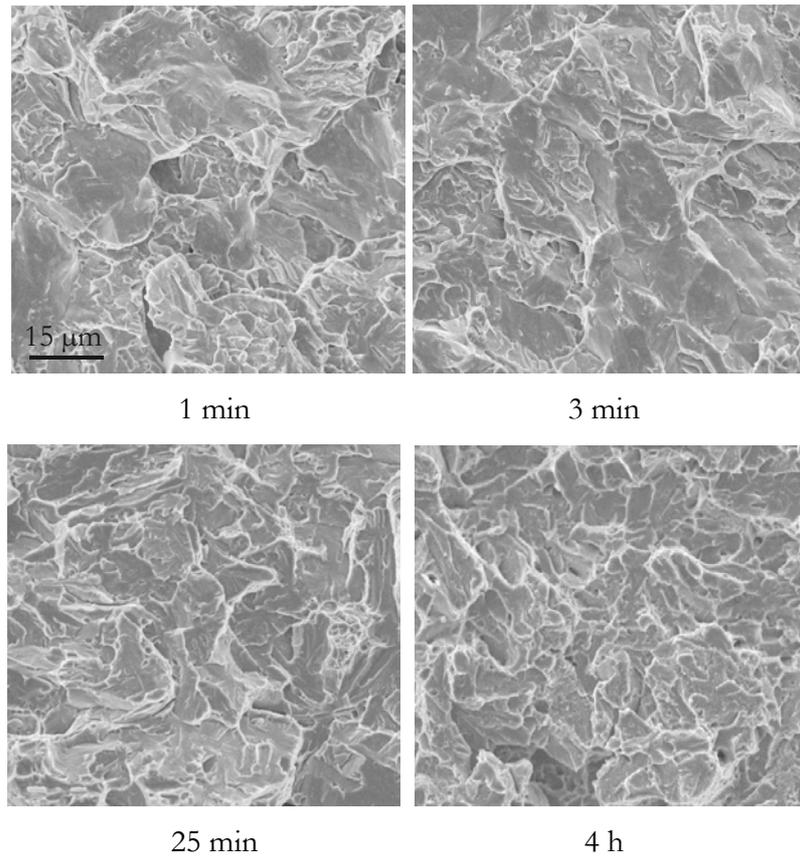


Figure 73 : Evolution du faciès de rupture à 77 K en fonction du temps de maintien à 600°C.

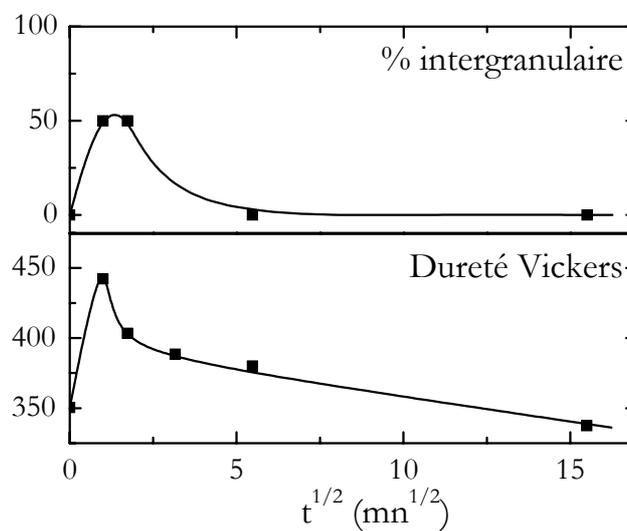


Figure 74 : Evolutions comparées de la dureté et du pourcentage de rupture intergranulaire après maintien à 600°C.

2.1.2. Influence de la taille de grain

Un revenu de 4 h à 600°C effectué sur un acier présentant une taille de grain de 136 μm (obtenue par un recuit de 4 h à 1250°C) conduit à une rupture partiellement intergranulaire (essai Charpy à 77 K) alors que ce n'est pas le cas si la taille de grain est de 17,5 μm (figure 75). Précisons que la

dureté Vickers après un revenu de 4 heures à 600°C est identique ($H_{V,2kg} = 340$) quelle que soit la taille de grain. L'augmentation de la taille des grains austénitiques favorise donc le mode de rupture intergranulaire. On peut donc parler d'effet de synergie entre la ségrégation intergranulaire et la taille de grain.

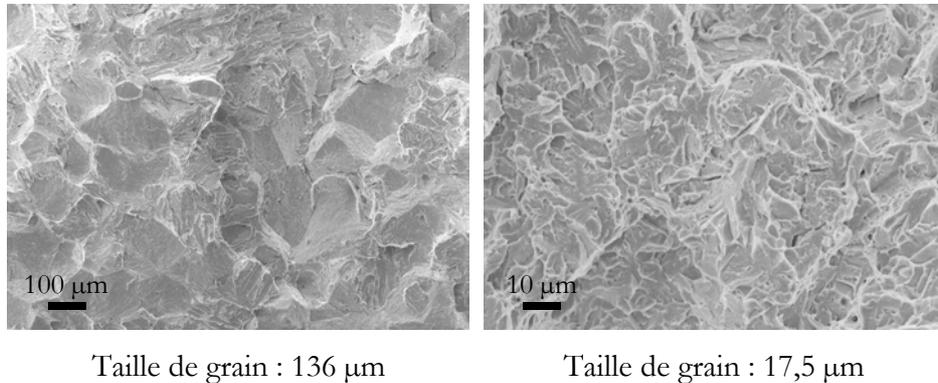


Figure 75 : Influence de la taille de grain sur le mode de rupture après un revenu de 4 heures à 600°C. Le rapport grandissement / taille de grain est à peu près le même dans les deux cas.

2.2. Métallographie

La ségrégation du phosphore à 600°C est mise en évidence par attaque picrique (figure 76). On observe une augmentation de la réactivité des joints de grains jusqu'à 4 heures de maintien. En comparant l'évolution des faciès d'attaque à 450 et 600°C, on peut donc établir une équivalence temps – température et estimer une énergie d'activation de la diffusion du phosphore. Pour deux faciès d'attaque « similaires », on peut faire l'hypothèse que la concentration intergranulaire de phosphore est la même, soit :

$$X_p^1 = X_p^2 \quad (37)$$

Pour des temps suffisamment courts, la cinétique de ségrégation s'écrit :

$$X_p = \frac{2X_p^V}{d} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (38)$$

avec : X_p la fraction atomique de phosphore dans le joint de grain,
 X_p^V la fraction atomique de phosphore en volume,
 d l'épaisseur du joint de grain,
 D le coefficient de diffusion du phosphore.

La relation (37) s'écrit donc :

$$\frac{2X_p^V}{d} \sqrt{\frac{D_1 t_1}{\pi}} = \frac{2X_p^V}{d} \sqrt{\frac{D_2 t_2}{\pi}} \quad (39)$$

avec : D_1 et D_2 les coefficients de diffusion du phosphore à 450 et 600°C,
 t_1 et t_2 les temps de maintien à 450 et 600°C.

En simplifiant la relation (39), on obtient :

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{t_2}{t_1} \quad (40)$$

soit :

$$\frac{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right)}{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right)} = \frac{t_2}{t_1} \quad (41)$$

avec : Q l'énergie d'activation de la diffusion du phosphore,
 D_0 le facteur préexponentiel ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
 R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
 $T_1 = 450^\circ\text{C}$, $T_2 = 600^\circ\text{C}$.

De la relation (41), on tire :

$$Q = \frac{R \ln \frac{t_2}{t_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (42)$$

La comparaison des faciès d'attaque indique que des temps de maintien se situant entre 10 et 30 min à 600°C correspondent à des durées de 400 à 500 h à 450°C. Considérons les deux cas extrêmes :

$$t_1 = 500 \text{ h et } t_2 = 10 \text{ min}$$

$$t_1 = 400 \text{ h et } t_2 = 30 \text{ min}$$

On obtient finalement :

$$240 < Q < 280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (43)$$

Les valeurs de Q estimées ici sont à rapprocher de l'énergie d'activation de la diffusion du phosphore dans le fer α^{43} (288 kJ.mol^{-1}).

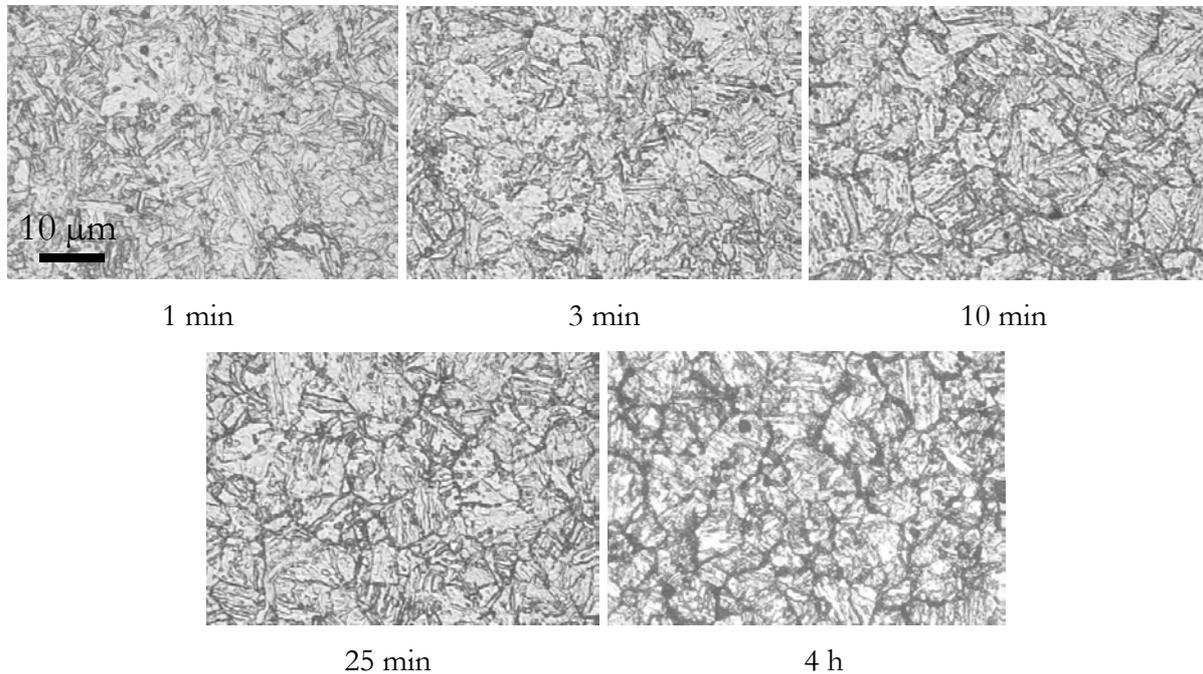


Figure 76 : Evolution du faciès d'attaque après maintien à 600°C . La taille de grain est de $17,5 \mu\text{m}$.

2.3. Influence de la ségrégation du phosphore sur la température de transition ductile - fragile

Nous avons vu qu'à 450°C le phosphore ségrège dans une matrice dont la dureté est élevée et en constante augmentation. Après 170 heures à 450°C , on estime à 170°C l'augmentation de la température de transition directement liée à la ségrégation du phosphore.

A 600°C , le phosphore ségrège rapidement. En revanche, après une augmentation très rapide ($< 1 \text{ min}$), la dureté décroît de façon continue pour revenir après 4 heures de maintien ($H_V = 340$) à un niveau proche de celui de l'état trempé ($H_V = 350$). La figure 77 présente les courbes de transition ductile – fragile des aciers trempé et revenu 4 heures à 600°C et fait apparaître, pour les deux états métallurgiques, une température de transition (à 30 J.cm^{-2}) très proche. On en déduit qu'après un revenu de 4 heures à 600°C , la ségrégation intergranulaire du phosphore n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques de l'acier. L'observation fractographique des éprouvettes Charpy ne fait d'ailleurs apparaître aucun signe de décohésion intergranulaire, quelle que soit la température de l'essai.

Pour une taille de grain donnée, il semble donc que la ségrégation intergranulaire ne se ressente sur les propriétés mécaniques de l'acier (température de transition, faciès de rupture) qu'à

condition qu'il soit suffisamment dur. On peut donc parler d'un effet de *synergie* entre la dureté et la ségrégation intergranulaire.

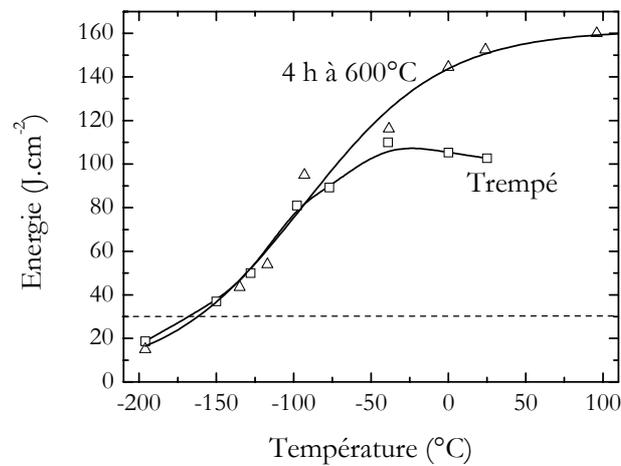


Figure 77 : Courbes de transition ductile – fragile de l'acier 17-4 PH à l'état trempé et revenu à 600°C.

3. VIEILLISSEMENT EN CONDITIONS DE SERVICE

Dans cette partie de l'étude, la température de vieillissement est unique et fixée à 320°C. En revanche, plusieurs paramètres ont été pris en compte : la température de revenu (450 ou 600°C), la taille de grain et l'application d'une contrainte en cours de vieillissement. Les conditions précises de vieillissement sont explicitées au chapitre 4 (§ 1.2.3). Pour la lecture des fenêtres graphiques (sur lesquelles il n'est pas possible de faire apparaître une légende complète), nous invitons le lecteur à se reporter au tableau 6 (page 82) où figurent les symboles désignant chacun des états métallurgiques.

Tout d'abord, nous allons focaliser notre attention sur le vieillissement de l'acier à « petits » grains (17,5 μm). L'influence de la taille de grain sera traitée dans un second temps.

3.1. Cas de l'acier à « petits » grains (17,5 μm)

3.1.1. Enoncé des résultats

Les figures 78 et 79 font apparaître les courbes de transition obtenues après vieillissement des états revenus à 450 et 600°C respectivement. Nous présentons en annexe 1 chacune des courbes séparément en faisant apparaître les points expérimentaux.

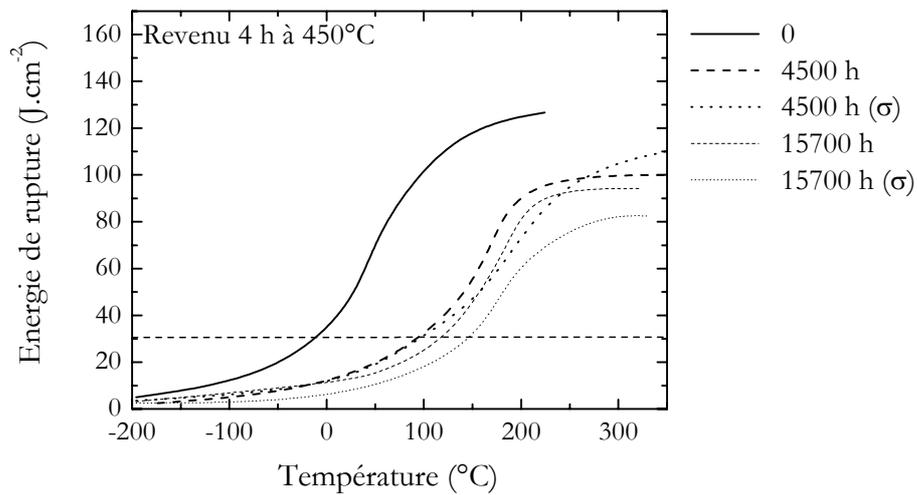


Figure 78 : Evolution de la courbe de transition ductile – fragile de l'acier revenu à 450°C en cours de vieillissement à 320°C. La légende indique les durées de vieillissement. La lettre σ précise que le vieillissement a été réalisé sous contrainte.

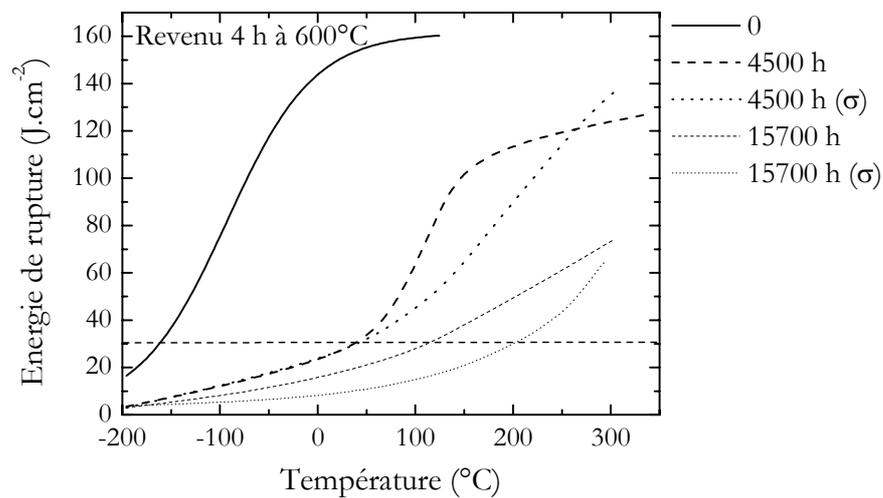


Figure 79 : Evolution de la courbe de transition ductile – fragile de l'acier revenu à 600°C en cours de vieillissement à 320°C. La légende indique les durées de vieillissement. La lettre σ précise que le vieillissement a été réalisé sous contrainte.

Nous avons défini la température de transition ductile - fragile comme la température pour laquelle l'énergie de rupture est de 30 J.cm^{-2} . La figure 80 fait apparaître l'évolution de la température de transition en fonction du temps de vieillissement à 320°C pour les deux températures de revenu.

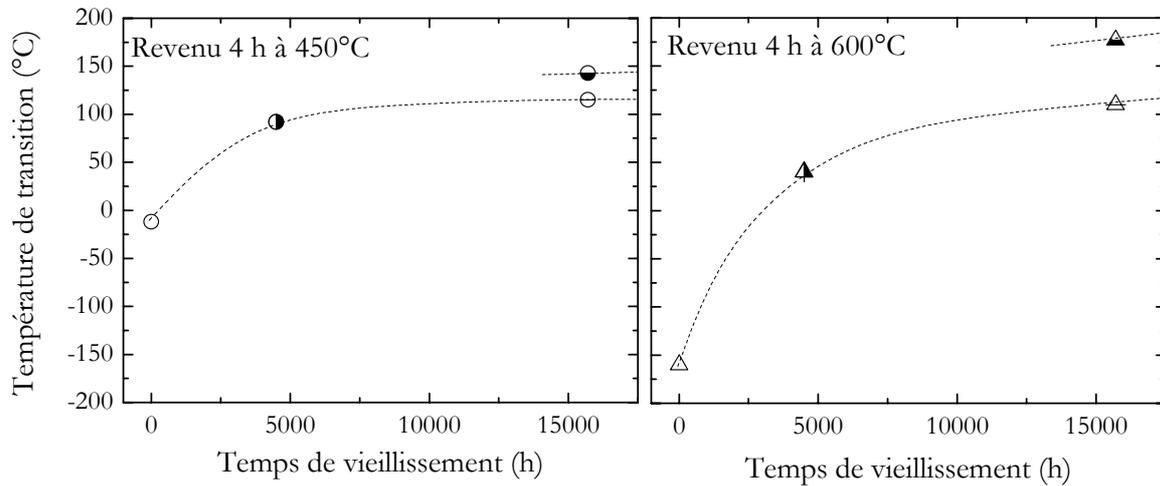


Figure 80 : Evolution de la température de transition ductile – fragile avec le temps de vieillissement à 320°C pour les deux températures de revenu (450 et 600°C). La signification des symboles est donnée dans le tableau 6.

Les figures présentées appellent quelques observations. Tout d'abord, on constate une augmentation systématique de la température de transition en cours de maintien à 320°C , quelle que soit la température de revenu. Cette augmentation est plus importante si le revenu est réalisé à 600°C et, pour la durée de vieillissement la plus importante (15700 h), elle est aggravée par l'application d'une contrainte en cours de vieillissement.

L'évolution de la température de transition dépend en partie de celle de la dureté. Au cours du vieillissement, la démixtion fer-chrome induit un durcissement matriciel, du reste plus prononcé dans le cas du revenu à 600°C (figure 81). La forme des cinétiques de durcissement laisse penser que la dureté tend de façon asymptotique vers une valeur limite. On observe en outre que le durcissement n'est pas affecté par l'application d'une contrainte en cours de vieillissement.

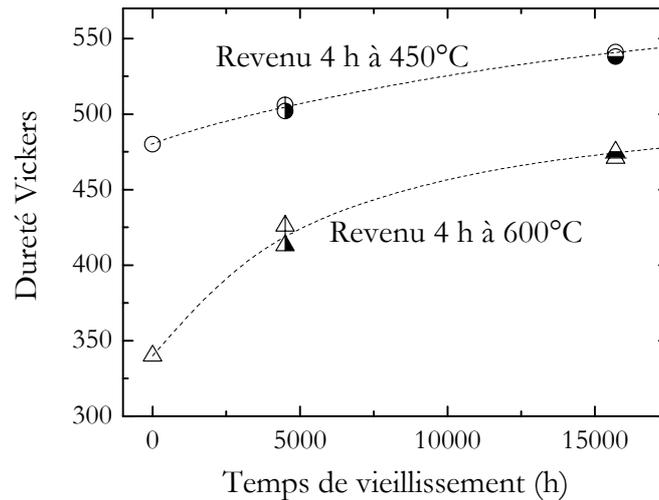


Figure 81 : Evolution de la dureté en cours de vieillissement à 320°C.

La figure 82 fait apparaître les points correspondants aux différents états précédemment évoqués dans un diagramme dureté – température de transition. Nous avons également fait figurer le point correspondant à l'état revenu 2 h à 515°C ($H_{V, 2 kg} = 420$, Température de transition = -73°C). La signification des différents symboles est donnée dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Symboles associés aux différents états métallurgiques.

Symbole	Température de revenu	Durée de vieillissement à 320°C (heures)	Application d'une contrainte pendant le vieillissement
○	450	0	—
⊕	450	4500	Non
●	450	4500	Oui
⊖	450	15700	Non
●	450	15700	Oui
△	600	0	—
⊕	600	4500	Non
▲	600	4500	Oui
△	600	15700	Non
▲	600	15700	Oui
◇	515	0	—

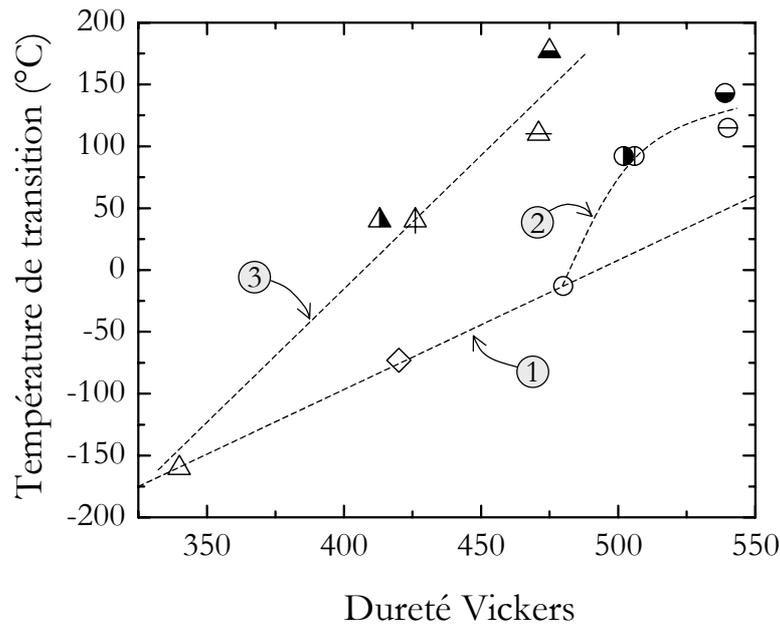


Figure 82 : Diagramme Dureté – Température de transition après revenu et vieillissement à 320°C.

Avant vieillissement, la température de revenu conditionne complètement la dureté de l'acier (chapitre 1, § 5.2) et sa température de transition. La relation entre ces deux grandeurs est parfaitement linéaire (droite ①).

Après vieillissement, la situation est plus complexe : la courbe ② indique l'évolution d'un acier revenu à 450°C en cours de vieillissement à 320°C, et la droite ③ celle d'un acier revenu à 600°C. Les points ne se placent pas sur la droite ①, ce qui indique que l'évolution de la température de transition de l'acier ne dépend pas uniquement de sa dureté.

3.1.2. Cas de l'acier revenu à 600°C

Si le durcissement en cours de vieillissement à 320°C était la seule cause d'augmentation de la température de transition, les points correspondant aux états revenus à 600°C et vieillis (triangles) devraient se positionner sur la droite ①. Nous observons qu'en fait l'évolution de la température de transition est nettement plus marquée.

Parallèlement, on constate que les faciès de rupture des états revenus à 600°C et vieillis revêtent un caractère fortement intergranulaire (figure 84 et 85). Nous savons que le revenu à 600°C conduit à la ségrégation intergranulaire du phosphore, même si celle-ci n'affecte pas les propriétés mécaniques de l'acier à l'issue du revenu. Au cours du vieillissement à 320°C qui fait suite au revenu, la ségrégation du phosphore n'a thermodynamiquement que des raisons d'augmenter. Il est peu vraisemblable néanmoins que ce soit effectivement le cas, compte tenu de la faible diffusivité du phosphore à cette température. Les faciès d'attaque après maintien à 600°C

(figure 83) montrent que la diffusion du phosphore jusqu'aux joints de grains s'effectue à l'échelle de quelques dizaines de minutes, voire de quelques heures. Or, en considérant une énergie d'activation de 240 kJ.mol^{-1} (chapitre 5, § 2.2), une heure à 600°C équivaut à 6.10^6 heures (≈ 700 ans) à 320°C . On peut donc penser que la ségrégation intergranulaire de phosphore induite par un maintien de 15700 heures à 320°C reste tout-à-fait négligeable par rapport à la ségrégation initialement présente, liée au revenu à 600°C . Le vieillissement à 320°C est d'ailleurs sans effet sur le faciès d'attaque dans le réactif à base d'acide picrique (figure 83).

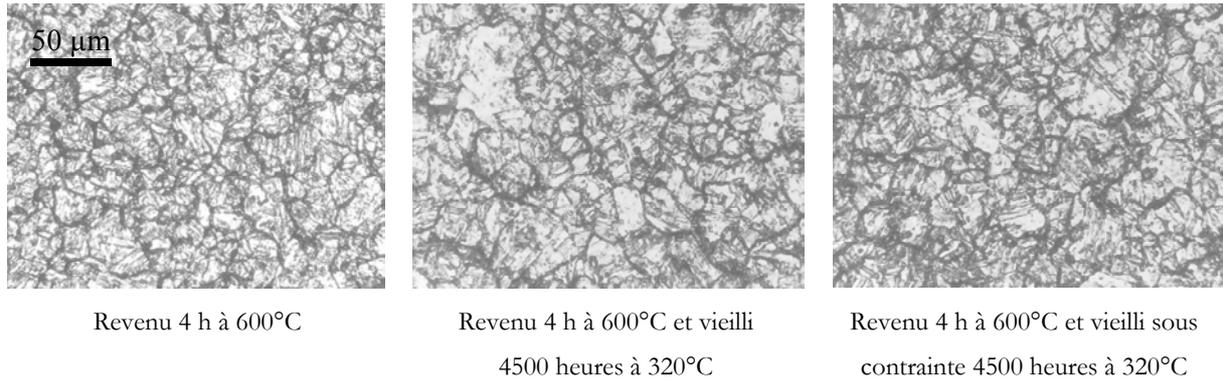


Figure 83 : Faciès d'attaque obtenus dans le réactif à base d'acide picrique après revenu à 600°C et vieillissement 4500 heures à 320°C .

L'apparition de la fragilité intergranulaire résulte donc visiblement de la combinaison de deux facteurs : la présence de phosphore dans les joints de grains à l'issue du revenu à 600°C et le durcissement en cours de vieillissement à 320°C .

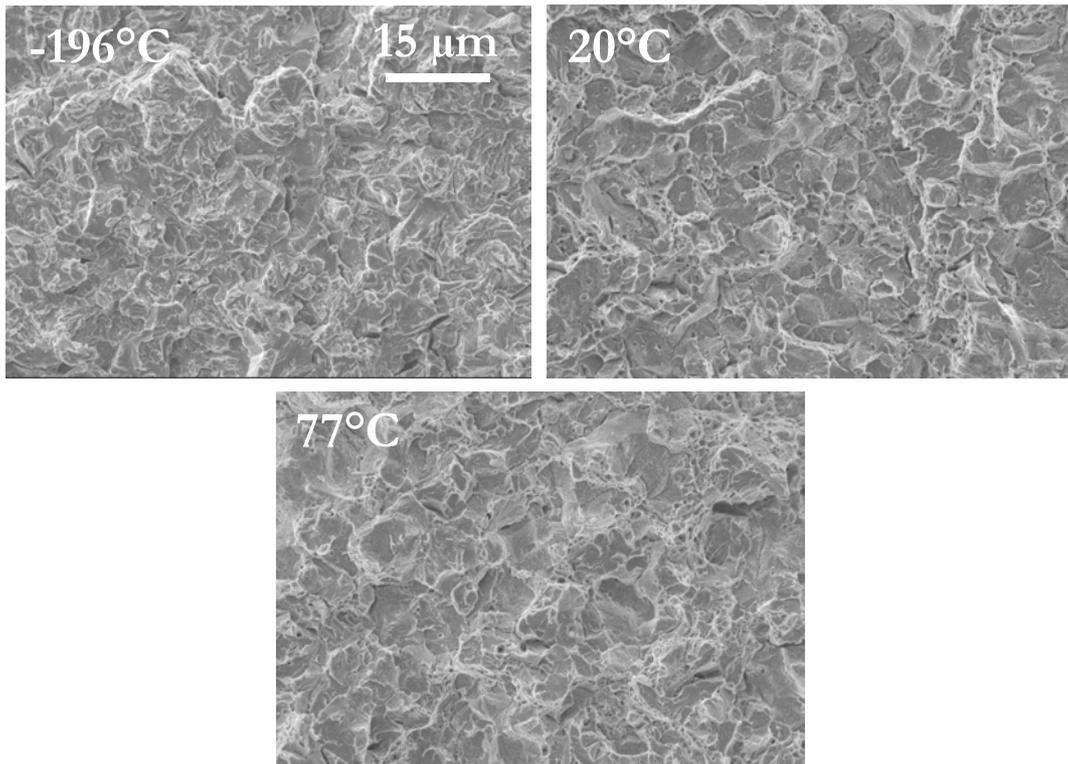


Figure 84 : Faciès de rupture obtenus sur l'acier revenu à 600°C vieilli pendant 4500 heures. La température de l'essai Charpy est indiquée sur les photos.

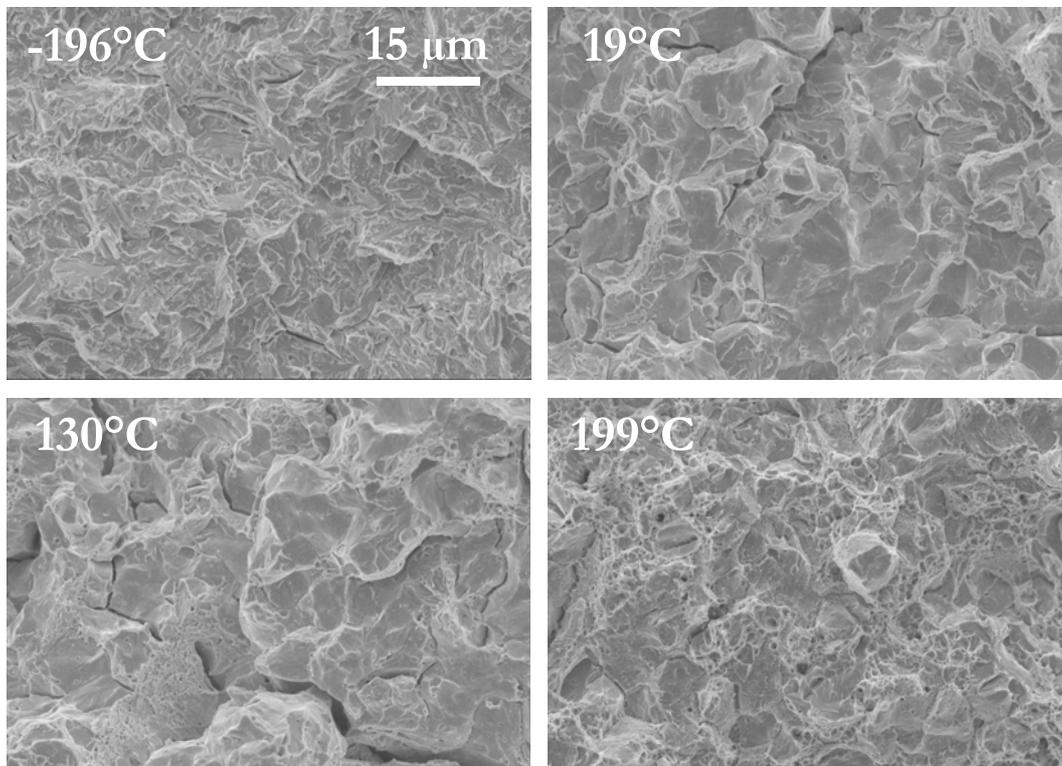


Figure 85 : Faciès de rupture obtenus sur l'acier revenu à 600°C vieilli sous contrainte à 320°C pendant 15700 heures. La température de l'essai Charpy est indiquée sur les photos.

Il est assez surprenant de constater sur la figure 85 que la fraction de rupture intergranulaire est nulle à la température de l'azote liquide (-196°C), alors qu'elle est largement majoritaire à l'ambiante et à 130°C , et encore présente à près de 200°C . De même, on observe, sur la figure 84, une augmentation de la proportion du rupture intergranulaire entre -196 et 20°C . Le même type de comportement a été observé sur des aciers à bas carbone par Guttman qui en a déduit que la diminution de la limite élastique liée à l'augmentation de la température favorisait la rupture intergranulaire. Ceci semble pourtant en contradiction avec les résultats précédents (chapitre 5, § 1.1.3 et § 2.1.1) qui ont montré qu'une augmentation de la dureté favorisait la rupture intergranulaire, toutes choses égales par ailleurs (taux de ségrégation, taille de grain, température). Cette contradiction sera discutée ultérieurement.

Puisque la rupture est très majoritairement intergranulaire à température ambiante après 15700 heures de vieillissement à 320°C , il est possible de vérifier facilement par spectrométrie d'électrons Auger la présence de phosphore dans les joints de grains. La figure 86 fait apparaître le spectre obtenu sur un échantillon revenu à 600°C et vieilli sous contrainte 15700 heures à 320°C . Le rapport $H_{P, 120\text{ eV}}/H_{Fe, 703\text{ eV}}$ est de 1,1.

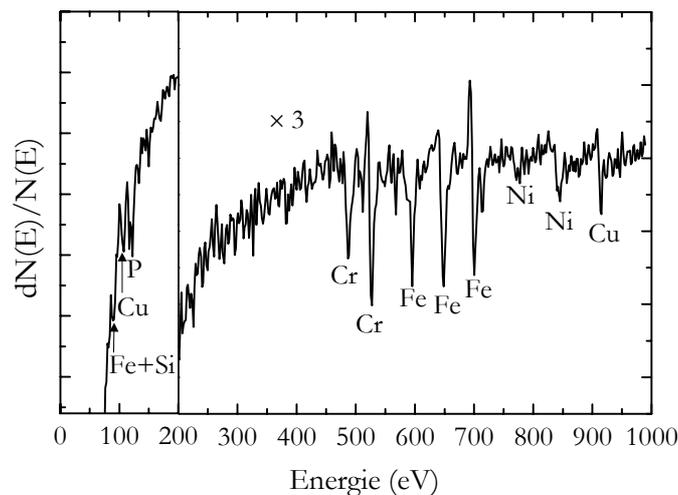
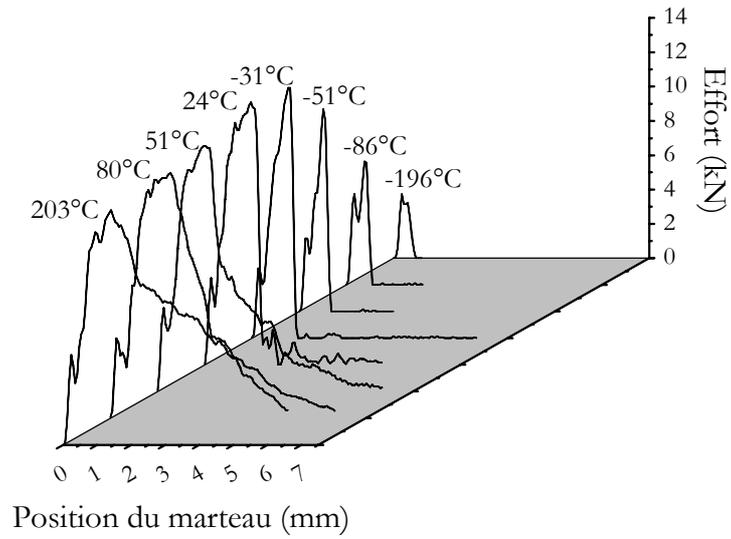
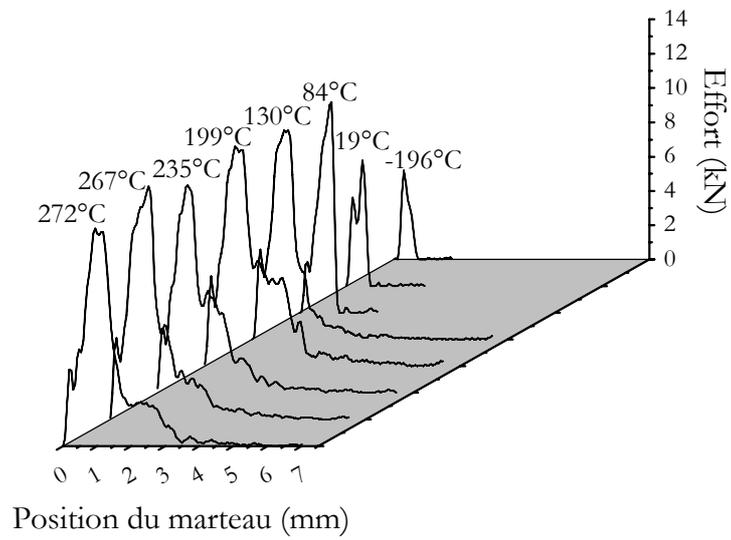


Figure 86 : Spectre Auger obtenu sur joints rompus après revenu 4 h à 600°C et vieillissement sous contrainte 15700 heures à 320°C . On remarquera que l'échelle a été dilatée entre 200 et 1000 eV ($\times 3$).

Après 4 h de revenu à 600°C et 15700 heures de vieillissement sous contrainte, la dureté ($H_{V, 2\text{ kg}} = 470$) est quasiment équivalente à celle de l'acier revenu 4h à 450°C ($H_{V, 2\text{ kg}} = 480$). Pour ces deux états, il est intéressant de comparer les courbes d'efforts enregistrées pendant l'essai Charpy (figure 87). L'effort maximal atteint au cours du choc est reporté en fonction de la température d'essai pour chacun de ces deux états (figure 88).



(a)



(b)

Figure 87 : Courbes Effort – Position du marteau enregistrées au cours des essais Charpy. (a) : acier revenu 4 h à 450°C – (b) : acier revenu 4 h à 600°C et vieilli sous contrainte 15700 h à 320°C.

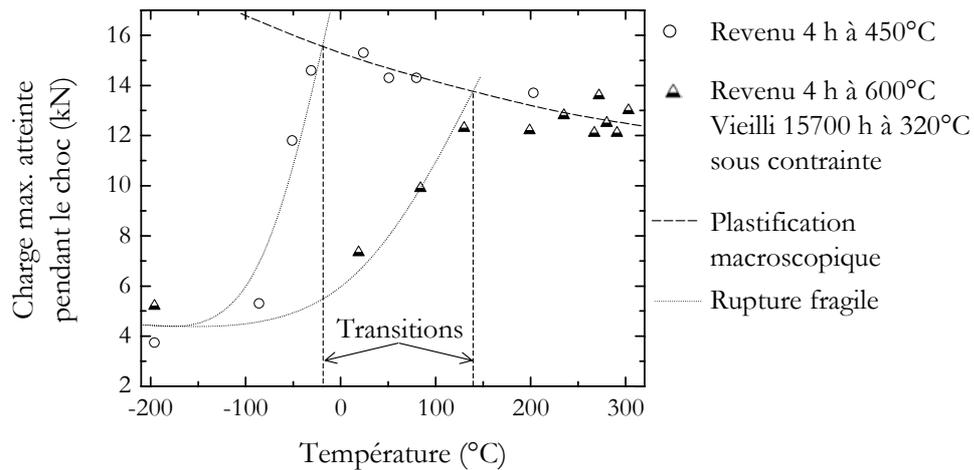


Figure 88 : Effort maximal atteint au cours de l'essai Charpy en fonction de la température d'essai.

A basse température, la plastification macroscopique de l'éprouvette est nulle. L'effort maximal atteint au cours du choc coïncide avec la charge de rupture fragile et augmente avec la température. Lorsque la température est suffisamment élevée, la contrainte de plastification est atteinte avant la rupture fragile de l'éprouvette. Dans ce cas, l'effort maximal atteint au cours de l'essai varie comme la limite élastique et décroît quand la température augmente.

Dans le domaine où intervient la plastification macroscopique, l'évolution de la charge maximale présentée sur la figure 88 est la même pour les deux états, ce qui n'est pas choquant puisqu'ils présentent une dureté très proche. La situation est au contraire très différente dans le domaine fragile : à la température de l'azote liquide, les efforts sont du même ordre de grandeur (on note du reste que, dans les deux cas, la rupture s'opère par clivage). Lorsque la température augmente, la charge de rupture fragile de l'acier revenu 4 heures à 450°C remonte très rapidement pour rejoindre la charge de plastification macroscopique aux alentours de -20°C . Dans le cas de l'acier vieilli, l'apparition de la fragilité intergranulaire « ralentit » la remontée de la charge de rupture fragile et l'effort nécessaire à la plastification de l'éprouvette n'est atteint qu'à près de 140°C . En d'autres termes, la ségrégation intergranulaire du phosphore a pour effet d'augmenter de manière très importante la température de ductilité nulle. Il va sans dire que la situation est similaire concernant la température de transition ductile – fragile telle que nous l'avons définie précédemment (énergie de rupture égale à $30 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$).

En résumé, la présence de phosphore en position intergranulaire à l'issue du revenu à 600°C et le durcissement lié à la démixtion fer - chrome qui s'opère en cours de vieillissement à 320°C conduisent à l'apparition d'un domaine de températures où la fragilité intergranulaire se manifeste par des faciès de rupture fortement intergranulaires et une diminution de la contrainte de rupture

fragile. Pour un niveau de dureté donné, il s'ensuit une élévation importante de la température de transition ductile - fragile.

Revenons au diagramme de la figure 82. A la lumière des observations précédentes concernant l'apparition de la fragilité intergranulaire, on peut attribuer l'évolution correspondant à la droite ③ à un *effet de synergie* entre dureté et fragilité intergranulaire : l'augmentation de la dureté induit une élévation de la température de transition, de façon intrinsèque, mais aussi indirectement, en ce qu'elle conduit à l'apparition de la fragilité intergranulaire. Ces deux effets – durcissement et fragilité intergranulaire - s'additionnent et conduisent à l'évolution symbolisée par la droite ③.

3.1.3. Cas de l'acier revenu à 450°C

Après vieillissement, tous les points correspondant aux états revenus à 450°C (figure 82, courbe ②) se situent également au-dessus de la droite ①. Il semble donc que le durcissement obtenu à 320°C ne soit pas le seul responsable de l'augmentation de la température de transition. Le décalage par rapport à la droite ①, de l'ordre de 80°C pour 15700 heures de vieillissement, reste néanmoins modéré, en comparaison de celui qu'on obtient après vieillissement de l'acier revenu à 600°C ($\approx 200^\circ\text{C}$) et que l'on peut attribuer à la fragilité intergranulaire.

Compte tenu de la diffusivité du phosphore à 450°C, le taux de ségrégation après un revenu de 4 heures est probablement très faible : à partir de la cinétique de ségrégation intergranulaire présentée page 67, on peut estimer qu'il correspond à un rapport de hauteurs de pics $H_{P, 120 \text{ eV}}/H_{Fe, 703 \text{ eV}}$ de l'ordre de 0,05. De même, nous avons vu que la ségrégation en cours de vieillissement est certainement très faible. Du reste, l'observation des faciès d'attaque dans le réactif à l'acide picrique après revenu à 450°C et vieillissement ne montre pas d'attaque préférentielle des joints de grains (figure 89). De même, les faciès de rupture ne font pas apparaître de signe flagrant de fragilité intergranulaire (figure 90) contrairement au cas de l'acier revenu à 600°C et vieilli (figures 84 et 85). Les photos de la figure 90 font apparaître des fissures secondaires, mais rien ne prouve qu'elles soient en position intergranulaire.

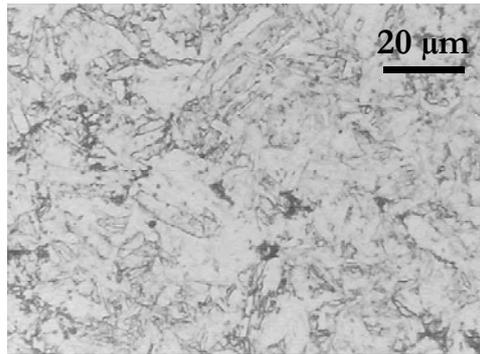


Figure 89 : Faciès d'attaque obtenu dans le réactif à base d'acide picrique après revenu à 450°C et vieillissement 4500 heures à 320°C.

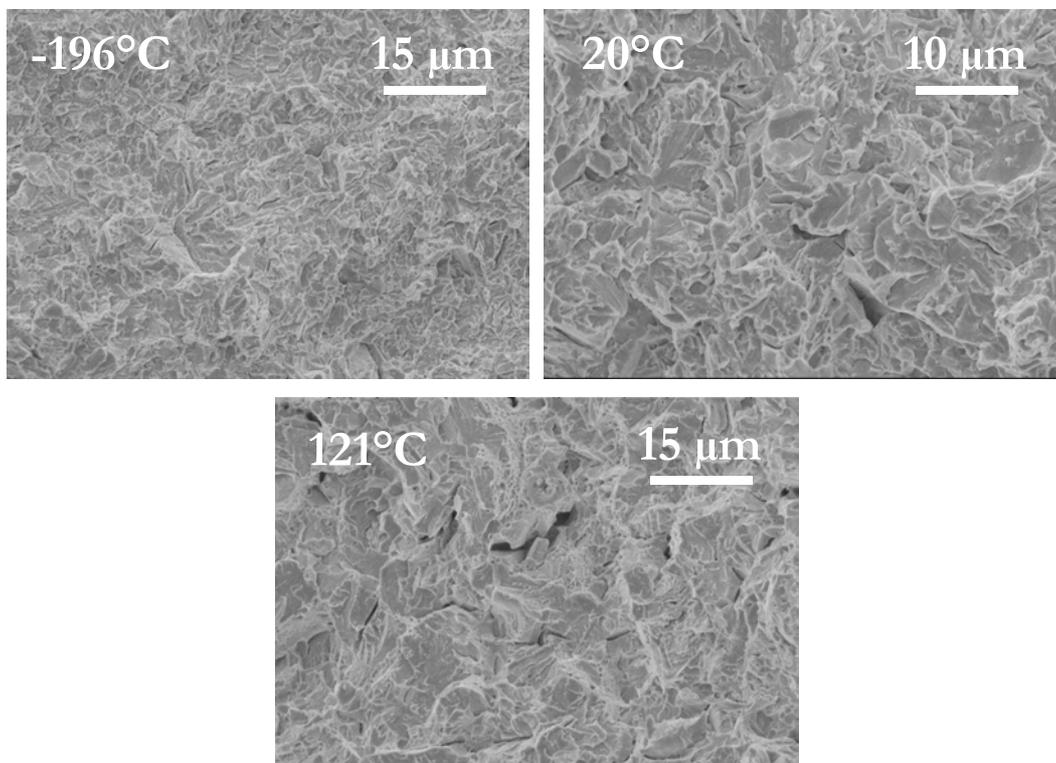


Figure 90 : Faciès de rupture obtenus sur l'acier revenu à 450°C vieilli sous contrainte à 320°C pendant 15700 heures. La température de l'essai Charpy est indiquée sur les photos.

Pour interpréter le décalage observé par rapport à la droite ①, on peut formuler l'hypothèse suivante : la ségrégation intergranulaire du phosphore, bien que faible, peut contribuer à faciliter l'initiation d'une fissure de taille instable, en d'autres termes abaisser la contrainte de rupture fragile, sans que le faciès de rupture ne soit pour autant majoritairement intergranulaire. Par ailleurs, la précipitation de la phase α' conduit à la formation de nouvelles interfaces présentant une énergie qui leur est propre. On peut donc se demander si cela ne se traduit pas par une modification de la contrainte de clivage et donc de la température de transition ductile - fragile.

3.1.4. Influence de la contrainte

La figure 79 met clairement en évidence un effet de la contrainte sur le décalage de la courbe de transition vers les hautes températures dans le cas où le revenu est effectué à 600°C. Cet effet est beaucoup moins sensible pour l'acier revenu à 450°C (figure 78), ce qui semble montrer qu'il est lié à la ségrégation du phosphore, plus importante dans le cas d'un revenu à 600°C.

Compte tenu de l'énergie d'activation de la diffusion du phosphore en volume (nous avons estimé page 77 une valeur de Q comprise entre 240 et 280 kJ.mol⁻¹), on peut penser que l'apparition de la fragilité intergranulaire est due à la ségrégation du phosphore pendant le revenu à 600°C, et non pas en cours de vieillissement à 320°C. Les signes de fragilité intergranulaire sont en outre très faibles après revenu à 450°C, même si le vieillissement à 320°C est effectué sous contrainte. On ne peut donc pas invoquer une accélération de la diffusion du phosphore à 320°C dans le volume du matériau sous l'effet de la contrainte.

L'effet associé à la contrainte appliquée en cours de vieillissement sur l'acier revenu à 600°C peut être lié en revanche à une redistribution du phosphore intergranulaire à 320°C sous l'effet de la diffusion intergranulaire. Dans le fer α , l'énergie d'activation de la diffusion intergranulaire du phosphore⁴⁴ est en effet de l'ordre de 160 kJ.mol⁻¹, ce qui est sans commune mesure avec celle de la diffusion en volume⁴³ (288 kJ.mol⁻¹).

De manière générale, l'enthalpie libre de ségrégation dépend fortement du couple métal – solvant, mais aussi du type de joint de grain concerné, et en particulier de son degré de désorientation³⁷. Ainsi, après un revenu à 600°C, la concentration intergranulaire de phosphore est donc probablement différente d'un joint à l'autre.

Si on suppose que, contrairement à la diffusion en volume, la diffusion intergranulaire est active à 320°C⁷, comment va évoluer la répartition du phosphore intergranulaire, si on exclut la possibilité de diffusion entre les joints de grains et le volume ? Pour répondre à cette question, nous allons écrire l'équilibre thermodynamique entre un joint 1 et un joint 2 dans lesquels le phosphore ségrège avec des enthalpies libres respectives ΔG_p^1 et ΔG_p^2 . En admettant que l'équation (5), établie dans le cas de l'équilibre d'un joint de grain et du volume, reste valide et en suivant la démarche proposée au chapitre 2 (§ 1), nous obtenons :

$$\frac{\theta_p^1}{1-\theta_p^1} = \frac{\theta_p^2}{1-\theta_p^2} \exp\left(-\frac{\Delta G_p^1 - \Delta G_p^2}{RT}\right) \quad (44)$$

avec θ_p^1 le taux de recouvrement en phosphore du joint 1,

⁷ L'énergie d'activation de la diffusion intergranulaire du phosphore dans le fer α n'est en effet que de 160 kJ.mol⁻¹.

θ_p^2 le taux de recouvrement en phosphore du joint 2.

Il faut également écrire que le nombre total d'atomes de phosphore N_p^T contenu dans les deux joints est constant :

$$N_p^T = N^1 \theta_p^1 X_{max} + N^2 \theta_p^2 X_{max} \quad (45)$$

avec N^1 le nombre total d'atomes (solvant et phosphore) dans le joint 1,

N^2 le nombre total d'atomes (solvant et phosphore) dans le joint 2,

X_{max} la fraction atomique maximale de phosphore dans les joints 1 et 2 ($X_{max} \approx 0,5$).

La combinaison des relations (44) et (45) conduit à une équation du second degré. On peut donc trouver une formulation analytique de θ_p^1 et θ_p^2 en fonction de la température, en notant bien que ces expressions d'essence thermodynamique décrivent des états d'équilibre. Il en ressort que les paramètres importants sont les enthalpies libres de ségrégation associées à chaque joint ΔG_p^1 et ΔG_p^2 et le rapport N^1/N^2 .

Revenons au cas de notre acier et considérons pour simplifier 2 types de joints de grains présentant respectivement des enthalpies de ségrégation $\Delta G_p^1 = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta G_p^2 = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Nous allons supposer que les surfaces totales de joint de type 1 et 2 sont égales, ce qui revient à fixer le rapport N^1/N^2 à 1. Si on admet que l'équilibre thermodynamique est atteint à l'issue du revenu à 600°C, le taux de ségrégation dans chacun des types de joints peut être calculé grâce à la relation (10). La fraction atomique de phosphore dans l'acier est de 286 ppm. On obtient finalement :

$$\theta_p^1 = 0,219$$

$$\theta_p^2 = 0,066$$

On exclut à présent toute possibilité d'échange entre les joints et le volume (maintien à 320°C) et, grâce à la technique précédemment exposée, on calcule la variation de θ_p^1 et θ_p^2 en fonction de la température en supposant qu'un équilibre s'établisse entre les deux types de joints. On obtient le résultat suivant (figure 91) :

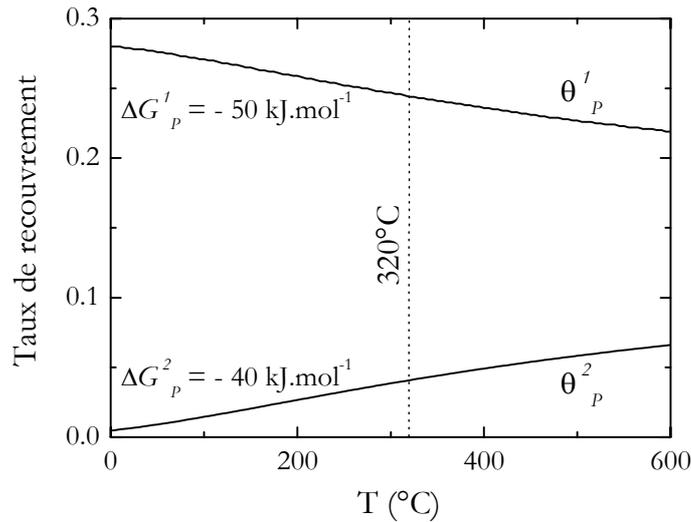


Figure 91 : Equilibre entre deux joints de grains adjacents présentant des enthalpies libres de ségrégation différentes.

On observe que l'établissement de l'équilibre thermodynamique entre les deux types de joints de grains se traduit par un accroissement de l'hétérogénéité de la concentration intergranulaire, déjà présente à l'issue du revenu à 600°C du fait de la différence d'enthalpie libre entre les deux types de joints. Cet effet est renforcé si l'on augmente la proportion de joints peu propices à la ségrégation ; en d'autres termes, ces joints constituent un « réservoir » de phosphore faiblement piégé. Accroître le nombre de joints de faible enthalpie libre revient à augmenter la quantité de phosphore disponible pour la ségrégation dans les autres joints de grains. La figure 92 présente l'évolution des courbes $\theta = f(T)$ pour différentes valeurs de N^2/N^1 . On observe qu'une augmentation du rapport N^2/N^1 se traduit à une température donnée par un accroissement de θ_P^1 et θ_P^2 . Ceci n'est pas choquant si on tient compte du fait que pour un même nombre de joints au total, la quantité de phosphore intergranulaire après revenu à 600°C n'est pas la même pour les trois valeurs de N^2/N^1 proposées sur la figure 92.

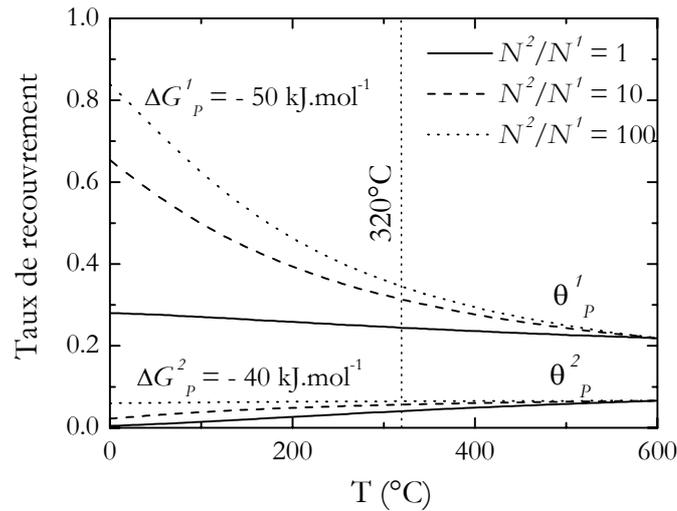


Figure 92 : Influence de la proportion de joints de faible et de forte enthalpie libre de ségrégation sur la répartition du phosphore dans les 2 types de joints.

Les joints de grains présentant une faible enthalpie de ségrégation sont habituellement des joints dits « spéciaux », c'est-à-dire présentant un degré de symétrie élevé. Il peut paraître peu réaliste de considérer une quantité de joints spéciaux 100 fois supérieure à celle des joints généraux. Néanmoins, il convient de se souvenir que la situation présente est celle d'un acier de structure martensitique en lattes et implique l'existence d'au moins 2 types d'interfaces, capables a priori d'accueillir des ségrégations (joints α et γ). Or, nous avons vu que le phosphore ségrège dans les joints α avec une enthalpie libre moindre (chapitre 5, § 1.2.2).

Pour une taille de grain austénitique de 17,5 μm , on calcule grâce à la relation (1) une taille de grain α (paquets de lattes) de l'ordre de 3,5 μm . Le rapport N^2/N^1 est donc dans ce cas :

$$N^2 / N^1 \approx \frac{17,5}{3,5} \times 3 \approx 15$$

En résumé, on peut donc penser que l'établissement de l'équilibre thermodynamique à 320°C entre les joints α et γ se traduit par un enrichissement en phosphore des joints γ au détriment des joints α . Dans l'hypothèse où la cohésion intergranulaire pilote la rupture, on doit alors s'attendre à une diminution de la contrainte de rupture fragile et donc à une augmentation de la température de transition ductile – fragile.

Il est admis que l'application d'une contrainte modifie le phénomène de diffusion thermique⁴⁵. On peut donc interpréter le décalage de la courbe de transition ductile – fragile attribué à l'application d'une contrainte en cours de vieillissement : la contrainte accroît la diffusivité du phosphore le long des joints α et γ ; on tend donc plus rapidement vers une situation d'équilibre

entre les deux types de joints qui se traduit par un enrichissement des joints γ en phosphore et une diminution de la contrainte de rupture fragile.

3.2. Cas de l'acier à « gros » grains (136 μm)

Nous avons vu qu'une augmentation de la taille de grain se traduit par une élévation de la température de transition, quel que soit le mode de rupture mis en jeu (chapitre 3, § 4.2.2). Les figures 93 et 94 font apparaître les courbes de transition ductile – fragile obtenues pour un acier 17-4 PH présentant une taille de grain de 136 μm à l'état revenu (450°C ou 600°C) et après 4500 heures de vieillissement à 320°C. La température de transition ductile – fragile est définie comme la température pour laquelle l'énergie de rupture est de 30 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nous présentons en annexe 1 chacune des courbes séparément en faisant apparaître les points expérimentaux.

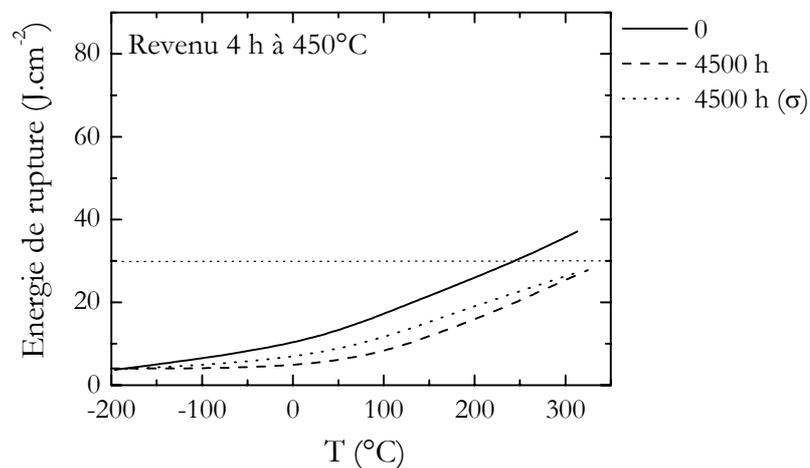


Figure 93 : Evolution de la courbe de transition ductile – fragile de l'acier revenu à 450°C (taille de grain : 136 μm) après 4500 heures de vieillissement à 320°C. La légende précise la durée de vieillissement. La lettre σ précise que le vieillissement a été réalisé sous contrainte.

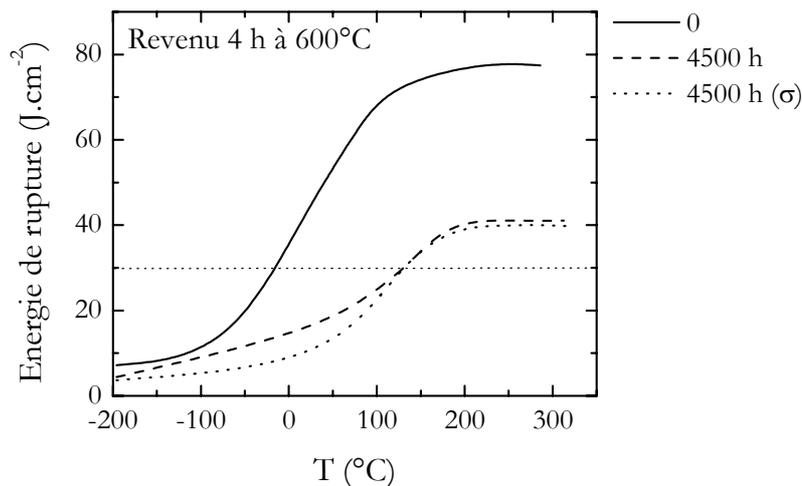


Figure 94 : Evolution de la courbe de transition ductile – fragile de l'acier revenu à 600°C (taille de grain : 136 μm) après 4500 heures de vieillissement à 320°C. La légende précise la durée de vieillissement. La lettre σ précise que le vieillissement a été réalisé sous contrainte.

La figure 95 présente l'évolution de la dureté Vickers de l'acier après 4500 heures de vieillissement.

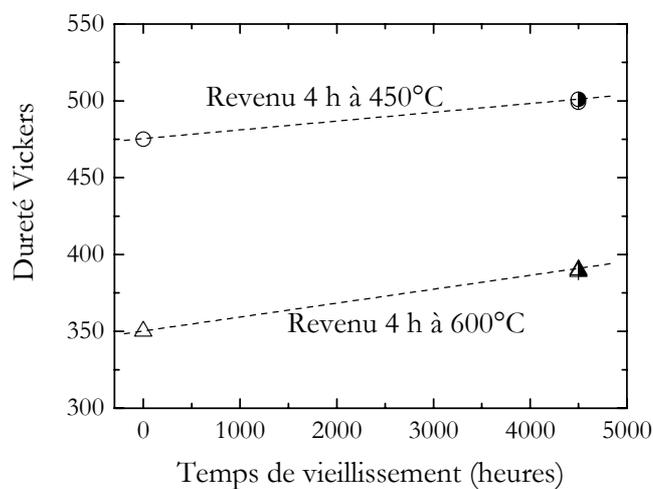


Figure 95 : Evolution de la dureté Vickers après 4500 heures de vieillissement à 320°C pour les deux températures de revenu (450 et 600°C). La taille de grain est de 136 μm . La signification des symboles est donnée dans le tableau 6. Les points correspondant aux états vieillis sous contrainte et sans contrainte sont confondus.

Pour mettre en évidence l'effet de la taille de grain, nous avons placé dans un diagramme dureté - température de transition les points correspondant aux états vieillis 4500 heures pour les deux tailles de grains (17,5 et 136 μm) et les deux températures de revenu (450 et 600°C) testées (figure 96).

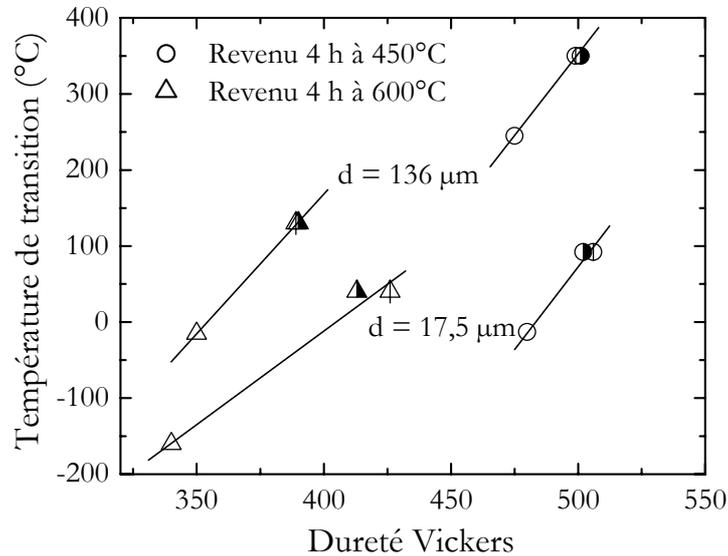


Figure 96 : Influence de la taille de grain sur la position des points dans le diagramme Dureté – Température de transition.

L'effet de la taille de grain sur l'augmentation de la température de transition est plus sensible si le revenu est réalisé à 450°C. Notons que les niveaux de dureté sont alors plus élevés. Il semble donc qu'il y ait un effet de synergie entre taille de grain et dureté sur l'élévation de la température de transition. Dans le cas d'un revenu à 600°C, l'effet de la ségrégation intergranulaire semble donc compensé par le faible niveau de dureté.

Du point de vue fractographique, la rupture dans le domaine fragile s'opère par clivage si le revenu est réalisé à 450°C, que l'acier soit vieilli ou non (figure 97). Si l'acier est revenu à 600°C, la rupture à basse température présente déjà un caractère fortement intergranulaire avant vieillissement (figure 98). Après 4500 h à 320°C, on observe, comme dans le cas de l'acier à petits grains (17,5 μm), une augmentation de la proportion de rupture intergranulaire avec la température (figure 99).

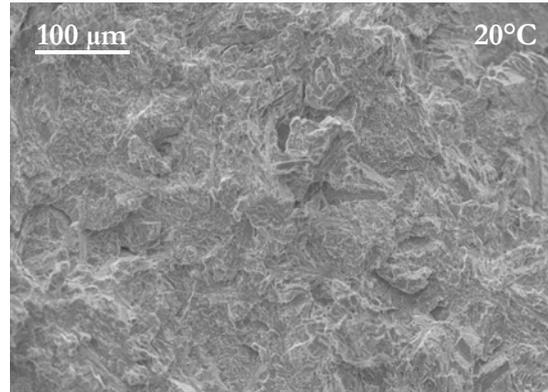


Figure 97 : Faciès de rupture obtenu sur l'acier à gros grains ($136 \mu\text{m}$) revenu à 450°C vieilli pendant 4500 heures à 320°C . La température de l'essai Charpy est indiquée sur la photo.

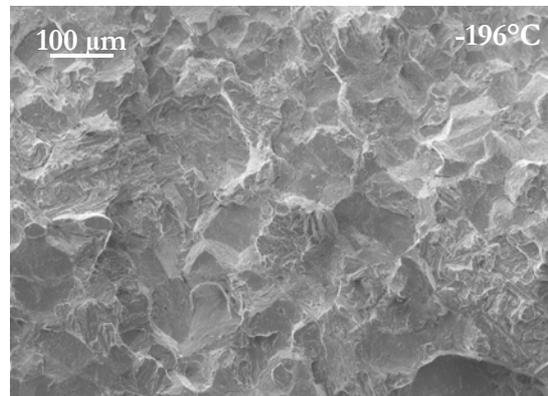


Figure 98 : Faciès de rupture obtenu sur l'acier à gros grains ($136 \mu\text{m}$) revenu à 600°C .

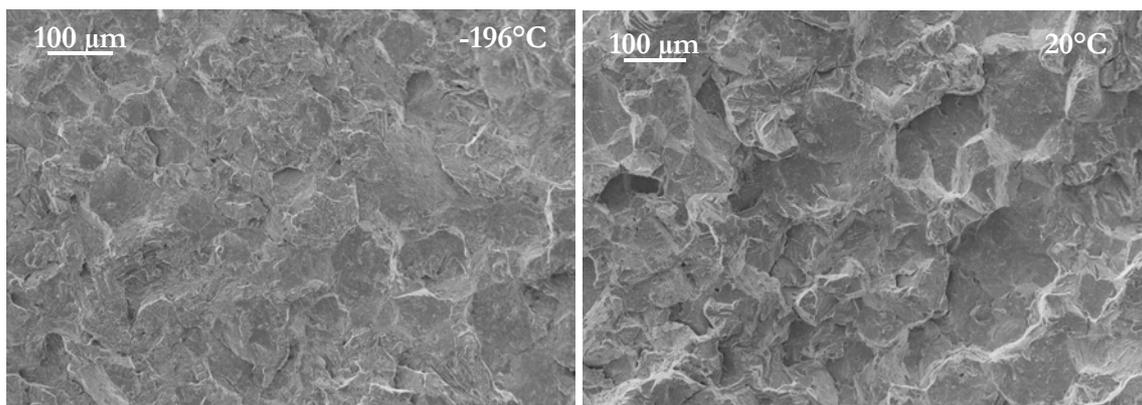


Figure 99 : Faciès de rupture obtenus sur l'acier à gros grains ($136 \mu\text{m}$) revenu à 600°C et vieilli 4500 heures à 320°C .

En résumé, l'augmentation de la taille de grain favorise la rupture fragile, que celle-ci s'opère par clivage ou de façon intergranulaire. Il s'ensuit une augmentation très importante de la

température de transition ductile – fragile. Il convient d’insister sur le fait que, même en l’absence de fragilité intergranulaire (cas de l’acier revenu à 450°C), l’élévation de la température de transition liée à l’augmentation de la taille de grain est spectaculaire ($\approx 200^\circ\text{C}$), ce qui est contraire aux observations de Capus⁴⁶. Il est possible que cet effet soit lié à la dureté extrêmement élevée de notre acier.

4. RELATION EMPIRIQUE

Les résultats précédents ont montré que l’évolution de la température de transition ductile - fragile peut être interprétée en invoquant un effet de synergie entre dureté et ségrégation intergranulaire. Nous allons nous attacher dans ce paragraphe à établir une relation empirique permettant de relier température de transition, dureté et taux de ségrégation intergranulaire. Nous nous limiterons au cas de l’acier à petits grains⁸ (17,5 μm) et ne tiendrons pas compte de l’effet de la contrainte.

Les essais pris en compte sont récapitulés dans le tableau 7. A défaut de pouvoir chiffrer le taux de ségrégation intergranulaire exact, nous considérerons le rapport $H_{P, 120 \text{ eV}}/H_{Fe, 703 \text{ eV}}$ mesuré par spectrométrie Auger. Après revenu à 600°C et vieillissement 15700 heures à 320°C, le rapport $H_{P, 120 \text{ eV}}/H_{Fe, 703 \text{ eV}}$ mesuré par spectrométrie d’électrons Auger sur joints rompus est de 1,1. Si on admet que la ségrégation du phosphore au cours du maintien à 320°C est négligeable, ce rapport est le même à l’issue du revenu à 600°C. Grâce à la cinétique de ségrégation intergranulaire mesurée à 450°C (figure 62), on peut évaluer le rapport $H_{P, 120 \text{ eV}}/H_{Fe, 703 \text{ eV}}$ pour des temps de maintiens inférieurs à 1000 heures. A l’issue d’un revenu de 4 heures à 450°C, il est de l’ordre de 0,05. Après 170 heures de maintien, on l’estime à 0,27. Enfin, à l’état trempé, on suppose que le taux de ségrégation intergranulaire est nul.

⁸ Nous savons qu’il existe un effet de synergie entre la ségrégation intergranulaire et la taille de grain sur la température de transition ductile – fragile (chapitre « La fragilité intergranulaire »). Nous avons observé de surcroît le même type d’effet entre dureté et taille de grain (cas de l’acier revenu à 450°C et éventuellement vieilli). La prise en compte de tous ces effets ne serait pas raisonnable, compte tenu du fait que nous ne disposons que de deux tailles de grains différentes (17,5 et 136 μm).

Tableau 7 : Etats métallurgiques pris en compte pour l'établissement de la relation empirique.

Symbole	Traitement thermique	Dureté Vickers	$H_{P, 120 eV}/H_{Fe, 703 eV}$	Température de transition
□	Trempé	350	0	-168
○	4 h à 450°C	480	0,05	-13
⊕	4 h à 450°C + 4500 h à 320°C	506	0,05	92
●	4 h à 450°C + 4500 h à 320°C (σ)	502	0,05	92
⊖	4 h à 450°C + 15700 h à 320°C	540	0,05	115
●	4 h à 450°C + 15700 h à 320° C (σ)	539	0,05	143
△	4 h à 600°C	340	1,1	-160
⊕	4 h à 600°C + 4500 h à 320°C	426	1,1	40
▲	4 h à 600°C + 4500 h à 320°C (σ)	413	1,1	40
△	4 h à 600°C + 15700 h à 320°C	471	1,1	110
▲	4 h à 600°C + 15700 h à 320° C (σ)	475	1,1	177
⊕	170 h à 450°C	516	0,27	207

Après un revenu de 4 heures à 600°C, la fragilité intergranulaire n'apparaît pas, bien que les joints de grains contiennent du phosphore. Nous allons donc prendre cet état comme référence. On se propose de décrire l'évolution de la température de transition par une relation du type :

$$\Delta TT = \Delta H_V \left(\alpha + \beta \frac{H_P}{H_{Fe}} \right) \quad (46)$$

avec ΔTT le décalage de la température de transition par rapport à l'état revenu à 600°C,

ΔH_V la différence de dureté par rapport à l'état revenu à 600°C,

α et β des constantes à déterminer.

Le terme α représente l'augmentation de la température de transition sous l'effet d'un durcissement matriciel en l'absence de ségrégation intergranulaire. L'effet de synergie entre durcissement et ségrégation intergranulaire est obtenu grâce au terme $\beta \frac{H_P}{H_{Fe}}$.

La détermination de α et β s'effectue par ajustements progressifs, de façon à ce que les points correspondant aux différents états métallurgiques du tableau 7 se placent « le plus près possible » de la droite d'équation $y = x$ dans un diagramme $\Delta TT_{calculé} - \Delta TT_{mesuré}$.

Dans un premier temps, on peut estimer grossièrement le terme α en négligeant l'effet de synergie entre le durcissement et la ségrégation intergranulaire, c'est-à-dire en imposant $\beta = 0$. On se fixe alors une valeur initiale que l'on ajuste ensuite de façon à ce que la régression linéaire des points coïncident avec la droite d'équation $y = x$. La valeur de α ainsi obtenue est de 1,81. La dispersion des points est importante et le coefficient de corrélation faible : $R^2 = 0,72$ (figure 100). On ajuste ensuite β de façon à ce que le coefficient de corrélation R^2 soit le plus proche possible de 1. Il faut simultanément faire varier la valeur de α afin que la régression linéaire des points reste une droite d'équation $y = x$. La dispersion des points est alors nettement diminuée puisque, après ajustement, le coefficient de corrélation est de 0,91 (figure 101). Finalement, la relation empirique obtenue s'écrit :

$$\Delta TT \text{ (}^\circ\text{C)} = \Delta H_V \left(1,45 + 0,93 \frac{H_P}{H_{Fe}} \right) \quad (47)$$

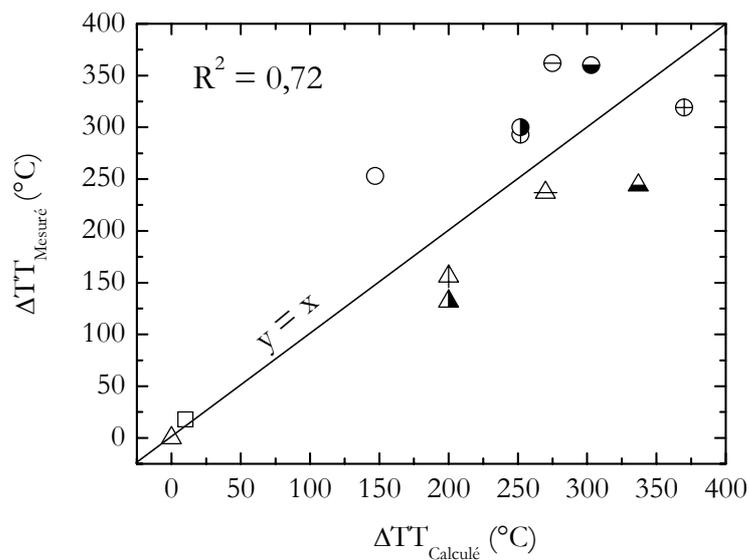


Figure 100 : Ajustement obtenu entre $\Delta TT_{calculé} - \Delta TT_{mesuré}$ en négligeant l'effet de synergie entre dureté et ségrégation intergranulaire.

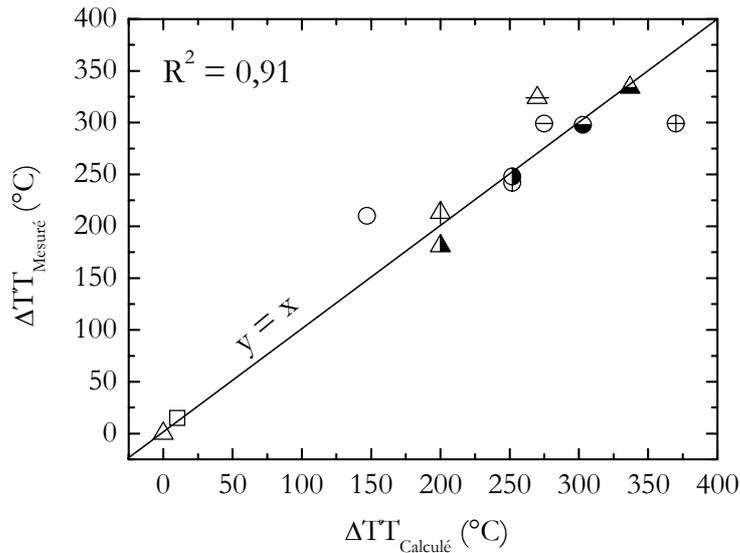


Figure 101 : Ajustement obtenu entre $\Delta TT_{calculé} - \Delta TT_{mesuré}$ en prenant en compte un effet de synergie entre dureté et ségrégation intergranulaire.

La figure 102 fait apparaître l'évolution de la température de transition en fonction de la dureté et du rapport $H_{P, 120 eV} / H_{Fe, 703 eV}$, calculée à partir de la relation (47).

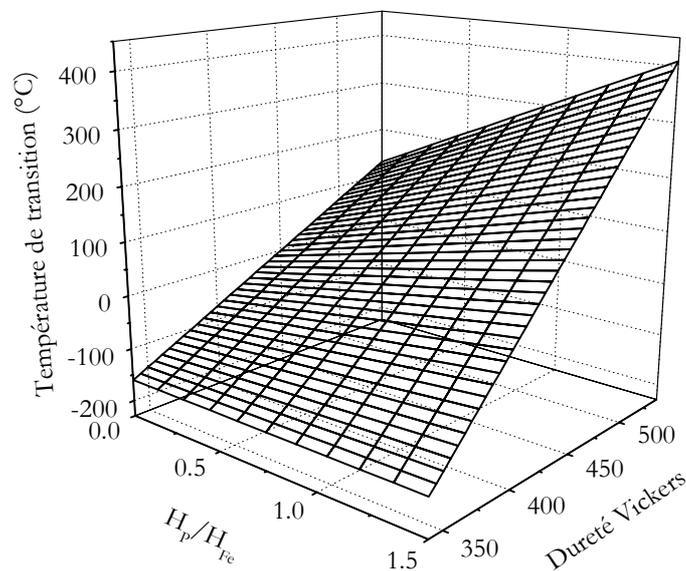


Figure 102 : Evolution de la température de transition ductile – fragile en fonction du taux de ségrégation intergranulaire et de la dureté Vickers.

Nous avons vu que l'attaque picrique de l'acier révélait le taux de ségrégation intergranulaire de phosphore. Il nous a donc semblé intéressant de considérer comme un des paramètres de la relation empirique, le faciès d'attaque, facile d'accès expérimentalement, plutôt que la

concentration de phosphore mesurée par spectrométrie d'électrons Auger. La difficulté réside dans la « quantification » du faciès observé en microscopie optique. On pourrait imaginer de travailler sur répliques d'extraction et de mesurer grâce à un microscope électronique à balayage, un profilomètre ou un microscope à force atomique la hauteur moyenne ou maximale des sillons intergranulaires. Ceci n'a pas été fait au cours de cette étude, faute de temps.

Il nous faut donc travailler sur les images obtenues en microscopie optique. Considérons un paramètre arbitraire $P_{attaque}$ relatif au faciès « attaque » et simplifions la situation de la manière suivante :

- Lorsque l'acier est revenu à 600°C, on observe une attaque franche des joints de grains avant et après vieillissement. On prend donc : $P_{attaque} = 1$.
- Dans le cas d'un revenu à 450°C, l'attaque préférentielle des joints de grains est nulle y compris après vieillissement. C'est également le cas de l'acier à l'état trempé ; on prend donc : $P_{attaque} = 0$.
- Il existe une situation intermédiaire qui est celle de l'acier maintenu 170 heures à 450°C. Les joints de grains sont alors légèrement révélés par l'attaque chimique. On prend : $P_{attaque} = 0,5$.

Nous disposons donc de trois valeurs du paramètre $P_{attaque}$ correspondant à trois types de faciès d'attaque. Si on réitère la démarche proposée plus haut en remplaçant le rapport des hauteurs de pics $H_{P, 120 eV}/H_{Fe, 703 eV}$ par la paramètre $P_{attaque}$, nous obtenons la relation :

$$\Delta TT \text{ (}^\circ\text{C)} = \Delta H_V (1,45 + 0,91P_{attaque}) \quad (48)$$

La figure 103 fait ressortir une bonne corrélation entre le modèle et les points expérimentaux. Moyennant de pouvoir associer une valeur du paramètre $P_{attaque}$ à un type de faciès observé sur un microscope optique, on dispose donc d'un moyen de prédiction de la température de transition ductile – fragile utilisant des techniques expérimentales extrêmement simples (mesure de dureté Vickers, attaque métallographique).

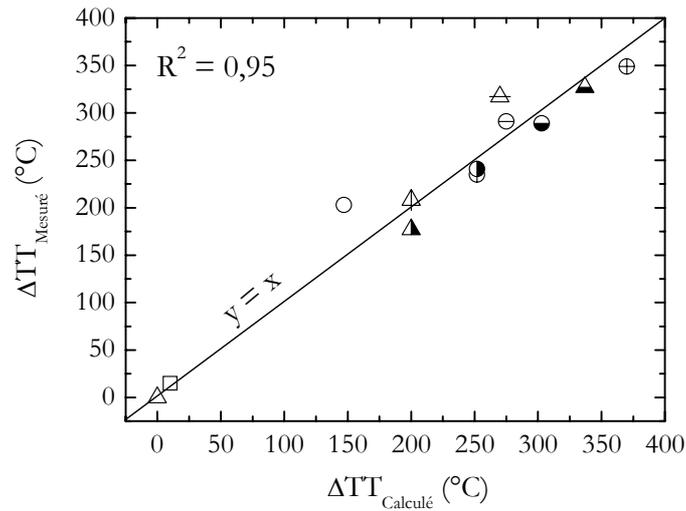


Figure 103 : Ajustement obtenu entre $\Delta TT_{\text{calculé}} - \Delta TT_{\text{mesuré}}$ en prenant en compte l'attaque métallographique de l'acier dans le réactif à base d'acide picrique.

5. DISCUSSION : INFLUENCE DE LA DURETÉ ET DE LA TAILLE DE GRAIN SUR LA FRAGILITÉ INTERGRANULAIRE

5.1. Influence de la dureté

Dans les paragraphes consacrés à la fragilité intergranulaire à 450°C et à 600°C, nous avons montré qu'une augmentation de la dureté favorisait la rupture intergranulaire, pour un taux de ségrégation et une taille de grain donnés. Nous avons également observé qu'une élévation de la température (qui se traduit par une diminution de la limite élastique) peut favoriser la rupture intergranulaire (figure 85, cas de l'acier revenu à 600°C et vieilli 15700 heures à 320°C sous contrainte).

Il semble donc que la rupture intergranulaire ne puisse se produire qu'à condition que la limite élastique (ou la dureté de l'acier) soit comprise dans un certain intervalle. Il nous a donc paru intéressant de mesurer l'évolution de la dureté Vickers de l'acier en fonction de la température. Afin d'abaisser sa température en-deçà de l'ambiante, l'échantillon est immergé dans l'azote liquide. Les empreintes de microdureté sont réalisées « au vol » au cours du réchauffement naturel de l'acier. La mesure de température est rendue possible grâce à un thermocouple soudé par point sur l'échantillon. On mesure ensuite la taille des empreintes à température ambiante. Pour mesurer la dureté de l'acier à des températures supérieures à l'ambiante, on procède de la même façon en utilisant un bain d'huile silicone préalablement chauffé (figure 104).

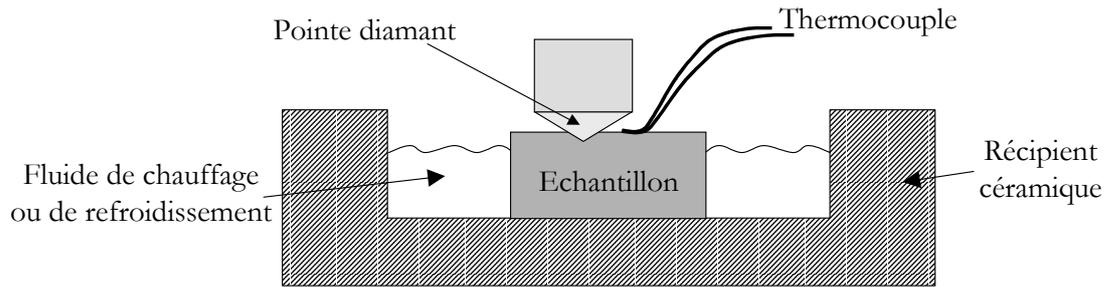


Figure 104 : Dispositif utilisé pour la mesure de dureté Vickers en température.

Cette technique a été mise en œuvre pour deux états métallurgiques différents : l'état revenu à 600°C (la dureté Vickers à l'ambiante est alors de 340) et l'état revenu à 600°C puis vieilli 4500 heures à 320°C (la dureté Vickers à l'ambiante est alors de 426). La figure 105 présente les résultats obtenus.

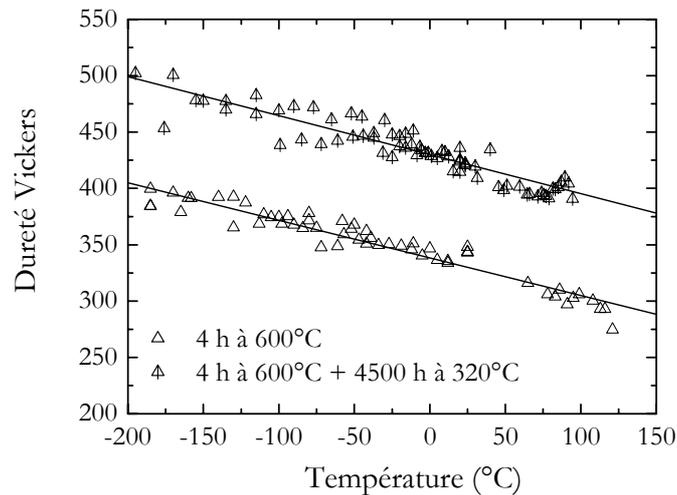


Figure 105 : Variation de la dureté Vickers en fonction de la température.

La dureté Vickers varie linéairement avec la température. On peut l'écrire sous la forme :

$$H_V(T) = H_V(T_0) - 0,34(T - T_0) \quad (49)$$

où T_0 est une température fixée, par exemple la température ambiante.

Considérons le cas de l'acier revenu à 600°C. Nous avons admis que le vieillissement à 320°C ne modifiait pas de façon notable le taux de ségrégation intergranulaire du phosphore. Avant vieillissement, la rupture n'est jamais intergranulaire quelle que soit la température de l'essai Charpy. Au maximum, c'est-à-dire à la température de l'azote liquide, la dureté est de l'ordre de

400. Il semble donc que cette valeur soit insuffisante pour conférer à la rupture un caractère intergranulaire.

Après un maintien de 15700 heures à 320°C, on peut connaître la dureté de l'acier à 77 K grâce à la relation (49) :

$$H_V = 475 - 0,34(-196 - 20) \approx 550$$

A 77 K, la rupture n'est pas intergranulaire. En revanche, l'augmentation de la température fait apparaître un mode de rupture fortement intergranulaire (figure 85). On en conclut qu'une dureté de 550 Vickers est trop élevée pour que la rupture puisse s'opérer de façon intergranulaire.

Après 4500 heures de vieillissement à 320°C, la dureté à la température de l'azote liquide est de l'ordre de 500 Vickers. Le faciès de rupture de l'éprouvette Charpy rompue à 77 K présente alors un caractère faiblement intergranulaire (figure 84). A 77°C, la dureté est légèrement supérieure à 400 Vickers et la rupture est partiellement intergranulaire.

Au final, on peut estimer que le mode de rupture intergranulaire apparaît pour les échantillons revenus à 600°C à des niveaux de dureté se situant entre 400 et 500 Vickers. Précisons que les conditions de rupture sont celles de l'essai Charpy. La figure 106 résume la situation :

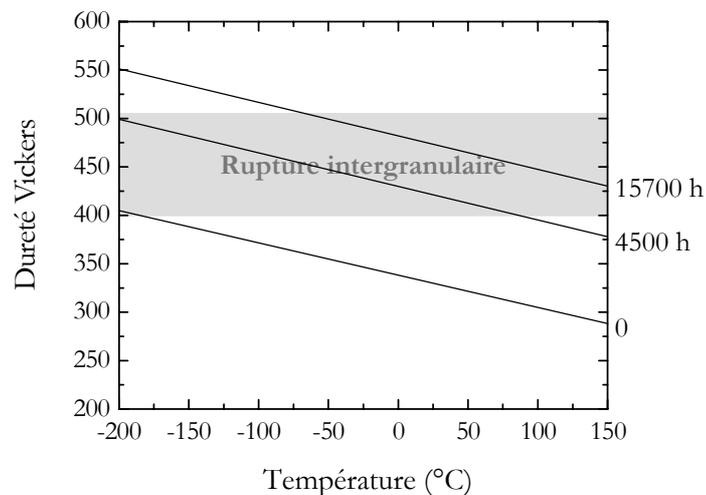


Figure 106 : Evolution de la dureté en fonction de la température pour l'acier revenu à 600°C et vieilli à 320°C (les durées de vieillissement sont indiquées à droite de la figure) et domaine d'apparition du mode de rupture intergranulaire.

Il convient de préciser que la figure ci-dessus (figure 106) n'est valable que dans le cas où les ruptures sont obtenues dans les conditions de l'essai Charpy. Dans des conditions moins sévères (vitesse de sollicitation plus faible, triaxialité de contrainte moins importante), la capacité de déformation plastique est accrue pour un niveau de dureté donné. Dans l'hypothèse où

L'apparition du mode de rupture intergranulaire est directement liée à la capacité de déformation plastique (toujours pour un niveau de ségrégation et une taille de grain donnés), le domaine indiqué en grisé sera décalé vers les niveaux de dureté Vickers plus élevés.

Ainsi, nous avons observé que la rupture par traction à la température de l'azote liquide d'une éprouvette d'acier revenu 4 heures à 600°C et maintenue 880 heures à 450°C ne conduit pas à une rupture intergranulaire (figure 60) malgré un niveau de dureté excédant 400 Vickers. Il semble donc que l'on se situe dans ce cas en deçà du domaine de rupture intergranulaire, ce que l'on peut interpréter en invoquant un effet de la géométrie de l'éprouvette et de la vitesse de sollicitation.

Pour que la rupture intergranulaire soit possible, la capacité de déformation plastique de l'acier ne doit être ni trop faible, ni trop élevée. Quels sont alors les mécanismes de rupture mis en jeu en-deçà et au-delà du domaine où la rupture intergranulaire est possible ?

Lorsque la disparition du caractère intergranulaire de la rupture est le résultat d'une capacité de déformation trop faible (dureté élevée et basse température), le mode de rupture mis alors en jeu est le clivage. La transition du clivage vers la rupture intergranulaire lorsque la température augmente a, du reste, été abondamment observée⁶. L'interprétation en reste délicate, mais on peut invoquer un effet du travail de déformation plastique associé au franchissement des obstacles. Dans le cas du clivage, le franchissement d'un joint de grain nécessite une double déviation de la fissure (chapitre 3, figure 31), ce qui n'est pas le cas pour la rupture intergranulaire puisque, à une ligne triple, il y a continuité d'une facette intergranulaire à l'autre. Pour que la fissure puisse franchir un obstacle, il faut appliquer une contrainte d'ouverture qui est une fonction croissante du travail plastique consommé par le franchissement de l'obstacle en question. Dans le cas du clivage, la diminution de la limite élastique associée à l'élévation de la température induit une augmentation très importante du travail de déformation plastique associé au franchissement des obstacles, du fait de la double déviation que doit effectuer la fissure. La contrainte associée au franchissement des obstacles augmente donc très fortement avec la température.

La situation est différente pour la rupture intergranulaire : l'augmentation de la température accroît certes le travail plastique lié au franchissement des obstacles, mais de façon probablement moins importante que dans le cas du clivage puisque la déviation de la fissure est ici simple et non double. Du coup, la contrainte de franchissement des obstacles augmente également moins fortement avec la température.

Si la rupture s'opère par clivage à basse température, la diminution de la limite élastique liée à une augmentation de la température peut donc conduire à l'apparition du mode de rupture intergranulaire, à supposer que la ségrégation affaiblisse suffisamment la cohésion intergranulaire. Ces remarques s'appliquent à la propagation de la fissure à l'échelle de l'échantillon, c'est-à-dire au faciès global, mais aussi à la nucléation d'une fissure instable, processus qui détermine la contrainte de rupture fragile.

Lorsque la limite élastique est trop faible pour que le mode de rupture intergranulaire puisse apparaître, on ne peut évidemment pas invoquer l'intervention du clivage puisque, nous l'avons vu, la diminution de la limite élastique favorise la rupture intergranulaire au détriment du clivage. Considérons le cas de l'éprouvette Charpy revenue 4 heures à 600°C et rompue à 77 K. La déformation plastique macroscopique de l'éprouvette est quasiment nulle et évoque une rupture de type fragile (figure 107). L'énergie absorbée est d'ailleurs faible (15 J.cm⁻²). Pour autant, l'observation du faciès de rupture fait apparaître d'importants indices de déformation plastique. On observe même des inclusions au fond des cupules (figure 108), ce qui évoque une rupture de type ductile.

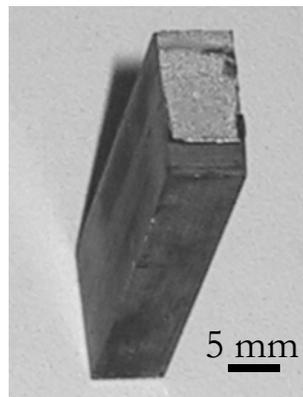


Figure 107 : Eprouvette Charpy revenue 4 heures à 600°C et rompue à 77 K

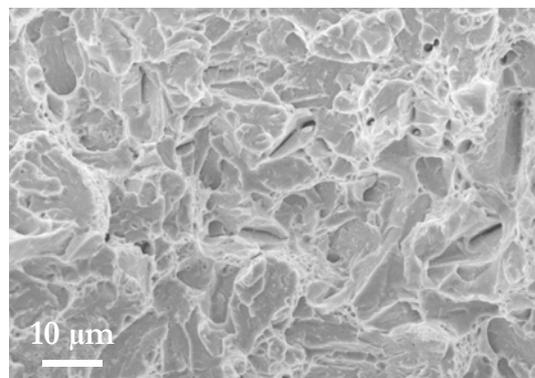


Figure 108 : Faciès de rupture de l'acier revenue 4 heures à 600°C (essai Charpy).

Il semble donc l'on puisse obtenir une rupture fragile au sens de l'essai Charpy (déformation macroscopique et énergie de rupture faible) faisant intervenir un mode de rupture de type ductile : du fait de la concentration de contrainte liée à la présence de l'entaille, des cavités s'initient sur les inclusions non-métalliques (MnS en particulier) et une fissure de type ductile se propage jusqu'à la rupture complète de l'éprouvette (figure 109), et ce avant que la déformation généralisée soit intervenue. L'énergie de rupture est donc faible.

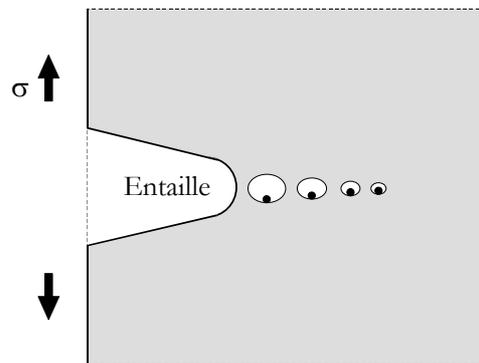


Figure 109 : Propagation d'une fissure ductile.

Sur la base de ces observations, nous pouvons proposer le mécanisme suivant pour interpréter l'influence conjuguée de la dureté et de la ségrégation intergranulaire sur la mode de rupture et la température de transition :

Cas d'un acier de faible dureté :

La température de ductilité nulle (pas de déformation plastique macroscopique) est déterminée par l'intersection des courbes d'évolution de la contrainte de rupture par propagation d'une fissure ductile et de la contrainte de plastification macroscopique (figure 110). La ségrégation a pour effet d'abaisser la contrainte de rupture intergranulaire en-deça de la contrainte de clivage. Néanmoins, ceci est sans effet sur la température de transition. On est là typiquement dans le cas de l'acier revenu à 600°C : malgré la ségrégation intergranulaire du phosphore, le mode de rupture intergranulaire n'apparaît jamais et la courbe de résilience est identique à celle de l'état trempé qui présente une dureté similaire et pour lequel la ségrégation intergranulaire est nulle.

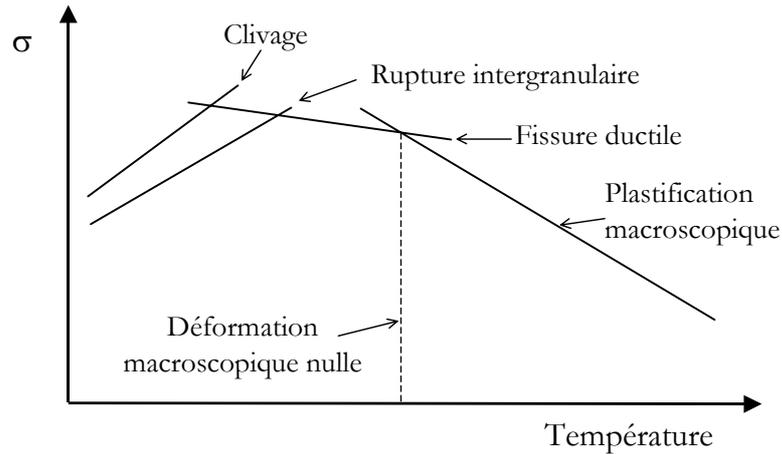


Figure 110 : Evolution schématique de la contrainte associée à chaque mode de rupture et influence sur la température de ductilité nulle – Cas d'un acier de faible dureté.

Cas d'un acier de dureté élevée

Une augmentation de la dureté de l'acier va se traduire par un décalage vers le haut de la contrainte de plastification macroscopique. On peut penser que ce sera également le cas de la contrainte de propagation d'une fissure ductile. En revanche, les contraintes de clivage et de rupture intergranulaire vont être abaissées. On se retrouve donc dans la situation de la figure 111 : c'est l'intersection de la contrainte associée à la rupture intergranulaire et de la contrainte de plastification macroscopique qui détermine la température de transition. Dans ce cas, on peut prédire qu'une augmentation de la dureté de l'acier se soldera par une élévation importante de température de transition puisque simultanément à l'augmentation de la contrainte de déformation macroscopique, la contrainte associée à la rupture intergranulaire diminue. C'est ce que l'on observe expérimentalement pour les aciers revenus à 600°C et vieillis.

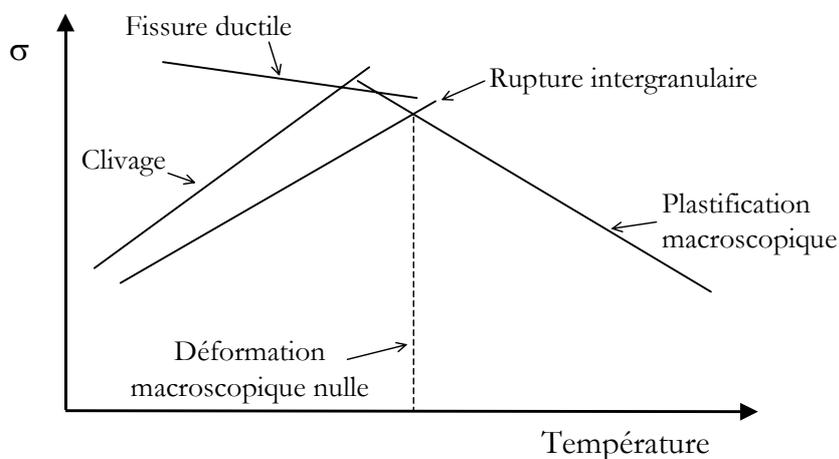


Figure 111 : Evolution schématique de la contrainte associée à chaque mode de rupture et influence sur la température de ductilité nulle – Cas d'un acier de dureté élevée.

5.2. Influence de la taille de grain

5.2.1. Compétition clivage – rupture intergranulaire

Nous avons vu qu'une augmentation de la taille de grain accélère l'apparition du mode de rupture intergranulaire au cours d'un maintien de l'acier à 450°C. En d'autres termes, elle favorise l'apparition de la rupture intergranulaire au détriment du clivage. L'interprétation de ce résultat est d'ordre microstructural. En effet, la taille de grain à prendre en compte dans le cas de la rupture intergranulaire est la taille d_γ des anciens grains austénitiques. Pour le clivage en revanche, c'est la taille d_α des grains α qu'il faut considérer. Or, si l'on en croît la relation (1), la variation de d_α est beaucoup plus lente que celle de d_γ (figure 112).

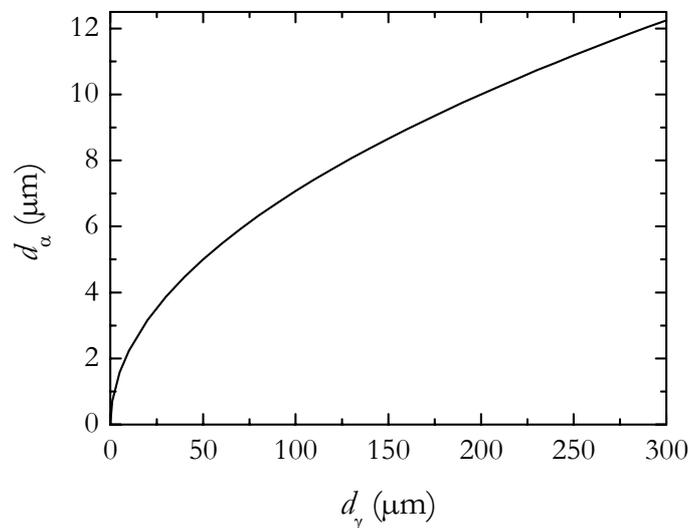


Figure 112 : Evolution de la taille des grains α en fonction de la taille des grains γ selon la relation (1).

Ainsi, lorsqu'on augmente la taille des grains austénitiques, la « rugosité » d'un chemin de rupture intergranulaire diminue beaucoup plus fortement que celle d'un chemin de rupture par clivage. L'obtention d'un faciès de rupture intergranulaire est donc facilitée.

De la même façon, la contrainte de rupture intergranulaire diminuera plus rapidement que la contrainte de clivage, puisque la taille de grain intervient dans le critère de franchissement du premier obstacle (équation (32)).

5.2.2. Compétition rupture intergranulaire – rupture ductile

A l'issue d'un revenu à 600°C, la rupture est fortement intergranulaire si la taille de grain est de 136 μm , alors que ce n'est pas le cas pour une taille de grain de 17,5 μm (la rupture est alors probablement de type ductile). Nous avons vu qu'une augmentation de la taille de grain entraîne

une diminution de la contrainte de rupture fragile (chapitre 3, § 4.2.2), que la rupture s'opère par clivage ou suivant les joints de grains. Lorsque la cohésion des joints est abaissée par la présence d'une espèce ségrégée, l'augmentation de la taille de grain favorise donc l'apparition de la rupture intergranulaire au détriment d'un mode de rupture de type ductile. On se trouve alors dans la situation de la figure 111.

En résumé :

Le durcissement (qu'il soit lié à une baisse de la température ou à une évolution microstructurale) favorise :

- la rupture fragile par rapport à la rupture ductile (si les joints sont ségrégés, la rupture fragile est alors intergranulaire),
- le clivage par rapport à la rupture intergranulaire.

L'augmentation de la taille de grain favorise :

- la rupture fragile par rapport à la rupture ductile,
- la rupture intergranulaire par rapport au clivage dans le cas d'un acier de structure martensitique en lattes.

CONCLUSION

La mise en œuvre de la spectrométrie d'électrons Auger sur joints rompus a montré que le phosphore est responsable de la fragilité intergranulaire de l'acier 17-4 PH. Cette ségrégation peut également être mise en évidence par attaque métallographique dans un réactif à base d'acide picrique. L'utilisation de cette technique indirecte montre que la ségrégation du phosphore concerne non seulement les anciens joints de grains austénitiques, mais aussi les interfaces séparant deux paquets de lattes de martensite.

Un revenu à 600°C conduit à la ségrégation intergranulaire du phosphore. Néanmoins, pour une taille de grain de 17,5 μm , le mode de rupture intergranulaire n'apparaît pas et la température de transition ductile - fragile d'un tel matériau n'est pas affectée, compte tenu du niveau de dureté modéré de l'acier. Nous en avons proposé une interprétation fondée sur l'hypothèse suivante : lorsque la dureté est suffisamment faible, la rupture peut être obtenue à basse température selon un mode quasi-ductile même si l'acier présente un comportement macroscopiquement fragile.

On n'observe pas de ségrégation notable du phosphore en cours de vieillissement à 320°C, ce qui est compatible avec l'énergie d'activation de la diffusion du phosphore dans l'acier. En revanche, si le revenu préalable est réalisé à 600°C, le durcissement occasionné à 320°C par la précipitation de la phase α' fait apparaître un domaine de températures à l'intérieur duquel la rupture est intergranulaire et l'augmentation de la température de transition en cours de vieillissement est alors importante.

L'application d'une contrainte en cours de vieillissement après un revenu à 600°C aggrave l'élévation de la température de transition. Il est possible que cet effet soit dû à la diffusion du phosphore des joints α vers les anciens joints austénitiques.

A l'issue d'un revenu à 450°C, la ségrégation du phosphore est très faible pour des raisons cinétiques et l'évolution de la température de transition ductile - fragile en cours de vieillissement reste raisonnable, compte tenu des duretés atteintes.

L'augmentation de la taille de grain se traduit par une élévation de la température de transition ductile - fragile, quel que soit le mode rupture mis en jeu (décohésion intergranulaire ou clivage). L'effet de synergie, mentionné dans la littérature, entre ségrégation intergranulaire et taille de grain existe aussi manifestement entre dureté et taille de grain : en d'autres termes, l'effet de la taille de grain sur la température de transition ductile - fragile est d'autant plus sensible que la dureté est élevée.

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent finalement qu'il est préférable de choisir une température de revenu suffisamment faible pour limiter la cinétique de ségrégation du

phosphore, afin de minimiser la contribution de la fragilité intergranulaire dans l'augmentation de la température de transition ductile – fragile en cours de vieillissement.

En outre, il est impératif d'éviter toute augmentation de la taille des grains austénitiques liée à des traitements à haute température (dépôt de stellite sur les tiges de vannes par exemple). Sous réserve d'une remise en solution totale, on peut également imaginer d'abaisser la température de recuit afin de diminuer la taille de grain : un recuit de 30 minutes à 900°C conduit par exemple à une taille de grain de 6,5 μm .

En résumé, la température de transition est sous la dépendance complexe de trois grandeurs : le taux de ségrégation intergranulaire du phosphore, la dureté et la taille des grains austénitiques.

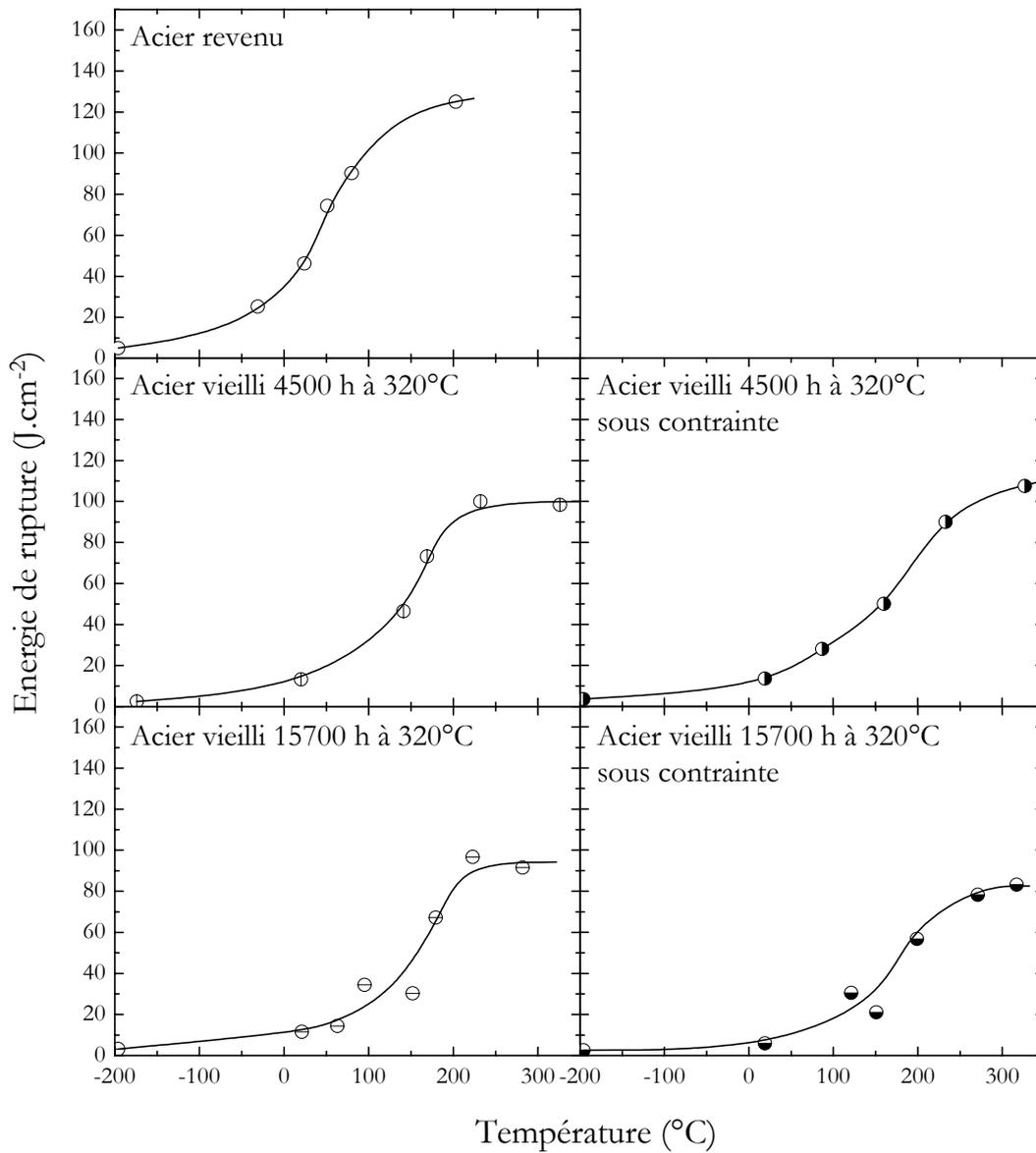
Pour une taille de grain donnée, un certain niveau de ségrégation n'a d'effet sur la température de transition ductile – fragile qu'à condition que la dureté soit suffisamment élevée. De la même façon, l'élévation de la température de transition ductile – fragile avec le durcissement est d'autant plus importante que le taux de ségrégation intergranulaire est plus élevé. Malgré la complexité du matériau et des mécanismes mis en jeu, on peut rendre compte de cet effet de synergie par une relation empirique simple du type :

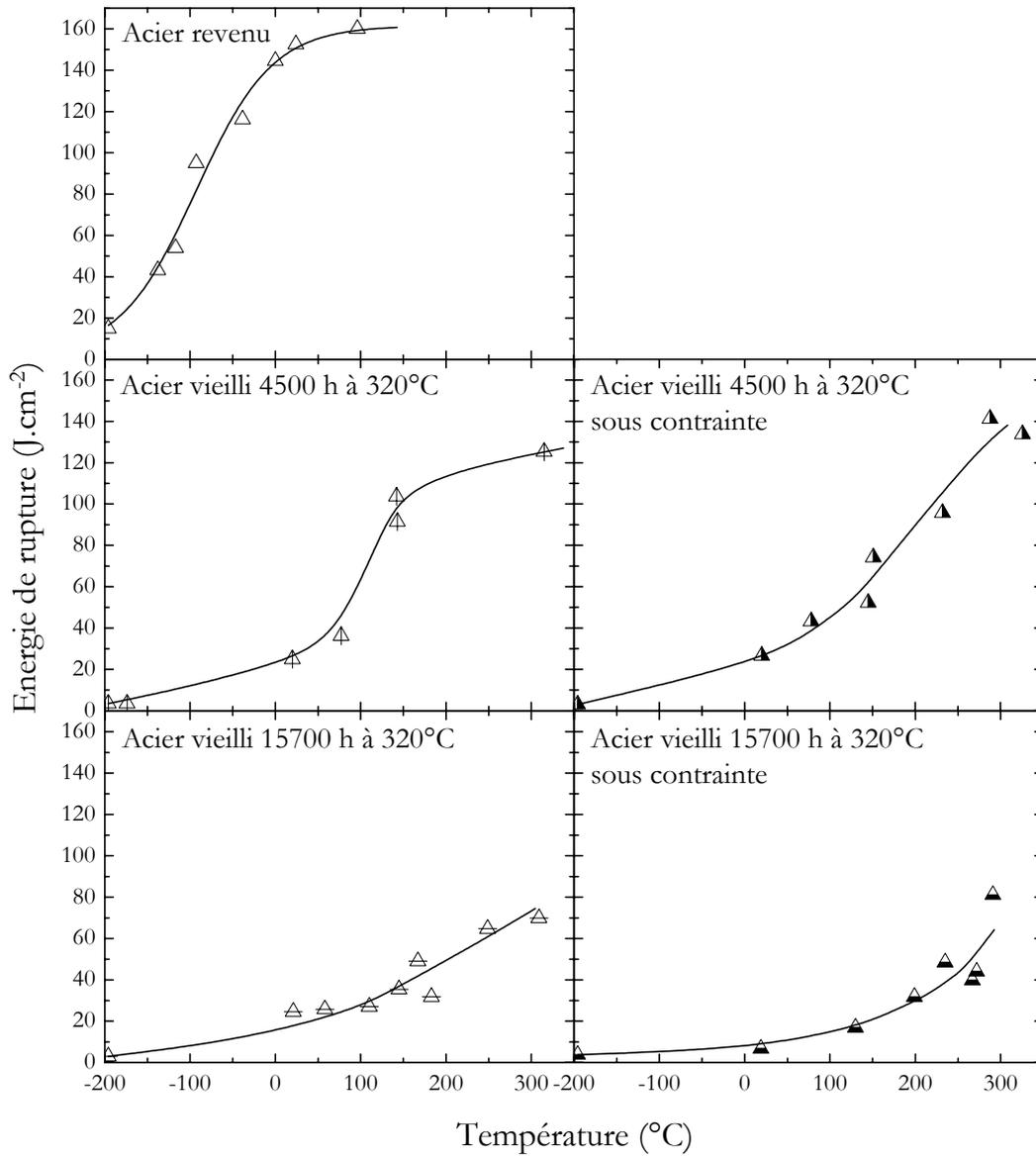
$$\Delta TT = \Delta H_{V'}(\alpha + \beta S)$$

où α et β sont des constantes et S un paramètre de quantification de la ségrégation intergranulaire du phosphore (mesure par spectrométrie Auger ou valeur issue de l'attaque dans le réactif à base d'acide picrique). On dispose là finalement d'un test prédictif puisqu'il permet de calculer, avec une précision correcte, la température de transition ductile – fragile de l'acier à partir de techniques extrêmement simples : dureté Vickers et observations métallographiques.

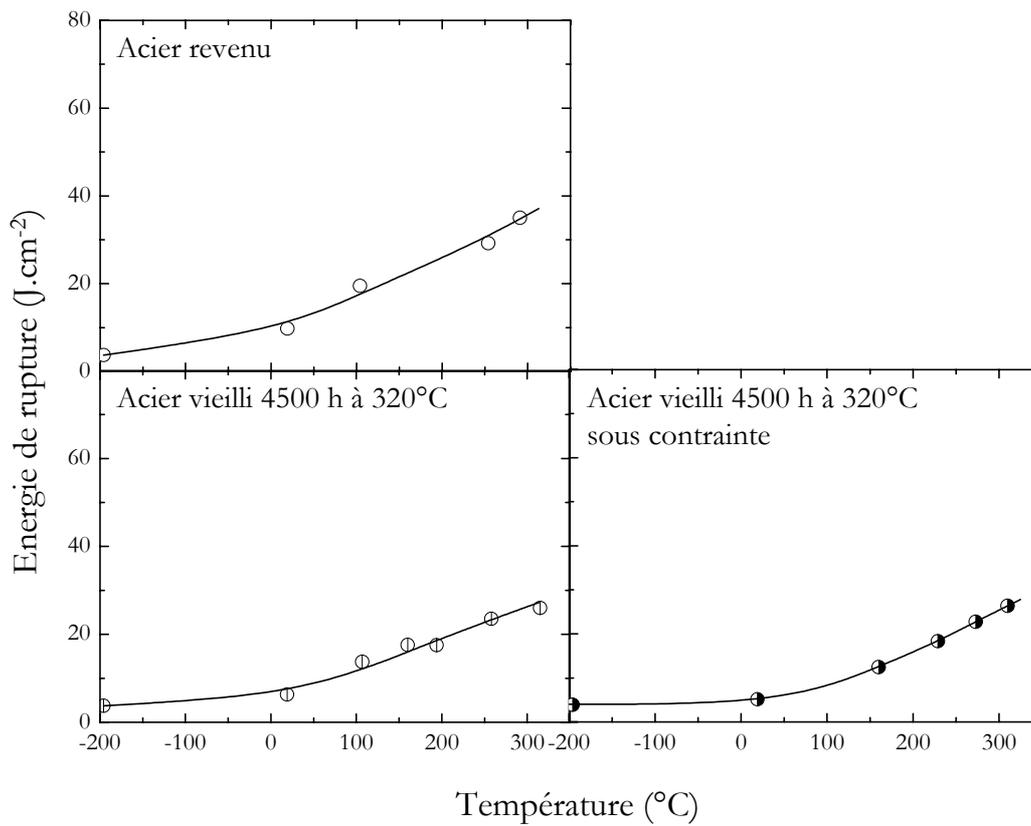
ANNEXES

Annexe 1 : Courbes de transition ductile - fragile

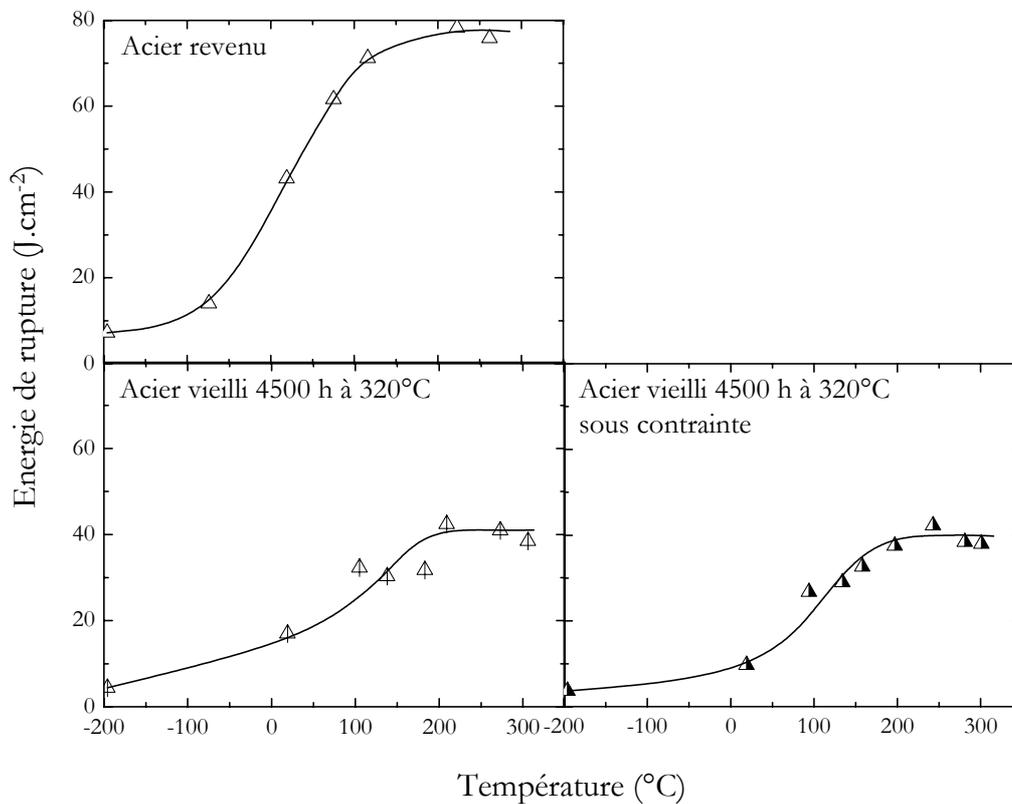
Taille de grain : $17,5 \mu\text{m}$ - Acier revenu à 450°C 

Taille de grain : 17,5 μm - Acier revenu à 600°C

Taille de grain : 136 μm - Acier revenu à 450°C



Taille de grain : 136 μm - Acier revenu à 600°C



Annexe 2 : Traitement thermique de grossissement des grains

Afin de prendre en compte l'effet de la taille de grain sur le vieillissement à 320°C, l'acier a fait l'objet d'un traitement thermique à haute température (4 heures à 1250°C) conduisant à une taille de grain de 136 μm . Ce traitement a du être réalisé sur des éprouvettes usinées, de longueur 300 mm, et a donc nécessité l'utilisation d'un four de grandes dimensions (CERN de Genève). Le refroidissement des échantillons est effectué sous flux d'argon après un maintien d'une heure à 1040°C (température de recuit usuelle). La vitesse de refroidissement reste limitée : il faut une heure pour passer de 1040 à 400°C (figure 113). On peut alors se demander si, dans ces conditions, le phosphore ne ségrège pas dans les joints de grains au cours du refroidissement : l'attaque chimique par le réactif à l'acide picrique prouve le contraire puisque, à l'issue du refroidissement, elle ne conduit pas à une attaque préférentielle des anciens joints austénitiques. Un autre argument allant dans le même sens peut être avancé : après un revenu de 4 heures à 450°C, qui ne peut qu'augmenter la quantité de phosphore éventuellement présente dans les joints de grains après refroidissement, on n'observe pas de signe fort de fragilité intergranulaire. Il convient de préciser que de manière générale, la diffusion thermique est d'autant plus lente que la structure du métal est plus dense. Or la quasi-totalité du refroidissement dans le cas de l'acier 17-4 PH s'effectue dans le domaine austénitique. A une température donnée, le phosphore diffusera donc moins vite dans l'austénite que dans la martensite.

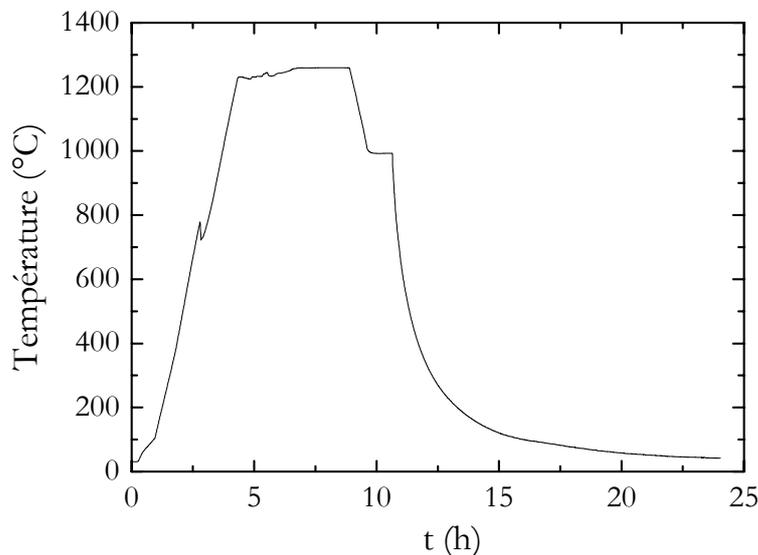


Figure 113 : Traitement thermique de grossissement des grains.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- ¹ M. Murayama, Y. Katayama, K. Hono, *Met. Trans. A.*, **30A** (1999) 345.
- ² D. Chandra and L. H. Schwartz, *Met. Trans.*, **2** (1971) 511.
- ³ J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie – du minerai au matériau*, Editions Masson, (1997).
- ⁴ E. T. Turkdogan, S. Ignatowicz, J. Pearson, *J. Iron and Steel Inst.*, **8** (1955) 349.
- ⁵ B. Yrieix, M. Guttman, *Materials Science and Technology*, **9** (1993) 125.
- ⁶ M. Guttman, Thèse de doctorat d'état, Université de Paris XI, (1974).
- ⁷ M. J. Roberts, *Met. Trans.*, **1** (1970) 3287.
- ⁸ A. F. Gourgues, H. M. Flower, T. C. Lindley, *Materials Science and Technology*, **16** (2000) 26.
- ⁹ J. du Plessis, G. N. van Wyk, *J. Phys. Chem. Solids*, **49** (1998) 1441.
- ¹⁰ E. C. Viljoen, J. du Plessis, H. C. Swart, G. N. van Wyk, *Surface Science*, **342** (1995) 1.
- ¹¹ M. Guttman, Ph. Dumoulin, M. Wayman, *Met. Trans.*, **13A** (1982) 1693.
- ¹² D. Alaoua, A. Larère, D. Roptin, G. Saindrenan, *Materials Science and Engineering*, **A174** (1994) 187.
- ¹³ M. Guttman, D. McLean, *Interfacial Segregation*, ASM, Metals Park, USA, (1977).
- ¹⁴ D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1957).
- ¹⁵ J. du Plessis, G. N. van Wyk, *J. Phys. Chem. Solids*, **50** (1989) 237.
- ¹⁶ L. S. Darken, *Trans. AIME*, **180** (1949) 430.
- ¹⁷ G. Saindrenan, R. Le Gall, F. Christien, *Endommagement Interfacial des Métaux*, Edition Ellipses, Collection Technosup, A paraître fin 2001.
- ¹⁸ M. Tanino, C. M. Liu, *Annales de physique*, **20** (1995) 93.
- ¹⁹ J. F. Smith, J. H. Reynolds, H. N. Southworth, *Metal Science*, **16** (1982).
- ²⁰ M. Mackenbrock, H. J. Grabke, *Steel Research*, **62** (1991).
- ²¹ J. du Plessis, G. N. van Wyk, *J. Phys. Chem. Solids*, **50** (1989) 237.
- ²² L. G. Wang, C. Y. Wang, *Computational Material Science*, **11** (1998) 261.
- ²³ B. J. Thomas, G. Henry, *Boron in steels*, TMSA, IME, Milwaukee Wis, (1979) 80.
- ²⁴ B. Ladna et H. K. Birnbaum, *Acta Metall.*, **36** (1988) 745.
- ²⁵ J. E. Reynolds, E. R. Roddick, J. R. Smith, D. J. Srolovitz, *Acta Mater.*, **47** (1999) 3281
- ²⁶ E. Smith, J. T. Barnby, *Metall. Sci. J.*, **1** (1967) 56.
- ²⁷ E. Orowan, Symposium at Massachusetts Institute of Technology, Inc., New York, (1952).
- ²⁸ M. L. Jokl, V. Vitek, C. J. McMahon Jr, *Acta Metall.*, **28** (1980) 1479.
- ²⁹ D. M. Lipkin, D. R. Clarke, G. E. Beltz, *Acta Mater.*, **44** (1996) 4051.
- ³⁰ A. T. Zehner, C. Y. Hui, *Scripta Mater.*, **42** (2000) 1001.
- ³¹ R. A. Mulford, C. J. McMahon, D. P. Pope, H. C. Feng, *Metal. Trans. A*, **7A** (1976) 1183.
- ³² J. M. Capus, *J.I.S.I.*, **200** (1962) 922.
- ³³ R. D. K. Misra, C. Y. Prasad, T. V. Balasubramanian, P. Rama Rao, *Scripta Metall.*, **20** (1986) 713.
- ³⁴ R. H. Richman, *Microstructural Science*, **19** 161.
- ³⁵ R. Viswanathan, S. M. Bruemmer, R. H. Richman, *J. of Engineering Materials and Technology*, **110** (1988) 313.
- ³⁶ Y. Ohmori, T. Kunitake, *Metal Science*, **17** (1983) 325.

-
- ³⁷ P. Lejček, S. Hofmann, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **20** (1995) 1.
- ³⁸ L. Beaunier, Thèse de doctorat d'Etat, Université de Paris VI, (1979).
- ³⁹ M. Guttman, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **295** (1980) 169.
- ⁴⁰ S. Takayama, T. Ogura, Shin-Cheng Fu, C. J. McMahon Jr, *Metal. Trans. A*, **11A** (1980) 1513.
- ⁴¹ R. A. Mulford, C. J. McMahon, D. P. Pope, H. C. Feng, *Metal. Trans. A*, **7A**, (1976) 1183.
- ⁴² B. Yrieix, M. Guttman, *Materials Science and Technology*, **9** (1993) 125.
- ⁴³ T. Matsuyama, H. Hosokawa, H. Suto, *Trans. Jap. Inst. Metals.*, **24** (1983) 589.
- ⁴⁴ I. Kaur, W. Gust, L. Kosma, *Handbook of Grain and Interphase Boundary Data*, Ziegler Press, Stuttgart (1989).
- ⁴⁵ J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les éditions de physique (1985).
- ⁴⁶ J. M. Capus, *J.I.S.I.*, **200**, (1962) 922.