HAL
open science

Quantification du glissement intergranulaire par microscopie à force atomique : contribution à l'analyse de l'endommagement intergranulaire à haute température.

Matthieu Lenci

To cite this version:

Matthieu Lenci. Quantification du glissement intergranulaire par microscopie à force atomique : contribution à l'analyse de l'endommagement intergranulaire à haute température.. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009. Français. NNT : . tel-00739345

HAL Id: tel-00739345

https://theses.hal.science/tel-00739345v1

Submitted on 8 Oct 2012

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.

N° d'ordre : 542 SGM

THÈSE

présentée par

Matthieu LENCI

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Quantification du glissement intergranulaire par microscopie à force atomique : contribution à l'analyse de l'endommagement intergranulaire à haute température

soutenue à Saint Etienne, le 10 novembre 2009

Membres du jury

Président :	Yves BIENVENU	Professeur de l'Ecole des Mines de Paris, Mines Paris, Paristech
Rapporteurs :	Eric ANDRIEU	Professeur des Universités, INPT/ENSIACET
	Vincent VIGNAL	CR1 CNRS, Université de Bourgogne
Examinateurs :	François VAILLANT	Ingénieur EDF, EDF R&D
	John F. WATTS	Professeur, University of Surrey
Directeur de thèse :	Krzysztof WOLSKI	Maître de recherche, ENSMSE

Spécialités doctorales :	**Responsables :**
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
MECANIQUE ET INGENIERIE	A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
GENIE DES PROCEDES	G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
SCIENCES DE LA TERRE	B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
INFORMATIQUE	O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
GENIE INDUSTRIEL	P. BURLAT Professeur – Centre G2I
MICROELECTRONIQUE	Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	MR	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère catégorie
PR 2	Professeur 2ème catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR (DR1)	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
ICM	Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Dernière mise à jour le : 22 juin 2009

A ceux qui sont partis pendant la réalisation de ce travail :
Jean, Louis, Mialy, Joseph et Claude

A ceux qui sont venus :
Louise, Lison, Célestin, Lilian ...
et au prochain ...

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du département Mécanique Physique et Interfaces du centre Sciences des Matériaux et des Structures de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, sous la direction de Krzysztof Wolski. Je le remercie chaleureusement de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce travail. Sa disponibilité et son enthousiasme ont été des atouts précieux, y compris dans les moments les plus difficiles.

Je tiens à remercier le professeur Yves Bienvenu pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance de thèse. Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Eric Andrieu et Vincent Vignal pour avoir porté un regard approfondi sur ce manuscrit et pour la discussion qui en a suivi. Je souhaite également remercier François Vaillant et John F. Watts pour avoir contribué activement à l'examen de ce travail.

Pendant plusieurs années j'ai eu le chance de pouvoir m'appuyer sur les compétences de nombreux intervenants au sein du centre. J'ai eu grand plaisir à collaborer avec Vincent Barnier et Pierre Passet ; leur dynamisme et leur patience ont garanti la réussite des analyses de surface et de la maitrise du vide. Merci également à Claire Roume pour sa disponibilité et sa gentillesse constantes. Gilles « el jefe » Blanc et Prisca Leveque m'ont permis de percer quelques mystères de la métallographie. Paul Jouffrey et Marilyne Mondon ont été un précieux soutien pour explorer le cœur de la matière. Enfin, je remercie tout particulièrement l'impeccable Yoann Garnier pour sa contribution décisive à ce travail.

Il est impossible de faire la liste complète de toutes les personnes qui ont compté pendant ces années. Collègues, doctorants, amis et famille m'ont accompagné jusqu'au bout de cette thèse. Je me souviendrai notamment des anciens doctorants qui m'ont particulièrement bien accueilli ainsi que des moments de convivialité aux « essais mécas » ou en chimie.

Merci à ma famille, à celle de Sonia.
Merci à Sonia.

Table des matières

Introduction **13**

Liste des symboles **21**

1 Bibliographie **27**
1.1 Le fluage . . . 27
1.1.1 Description des courbes expérimentales . . . 27
1.1.2 Mécanismes purement diffusionnels . . . 29
1.1.3 Modèles de déformation régie par des mouvements de dislocations . 29
1.1.4 Influence des principaux paramètres . . . 33
1.2 Le glissement intergranulaire . . . 38
1.2.1 Contribution du glissement intergranulaire à la déformation totale du polycristal . . . 38
1.2.2 Contribution du glissement intergranulaire à la vitesse de déformation 39
1.2.3 Orientation par rapport à la direction de sollicitation . . . 39
1.2.4 Rôle de la structure de joint . . . 41
1.2.5 Prise en compte de l'accomodation du glissement intergranulaire . . 44
1.2.6 Modélisation du glissement intergranulaire . . . 45
1.2.7 Mesure du glissement intergranulaire . . . 50
1.3 L'endommagement . . . 54
1.3.1 Endommagement par cavitation de fluage . . . 54
1.3.2 Rôle du glissement intergranulaire dans l'endommagement . . . 56
1.3.3 Rôles des impuretés et des éléments d'alliages . . . 65
1.4 Glissement intergranulaire et effets d'environnement . . . 72
1.4.1 L'oxydation, facteur aggravant de l'endomamgement . . . 73
1.4.2 Le glissement intergranulaire comme ingrédient de la corrosion sous contrainte . . . 76

2 Matériaux et méthodes **85**
2.1 Caractérisation des matériaux étudiés . . . 85
2.1.1 Acier inoxydable austénitique 304H industriel . . . 85
2.1.2 Acier inoxydable austénitique 304H modèle . . . 87
2.1.3 Alliage base nickel X-750 . . . 88
2.1.4 Alliage 600 - nuance WF675 . . . 90
2.2 Essais classiques de traction sur des éprouvettes massives cylindriques . . . 91
2.3 Développement d'une méthode d'essai mécanique à haute température, sous ultravide, sur des éprouvettes plates . . . 93
2.3.1 Préparation des éprouvettes plates . . . 93
2.3.2 Réalisation du montage de traction lente ou d'essai à charge imposée, sous ultravide, à haute température . . . 95
2.3.3 Contrôle de la température . . . 96
2.3.4 Contrôle de l'état de surface . . . 96
2.4 Mesures de marches par AFM . . . 100

2.5 Autres techniques expérimentales 101
2.5.1 MEB - EDX 101
2.5.2 EBSD 101
2.5.3 Spectrométrie Auger 102

3 Résultats 107
3.1 Références des essais 107
3.2 Comportement mécanique à haute température en traction lente et en essais à charge imposée 108
3.2.1 Perte de ductilité à haute température 108
3.2.2 Comportement en traction lente 115
3.2.3 Comportement à charge imposée 116
3.2.4 Synthèse et commentaire des résultats 122
3.3 Glissement intergranulaire selon sa composante hors plan : mesure par AFM sur les échantillons minces 123
3.3.1 Observations qualitatives 123
3.3.2 Amplitudes de glissement intergranulaire 125
3.3.3 Effet de l'épaisseur des éprouvettes plates sur le glissement intergranulaire 129
3.3.4 Effets de la contrainte appliquée et de l'orientation des joints par rapport à la direction de sollicitation 132
3.3.5 Glissement intergranulaire et désorientation initale des joints 137
3.4 Ségrégation aux interfaces et fragilisation 141
3.4.1 Nuance Inox B 141
3.4.2 Nuance X-750 147

4 Analyse des résultats et discussion 161
4.1 Analyse quantitative du glissement intergranulaire 161
4.1.1 Interprétation des mesures de glissement intergranulaire 161
4.1.2 Influence de l'épaisseur sur l'amplitude du glissement intergranulaire 165
4.1.3 Elements d'une loi de comportement du glissement intergranulaire . 169
4.1.4 Influence de la contrainte sur l'amplitude du glissement intergranulaire 171
4.1.5 Influence de l'orientation du joint par rapport à la direction de sollicitation 175
4.1.6 Influence de la désorientation des joints de grains 177
4.1.7 Synthèse sur le mécanisme de glissement intergranulaire 178
4.2 Endommagement à haute température 180
4.2.1 Ségrégation aux interfaces et fragilisation 180
4.2.2 Glissement intergranulaire et endommagement 186
4.3 Perspectives : vers une méthode d'analyse de l'endommagement intergranulaire 189
4.3.1 Choix du matériau et préparation avant essai 189
4.3.2 Essais à charge imposée 189

Conclusion Générale 193

Introduction

Le développement des nouvelles filières de production d'énergie, notamment dans le cadre du forum Génération IV, met clairement en évidence la nécessité d'optimisation des matériaux existants, voire de la conception des matériaux nouveaux, pour satisfaire à des conditions de sollicitations toujours plus sévères, à la fois en terme de température et d'environnement agressif. Dans ce contexte, l'endommagement en fluage constitue un de principaux facteurs pouvant réduire la durée de vie de ces installations. Il est donc indispensable de s'intéresser à la fois aux mécanismes d'endommagement en fluage, notamment sous environnement agressif et de développer des méthodes expérimentales nouvelles permettant d'accélérer l'endommagement ou de le détecter plus tôt. Notre étude s'inscrit pleinement dans cette démarche, avec un centre de gravité placé sur le phénomène du glissement intergranulaire.

En effet, le glissement intergranulaire est un des phénomènes microstructuraux qui conduit à l'endommagement à haute température, notamment sous environnement agressif. Sont concernés par ce type d'endommagement, aussi bien les aciers inoxydables austénitiques (nuances à durcissement structural, nuances à haut carbone - cf. figure 1 et liaisons soudées), que certains alliages à base Ni (alliages 600/690 dans le milieu PWR à 360°C, alliages de type Hastelloy et Incoloy sous atmosphère réductrice ou oxydante vers 800°C et les superalliages pour les turbines à gaz).

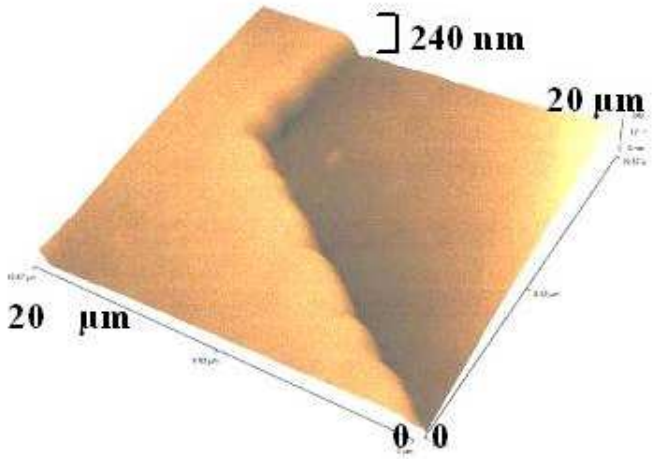

FIGURE 1 – Mise en évidence par AFM d'une marche de 240 nm due au glissement intergranulaire sur l'acier 304H, suite à une sollicitation en traction lente à haute température (600°C, $\dot{\epsilon}$=10^{-7} s^{-1}, ϵ=0,02). A. Harabasz, EMSE, 2000.

Certains modèles de fissuration à haute température et de corrosion sous contrainte prennent qualitativement en compte le glissement intergranulaire. La prise en compte quantitative rencontre cependant actuellement deux limites :

- premièrement, l'analyse classique du glissement intergranulaire repose sur sa quantification uniquement dans le plan de la surface des éprouvettes (par mesure des cisaillements des grilles micrométriques au MEB), alors que les glissements dans une direction perpendiculaire à la surface sont d'une amplitude comparable et au-

jourd'hui accessible par des mesures en microscopie à force atomique (AFM) avec une précision beaucoup plus importante, donc détectables beaucoup plus tôt,
- deuxièmement, les valeurs absolues des glissements intergranulaires sont dans le domaine submicronique, donc très faibles, en particulier sur les matériaux industriels. Il est donc intéressant d'étudier les matériaux sous forme de bandes minces dans une gamme d'épaisseur de l'ordre de 100 µm, ce qui devrait permettre d'exacerber le glissement intergranulaire.

De plus, s'il est nécessaire de connaître les alliages utilisés du point de vue de leur tenue à haute température et dans un milieu aggressif, atteindre cet objectif nécessite notamment la mise en œuvre de moyens expérimentaux lourds (essais longs en milieu PWR simulés, par exemple). Ceci est indispensable au vu de la complexité des mécanismes d'endommagement, potentiellement sensibles à de nombreux paramètres. Aussi bien pour les essais de corrosion sous contrainte que pour les essais de fluage, la durée nécessaire à la reproduction des mécanismes d'endommagement se compte en mois ou en année. Leurs réalisation représente donc un investissement conséquent, notamment en temps. Au regard des éléments indiqués précédemment, nous proposons donc de développer une méthode expérimentale permettant d'étudier le glissement intergranulaire, après des essais mécaniques de courte durée, à haute température, sous atmosphère contrôlée.

Dans ce souci de rapidité d'essais, notre méthode repose sur deux parti-pris expérimentaux originaux :
- Nous avons choisi de nous focaliser sur la mesure du glissement intergranulaire selon sa composante v, perpendiculaire à la surface de l'éprouvette. Dans ce but, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM). Cette technique présente l'avantage de posséder la meilleure résolution en profondeur, inférieure au nm, mais sur des plages cartographiées limitées, typiquement de l'ordre de 100 µm × 100 µm.
- En nous focalisant sur la composante v, on peut influer sur l'accomodation du glissement intergranulaire par les grains voisins. En effet, pour des éprouvettes d'épaisseur de la taille moyenne de grains (cette configuration est illustrée figure 2), le glissement intergranulaire nécessite une accomodation de la déformation induite pour les deux composantes dans le plan de la surface (u,w). En revanche, la composante v est libre de toute accomodation lorsque les joints sont traversants. On s'attend donc à ce que la composante v soit amplifiée en moyenne sur ce type de géométrie d'éprouvette.

Ces deux options nous permettent de mesurer des marches en surface, dues au glissement intergranulaire, dès les premiers nm d'émergence.

La méthode que nous proposons devrait permettre le classement de diverses nuances entre elles et/ou l'optimisation d'une nuance pour une application donnée, puisque les signes avant-coureurs d'endommagement (glissements d'une amplitude de l'ordre de qqs dizaines de nanomètres) peuvent être détectés pour des durées de sollicitation inférieures de plusieurs ordres de grandeurs à celles qui conduisent à des ruptures en service (cf. figure 3).

Dans une perspective d'étude de l'endommagement sous environnement aggressif, les produits minces, dont le rapport surface/volume est élevé, ont également l'avantage d'accentuer les effets d'environnement [APG98] qui accélèrent l'amorçage et la propagation des fissures. Il s'agit ici d'une perspective à moyen terme qui devrait contribuer à une meilleure compréhension des relations entre le glissement intergranulaire et l'endommagement en corrosion sous contrainte. Ce point, bien qu'il n'a pas été abordé directement, a constitué tout au long de cette étude un cadre privilégié de réflexion et a conduit au développement d'une méthodologie d'étude qui devrait permettre de prolonger une importante série d'études chez EDF sur le rôle du glissement IG dans l'amorçage et la propagation des fissures dans le milieu primaire des réacteurs à eau préssurisée.

En effet, plusieurs équipes (notamment celle de G. Was aux Etats-Unis [AW94, ACW01, AW03, AW06] et celle de F. Vaillant en France [BDV95, VMdB+99, GM93, Ker96, Mit97])

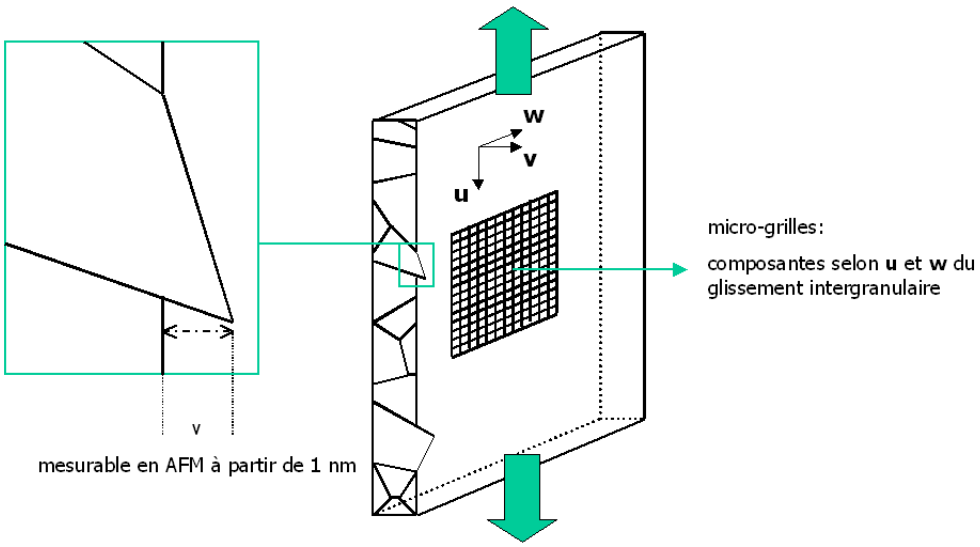

FIGURE 2 – Représentation schématique du glissement intergranulaire pour un échantillon d'une épaisseur de l'ordre de la taille de grains, avec deux méthodes d'évaluation du glissement intergranulaire, selon la composante mesurée. La composante v, perpendiculaire au plan de la surface, peut être mesurée par AFM. Les deux autres composantes, u et w, dans le plan de la surface, sont classiquement mesurées à l'aide de microgrilles gravées ou déposées. Compte tenu de l'excellente résolution attendue pour la mesure de la composantee v par AFM et de la possibilité d'amplifier le glissement intergranulaire dans cette direction, nous nous sommes focalisés sur cette composante.

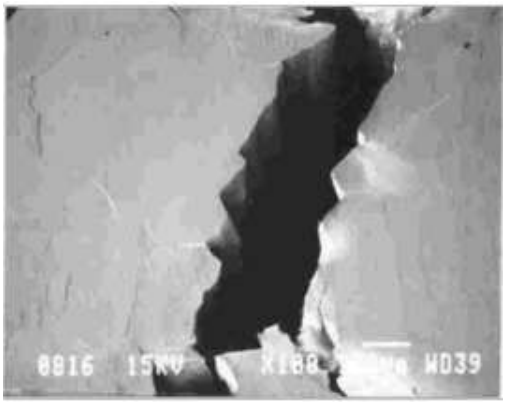

FIGURE 3 – L'image ci-contre, de l'alliage Inconel 52 sollicité en traction lente à chaud (600°C, $\dot{\epsilon}$=10^{-7} s^{-1}) montre une large fissure intergranulaire après seulement 2% de déformation plastique. Les contours des grains en surface sont révélés par le glissement intergranulaire, que nous souhaitons quantifier bien avant la formation des fissures.

se sont intéressées au rôle du glissement intergranulaire lors des sollicitations à 360°C, température typiquement utilisé pour accélérer les phénomènes d'endommagement en milieu de réacteurs à eau préssurisée REP. L'équipe de Was a clairement démontrée sur les alliages Ni-Fe-Cr modèles la pertinence du glissement intergranulaire à cette température, très basse du point de vue du fluage. L'équipe de Vaillant, avec en particulier des résultats de Mithieux [VMdB+99] [Mit97] représentés figure 4, montre des corrélations fortes entre le glissement intergranulaire en conditions de fluage hors milieu REP et la sensibilité à la corrosion sous contrainte en traction lente d'alliages 600 et 690. On note sur cette figure une nette corrélation en amorçage pour l'alliage 600 et en propagation pour les deux alliages 600 et 690. Compte tenu de ces corrélations, on peut envisager une analyse indirecte de la sensibilité à la corrosion sous contrainte en milieu REP via l'étude du glissement intergranulaire hors milieu. En particulier, l'étude quantitative du glissement intergranulaire peut contribuer à alimenter les discussions portant sur le rôle du glissement intergranulaire parmi les mécanismes responsables de la corrosion sous contrainte, notamment en amorçage.

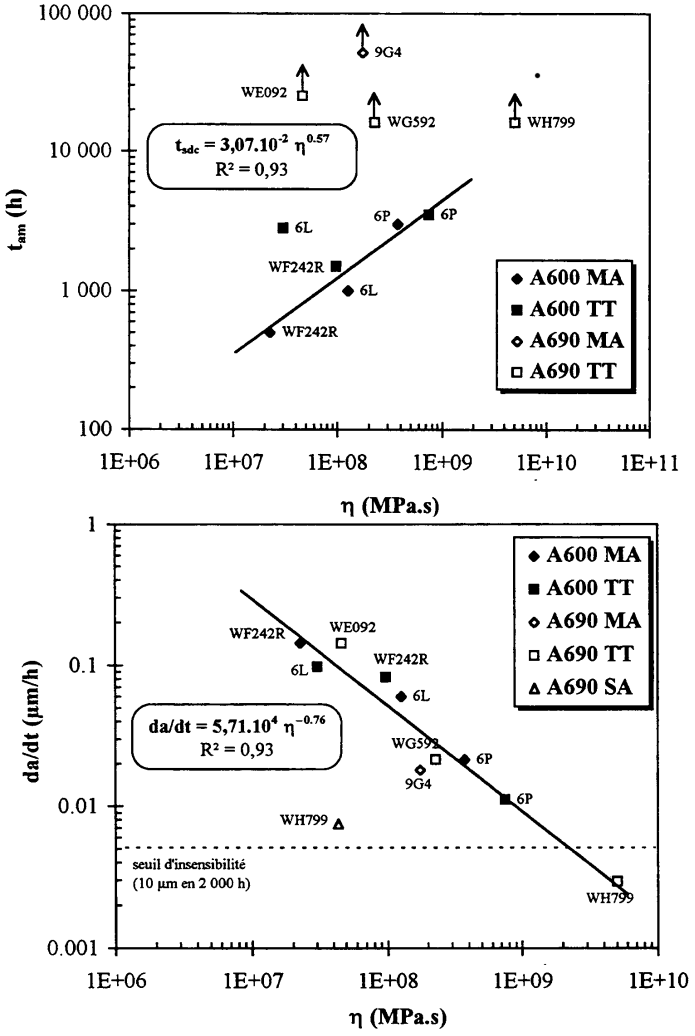

FIGURE 4 – Résultats de Mithieux sur la relation entre la propension au glissement intergranulaire et la sensibilité à la corrosion sous contrainte. Ici η, en abscisse représente une viscosité moyenne de joints, inverse à la propension au glissement intergranulaire, lors d'essais de fluage. En ordonnée, en haut est représentée la durée d'amorçage en corrosion sous contrainte, en bas la vitesse d'avancée de fissure en corrosion sous contrainte. Deux types de nuances ont été testées : des alliages 600 et des alliages 690. Les seconds sont connus comme étant nettement plus résistants à la corrosion sous contrainte que les premiers.

L'objectif de cette étude est de développer une installation de fluage sous ultravide sur les produits plats et minces et d'étudier à l'aide de la microscopie à force atomique les premiers stades du glissement intergranulaire suite à des chargements de courte durée. Cette démarche est complétée par les analyses de la composition chimique des joints de grains par la spectrométrie Auger, avec le but à moyen terme de modéliser l'endommagement à chaud.
Nos travaux ont été soutenus par le GdR GEDEPEON (GEstion des DEchets et Production d'Energie par des Options Nouvelles) en 2007 et en 2008 dans le cadre de l'opération 4 « Etudes sur les matériaux de structure à haute température ».

Le présent document se compose de quatre parties [1].
Tout d'abord nous présentons une synthèse bibliographique centrée sur le glissement intergranulaire comme mode de déformation du fluage et comme cause possible d'endommagement en fluage et dans des conditions de corrosion sous contrainte. Nous décrivons également des éléments sur la ségrégation aux interfaces d'espèces fragilisantes à haute température.
Nous détaillons ensuite les méthodes expérimentales utilisées et développées, notamment la réalisation d'un dispositif d'essais mécaniques à haute température sous atmosphère contrôlée. Le contrôle de l'atmosphère constituant un paramètre déterminant pour pouvoir mesurer, par AFM, la composante v du glissement intergranulaire sur des surfaces propres. L'étude de la ségrégation à haute température a été réalisée par une méthode comprenant, d'une part des essais de traction lente interrompus, d'autre part la caractérisation par spectrométrie Auger de la ségrégation aux joints de grains et aux surfaces de cavités ouvertes pendant les essais interrompus.
Nous avons ainsi obtenu des résultats, détaillés dans la troisième partie, concernant le glissement intergranulaire sur des échantillons minces ou épais et l'influence de plusieurs paramètres (épaisseur, désorientation, ...) sur les amplitudes mesurées par AFM. Nous avons également caractérisé la ségrégation aux interfaces de deux alliages (un acier inoxydable austénitique modèle et un alliage base nickel X-750) sollicités à haute température.
Dans une quatrième et dernière partie nous mettons en perspective la méthode développée et les résultats obtenus concernant le glissement intergranulaire et la ségrégation aux joints de grains, notamment sous l'angle des mécanismes d'endommagement à haute température. D'une part cela nous permet de conclure sur la pertinence de la méthode développée et la validité des hypothèses retenues initialement. D'autre part, nous dégageons des conclusions sur les propriétés du glissement intergranulaire aux tous premiers stades de la déformation. Enfin, nous mettons en relation cette méthode, les résultats obtenus et les perspectives ainsi ouvertes, quant à la possibilité d'alimenter la discussion sur la contribution du glissement intergranulaire à l'endommagemennt notamment pour la corrosion sous contrainte.

1. Pour la bonne lecture du document, nous avons homogénéisé les symboles utilisés. Ils sont définis dans les pages suivantes et classés dans l'ordre d'apparition dans le manuscrit. La numérotation des figures comprend le numéro de chapitre où elle est insérée, suivi de l'ordre d'insertion dans le chapitre. Les tableaux et les équations ont chacun une numérotation séparée.

Définition des symboles utilisés dans le manuscrit

T_f : température de fusion de l'alliage considéré
ϵ : déformation macroscopique totale
ϵ_0 : déformation instantanée de fluage
$\dot{\epsilon}_{ss}$ vitesse de déformation en fluage stationnaire
D_x : coefficient de diffusion à définir
ΔG : énergie d'activation
μ : module de cisaillement
D : coefficient d'autodiffusion en volume
D_j : coefficient de diffusion intergranulaire
L : taille de grain
b : vecteur de Burger
δ : épaisseur du joint de grains
$\dot{\epsilon}$: vitesse de déformation
ϵ_r : quantité de glissement élémentaire obtenue après une élimination sur un site
M : nombre de site d'élimination par unité de volume
τ_r : temps moyen d'élimination d'une dislocation sur un site
k : constante de Boltzman
k_x : facteurs ou constantes définis uniquement pour le paragraphe ou l'équation où le symbole est inséré
$\dot{\epsilon}_{SB}$: vitesse de déformation obtenue par le mécanisme de Spingarn et Nix
l : longueur moyenne des lignes de glissement
Ω : volume atomique
L_S : taille de sous-joint
λ_l : écart entre les lignes de glissement ou entre une ligne de glissement et une interface
σ : contrainte appliquée ou réponse en contrainte macroscopique
σ_e : contrainte effective
σ_i : contrainte interne
r : vitesse de restauration
h : durcissement d'écrouissage
$\bar{\sigma}_e$: contrainte effective moyenne
$\bar{\sigma}_i$: contrainte interne moyenne
χ : énergie de faute d'empilement
θ : courbure d'un sous-joint
V_a : volume d'activation
c : concentration en soluté
ξ : rapport entre la contribution du glissement intergranulaire à la déformation totale et cette déformation totale
ϵ_{gbs} : contribution du glissement intergranulaire à la déformation totale
$\dot{\gamma}_A$: vitesse de cisaillement du polycristal dans le modèle de Crossman *et al*
f : facteur d'accroissement de la contrainte dans le modèle de Crossman *et al*
$\overline{\tau}_A$: contrainte de cisaillement appliquée dans le modèle de Crossman *et al* pour maintenir constante la vitesse de cisaillement
τ_a : contrainte de cisaillement appliquée au joint
θ_j : désorientation relative d'un joint de grain
η_A : viscosité d'un polycristal modélisé, en fluage diffusion
s : amplitude de glissement intergranulaire
$\dot{s}$: vitesse de glissement intergranulaire
λ_F : longueur d'onde de la géométrie du joint décomposée en série de Fourier
h_n : coefficients de Fourier de la forme du joint
h_F : hauteur maximale de la forme du joint

h_m : hauteur moyenne des irrégularités géométriques du joint
l_p : espacement moyen entre précipités
a_p : taille moyenne des précipités
η_j : viscosité du joint de grain
S_f : fraction surfacique de précipités
n_j : exposant de la dépendance de la vitesse de glissement intergranulaire à la contrainte
ρ : densité de dislocations
b_j : vecteur de Burger du joint de grain
V_{pp} : vitesse des points d'ancrages
λ : parametre de tolérance au dommage
$\dot{\epsilon}_{min}$: vitesse de fluage minimum, correspond au stade stationnaire
t_r : durée de vie en fluage
Λ : longueur de diffusion critique de nucléation
F_v : facteur de forme d'une cavité
σ_n : contrainte normale appliquée sur un joint
p : pression interne exercée par des gaz dans une cavité
P : pression hydrostatique exercéee sur l'ensemble du matériau
Λ_{pt} : longueur caractéristique de diffusion donnant la localisation du maximum de contrainte sur un point triple
γ_S : énergie d'interface des parois d'une cavité
R : rayon ou longueur caractéristique d'une cavité
L_{joint} : diametre ou longueur caractéristique du joint de grain
N : nombre de cavités
l_c, h_c, w_c : longueur, hauteur et largeur d'une cavité
γ_j : énergie d'un joint de grain
C(t) : intégrale énergétique indépendante du contour
I_n ; constante
r : distance à la pointe de la fissure
A et B : facteur k_x de la loi $\dot{\epsilon} = k_x \sigma^n$, pour respectivement le fluage et le glissement intergranulaire
p : exposant de dépendance de la vitesse de déformation à la contrainte pour le glissement intergranulaire
K : facteur d'intensité de contrainte
λ_0 : amplitude de glissement intergranulaire critique
ΔG_{seg} : enthalpie de ségrégation au joint de grains
E_{el} : énergie élastique emmagasinée au voisinage d'un soluté
ΔG_{int} : variation d'énergie libre interfaciale
$\Delta\ G_{mel}$: variation d'enthalpie libre de mélange entre le grain et le joint
c_j^0 : rapport du nombre de sites intergranualire pouvant accueillir des solutés sur le nombre total de sites
c_j : cocentration de solutés aux joints de grains
c : concentration de solutés dans l'alliage
ω : énergie d'intéraction entre 2 atomes ségrégés voisins
z_l : nombre de coordination dans le joint de grains.
t_f : durée de vie en corrosion sous contrainte
S : section d'une éprouvette cylindrique après rupture
S_0 : section initiale d'une éprouvette cylindrique
Z : ductilité évaluée par le rapport des sections avant et après rupture
e : épaisseur des éprouvettes plates
I_i : intensité du pic correspodnant à l'élément i.
f_i : taux de recouvrement de l'espèce i sur le joint de grains
F_i : facteur d'atténuation pour l'espèce i

a_i : épaisseur d'une monocouche
λ_{i-i} : libre parcours moyen des électrons Auger
θ_{emis} : angle des électrons émis, par rapport à la verticale.

Chapitre 1

Bibliographie

Le glissement intergranulaire intervient dans plusieurs modes de déformation et d'endommagement et pour plusieurs types de matériaux (métaux et alliages, céramiques, matériaux nanostructurés etc...). Nous nous limitons ici au cas des métaux et alliages dans des conditions de déformation et d'endommagement en fluage et d'endommagement en corrosion sous contrainte. Le fluage se produit sans action d'un milieu sur le matériau. Son étude a de plus une histoire longue et riche, tant d'un point de vue expérimental que de la modélisation. Nous introduisons donc ce chapitre par une synthèse du comportement d'alliages en fluage. Ce cadre fixé, nous détaillerons ce qui concerne spécifiquement le glissement intergranulaire. Les mécanismes de fluage sont activés lorsque l'on soumet un matériau à une contrainte sur un temps long et pour une température relativement élevée, avec ou sans action d'un milieu environnant. Nous discuterons de la contribution du glissement intergranulaire à l'endommagement sans ou avec effets d'environnement.

Ce chapitre se veut une synthèse large des domaines liés à nos travaux (fluage, endommagement à haute température sans ou avec contribution du glissement intergranulaire, ...). Le lecteur pourra directement se rapporter aux paragraphes 1.1.1, 1.1.4, 1.2, 1.3.2, 1.3.3 et 1.4 pour consulter les éléments directement liés au contenu de ce document.

1.1 Le fluage

Le fluage est la déformation d'un matériau en réponse à une sollicitation par une contrainte constante pendant un temps donné. Il peut parfois être observé à basses, voire très basses températures. Cependant, on s'intéresse généralement au fluage dans une gamme de température dite moyenne ou haute ($T>0{,}3T_f$). Dans cette gamme, pour des temps longs, la déformation et l'endommagement associé doit être pris en compte pour l'évolution des pièces et la durée de vie des matériaux en service. Une part importante de la déformation est irréversible, même si la contrainte appliquée est inférieure à la limite d'élasticité.

1.1.1 Description des courbes expérimentales

Pour caractériser le comportement d'un matériau lors d'un essai de fluage, on représente classiquement la déformation en fonction du temps. Plusieurs types de comportement sont possibles. Parmis ceux-ci, trois sont représentées schématiquement figure 1.1. Ils décrivent les différences de comportement pour un même matériau selon les conditions de température et de contrainte. Les trois sont précédés d'une élongation initiale spontanée, ϵ_0, d'une amplitude parfois très élevée (qui peut atteindre plusieurs %). D'autres types de comportements existent (fluage sigmoïdal par exemple), mais ne sont pas détaillés ici.

- La courbe **a** correspond à des températures et des contraintes faibles. La déformation suit une loi logarithmique du type :

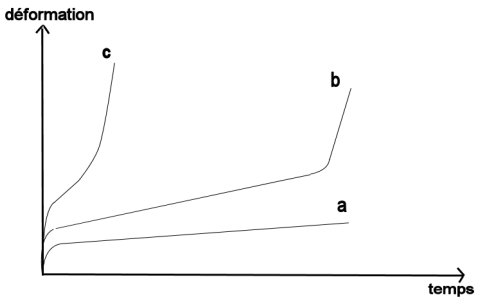

FIGURE 1.1 – Trois types de fluage.

$$\epsilon - \epsilon_0 = A \ln(Kt + 1) \tag{1.1}$$

La déformation initiale induit un durcissement, mais la contrainte appliquée est trop faible pour que le matériau continue à se déformer de manière significative.

– La courbe **b** correspond à des contraintes et des températures intermédiaires. On distingue trois stades [SA], associés à différentes vitesses de déformation et à des mécanismes de déformation spécifiques. Lors du premier stade, appelé fluage β ou fluage primaire, la vitesse de déformation diminue fortement. La déformation suit une loi du type :

$$\epsilon - \epsilon_0 = At^{1/3}. \tag{1.2}$$

Au deuxième stade, le fluage κ, la vitesse de déformation est constante. On parle de fluage stationnaire. Y est associé une équation phénoménologique de la forme [BD02] :

$$\dot{\epsilon}_{ss} = k_x D_x \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \exp -\frac{Q}{RT} \tag{1.3}$$

Le dernier stade, fluage r, avant rupture, correspond à une brusque augmentation de la vitesse de déformation, ainsi qu'à un fort endommagement et parfois à une striction.

– Le matériau suit le comportement de la courbe **c** pour des domaines de contraintes et de température élevées, où le fluage stationnaire disparait.

Chaque stade (initial, β, κ et r) est caractérisé par des évolutions microstructurales marquées. Lors de l'élongation rapide initiale plusieurs sytèmes de glissement sont activés et les joints deviennent plus visibles. Au stade β, les grains subissent de fortes rotations, la déformation est due au glissement homogène des dislocations à l'intérieur des grains. Le réseau de dislocations se réorganise par annihilation ou formation de sous-joints de polygonisation [BEB02]. Lorsque cette sous-structure est stabilisée, on atteint le fluage stationnaire. L'équilibre entre le durcissement dû à la déformation et la restauration conduit à une sous-structure permanente tout le long de ce stade. L'endommagement domine le comportement du stade r, notamment par fissuration intergranulaire. La déformation totale est donc la somme des déformations de chaque stade [SA]. La description mathématique de chacun dépend des mécanismes élémentaires de déformation.

Les déformations en fluage sont dues à la présence de défauts dans l'arrangement cristallin des matériaux [Lan06] : les lacunes (défauts ponctuels), les dislocations (défauts linéaires) et les joints de grains (défauts plans). Le comportement en trois stades décrit précédemment est valable dans une gamme de température assez large. Les mécanismes associés sont dus à ces trois types de défauts. En général une combinaison complexe de mécanismes élémentaires faisant intervenir ces défauts contrôle la déformation. Aucun des stades n'est modélisé de façon complète. Dans les deux prochains paragraphes nous décrivons un état des lieux non exhaustif des modèles proposés dans la littérature.

1.1.2 Mécanismes purement diffusionnels

Lorsque la température est proche de la température de fusion, la déformation est due à des processus purement diffusionnels. A haute température [Lan06] (autour de 0,9T_f), l'application d'une contrainte faible à un polycristal induit pour chaque grain un flux de lacunes entre les faces des grains en tension et les faces en compression. En effet, le potentiel chimique des lacunes est modifié par l'application d'une contrainte. De ce fait, selon que le joint est soumis à une traction ou une compression, le voisinage des joints sont soumis à une sur-concentration ou une sous-concentration de lacunes. Un tel déséquilibre entraine un flux de lacunes (Figure 1.2). Dans ces conditions, modélisées par Nabarro et Herring, la diffusion est intragranulaire. Coble a montré que, pour des températures légèrement plus faibles (autour de 0,8 T_f) et lorsque les grains sont de petite taille, la diffusion des lacunes a lieu préfèrentiellement dans les joints de grains. Le coefficient de diffusion dans les joints est nettement plus fort que dans le volume des grains.

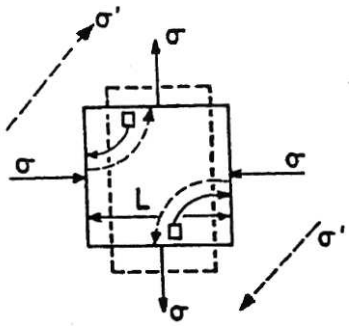

FIGURE 1.2 – Représentation schématique de la diffusion en volume de lacunes pour un grain cubique soumis à un cisaillement.

A ces deux modes de fluage par diffusion sont associés des équations liant la vitesse de déformation à la contrainte et à la température, obtenues en quantifiant les déplacements de matière et leur cinétique. L'autodiffusion en volume contrôle la vitesse de fluage dans le cas du fluage Nabarro (Equation 1.4). Dans le cas du fluage Coble (Equation 1.5), la diffusion dans les joints est déterminante. On remarque dans les deux cas la nette dépendance de la vitesse de déformation à la taille des grains.

$$\dot{\epsilon} = 2\alpha \frac{D}{L^2} \frac{\sigma b^3}{kT} \tag{1.4}$$

$$\dot{\epsilon} = 148 \frac{D_j \delta}{L^3} \frac{\sigma b^3}{kT} \tag{1.5}$$

Aux températures très élevées et aux très faibles contraintes, Harper et Dorn [HSD58] proposent un mécanisme de fluage différent de celui de diffusion pure de Nabarro-Herring, se basant sur des mesures de vitesse de plusieurs ordres de grandeur plus élevées que celles prévues par le modèle diffusionnel. L'existence effective de ce mode déformation dans des conditions extrêmes fait depuis l'objet de débats. Nous n'insistons pas ici sur ces conditions très éloignées de celles qui nous intéressent.

1.1.3 Modèles de déformation régie par des mouvements de dislocations

On s'intéresse ici au fluage κ, stationnaire. Dans ce cas la microstructure se stablise. A des températures moyennes (0,3-0,8T_f) et à des contraintes plus élevées (et donc des vitesses de déformation plus élevées), le mouvement des dislocations devient prépondérant par rapport aux mécanismes purement diffusionnels. La diffusion de lacunes contribue indirectement à la déformation en permettant la montée des dislocations. La déformation

est alors due à une combinaison de montées et de glissements des dislocations. En terme d'amplitude, la déformation directement due à la montée est faible. Mais elle permet de débloquer localement des dislocations pouvant ensuite glisser plus librement. La microstructure d'équilibre est associée à un régime permanent d'élimination des dislocations mobiles. En première approche, on peut décrire la vitesse de déformation selon le produit de trois paramètres :

$$\dot{\epsilon} = M\epsilon_r\tau_r^{-1} \tag{1.6}$$

L'expression (1.6) décrit la dépendance de la vitesse de déformation à la structure de dislocations, la microstructure, la sous-structure de fluage et aux processus d'annihilation rendus possibles par des mécanismes activés thermiquement. Plusieurs modèles ont été proposés pour tenir compte de ces différents paramètres. Aucun ne satisfait de façon exhaustive à la fois les lois de comportement expérimentales, les observations microstructurales et les caractéristiques des sous-structures de fluage. Cependant, nous exposons brièvement les principes de quelques-uns, représentatifs des différentes tentatives de décrire la déformation en fluage pour le stade stationnaire.

Modèle de Weertman

La vitesse de déformation est gouvernée par la montée des dislocations ; l'amplitude de la déformation dépend du glissement des dislocations [Wee68]. Les dislocations s'empilent sur des obstacles intragranulaires. Les lignes de glissement formées sont réparties de façon homogène dans le cristal. La vitesse de montée des dislocation varie en $\sigma^{2,5}$. On obtient alors une expression de la vitesse de déformation du type :

$$\dot{\epsilon} = k_x\sigma^{4,5}\frac{D}{kT} \tag{1.7}$$

On retient que dans les modèles contrôlés par un mécanisme de montée, l'exposant de la contrainte à faible vitesse vaut 4,5 pour les métaux purs. Dans le dévelopement de ce modèle le nombre de sources de dislocations est considéré indépendant de la contrainte.

Modèle de Blum

Dans ce modèle on s'intéresse aux parois des sous-grains. Celles-ci sont à la fois des obstacles au glissement des dislocations et le lieu privilégié d'annihilation des dislocations par montée dans la paroi. En faisant des hypothèses sur la fréquence d'annihilation, la densité de dislocations dans les parois des sous-grains et l'évolution des ces quantités avec la contrainte, on peut exprimer la vitesse de déformation par l'équation (1.8) :

$$\dot{\epsilon} = k_x a\sigma^4\frac{D}{kT} \tag{1.8}$$

Cette expression est indépendante de la taille caractéristique de la sous-structure L_S.

Modèle de Spingarn et Nix

Une forte activité au niveau des joints de grains contrôle la déformation [SN79]. L'accumulation de bandes de glissement de part et d'autre d'un joint induit localement une alternance de zones en tension et de zones en compression le long de ce joint. De la différence de potentiel chimique associée résulte un flux de lacunes dans le voisinage du joint. Ce déplacement de matière par diffusion permet l'absorption de dislocations dans le joint.

La vitesse de déformation due à ce processus est exprimée par l'équation (1.9) :

$$\dot{\epsilon}_{SB} = \frac{50l}{\lambda_l^4}\frac{\sigma\Omega}{kT}D_j\delta \tag{1.9}$$

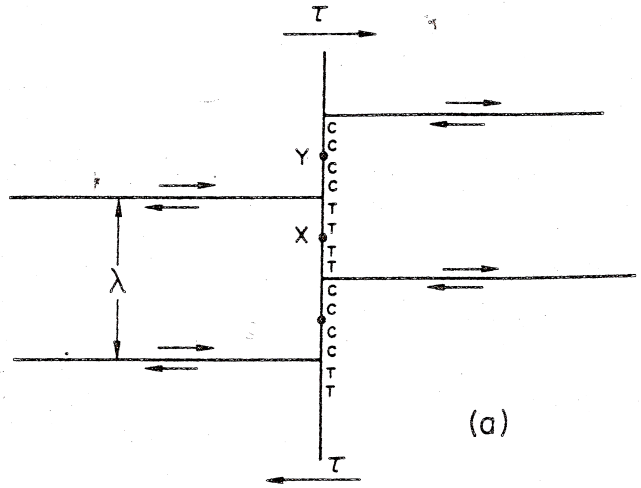

FIGURE 1.3 – Zones T en tension et zones C en compression selon le modèle de Spingarn et Nix.

Ce modèle peut tenir compte des effets de tailles de grains et de sous-grains par la relation $\frac{1}{\lambda_l} = \frac{1}{L} + \frac{1}{L_S}$. Quand L est petit, λ_l est de l'ordre de L. On retrouve une expression proche du fluage Coble. Quand L est très grand, λ_l est de l'ordre de L_S. L_S varie de façon inversement proportionnel à la contrainte et la vitesse de déformation est exprimée par :

$$\dot{\epsilon}_{SB} = k_x L \frac{\mu b^3}{kT} D_j \delta \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^5 \tag{1.10}$$

L'activité aus joints de grains décrite par ce modèle est cohérente avec l'existence des mécanismes de migration de joints et de glissements intergranulaires.

Modèle de Ahlquist et Nix

Ahlquist et Nix [ACN71] se sont attachés à prendre en compte la contrainte interne lors d'essais de fluage sur une solution solide Al-5%Mg. Dans cette étude la contrainte interne est considérée constante à l'échelle macroscopique, pour des conditions de température et de contrainte données. La contrainte effectivement appliquée, ou plutôt effectivement utile au mouvement des dislocations, vaut :

$$\sigma_e = \sigma - \sigma_i \tag{1.11}$$

Localement, à l'échelle du mouvement des dislocations, la contrainte interne varie dans l'espace en signe et en amplitude. Ici ces variations spatiales sont modélisées par un comportement sinusoïdal.
La vitesse de déformation en fluage stationnaire est gouvernée directement par un équilibre entre la vitesse de restauration, r et le durcissement d'écrouissage, h :

$$\dot{\epsilon} = \frac{r}{h} \tag{1.12}$$

Ces deux paramètres varient différement avec la contrainte interne. Avec des hypothèses sur le mode de durcissement, la dépendance de $\dot{\epsilon}$ à la contrainte interne est de la forme $\dot{\epsilon} \propto \bar{\sigma}_i^4$. En essayant d'étendre ce modèle au fluage primaire, et en s'appuyant sur les densités de dislocations mobiles, on obtient une expression de la vitesse avec l'influence de

la contrainte effective et de la contrainte interne : $\dot{\epsilon} \propto \bar{\sigma}_e^n \bar{\sigma}_i^l$. Toutefois, certaines hypothèses sur les mécanismes élémentaires impliqués ici sont discutables [Nab06].

Modèle de Argon et Takeuchi

L'origine des contraintes internes est multiple, selon par exemples la répartition des phases présentes dans le matériau ou son taux d'écrouissage. La sous-structure de fluage stationnaire contribue également à la contrainte interne. Argon *et al* [AT81] ont proposé une évaluation de la contrainte interne à partir de la flexion des sous-joints. La contrainte interne résulte de la courbure des sous-joints en réponse à la contrainte appliquée.

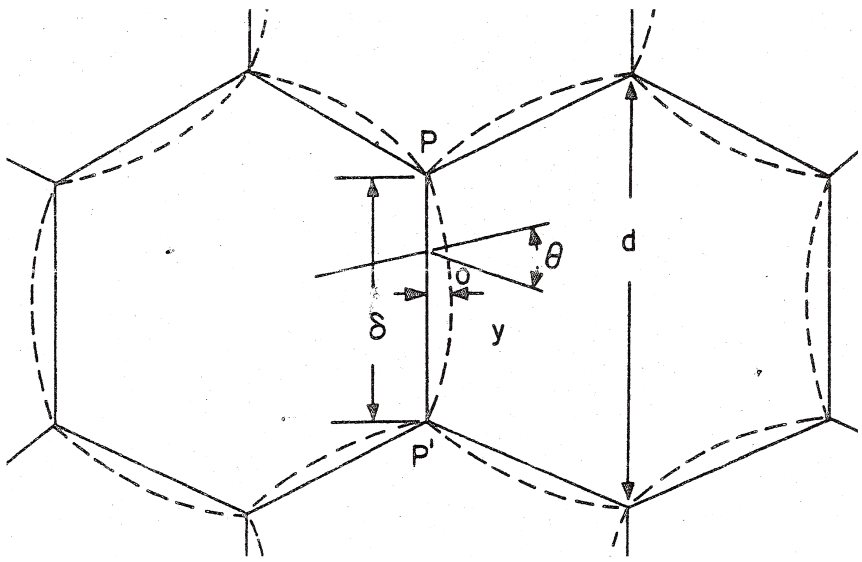

FIGURE 1.4 – Représentation schématique de sous-grains dont les parois sont soumis à une flexion [AT81].

Avec les paramètres géométriques indiqués figure 1.4 la contrainte interne vaut :

$$\sigma_i = \frac{1}{8}\mu\theta\frac{y}{\delta} \tag{1.13}$$

Et la vitesse de déformation au stade stationnaire est décrite par l'équation (1.14) :

$$\dot{\epsilon} = A\frac{\mu\Omega}{kT}\left(\frac{\chi}{\mu b}\right)^3 \frac{D}{b^2}\left(\frac{\sigma - \sigma_i}{\mu}\right)^3 \tag{1.14}$$

La contrainte interne résulte de mécanismes mesoscopiques liés à l'application d'une contrainte au polycristal. La relation quantitative proposée entre la contrainte interne, σ_i et la contrainte appliquée, σ est de la forme :

$$\frac{\sigma_i}{k_x\mu\theta} = \alpha\frac{1-\nu}{\pi}\left(\frac{\sigma}{30\mu\theta}\right)^{2/3} \tag{1.15}$$

Dans le stade stationnaire de fluage, ce modèle aboutit à un exposant de dépendance de la vitesse de déformaion à la contrainte n=5, pour des gammes de contraintes de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} μ. Ces valeurs sont cohérentes avec les observations expérimentales de fluage suivant une loi puissance.

Les modèles de fluage décrits précédemment, où le mouvement des dislocations est la principale composante de la déformation, reposent sur des hypothèses partiellement vérifiées par des données expérimentales. Toutefois les domaines de validité ou d'application

des modèles sont relativement restreints. L'accord avec l'expérience permet de vérifier la pertinence en première approche des modèles proposés. C'est le cas par exemple de la valeur de l'exposant n. La valeur de cet exposant varie sur un domaine large. Les différentes plages de valeurs possibles, d'une part sont définies et d'autres part sont associées classiquement à des familles de mécanismes de déformation. Il faut cependant rester prudent sur l'extrapolation portant sur les mécanismes élémentaires à partir de valeurs d'exposants n obtenus expérimentalement. Malgré des études nombreuses et une grande variété d'approches, des questions décisives restent à trancher [Nab06] pour comprendre les mécanismes élémentaires de fluage dans les métaux purs. Dans les alliages, des mécanismes supplémentaires sont à prendre en compte. Nous pouvons toutefois faire ressortir l'influence de paramètres macroscopiques et microstructuraux, décisive sur le comportement des matériaux en fluage.

1.1.4 Influence des principaux paramètres

Nous détaillons ici de quelle façon le comportement en fluage dépend de paramètres fondamentaux tels que par exemple la température, la sollicitation mécanique ou la microstructure.

Température

Les mécanismes élémentaires de fluage sont activés thermiquement. La vitesse de déformation en fluage stationnaire est contrôlée par des mécanismes diffusionnels. La vitesse de déformation suit donc une loi générale d'Arrhenius [SA] :

$$\dot{\epsilon} = k_x \exp(-\frac{\Delta G}{kT}) \tag{1.16}$$

k_x est homogène à une vitesse de déformation. Plusieurs mécanismes suivant une loi d'Arrhenius peuvent coexister. Cependant, la dépendance exponentielle implique la prépondérance d'un de ces mécanismes pour des conditions données. Des changements brusques dans l'énergie d'activation mesurée expérimentalement constituent une indication d'un basculement d'un mode de déformation élémentaire à un autre. En particulier, dans presque tous les cristaux, au delà de T=0,5T_f, l'énergie d'activation de fluage est de l'ordre de l'énergie d'activation de l'autodiffusion. Cette caractéristique est illustrée pour les métaux purs figure 1.5 [EW85], représentant l'énergie d'autodiffusion en fonction de l'énergie d'activation du fluage.

Pour des faibles températures et des contraintes élevées, l'énergie d'activation varie avec la contrainte appliquée. Il faut alors introduire un volume d'activation V_a quantifiant cette dépendance :

$$\dot{\epsilon} = k_x \exp(-\frac{\Delta G - V_a \sigma}{kT}) \tag{1.17}$$

Contrainte

La dépendance de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ à la contrainte σ s'exprime par une relation du type :

$$\dot{\epsilon} = k_x(T)\sigma^n \tag{1.18}$$

En première approche la valeur du coefficient n est significative d'un mode de déformation. Son interprétation n'est toutefois pas toujours triviale. D'une part l'interprétation de la valeur de cet exposant n doit tenir compte des conditions de température et de contrainte. D'autre part la valeur de cet exposant est insuffisante pour décrire finement et

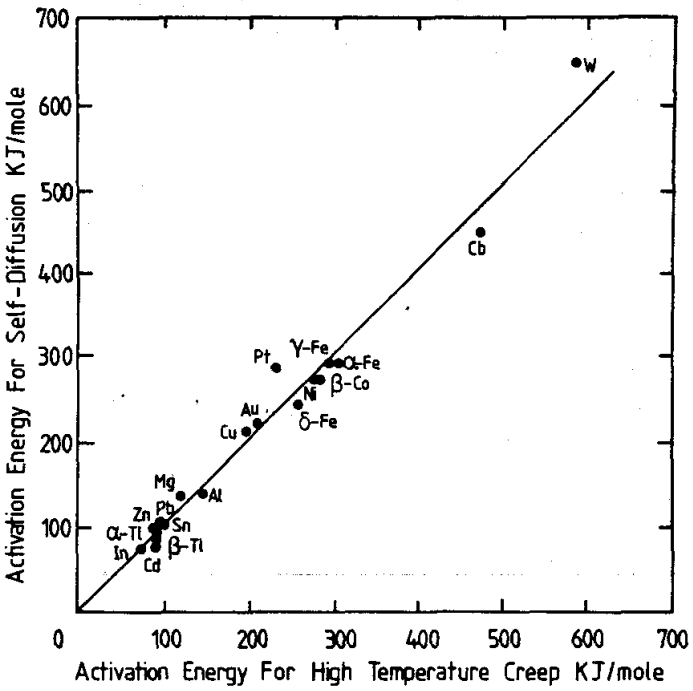

FIGURE 1.5 – Représentation de l'énergie de l'autodiffusion en fonction de l'énergie d'activation de fluage pour plusieurs métaux purs [EW85].

complètement les mécanismes de déformation et d'endommagement de fluage. Cependant quelques grandes familles de comportement des métaux purs peuvent être dégagées selon la valeur de n.

- Lorsque le fluage est contrôlé par la diffusion, l'exposant est de l'ordre de 1. On parle parfois de fluage « visqueux ». Cette caractéristique est cohérente avec les équations des modèles de Nabarro-Herring (équation 1.4) et de Coble (équation 1.5).
- Lorsque la déformation est contrôlée par la montée des dislocations, l'exposant n de l'équation fondamentale de fluage (équation 1.19) est typiquement de l'ordre de 4 à 6. La loi de comportement associée est de la forme :

$$\dot{\epsilon} = k_x \exp(-\frac{\Delta G}{kT})(\frac{\sigma}{\mu})^n \tag{1.19}$$

- Lorsque l'exposant n augmente nettement au dessus 4 à 6, la dépendance de la vitesse de fluage à la contrainte est en fait plutôt exponentielle. On parle alors de « power law breakdown » Si on veut tout de même modéliser le comportement par une dépendance en loi puissance, la valeur de l'exposant n peut atteindre des valeurs jusqu'à un ordre de grandeur supérieur à celles indiquées précédemment.

L'expression mathématique de la dépendance à la contrainte, à la fois pour les faibles et les fortes contraintes, est synthétisé avec une fonction sinus hyperbolique. La vitesse de déformation est décrite alors par une équation de la forme :

$$\dot{\epsilon} \propto [\sinh(k_x \sigma)]^n \tag{1.20}$$

Elements d'alliage :

Lorsque la déformation est contrôlée par le mouvement des dislocations, le glissement visqueux des dislocations peut limiter plus fortement la déformation que leur montée. C'est le cas d'alliages où des solutés exercent un trainage fort sur les dislocations [Lan06] [ML74], dont le mouvement est alors ralenti. Dans cette configuration, l'exposant n vaut 3 plutôt que 4,5 [MDB05]. On appelle microfluage [Wee60] les mécanisme de ce type à

l'échelle des dislocations qui limitent leur mouvement.
On distingue donc deux classes de comportement :

- classe M : la montée contrôle la déformation. C'est le cas des métaux purs et des alliages soumis à des contraintes suffisamment élevées.
- classe A [MDB05] : le glissement visqueux contrôle la déformation. C'est le cas des alliages soumis à des contraintes faibles où l'effet de trainage par les solutés prédomine.

On peut observer une transition du type A au type M avec l'augmentation de la contrainte [Blu01].

Microstructure

La taille des grains a un impact différent selon les matériaux. Par exemple la vitesse de fluage est nettement plus dépendante de la taille de grains dans le cas du cuivre pur que dans le cas de l'aluminium pur [Wil02]. L'influence de la sous-structure est difficile à déterminer de façon isolée. En effet, la sous-structure de sous-joints formée à l'état stationnaire a sa dimension caractéristique directement liée à la contrainte, par la relation : $L_S = 50\frac{\mu b}{\sigma}$. La valeur du coefficient 50 est discutable [BD02], mais la forme de l'équation fait consensus. On peut toutefois contourner partiellement cette dépendance lors d'un essai de fluage, en diminuant brusquement la valeur de la contrainte après avoir atteint le stade stationnaire. L'évolution de la vitesse de déformation donne une indication sur le rôle de dislocations mobiles en excès et sur l'effet du réarrangement des sous-grains sur la vitesse de déformation. La désorientation relative des sous-grains devrait également avoir un impact sur la déformation, si ceux-ci sont bien des sites principaux d'absorbtion des dislocations. La densité de dislocations varie avec le carré de la contrainte appliquée [BD02]. Le rôle respectif des sous-joints, de la structure de dislocations, des joints de grains et surtout l'interaction entre ces trois éléments de la miscrostrucure reste une question ouverte [Nab06] [Blu01] [Kas04]. Il semble que les grandeurs caractérisant la microstructure soient beaucoup plus sensibles aux variations de contraintes que de température.

Autres mécanismes et propriétés pouvant influer sur la déformation de fluage

- Energie de faute d'empilement :
  Une faible énergie de faute d'empilement favorise la dissociation des dislocations. Dans le cas où le mécanisme limitant la vitesse de déformation est l'intégration des dislocations dans les parois des sous-grains, on s'attend à une diminution de cette vitesse lorsque l'énergie de faute d'empilement diminue. En effet, on peut supposser que l'intégration dans les murs d'une dislocation fortement dissociée sera plus difficile que dans le cas d'une dislocation faiblement dissociée.
  De façon générale, une énergie de faute d'empilement faible ralentit la montée et le glissement dévié [AW94], augmente la densité de dislocations en régime permanent et favorise le processus de recristallisation dynamique où les sous-joints, instables, forment des grains larges [BEB02].
- Diffusion de lacunes le long des dislocations :
  Nous avons considéré précédemment la diffusion intragranulaire et la diffusion intergranulaire. Un troisième type de diffusion, le long des dislocations, pourrait être à prendre en compte. Nabarro [Nab06] a quantifié le rapport entre les vitesses de déformation pour le fluage Coble et pour un processus de diffusion via les dislocations, dans le cas du cuivre pur pour T=0,5T_f. Il en a conclu à une différence de presque trois ordres de grandeur en défaveur de la diffusion par les dislocations. De plus, cet écart s'aggrave lorsque la température augmente et atteint le domaine de prédominance des mécanismes diffusionnels. Cependant, pour des matériaux fortement écrouis, à des températures de l'ordre de 0,3-0,4 T_f, cet effet pourrait être

significatif.

- Dispersoïdes :
  Une deuxième phase fine, cohérente avec la matrice et densément répartie accroit la résistance au fluage. Pour se déplacer, les dislocations doivent contourner (Orowan) ou bien cisailler les dispersoïdes. Le franchissement des dispersoïdes s'accompagne parfois d'une multiplication des dislocations. Le mouvement des dislocations est donc considérablement freiné. Les mécanismes élémentaires de franchissement dépendent fortement de la température et de la contrainte. On trouve par exemple des exposants n de l'ordre de 50 [SA] (largement supérieur à l'exposant n variant de 4 à 6, pour un fluage classique par mouvement des dislocations dans une solution solide). Les alliages à dispersoïdes possèdent donc une contrainte interne élevée. L'effet des dispersoïdes est d'autant plus important que la température est basse. D'une part parce que le franchissement des obstacles y est alors a priori plus difficile. D'autre part parce que, à haute température, selon la nature de ces dispersoïdes, leur structure durcissante peut se dégrader selon des processus thermiquement activés (dissolution, coalescence, etc ...) [Blu01].
- Contrainte interne :
  La contrainte interne recouvre tous les effets microsctructuraux ayant pour conséquence une différence entre la contrainte appliquée macroscopiquement et la contrainte effectivement impliquée dans la déformation du polycristal. Cette différence a des origines multiples, en partie évoquées précédemment. Outre les dispersoïdes et les sous-joints, la contrainte interne est également due à la densité de dislocations [Wil02]. La limitation du mouvement des dislocations provient alors de barrières du type obstacle de la forêt. Localement, à l'échelle des dislocations, elle peut avoir un signe positif ou négatif. A l'échelle du polycristal l'existence d'une contrainte interne signifie que la contrainte impliquée dans la déformation (ou contrainte effective σ_{eff}) est inférieure à la contrainte appliquée σ_{app} : $\sigma_{eff} = \sigma_{app} - \sigma_i$. La contrainte interne constitue donc un élément décisif à prendre en compte et évaluer lorsque l'on étudie un alliage dans des conditions de fluage. Et ce, d'autant plus que la contrainte interne est susceptible de varier avec la contrainte appliquée, comme illustrée figure 1.6 pour des métaux purs et des alliages monophasés [EW85].

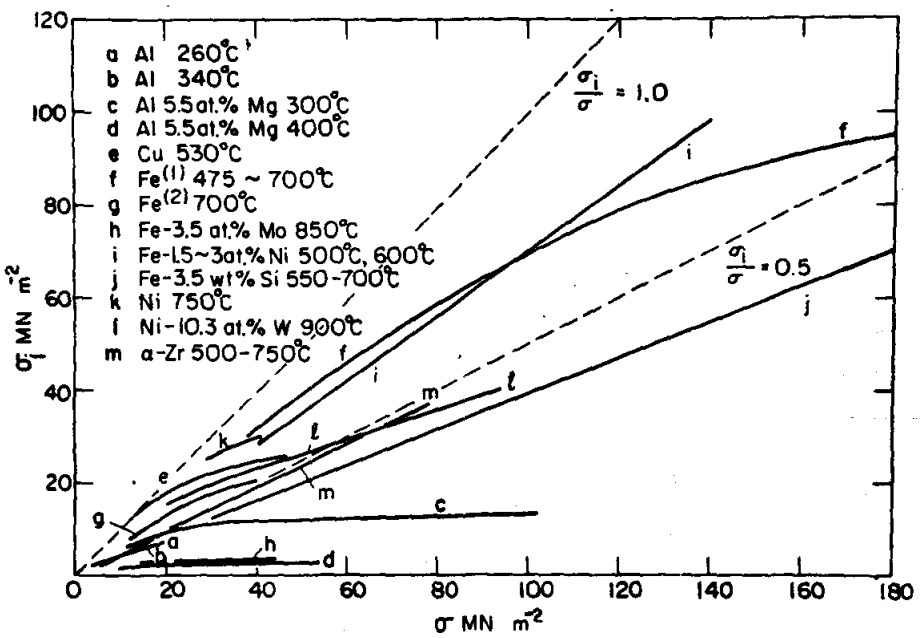

FIGURE 1.6 – Variation de la contrainte interne en fonction de la contrainte appliquée pour des métaux purs et des alliages monophasés [EW85].

Nous avons détaillé ici les principales caractéristiques du fluage. Les modèles présentés ont pour certains un intérêt historique (par exemple les modèles de Weertman), pour d'autres ils ont permis de dégager des paramètres à prendre en compte dans une approche expérimentale fine et de modélisation du fluage. Des modélisations plus récentes reposent sur une approche numérique intégrant des mécanismes de déformation élémentaires et des paramètres microstructuraux [BD02]. Les mécanismes associés aux valeurs de l'énergie d'activation de fluage et du coefficient n restent actuellement discutés [Nab06] [Wil02]. Ils ne permettent pas en tous cas de définir de façon certaine des durées de vie pour des alliages utilisés en service. Pour cela il est nécessaire d'intégrer non seulement les modes de déformations intragranulaires attendus a priori dans les conditions de température et de contrainte, mais également l'activité des joints de grains ou de leur environnement proche et surtout l'évolution de l'endommagement [WBB05]. S'ajoute souvent à ces éléments, dont l'interaction est déjà complexe, d'autres modes de sollicitation telles que la corrosion sous contrainte ou la fatigue [Gif94].

1.2 Le glissement intergranulaire

Le glissement intergranulaire est un mode de déformation spécifique qui désigne le déplacement relatif de deux grains au niveau de leur joint commun ou dans l'environnement proche de ce joint. On distingue deux grands types de glissement intergranulaire, correspondant à deux types de mécanismes distincts.
Le premier, appelé glissement Lifshitz [Lan06], observé exclusiement lors de la déformation à très haute température par des mécanismes de type diffusionnel : Nabaro Herring ou Coble. Dans ce cas, les grains changent de forme et subissent un allongement proportionnel à l'allongement macroscopique.
le glissement Rachinger, qui implique l'accomodation par déformation plastique, donc typique des températures basses ou moyennes. Dans ce cas, les grains changent peu de forme. Pour la suite du document, sauf précision contraire, le terme glissement intergranulaire désignera a priori un glissement intergranulaire de type Rachinger.

1.2.1 Contribution du glissement intergranulaire à la déformation totale du polycristal

Dans un polycristal soumis à une sollicitation permettant d'activer le glissement intergranulaire, ce mécanisme élémentaire se produit à certains joints et dans des amplitudes variables d'un joint à l'autre. On caractérise la contribution globale du glissement intergranulaire à l'amplitude de la déformation totale d'un polycristal par le rapport ξ :

$$\xi = \frac{\epsilon_{gbs}}{\epsilon} \tag{1.21}$$

La valeur de ce rapport varie considérablement selon les types de comportement. En superplasticité [Lan06] il vaut de 50% à 70%, en fluage purement diffusionnel il peut atteindre 60%, mais en fluage contrôlé par le mouvement des dislocations il est typiquement compris entre 1 et 20%. Selon les calculs de McLean [McL70b] sur un modèle simple en deux dimensions , la valeur indiquée pour la superplasticité semble être une limite supérieure théorique du rapport ξ. En fluage, le rapport ξ est considéré constant tout au long de la déformation. Si cette caractéristique est vraie en moyenne pour un polycristal massif, elle n'est pas vérifiée pour un joint particulier, comme illustré sur la figure 1.7 [KWK81].

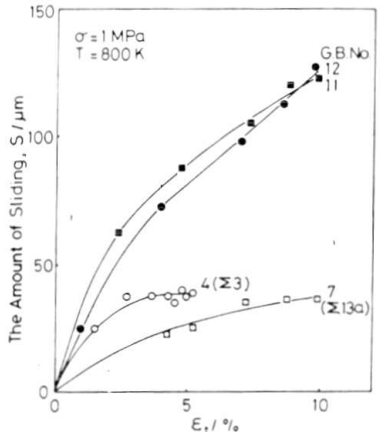

FIGURE 1.7 – Quantité de glissement en fonction de la déformation de fluage totale pour quatre joints dans un même polycristal d'aluminium. Les symboles noirs correspondent à des joints quelconques. Les symboles blancs correspondent à des joints de coïncidence [KWK81].

1.2.2 Contribution du glissement intergranulaire à la vitesse de déformation

L'évaluation de l'influence du glissement intergranulaire sur la vitesse de déformation totale d'un polycristal nécessite une modélisation du glissement intergranulaire ou de sa loi de vitesse. Langdon [Lan06] a proposé une première expression de la vitesse de glissement intergranulaire calquée sur le type d'équation décrivant la vitesse de fluage :

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD_x\mu b}{kT}\left(\frac{b}{L}\right)^p\left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \tag{1.22}$$

L'application de l'équation (1.22) au glissement intergranulaire mène pour l'auteur aux valeurs suivantes : n=2, p=1, D_x=D_j. L'exposant n=2, inférieur à la valeur 3 ou 4,5 du fluage gouverné par le mouvement des dislocations est cohérente avec l'importance croissante du glissement intergranulaire à mesure que la contrainte diminue. Mais cette description ne tient pas compte de l'accomodation intragranulaire du glissement intergranulaire. Cette question de l'accomodation est décisive pour tous les modèles décrivant le glissement intergranulaire.
Crossman et Ashby [CA75] ont développé un modèle numérique, en deux dimensions, de déformation d'un polycristal où les joints glissent librement ou selon une loi propre. Le glissement intergranulaire est accomodé par une déformation suivant une loi de fluage. Dans un matériau réel, le glissement intergranulaire est gouverné par une loi de comportement. Les auteurs proposent un comportement de type visqueux. Le cas étudié où les joints glissent librement permet d'avoir une première approche de la limite supérieure de la contribution du glissement intergranulaire à la vitesse de déformation selon ce modèle. Cette contribution s'exprime par un facteur f dans la loi décrivant la vitesse de déformation du polycristal en fonction de la contrainte appliquée :

$$\dot{\gamma}_A = k_x\left(f\frac{\overline{\tau}_A}{\mu}\right)^n \tag{1.23}$$

Dans le cas où les joints ne glissent pas, le facteur f vaut 1, le polycristal suit la loi de déformation de fluage d'un grain isolé. Dans le cas où les joints glissent librement, ce facteur vaut d'après leur calcul 1,2. Lorsque l'exposant n vaut 5, le facteur f valant 1,2 induit un accroissement de la vitesse de déformation d'un facteur 2,5. Dans un matériau réel ce facteur est plus faible, car les joints ne glissent pas librement. D'une part le glissement intergranulaire est en lui-même soumis à une cinétique. D'autre part les mécanismes d'accomodation du glissement intergranulaire sont plus complexes que la loi macroscopique de vitesse de déformation de fluage utilisée ici. On remarque que le facteur 2,5 d'augmentation de la vitesse de déformation du polycristal donne une limite du facteur ξ. En effet $\xi \approx \dot{\gamma}_g bs/\dot{\gamma}_A \leq (2,5-1)/(2,5) = 0,6$.
D'autres développements seront donnés dans la partie 1.2.6 décrivant les modèles de glissement intergranulaire.

1.2.3 Orientation par rapport à la direction de sollicitation

L'amplitude du glissement intergranulaire varie avec la contrainte subie par le joint concerné. Pour une sollicitation uniaxiale, on s'attend en première approche à ce que l'amplitude du glissement intergranulaire soit maximale pour des joints dont le plan est positionné à 45 ° de l'axe de traction ou de compression. Harper *et al* l'ont montré pour le fluage d'un polycristal d'aluminium à 0,99 T_f [HSD58]. Aigeltinger *et al* [AG75] ont étudié expérimentalement cet aspect sur un alliage de magnesium, testé en fluage dans des conditions de fluage diffusion et de fluage gouverné par le mouvement des dislocations.

L'effet d'orientation, définie selon la figure 1.8 , est net dans les deux cas comme le montre la figure 1.9, malgré une différence d'allure entre les deux modes de déformation de fluage.

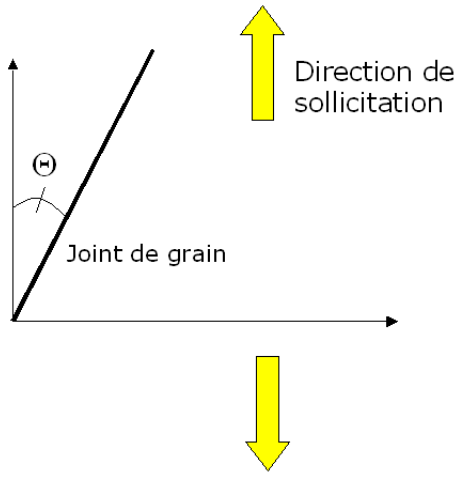

FIGURE 1.8 – Définition de l'orientation d'un joint de grain pour l'étude de Aigeltinger *et al* [AG75].

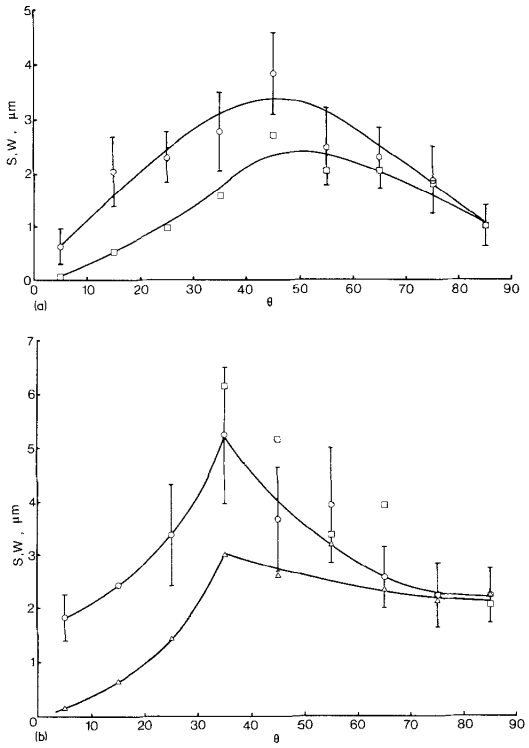

FIGURE 1.9 – Amplitudes du glissement intergranulaire sur un alliage de magnesium, en fonction de l'orientation des joints par rapport à l'axe de sollicitation, pour des conditions de fluage gouverné par le mouvement de dislocations (en haut) et des conditions de fluages diffusion (en bas) [AG75].

On remarque que dans les deux cas, les courbes sont asymétriques. Les amplitudes de glissement intergranulaire sont nettement plus élevées pour des angles proches de 90 ° que pour des angles proches de 0 ° . Ce qui est logique, compte tenu du fait qu'à θ=90 ° le plan du joint peut être incliné à n'importe quel angle par rapport à la direction de sollicitation, alors qu'à θ=90 ° le plan du joint est parallèle à la direction de sollicitation. Kergaravat [Ker96] a mis en évidence des comportements comparables pour des glissements intergranulaires mesurés sur des nuances d'alliages 600 en fluage, à des températures comprises entre 360°C et 500°C, aussi bien en terme d'amplitudes de glissement que de probabilité de glissement.

1.2.4 Rôle de la structure de joint

La relation entre la structure du joint de grain et ses propriétés est une question décisive pour les problématiques de déformation et d'endommagement des matériaux [Wat84] [WTKY05]. Le terme « structure » désigne l'organisation de la matière à l'échelle du joint de grain. Le premier paramètre à prendre en compte est la coïncidence. La coïncidence caractérise un certain ordre dans le joint à bases d'unités structurales périodiques ou pseudo-périodiques. La figure 1.10 [ddlMP85] illustre la structure périodique d'un joint dans le cas d'une coïncidence 5 pour un matériau à structure cubique à faces centrées.

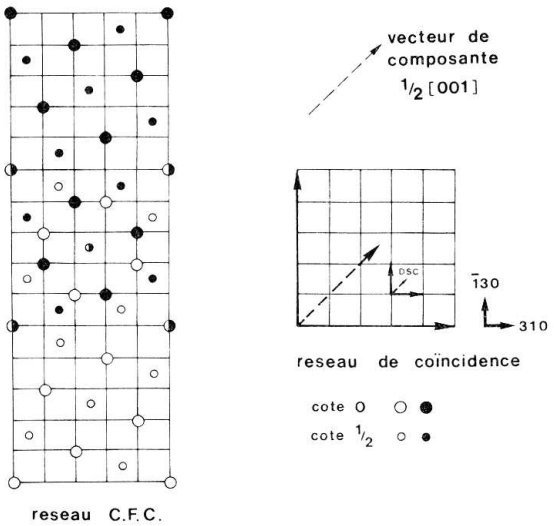

FIGURE 1.10 – Coïncidence 5 dans un c.f.c.. A gauche : chaque réseau est représenté par une couleur différente. Le réseau de coïncidence est bicolore. A droite : indication des orientations cristallographiques et des vecteurs du réseau de coïncidence [ddlMP85].

La valeur 5 de coïncidence correspond à la définition de Brandon [Bra66]. Il s'agit du nombre impair correspondant à l'inverse de la densité de points du réseau communs le long du joint. Ce modèle tient compte des cinq degrés de liberté d'un joint de grain. Thaveeprungsriporn et Was [TW96] ont montré que l'augmentation de la densité de joints de coïncidence dans des alliages base nickel, soumis à des essais à vitesse de déformation imposée, augmente leur contrainte d'écoulement de façon significative. Biscondi *et al* [Bis82] [LB75] ont étudié la variation de la vitesse de glissement intergranulaire en fonction de la désorientation relative θ_j pour des bricristaux de cuivre soumis à un cisaillement de 1 MPa à 600°C. Les résultats représentés sur la figure 1.11 montrent des minima de vitesses marqués, correspondant à des joints de forte coïncidence.

Watanabe *et al* [KWK81] [Wat84] ont décrit un comportement comparable dans l'aluminium pur. En travaillant sur des polycristaux, ils ont montré que l'amplitude du glissement intergranulaire sollicité en fluage suivait deux types distinct d'évolution en fonction du temps, selon la structure du joint concerné. La figure 1.12 représente ces deux comportements. Les joints de coïncidence glissent relativement vite dans les première minutes puis l'amplitude du glissement atteint un stade stationnaire. Les joints quelconques n'atteignent pas ce stade stationnaire mais seulement une diminution relative de la vitesse de glissement avec des niveaux d'amplitude atteints nettement plus élevés que dans le cas des joints de coïncidence.

Les auteurs ont affiné la caractérisation de la structure de joint avec des observations MET de joints dont on a mesuré les amplitudes de glissement. Un écart faible de désorientation par rapport à une coïncidence peut être corrigée au niveau du joint de grains par des dislocations extrinsèques. Au delà d'un certain écart critique, le joint est quelconque. On retrouve sur la figure 1.13 la même différence d'amplitude de glissement intergranulaire en répartissant les joints selon ce critère.

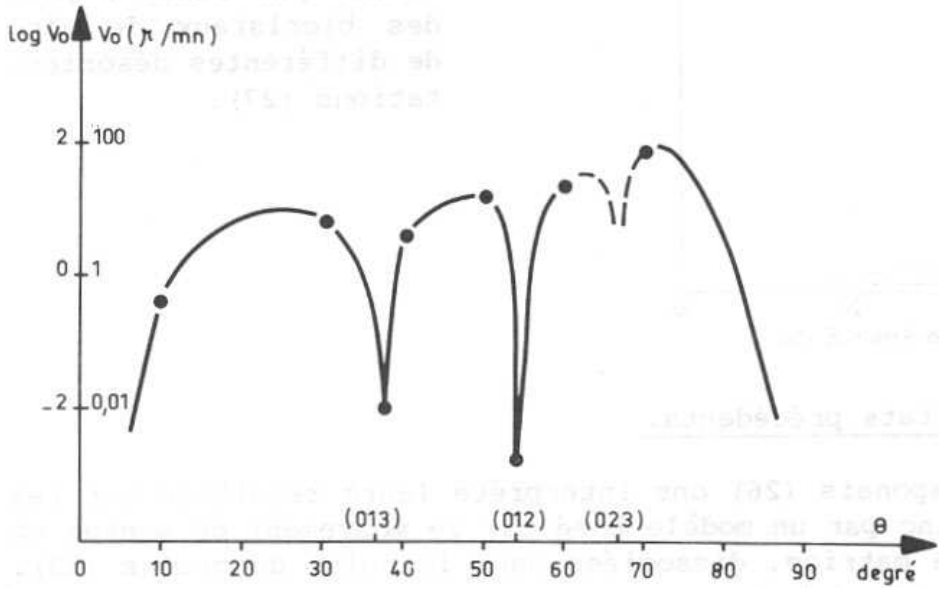

FIGURE 1.11 – Influence de la désorientation θ_j sur la vitesse initiale de glissement intergranulaire pour des bicristaux de cuivre soumis à un cisaillement à 0,6 T_f [LB75].

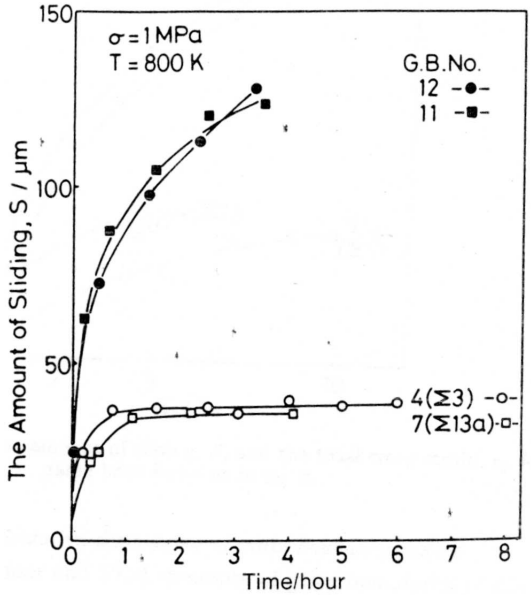

FIGURE 1.12 – Amplitudes de glissement intergranulaire en fonction du temps, lors du fluage d'un polycristal d'aluminium pur. Deux types de joints de grains sont représentés : quelconques (joints indiqués 11 et 12) et de coïncidence (joints indiqués 4 et 7) [KWK81].

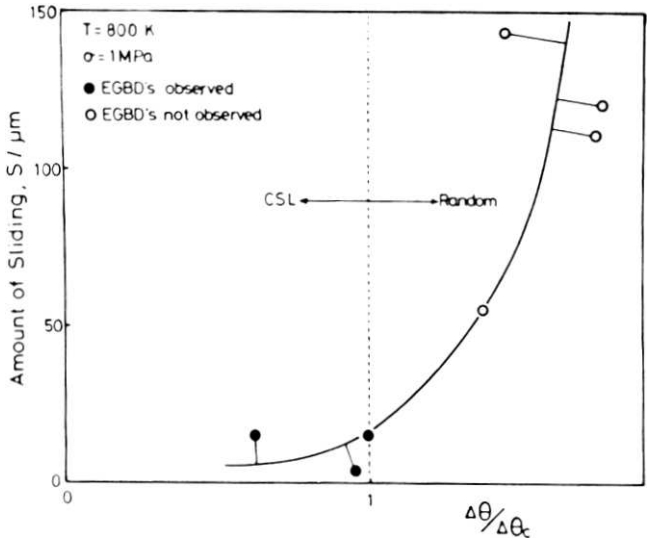

FIGURE 1.13 – Amplitude de glissement intergranulaire pour plusieurs joints d'un polycristal d'aluminium pur, orienté selon la même direction par rapport à la direction de sollicitation de fluage, en fonction du critère d'écart critique. Les observations de dislocations de joints de grains extrinsèques (EGBD) sont indiquées pour chaque point [KWK81] [Wat84]. Lorsque l'écart à la désorientation est inférieur à l'écart critique ($\Delta\theta/\Delta\theta_c < 1$), des dislocations extrinsèques permettent d'accomoder l'écart par rapport à la désorientation idéale ; de plus, le glissement intergranulaire n'est pas favorisé. Lorsque l'écart est supérieur à l'écart critique, les dislocation extrinsèques sont insuffisantes pour accomoder l'écart ; le joint est quelconque ; le glissement intergranulaire sera favorisé.

La structure de joint est également définie par les écarts au modèle de joint parfaitement plan entre deux grains. Les joints sont en fait composés d'une succession de facettes, réprésentées figure 1.14 à l'échelle nanométrique [Gif94].

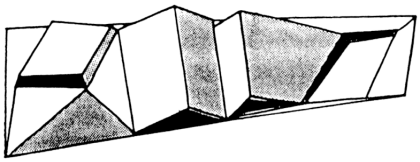

FIGURE 1.14 – Représentation schématique d'une des facettes d'un joint de grains soumis à un cisaillement, horizontalement, dans le sens gauche-droite de la figure. Chaque facette a une taille caractéristique de l'ordre de quelques atomes à quelques dizaines d'atomes.

Selon leur taille et leur arrangement, ces facettes pourront être le lieu d'un flux local de diffusion. Les flux de matière au niveau du joint de grain pourraient contribuer au glissement intergranulaire. La figure 1.15 représente la diffusion entre deux facettes d'un joint soumis à un cisaillement. L'origine physique de ce flux localisé sur un joint est similaire à celle du flux de lacunes dans le modèle de Nabarro-Herring, dans lequel la diffusion se fait en revanche d'un joint à un autre à travers le grain.

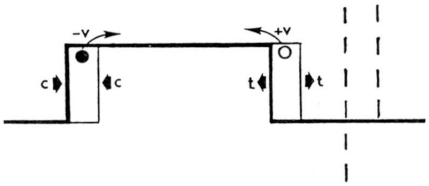

FIGURE 1.15 – Diffusion le long d'un joint soumis à un cisaillement, entre une facette soumise à une compression et une facette soumise à une tension [Gif94]. Les lacunes (en blanc) diffusent de la zone en tension vers la zone en compression. Les atomes (en noir) suivent le chemin inverse [Gif94].

1.2.5 Prise en compte de l'accomodation du glissement intergranulaire

La migration du joint de grain, mouvement des joints perpendiculairement au plan du joint, est le corolaire du glissement intergranulaire, notamment pour accomoder la déformation du polycristal. Une coïncidence élevée facilite ce mécanisme de migration [Gif94]. Le migration partielle d'un joint de grain induit une modification locale de la géométrie du joint. Dans ce cas la vitesse de glissemennt intergranulaire diminue [RA71]. Phénomène activé thermiquement, son influence devrait se renforcer avec l'élévation de la température. Elle est favorisée dans les matériaux de haute pureté, les impuretés solubles aux joints de grains limitant la migration de ceux-ci. Afshar [Afs86] a montré que la migration ne suit pas exactement le glissement intergranulaire. Ses travaux sur le glissement intergranulaire de bicristaux de cuivre ont en effet mis en évidence le fait que le long d'un même joint ayant glissé de façon homogène, le mécanisme de migration peut être hétérogène en amplitude. La migration est importante sur une face du bicristal et négligeable sur l'autre. L'étude du glissement intergranulaire sur des bicristaux permet d'isoler autant que possible les propriétés propres au joint de grain, indépendamment des effets dus aux grains environnants. La compréhension du glissement intergranulaire comme une composante de la déformation d'un polycristal exige cependant de prendre en compte ces effets. Le premier de ceux-ci est la nécessaire accomodation du glissement intergranulaire par la déformation des grains voisins. Selon le mode de déformation principal de la matrice, quatres modes d'accomodations sont possibles, représentés de façon simplifiée figure 1.16 [CA75]. Il s'agit de concentrations de contrainte, de déformation plastique, de flux de diffusion ou de la formation de cavités ou de fissures.

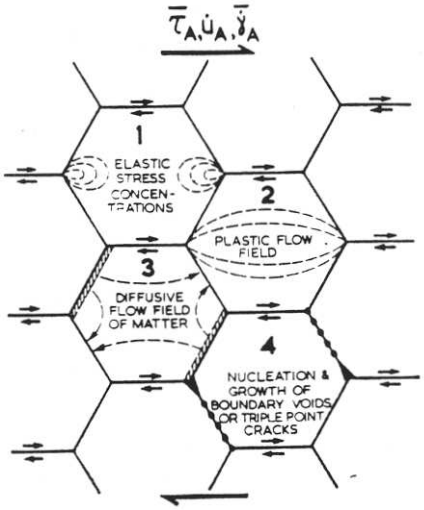

FIGURE 1.16 – Quatre types d'accomodation du glissement intergranulaire : trois modes d'accomodation par déformation des grains (1-3) et formation de cavités (4) [CA75].

L'accomodation du glissement intergranulaire dans un polycristal, déformé en fluage gouverné par le mouvement des dislocations, comprend une limitation au niveau des points triples, illustrée figure 1.17. Le point triple consitue une barrière forte au glissement du joint. Le cas où l'accomodation est réalisée par déformation plastique à l'intérieur du grain est appelé « triple-edge fold ». L'autre accomodation possible est le transport de matière entre la zone en tension, autour du joint étiré par le cisaillement du joint glissant et la zone en compression, autour du joint comprimé par ce même cisaillement [Gif94]. Enfin, si l'accomodation est impossible il se forme une cavité au point triple.

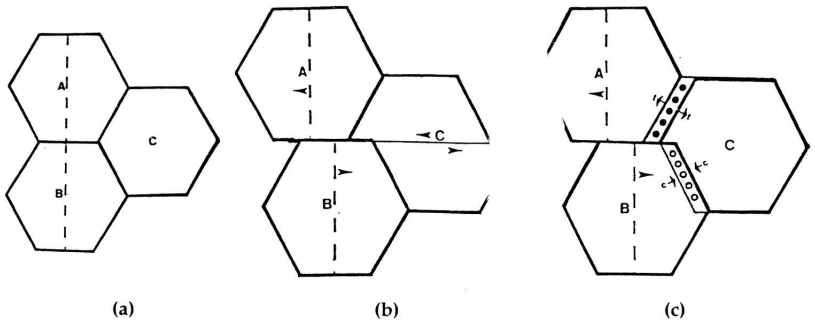

FIGURE 1.17 – Représentation schématique d'un point triple (a) ; glissement relatif des grains A et B avec acccomodation par cisaillement à l'intérieur du grains C (b) ou transport de matière par diffusion entre l'entourage des deux autres joints (c) [Gif94].

1.2.6 Modélisation du glissement intergranulaire

Nous détaillons ici des modèles de glissement intergranulaire, le plus souvent associés à des déformations de polycristaux par fluage. Nous présentons également des modèles tentant d'unifier les comportements de fluage et de superplasticité, dans lesquels le glissement intergranulaire joue un rôle déterminant.

Accomodation par diffusion de matière

Raj et Ashby [RA71] ont développé un modèle décrivant la vitesse de glissement intergranulaire dans le cas de polycristaux se déformant par fluage-diffusion. Partant de l'hypothèse que l'accomodation du glissement intergranulaire gouverne celui-ci, ils donnent l'expression de la vitesse de glissement intergranulaire $\dot{s}$ pour deux types d'accomodation et deux états de précipitation intergranulaire (tableau 1.1). Le développement des ces expressions et la comparaison du cas de l'accomodation par diffusion avec d'autres modèles permettent aux auteurs d'introduire une viscosité d'un polycristal η_A (Equation 1.24).

$$\dot{\gamma}_A = \frac{\tau_A}{\eta_A} \tag{1.24}$$

Ils montrent ainsi que leur approche, reposant sur l'accomodation du glissement intergranulaire, est cohérente avec les modèles de Nabarro-Herring et Coble. Dans le cas modèle où la géométrie du joint est une sinusoïde parfaite, la vitesse de glissement intergranulaire est donnée par l'équation 1.25.

$$\dot{s} = \frac{2}{\pi}\frac{\Omega\tau_a}{kT}\frac{\lambda_F}{h_F^2}D\left[1+\frac{\pi}{\lambda_F}\frac{D_j\delta}{D}\right] \tag{1.25}$$

Les contributions des mécanismes de Nabarro-Herring et de Coble sont exprimés simultanément. Les conditions de sollicitation déterminent le poids de l'un ou l'autre. Le rapport sans dimension $M = \frac{\pi}{\lambda_F}\frac{D_j\delta}{D}$ donne le mode de diffusion prépondérant [RA71]. Si $M >> 1$, la diffusion est essentiellement intergranulaire et la vitesse de glissement dépend de $\frac{1}{h_F^2}$. Si $M << 1$, la diffusion est essentiellement volumique, et la vitesse de glissement dépend de $\frac{\lambda_F}{h_F^2}$.

L'unicité des mécanismes de déformation intragranulaire et de glissement intergranulaire confirme la spécifité du glissement intergranulaire dans le cas diffusionnel : le glissement intergranulaire et la déformation intragranulaire sont intimement couplés [Lan06], ce qui constitue un type particulier de glissement intergranulaire (de Lifshitz).

Mode d'accomodation / précipitation	Vitesse de glissement intergranulaire
Accomodation élastique / sans	$\dot{s} = \frac{(1-\nu^2)}{\pi^3} \frac{\lambda_F^3}{\sum_1^\infty n^3 h_n^2} \frac{\tau_a}{E}$
Accomodation diffusionnelle / sans	$\dot{s} = \frac{2}{\pi} \frac{\tau_a \Omega}{kT} \frac{\lambda_F}{h_F^2} D_v \left(\sum_1^\infty \frac{h_n^2/h_F^2}{\frac{1}{n} + \pi\delta\lambda_F \frac{D_j}{D}} \right)^{-1}$
Accomodation diffusionnelle / avec	$\dot{s} = 1.6 \frac{\tau_a \Omega}{kT} \frac{l_p^2}{a_p^3} D_v \left(1 + 5 \frac{\delta}{a_p} \frac{D_j}{D}\right)$

TABLE 1.1 – Vitesses de glissement intergranulaire en fluage diffusion pour trois configurations d'accomodation et d'état de précipitation [RA71].

Accomodation par mouvement de dislocations

La notion de viscosité pour modéliser le glissement intergranulaire a été reprise par Crossman et Ashby [CA75] dans une approche numérique différente. Cette fois le caractère visqueux correspond uniquement au comportement d'une bande de matière autour du joint de grain, alors que le reste du grain suit la loi de comportement macroscopique du polycristal, avec un exposant n supérieur à 1. La vitesse de glissement intergranulaire varie avec la contrainte selon l'expression (1.26) :

$$\dot{S} = \frac{\delta\tau}{\eta_j} \tag{1.26}$$

la viscosité η_j dépend du coefficient de diffusion intergranulaire (equation 1.27).

$$\dot{\eta_j} = \frac{kT}{8bD_j} \tag{1.27}$$

On peut y intégrer les défauts de planéités du joint (équation (1.28)) ou l'état de précipitation intergranulaire (équation(1.29)).

$$\dot{\eta_j} = \frac{kTh_m^2}{8b^3D_j} \tag{1.28}$$

$$\dot{\eta_j} = \frac{kTS_f a_p^2}{8b^3D_j} \tag{1.29}$$

Le modèle reproduit certaines observations expérimentales, telles que la localisation de la déformation au centre du grain menant au « triple-edge folds » [Gif94]. Sa principale limite se situe dans la non-prise en compte des mécanismes élémentaires de déformation, dont la résultante est nettement plus complexe que la loi de comportement macroscopique appliquée ici pour l'intérieur des grains. De plus la modélisation est ici en deux dimensions, avec une géométrie de grain unique et simplifiée. Kim *et al* [KHM05] ont repris la notion de joint de grain visqueux pour étudier l'effet de la géométrie du joint et des inclusions intergranulaires sur le glissement intergranulaire et la rotation de grains lors du fluage-diffusion.

Le modèle de « core and mantle »

Le glissement intergranulaire intervient dans la déformation de fluage pour un taux de quelques % aux basses températures à 40% en fluage diffusion. Mais il contribue plus fortement encore à la déformation superplastique [Lan06] ; sa part pouvant atteindre les 80%, voire proche de 100%. La part importante du glissement intergranulaire dans la

déformation totale, ainsi que la nécessité de se situer à une température relativement élevée pour activer l'un ou l'autre de ces deux types de déformation, ont poussé dans le sens d'un modèle unifié regroupant le fluage et la superplasticité. Le terme fluage pouvant antérieurement parfois désigner les deux mécanismes à la fois [HSD58]. Le fait d'englober les deux modes de déformation en un seul phénomène est également partiellement justifié par le fait que certains métaux purs en fluage à $0{,}5T_f$ présentent des taux de déformations élevés sans endommagement, se rapprochant ainsi des taux de déformation caractéristiques de la superplasticité. C'est le cas notamment de l'aluminium pur [Wil02]. Gifkins [Gif76] et Langdon [Lan91] ont contribué à l'approfondissement d'un modèle unifiant le fluage et la superplasticité, dans un domaine continu défini par la taille de grains et la contrainte appliquée (figure 1.18), à une température fixée.

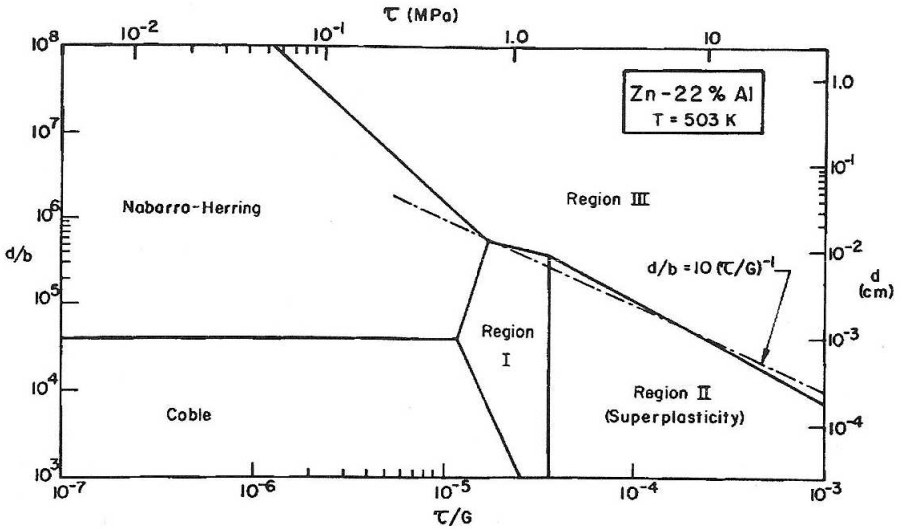

FIGURE 1.18 – Carte des modes de déformation en fonction de la taille de grains et de la contrainte appliquée, pour une alliage superplastique de Zn-22%Al [Lan91].

La propriété superplastique nécessite d'une part une température élevée et d'autre part une taille de grains très petite. Nous ne développons pas ici les détails concernant la superplasticité, qui ne rentre pas dans notre problématique initiale. Nous nous focalisons sur les modélisations du glissement intergranulaire intégrées au modèle proposé. Celui-ci repose sur le principe suivant : l'essentiel de la déformation se situe en périphérie des grains dans une zone appelée manteau. Nous avons vu précédement (paragraphe 1.1.4) que la taille des sous-grains dépend essentiellement de la contrainte appliquée au polycristal. Cette taille caractéristique distingue deux modes de déformation, illustrés figure 1.19.

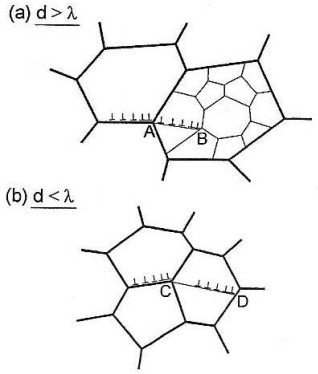

FIGURE 1.19 – Glissement intergranulaire en fluage lorsque L > L_S (a) et en superplasticité lorsque L < L_S (b) d'après Langdon [Lan06].

Lorsque la taille des grains est suffisamment petite, c'est à dire inférieure à celle caractéristique des sous-joints obtenus pour la contrainte appliquée, l'ensemble du polycristal se comporte comme le manteau. Nous sommes dans le cas superplastique. Si la taille de grain est supérieure à la taille caractéristique de sous-grains, nous sommes en fluage. Le glissement intergranulaire est accomodé par le glissement de dislocations dans le grain voisin. Il se forme un empilement dont la vitesse de montée en tête gouverne le processus de glissement intergranulaire. Dans le cas du fluage (a), la montée est intragranulaire, au niveau des sous-joints ; le coefficient de diffusion est celui de l'autodiffusion. Dans le cas de la superplasticité, la montée est intergranulaire, au niveau des joints de grains ; le coefficient de diffusion associé à ce processus est celui de la diffusion intergranulaire. Dans ce modèle la vitesse de glissement intergranulaire est donnée par une expression (équation 1.30) de la forme de l'équation (1.22) :

$$\dot{s} = k_x \frac{D\mu b}{kT} \left(\frac{b}{L}\right) \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^3 \tag{1.30}$$

Les paramètres de l'équation (1.30) ont été obtenus à partir de données expérimentales concernant l'aluminium pur déformé à 573 K (0,6T_f). La question de leur généralisation à d'autres types d'alliage ou de conditions reste ouverte. En particulier, l'exposant n_j de la dépendance de la vitesse de glissement intergranulaire à la contrainte varie d'une famille d'alliage à l'autre, de même que l'exposant n de dépendance de la vitesse de fluage à la contrainte. Les valeurs de ces exposants obtenues expérimentalement sont regroupées dans le tableau 1.2 [GM93].

	Matériau	n	n_j
Bicristaux	Al	7,9-8,9	2,2-4,6
	Al	7,2	2,6-4,3
	Al 0,3%Cu	7,8-9,4	3,5-6,1
	Al 0,05%Fe	6,0-8,8	2,4-5,8
	Pb	3,9	2.8
Polycristaux	Al 0,5%Mg 0,5%Si	3,9	3,9
	Cu 30%Zn	5,1	3,3
	Mg 0,8%Al	5,2	2,4
	Ni	3,8	2,3
	Acier bas C	5,6	4,7
	acier 316	6	3,8

TABLE 1.2 – Valeur des exposants n et n_j obtenues expérimentalement pour plusieurs bicristaux et polycristaux. [GM93]

Sur le principe de « core and mantle », Gifkins [Gif76] a proposé des expressions de la vitesse de fluage selon le mode de déformation dans le manteau des grains ou dans tout le grain. Ces expressions sont récapitulées dans le tableau 1.3.

Elles donnent les grands types de comportement attendus selon le mode d'accomodation du glissement intergranulaire. On retrouve notamment la dépendance à la contrainte qui varie avec un exposant de l'ordre de l'unité pour les mécanismes diffusionnels et plus élevé pour les mécanismes de mouvement de dislocations.

Mode d'accomodation	Vitesse de fluage
« Triple-edge folds »	$\dot{\epsilon} = 5 \times 10^2 \frac{Db^3\sigma^{4,5}}{\mu^{3,5}kT}\left(1 + 0,01\frac{L_s}{L^2}\right)$
Diffusion le long des joints de grains adjacents	$\dot{\epsilon} = 82b^3 D_j \frac{\sigma\delta}{L^3 kT}$
Montée des dislocations près des joints adjacents	$\dot{\epsilon} = 64 D_j \frac{b^3\sigma^2}{\mu kTL}$

TABLE 1.3 – Vitesses de fluage en fonction du mode d'accomodation du glissement intergranulaire [Gif76].

Déformation au coeur du joint de grain

Le dernier modèle d'accomodation présenté dans le tableau 1.3 correspond à une déformation localisée au niveau du joint. Afin de décrire le glissement intergranulaire, plusieurs auteurs ce sont focalisés sur le mouvement de dislocations dans la structure du joint de grains plutôt que sur l'accomodation dans les grains environnants. Une telle approche est a priori plus précise et rigoureuse que la représentation d'un joint de grains comme une bande amorphe au comportement visqueux, telle que formulée par Crossman et Ashby [CA75]. Elle rendrait toutefois la résolution du problème beaucoup plus complexe pour la simulation de la déformation d'un polycristal. A l'échelle d'un joint de grains, on distingue deux types de dislocations intergranulaires. D'une part les dislocations intrinsèques font partie intégrante de la structure de base du joint. D'autre part les dislocations extrinsèques qui résultent de l'interaction de dislocations intragranulaires avec le joint de grain. Elles perturbent la structure ordonnée du joint [ddlMP85]. Un joint de grains de haute energie sera un lieu plus favorable à la décomposition de dislocations de grains voisins, qu'un joint de faible énergie déjà très ordonné [KWK81]. Gates [Gat73] a proposé un modèle de glissement intergranulaire dû au mouvement de dislocations intergranulaires intrinsèques. Les points d'ancrages des dislocations intergranulaires se déplacent par diffusion. La vitesse de glissement intergranulaire est le produit (équation 1.31) de la vitesse des points d'ancrage, de la densité de dislocations mobiles et du vecteur de Burger du joint de grains. Ce modèle semble compatible avec les ordres de grandeur de vitesses de glissement intergranulaire, ainsi qu'avec plusieurs résultats qualitatifs expérimentaux qui font consensus, comme par exemple la faible propension des joints de coïncidence à glisser.

$$\dot{s} = \rho b_j V_{pp} \tag{1.31}$$

Johanneson et Thölen [JT72] ont proposé un modèle de glissement intergranulaire en deux composantes, reposant pour la seconde sur la dissociation de dislocations autour du joint glissant. Ils s'appuient sur une simulation en deux dimensions du glissement intergranulaire [JT70] et sur des observations en microscopie à transmission des structures de joints de grains dans du cuivre pur soumis à une charge constante à 0,5T_f. La première composante du glissement intergranulaire, peu sensible à la température, ne nécessite pas l'intégration de nouveaux défauts dans le joint. Il s'agirait d'un réarrangement localisé de la structure atomique de part et d'autre du joint cisaillé. Mais cette composante est difficilement observable en microscopie. La seconde composante, activée thermiquement, repose sur la dissociation de dislocations vis dans le joint. Les dislocations dissociées glissent le long du joint. Elles s'empilent et provoquent des concentrations de contraintes sur les défauts de planéité du joint et les points triples. La dissociation est activée thermiquement et est favorisée dans les joints de faibles coïncidence. Elle n'est pas favorisée dans les joints de coïncidence élevée, car ceux-ci sont plus stables énergétiquement. McLean [McL70a] a proposé un modèle simple, en deux dimensions, d'intégration de dislocations intergranulaires dans un joint de grain. Il se focalise sur les effets de l'orientation du joint par rapport à la direction de sollicitation et de l'angle entre le plan de glissement et le plan du joint, représentés figure 1.20.

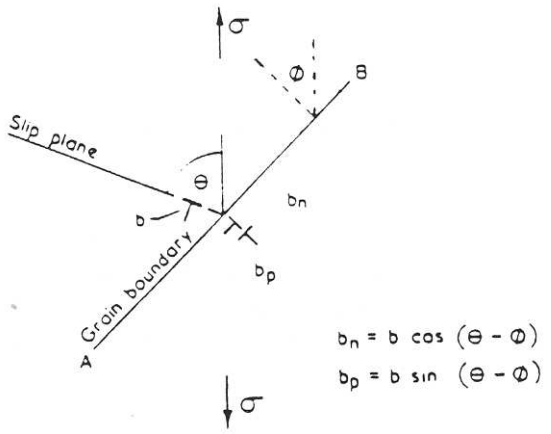

FIGURE 1.20 – Intégration de dislocations intragranulaires coins parfaites dans un joint de grain incliné par rapport à la direction de sollicitation [McL70a].

Ce modèle relativement simple est cohérent dans une première approche avec plusieurs faits expérimentaux ; notamment un fort effet de l'orientation du joint de grain sur le glissement intergranulaire et sur l'évolution de l'endommagement quand la contrainte varie. Watanabe [WYSK79] a enrichi le modèle de McLean et l'a confronté à d'autres résultats expérimentaux, notamment sur des bicristaux de zinc. La contribution de Watanabe porte sur la prise en compte de la densité de dislocations intragranulaires dans la vitesse de glissement intergranulaire associée à l'intégration de dislocations extrinsèque aux joint. La dissociation et le mouvement de dislocations extrinsèques nécessitent une combinaison de montée et de glissement. La montée sera d'autant plus aisée que la température sera élevée et que le joint sera de désorientation quelconque. La dissociation sera également plus facile dans un joint peu ordonné que dans un joint de faible énergie.

Nous avons discuté plusieurs propositions de mécanismes de glissement intergranulaire et de modèles de déformation associé, soit directement en tant que vitesse de glissement intergranulaire, soit comme composante de la vitesse de déformation d'un polycristal. Nous pouvons en conclure que la dépendance du glissement intergranulaire à la contrainte varie avec un exposant 1 dans le cas du fluage diffusionnel, et avec un exposant de l'ordre de 2 à 3 dans le cas d'un fluage gouverné par le mouvement des dislocations. Cette dernière valeur de l'exposant, inférieure à celle de l'exposant pour la vitesse de déformation totale (typiquement de 4,5), conduit à la conclusion que la contribution du glissement intergranulaire à la déformation augmente lorsque la contrainte diminue.

1.2.7 Mesure du glissement intergranulaire

Le glissement intergranulaire est observable et mesurable au niveau des joints émergent à la surface d'un échantillon préalablement déformé. Le déplacement relatif de deux grains est caractérisé par trois composantes définies figure 1.21 [GS74].

Les méthodes expérimentales de mesure des déplacements selon ces trois composantes se répartissent selon deux types. D'une part celles donnant accès aux composantes u et w dans le plan de la surface de l'échantillon. D'autre part celles donnant accès à la composante v, perpendiculaire au plan de la surface de l'éprouvette.

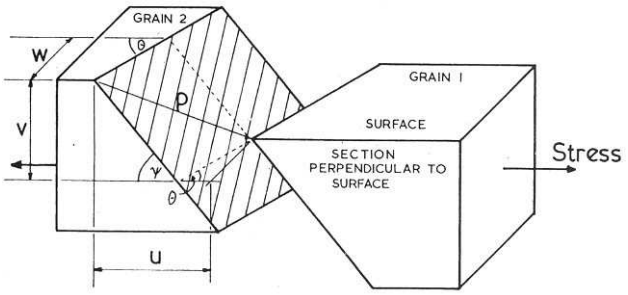

FIGURE 1.21 – Les trois composantes u, v et w du glissement intergranulaire [GS74].

Méthodes donnant accès aux composantes u et w

Ces méthodes consistent à marquer la surface des échantillons avec des repères. La mesure s'effectue en comparant le déplacement de ces repères avant et après déformation. Nous pouvons citer deux méthodes de marquages :

- en rayant la surface de façon contrôlée avec un papier de polissage. Un exemple de glissement intergranulaire mesuré de cette façon est reproduit figure 1.22 [AW94]. On peut rayer toute la surface de l'échantillon mais le motif à l'échelle microscopique est difficilement contrôlable.
- en déposant des microgrilles en or ou en les gravant. Cette méthode est plus reproductible que la précédente. Elle définit des grilles de dimensions typiques de l'ordre de 500 µm x 500 µm, avec un pas interligne de 5 µm et une épaisseur de 1 µm. Un exemple de glissement intergranulaire mesuré avec cette méthode est reproduit figure 1.23 [GM93]. La méthode des micro-grilles donne aussi accès à la déformation intragranulaire.

Les mesures d'amplitudes de glissement intergranulaire sont ensuite effectuées en microscopie électronique à balayage. La résolution de la méthode est limitée par l'échelle des marqueurs déposés et la résolution spatiale du microscope.

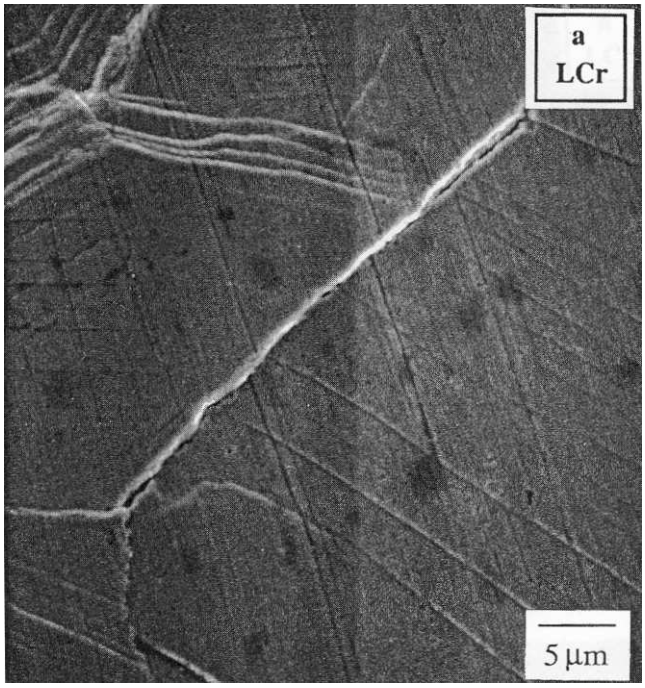

FIGURE 1.22 – Mesure du glissement intergranulaire à partir de rayures marquées avant déformation, observées en microscopie électronique à balayage après déformation [AW94]. Alliage base nickel à faible teneur en chrome, déformé à la vitesse de déformation imposée de 3.10^{-7} s^{-1}, sous argon, à 360 °C [AW94].

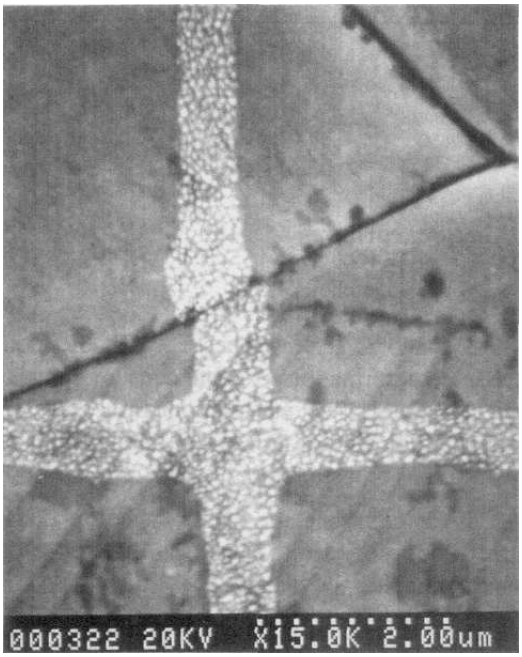

FIGURE 1.23 – Mesure du glissement intergranulaire à l'aide d'une micro-grille d'or déposée avant déformation, observée en microscopie électronique à balayage après déformation. Alliage 600 déformé en fluage à 360 °C sous 735 MPa [GM93]

Méthodes donnant accès à la composante v

Pour mesurer cette composante il est nécessaire d'utiliser des outils ayant une bonne résolution spatiale dans le plan (u,w) et la meilleure résolution possible dans la direction perpendiculaire à ce plan. Nous pouvons citer deux méthodes :

- L'interférométrie optique. La figure 1.24 [Lan93] donne un exemple de mesure du glissement intergranulaire selon la composante v, à l'aide d'un microscope interférométrique avec un source monochromatique, sur un alliage Mg 0,78 %Al déformé à 473 K sous la contrainte de 27,6 MPa. L'instrument a une précision maximale théorique de l'ordre du nm.

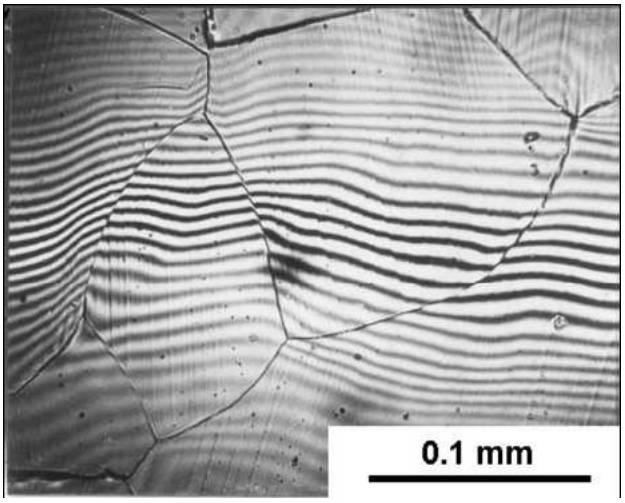

FIGURE 1.24 – Glissement intergranulaire révélé par interférométrie sur un alliage Mg 0,78 %Al déformé à 473 K sous la contrainte de 27,6 MPa [Lan93].

- La microscopie à force atomique. Dans les meilleures conditions, cette méthode permet d'atteindre une précision inférieure au nm sur la mesure d'une marche [ODFV04]. Elle permet également la mesure des hauteurs des bandes de glissement émergeant à la surface des grains [Sav07] [TT09]. Cette méthode a été utilisée

par Clarisse *et al* [CBP+99] [CPCD00] pour quantifier le glissement intergranulaire sur des alumines à grains fins déformées en superplasticité. La figure 1.25 [CPCD00] donne un exemple de topographie de surface obtenue lors de l'étude citée.

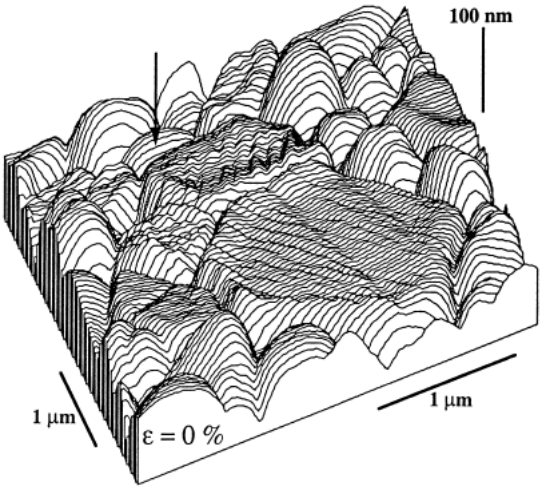

FIGURE 1.25 – Tracé de la topographie de surface obtenue par microscopie à force atomique d'une zircone déformé de 16% à 1350 °C et sous une contrainte de 50MPa [CPCD00].

Comparaison des quatre méthodes

Chacune des quatre méthodes décrites précédemment comporte des limitations inhérentes aux instruments utilisés. Le tableau 1.4 synthétise les composantes auxquelles elles donnent accès et la gamme de précision raisonnablement attendue dans le cadre de mesures de glissement intergranulaire.

Méthode	**Composante mesurée**	**Résolution**
rayures + MEB [AW94] [KC07]	u,w	100 nm-1µm
micro-grilles + MEB-FEG [GM93] [SRB+08]	u,w	10-100 nm
interférométrie [Lan93]	v	1-10 nm
AFM [CBP+99, CPCD00]	v	1 nm

TABLE 1.4 – Comparaison des méthodes de mesure du glissement intergranulaire en terme de résolution dans le plan de la surface (u,w) ou perpendiculaire au plan (v)

Le glissement intergranulaire est un mode de déformation qui est susceptible d'être activé dès que l'on sollicite un alliage à une température relativement élevée. Nous allons détailler plus spécifiquement son rôle dans l'endommagement, puis dans des sollicitations complexes incluant des effets d'environnement.

1.3 L'endommagement

Lorsque l'on sollicite un matériau à une vitesse lente et à une température moyenne ou élevée, sont activés des mécanismes spécifiques d'endommagement. Ces mécanismes se développent tout le long de la déformation de fluage. Dans le dernier stade de fluage leurs effets s'aggravent et la rupture est atteinte rapidement. Dans la présente partie nous détaillons les mécanismes de cavitation, en particulier ceux associés au glissement intergranulaire. Nous présenterons également l'impact de la composition des alliages et des phases présentes dans les matériaux.

1.3.1 Endommagement par cavitation de fluage

L'endommagement intergranulaire à haute température et vitesse lente a comme première origine la cavitation intergranulaire le long des joints de grains. Celle-ci suit un schéma classique de nucléation puis croissance. Nous présentons les lois régissant ces étapes, ainsi que leurs conséquences sur la cinétique de l'endommagement.

Nucléation thermique de cavités

La théorie de la nucléation homogène donne le rayon critique de nucléation et l'énergie libre associée :

$$R_c = \frac{-2\gamma_S}{\Delta G_v} \; et \; \Delta G_c = \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma_S^3}{(\Delta G_v)^2} \tag{1.32}$$

En deçà de ce rayon critique la cavité est instable thermodynamiquement. En fait, la germination hétérogène de cavités est à l'origines de ruptures intergranulaires. Raj [Raj78] a décrit les conditions et cinétiques de nucléation hétérogène autour de particules intergranulaires. La configuration de nucléation la plus probable est celle représentée schématiquement sur la figure 1.26 (d).

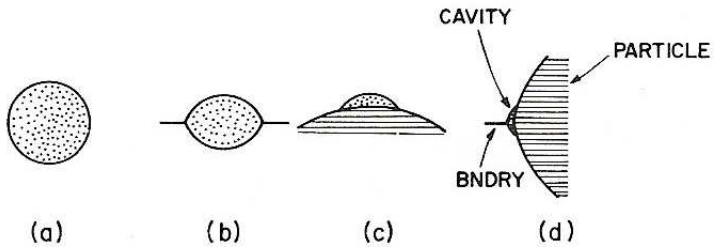

FIGURE 1.26 –
Nucléation de cavités intergranulaires homogène (a) et hétérogènes (b) à (d) selon Raj [Raj78].

Le temps d'incubation t_i correspondant vaut :

$$t_i = \frac{R_c^3 F_v}{4\delta D_j} \tag{1.33}$$

Toutefois le modèle de Raj est limité par le fait qu'il implique que la nucléation serait gouvernée par la contrainte, avec la définition d'une contrainte seuil. Or, d'après Yoo et Trinkaus [YT83], les données expérimentales montrent que la nucléation est gouvernée par le taux de déformation. Chen, et al. [CA81] ont défini une longueur de diffusion critique Λ en dessous de laquelle la nucléation est impossible en nucléation hétérogène. Λ est définie par l'équation 1.34. Lorsque Λ est inférieure à la taille des particules, la contrainte de traction à l'interface est significativement réduite par le transport de matière autour de la particule.

$$\Lambda = \left(\frac{D_j \delta \Omega \sigma_n}{kT\dot{\epsilon}} \right)^{1/2} \tag{1.34}$$

Croissance de cavités

Hull et Rimmer [HR59] ont décrit la formation de cavités intergranulaires par diffusion intergranulaires sous l'effet d'une mise en tension du matériau. Selon ce modèle, la rupture est relativement aisée en traction mais ne l'est pas en compression. La force motrice de croissance est la différence de potentiel chimique des atomes situés soit dans le joint de grain, soit à la surface de la cavité. La cavité croit par diffusion de lacunes le long du joint. Un joint de grains soumis à une contrainte de traction normale σ_n est le lieu de germination de cavités qui ne sont stables que si elles atteignent le rayon critique R_c :

$$R_c = \frac{2\gamma_s}{\sigma_n - P} \tag{1.35}$$

Le rayon critique résulte de la compétition entre d'une part la contrainte de tension subie par la cavité (moins la pression hydrostatique), et d'autre part la tension de surface du metal, tendant à refermer la cavité formée. On distingue en fait deux modes différents de croissance de cavités selon le processus limitant [ML80] : la croissance de cavités dites contraintes et celle dite non contraintes.
Dans le cas non contraint [NYW83], les cavités sont réparties de façon homogène sur tous les joints de grains et croissent librement. Dans le cas contraint elles sont concentrées sur certains joints isolés (figure 1.27) et leur croissance nécessite de prendre en compte la déformation de la matrice envrionnante [Dys76] [BS78].

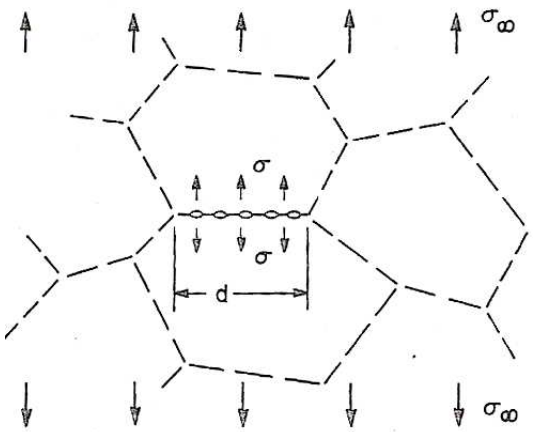

FIGURE 1.27 – Représentation schématique de cavités dites contraintes, concentrées sur un joint isolé, ici perpendiculaire à la direction de sollicitation [Ric81].

Les vitesses de croissance sont données par les expressions suivantes :
– Croissance de cavités non contrainte :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_j}{kT} \frac{\sigma_n \Omega}{lR} \tag{1.36}$$

2l : distance moyenne entre deux cavités dans le plan du joint.
Le modèle de Hull et Rimmer est basé sur l'hypothèse que la forme de la cavité est toujours proche de la forme d'équilibre. Cela signifie que la vitesse de diffusion en surface de la cavité est supérieure à la cinétique de croissance de la cavité, en particulier que $D_s\delta_S >> D_{GB}\delta_{GB}$. Lorsque ces deux mécanismes sont de même ordre de grandeur en terme de vitesse, la géométrie de la cavité n'est plus celle

d'équilibre (quasi sphérique) et tend à s'allonger. Dans ce cas la vitesse de croissance est exprimée par [NYW83] :
– à contraintes faibles :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_s \delta_s}{2kT} \frac{\sigma^3 \Omega}{\gamma_s^2} \tag{1.37}$$

– à contraintes élevées :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(D_j \delta_j)^{3/2}}{2kT(D_s \delta_s)^{1/2}} \frac{\sigma^{3/2} \Omega}{b^{3/2} \gamma_s^{1/2}} \tag{1.38}$$

– Croissance de cavités contrainte : le couplage entre la diffusion de matière, des parois de la cavité vers la matrice, et le fluage de la matrice a un effet significatif sur la cavitation intergranulaire dans une gamme de température et de contrainte pour un matériau donné. Needleman et Rice [NR80] ont proposé un critère indiquant la prépondérance de l'un ou l'autre mécanisme ou bien de leur couplage. Ce critère est la valeur du paramètre L, homogène à une longueur, par rapport aux dimensions des cavités et leur espacement moyen :

$$L = \left(\frac{D_j \delta \Omega}{kT} \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \right)^{1/3} \tag{1.39}$$

Le cas limite de la prise en compte du fluage de la matrice est celui où la vitesse de fluage des grains est l'unique facteur limitant, en particulier au regard des cinétiques de diffusion. La vitesse de croissance selon Nix *et al* [NYW83] varie avec la vitesse de fluage selon l'expression (1.40).

$$\frac{dR}{dt} = 0,4 (\frac{d}{r})^2 L_{joint} \dot{\epsilon} \tag{1.40}$$

1.3.2 Rôle du glissement intergranulaire dans l'endommagement

L'existence d'un mode de déformation spécifique au niveau des joints de grains dans des conditions où l'endommagement est intergranulaire incite à étudier l'interaction entre ce mécanisme de déformation et l'endommagement. Le glissement intergranulaire induit des concentrations de contraintes sur les hétérogénéités géométriques des joints ou sur les points triples. Dans le premier cas, il facilite une cavitation semblable à celle décrite au paragraphe 1.3.1 appelée round (r). Dans le second cas, il se forme des cavités appellées wedges (w). On distingue ces deux types de cavités par l'endroit où elles se forment et par leur géométrie. Les cavités (w) étant plutôt des micro-fissures. Des observations fines [FA80] ont montré que dans certains cas les cavités de type wedges résultent de la coalescence de cavités round d'une taille moyenne nettement inférieure. Les cavités (r) sont caractéristiques de l'endommagement à haute température et faibles contraintes. Les cavités (w) sont caractéristiques de l'endommagement à températures relativement basses et contraintes élevées. Il est donc tentant de décrire la transitions entre ces deux domaines comme un domaine ou les deux types de cavitations sont possibles, comme représenté sur la figure 1.28.

Certains matériaux subissent une nette chute de ductilité dans les températures intermédiaires due à une fragilisation intergranulaire. L'ampleur de cette chute et la nature des mécanismes impliqués varie d'un matériau à l'autre. On représente cette chute de ductilité par une courbe décrivant la ductilité en fonction de la température du type de celle représentée figure 1.29.

On ne peut toutefois pas simplifier l'existence de cette chute de ductilité à la correspondance en température au domaine commun d'apparition des deux types de cavités (r)

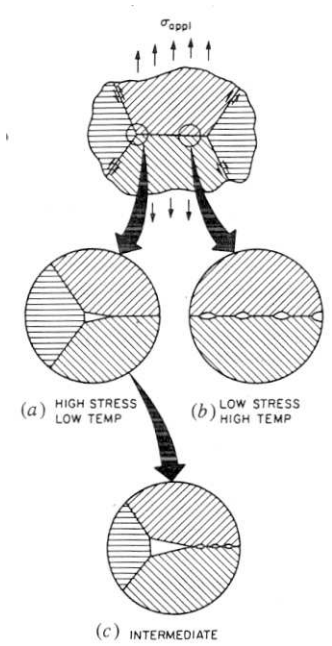

FIGURE 1.28 – Les deux familles de cavités et leurs domaines d'existences [WSP83].

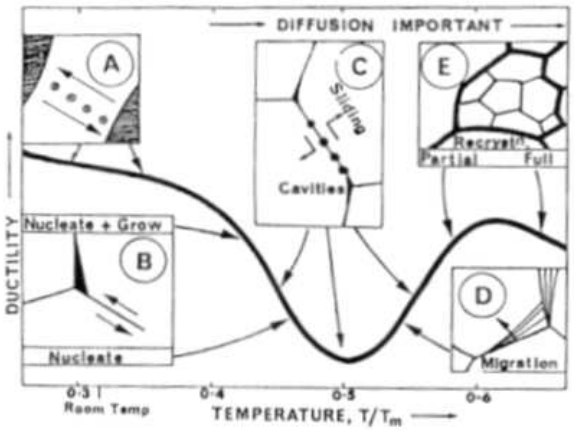

FIGURE 1.29 – Poche de ductilité représentée schématiquement avec des mécanismes associés à chaque domaine [Gif94]. Un ingrédient important n'apparait pas dans ce schéma. Il s'agit de la ségrégation intergranulaire fragilisante qui joue un rôle majeur dans la gamme de température correspondant au minimum de ductilité.

et (w). D'une part pour certains domaines de température la ductilité est contrôlée par d'autres mécanismes (par exemple la recristallisation à haute température qui peut relaxer localement les contraintes associées au glissement intergranulaire [Afs86]). D'autre part, la fragilisation intergranulaire met en jeu en particulier les ségérgations intergranulaires fragilisantes qui seront discutés au paragraphe 1.3.3. Le cumul de plusieurs mécanismes et leur synergie est a priori nécessaire à l'apparition de cette fragilité. Nous détaillons dans cette partie certains des mécanismes en rapport avec le glissement intergranulaire.

Contribution à la nucléation de cavités

Le glissement intergranulaire favorise la nucléation de cavités. Raj [Raj78] a montré que le glissement intergranulaire diminue de deux ordres de grandeurs le temps d'incubation nécessaire à la nucléation de cavités stables autour de précipités intergranulaires fins. Il rend de plus possible la nucléation dans des conditions où sans glissement la contrainte critique de nucléation ne pourrait être atteinte. La nucléation est également facilitée lorsque le glissement intergranulaire est couplé à d'autres irrégularités du joint. Gifkins [Gif56] a suggéré la possibilité d'une cavitation au niveau des émergences de bandes de glissement sur les joints de grains glissant. Une réprésentation schématique est reproduite figure 1.30.

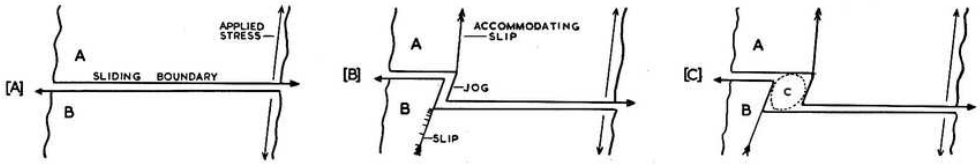

FIGURE 1.30 – Formation de cavités par interaction glissement intergranulaire/glissement cristallin[Gif56].

Watanabe [Wat83] a étudié plus finement ce mécanisme. Il a montré que la rupture intergranulaire en fluage dans le cas de métaux purs ou de solutions solides peut avoir au moins deux origines. D'une part la déformation des grains selon un ou plusieurs systèmes de glissement induit des irrégularités au niveaux des joints de grains. Ces irrégularités sont le lieu de cavitation lorsque le joint glisse (Figure 1.31). La corrélation entre le glissement cristallin et les motifs du relief obtenus sur le joint d'un bricristal rompu (figure 1.32) confirment de façon spectaculaire le rôle de ce mécanisme [WD78].

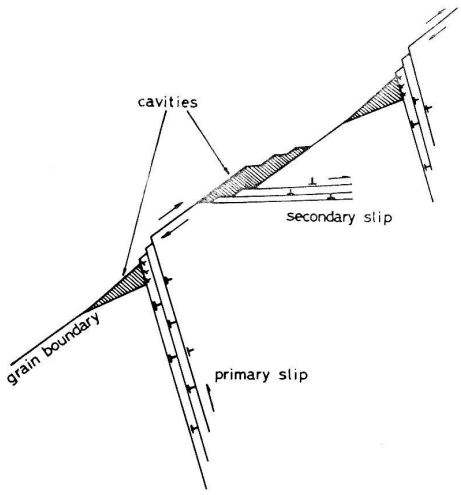

FIGURE 1.31 – Deux systèmes de glissements, primaires et secondaires, contribuent également à la formation de cavités intergranulaires [Wat83].

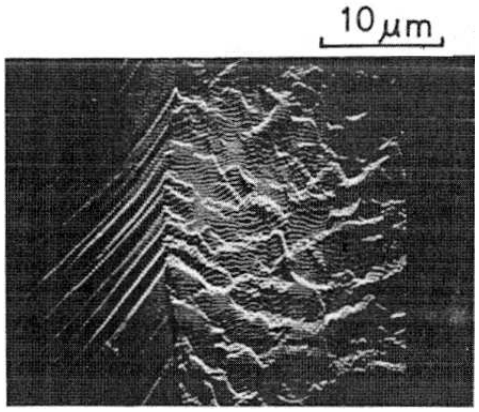

FIGURE 1.32 – Corrélation entre les motifs de la surface de rupture et les lignes de glissement sur un bicristal de cuivre pur rompu en fluage [WD78].

D'autre part, un second type d'endommagement intergranulaire a pour origine la migration des joints de grains. Ce mécanisme permet en général d'accomoder la déformation d'un polycristal se déformant en partie par glissement intergranulaire. Lorsque la migration des joints d'un matériau en fluage est favorisée, la ductilité augmente. Toutefois lorsque la migration est incomplète le long d'un même joint, on observe des microfissures à proximité du joint glissant, alignées derrière le point où le joint ne migre pas (Figure 1.33). C'est le cas notamment du fer α dopé à l'étain déformé en fluage à 0,5T_f.

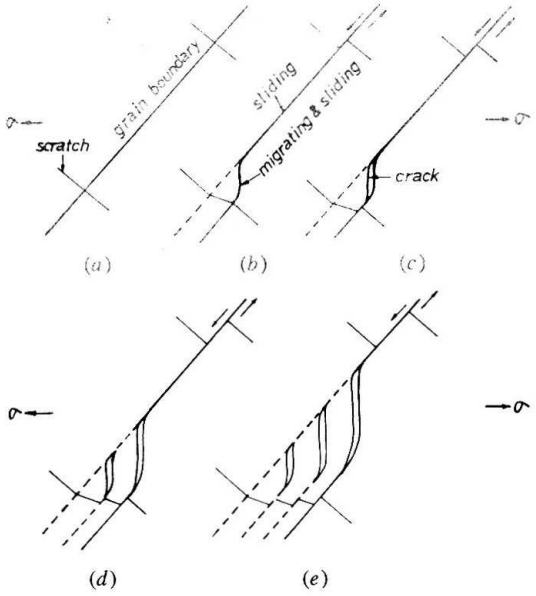

FIGURE 1.33 – Formation de microfissures dans le cas d'une migration incomplète couplée au glissement intergranulaire [Wat83].

Afin de déterminer si le glissement intergranulaire permet d'atteindre des concentrations de contraintes suffisantes, il ne suffit pas d'évaluer la concentration de contrainte due à l'empilement de dislocations intergranulaire sur un obstacle. La prise en compte de processus de relaxation complémentaires [Arn87] par déformation plastique ou diffusionnelle est nécessaire. Aux point triples (figure 1.34), le glissement intergranulaire sur un ou deux des trois joints induit une concentration de contrainte sur le troisième.

Selon le mode d'accomodation, et donc de déformation de fluage, Yoo et Trinkaus [YT83] ont indiqué la localisation de la concentration de contrainte normale maximale, sa cinétique (compte tenu de la relaxation des contraintes) et sa valeur pour des cas choisis. Dans le cas d'une déformation par fluage du type Coble, représentée figure 1.35, on peut

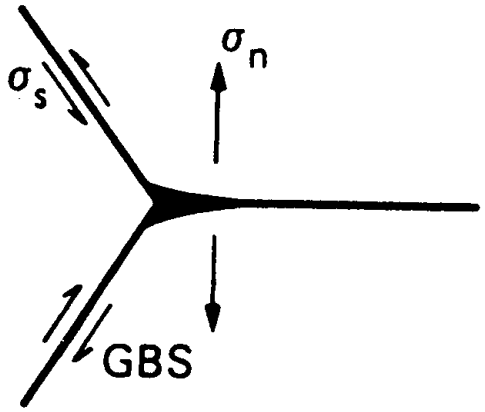

FIGURE 1.34 – Point triple subissant une cavitation (w) due au glissement des deux joints inclinés [YT83].

atteindre ponctuellement, pendant un temps court, des concentrations de contrainte maximum de l'ordre de cinquante fois la contrainte appliquée au polycristal, avant relaxation de cette contrainte maximum en quelques secondes vers la valeur de la contrainte normale macroscopique.

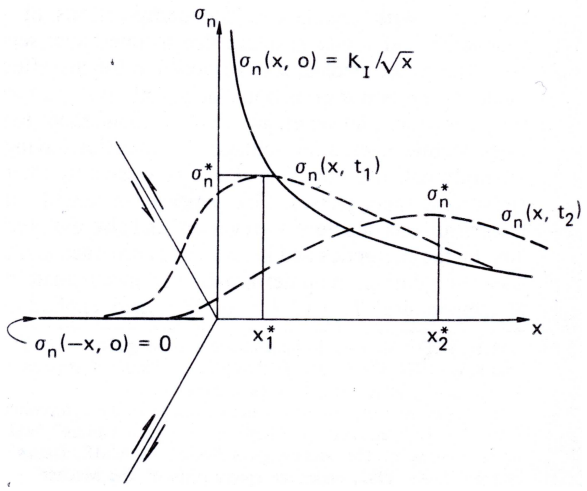

FIGURE 1.35 – Distribution spatiale de la contrainte normale appliquée au joint horizontal lorsque les deux autre joints glissent, dans le cas du fluage Coble [YT83].

Dans le cas du fluage dislocation, le maximum de contrainte est atteint sur le joint horizontal (figure 1.34) à une distance du point triple définie par la longueur de diffusion caractéristique [YT83] :

$$\Lambda_{pt} = \left(\frac{D_j \delta \Omega \sigma}{kT\dot{\epsilon}}\right)^{1/3} \tag{1.41}$$

Dans le fer à structure austénitique, à 700°C, pour L=50 µm et $3 \leq n \leq 5$, en fluage stationnaire, la contrainte maximum atteinte est typiquement de l'ordre de deux à cinq fois la contrainte normale appliquée au polycristal.
La concentration de contraintes sur les joints voisins des joints glissant rend possible la nucléation athermique de cavités. Dans ce cas, le processus comprends trois étapes schématisées figure 1.36.

La contrainte de cisaillement se transmet directement sur le noeud du point triple et forme des cavités qui croissent jusqu'à atteindre une ouverture maximale. La croissance se poursuit alors sous l'effet de la concentration de contrainte locale maximale. Ensuite la

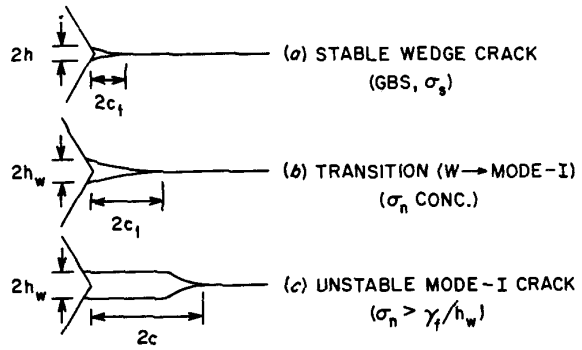

FIGURE 1.36 – Les trois étapes de formation athermique d'une cavité (w) à un point triple aboutissant une fissure ouverte en mode I [YT83].

contrainte normale macroscopique prend le relai de la croissance de la micro-fissure. Les tailles caractéristiques de ce mode de cavitations sont relativement élevées (de l'ordre de 100b pour atteindre la longueur de fissure métastable de la deuxième des trois étapes) [YT83].

Des méthodes comparables permettent d'exprimer la concentration de contrainte aux inclusions sur un joint glissant en fluage Coble ou en fluage-dislocation. Dans ce dernier cas on atteint des augmentations locales de contrainte de l'ordre de dix fois la contrainte normale appliquée au polycristal. Ce rapport est nettement supérieur à celui calculé pour un point triple, toutes choses étant égales par ailleurs.

Contribution à la croissance de cavités et à la propagation de fissures

La contribution du glissement intergranulaire à la croissance des cavités et à la propagation de fissures a été le sujet de nombreux travaux et propositions de modélisations. Chen et Argon [CA81] ont par exemple montré expérimentalement qu'à une contrainte suffisamment élevée, le glissement intergranulaire faisait croitre des cavités en modifiant leur géométrie. Les cavités passent d'une forme sphérique stable à une forme allongée (Figure 1.37).

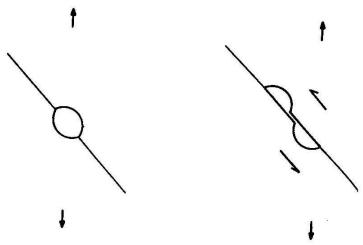

FIGURE 1.37 – Allongement d'une cavité par déplacement relatif des deux grains [CA81].

Le glissement intergranulaire est alors plus rapide que les mécanismes diffusionnels permettant de retrouver la forme sphérique d'équilibre. Même si l'aire totale de joint occupée par la cavité augmente peu, ce mécanisme contribue à allonger les cavités le long du joint. Cet allongement contribuerait à la coalescence de cavités voisines. Evans [Eva71] a décrit la vitesse de croissance de cavités intergranulaires de géométrie parallélépipédique. Le modèle suppose que le fluage de la matrice ne limite pas la croissance des cavités. Celle-ci est gouvernée par l'amplitude de glissement intergranulaire (s) et la composante normale au joint de la contrainte appliquée au matériau, σ_n (cf. équation 1.42).

$$\frac{\delta l_c}{\delta s}\left(\frac{2\gamma_s N\omega}{\tau}\right) = \left\{1 - \frac{\pi(1-\upsilon)\sigma_n^2 l_c}{8\mu\gamma_s} - \frac{\sigma_n h_c}{2\gamma}\right\}^{-1} \tag{1.42}$$

En fonction de la taille de la cavité on distingue deux stades de croissance représentés figure 1.38. Dans le premier stade, la croissance des cavités suit l'accroissement de l'amplitude du glissement intergranulaire. Dans le second stade, au delà d'une taille de cavité critique, la contrainte normale contribue à l'augmentation de volume de la cavité.

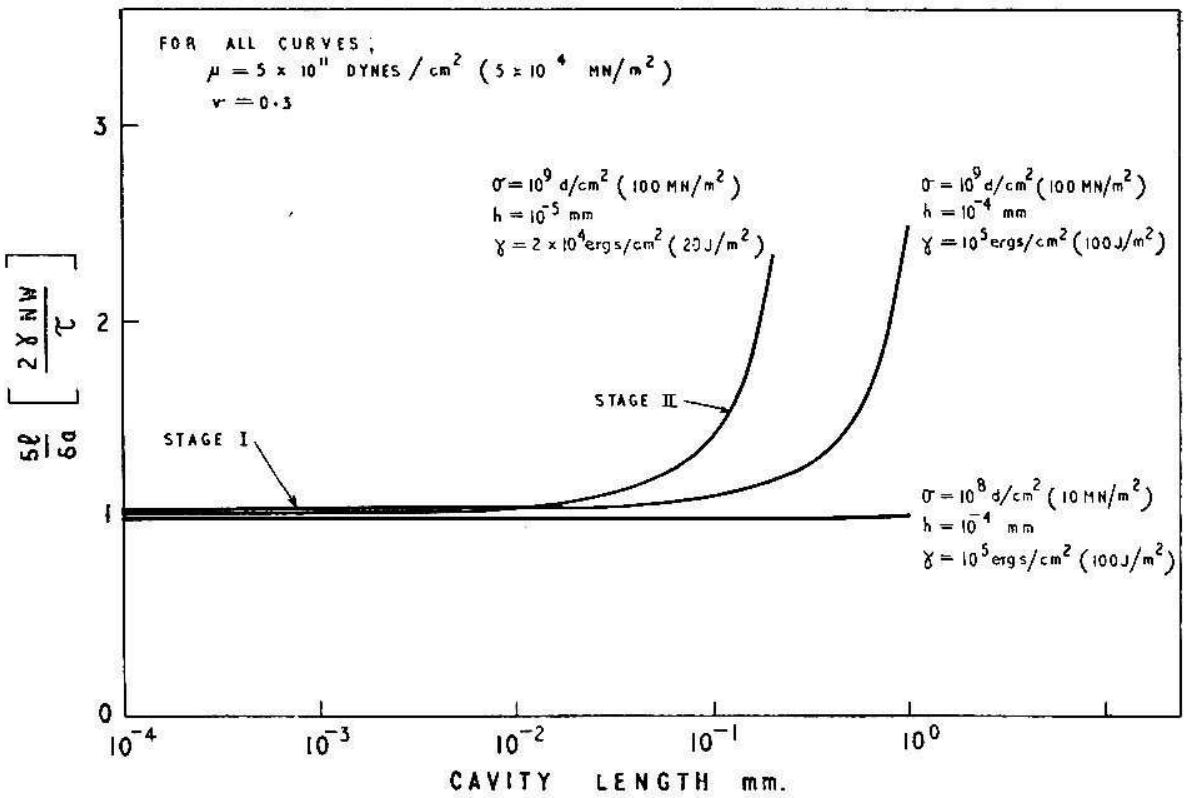

FIGURE 1.38 – Vitesse de croissance de cavité en fonction de la taille de la cavité selon le modèle de Evans (équation 1.42) [Eva71]. Sur cette figure l'incrément de glissement intergranulaire est symbolisé par δa.

En fait, au stade I de la figure 1.38 la croissance de la cavité vaut l'amplitude glissement intergranulaire. Au stade II, la contrainte normale apporte une contribution additionnelle à cette croissance.

Le glissement intergranulaire contribue à la cavitation de façon décisive en étant à l'origine de concentrations de contraintes [Nix83]. Une contrainte locale élevée est en effet nécessaire, quelque soit le mode de formation des cavités. Le glissement intergranulaire est un phénomène localisé et réparti de façon hétérogène dans un polycristal. Si la progression du glissement intergranulaire est discontinue, alternant des phases d'avancée et de relaxation, il se produit une concentration de contrainte potentiellement suffisante pour nucléer ou contribuer à faire croitre des cavités. La durée de vie d'un matériau dépend certes de la nucléation de cavités mais également de la coalescence de celles-ci amenant à la fissuration. Peu de cavités sur le nombre de cavités formées lors du fluage contribuent effectivement à cette dernière étape. Il est de plus difficile de déterminer sans ambiguités si les micro-fissures observées en fluage se produisent sur les joints ayant particulièrement été soumis au glissement intergranulaire. Yu et Nix [YN84] ont étudié expérimentalement la cavitation intergranulaire sur du Cu-0,5Sb à différent stades de fluages, pour des conditions intermédiaires (7 MPa et 0,5T_f), en fonction de l'inclinaison des joints observés. Leurs résultats sont représentés partiellement figure 1.39.

Les joints soumis à la contrainte de cisaillement la plus importante se situent sur les

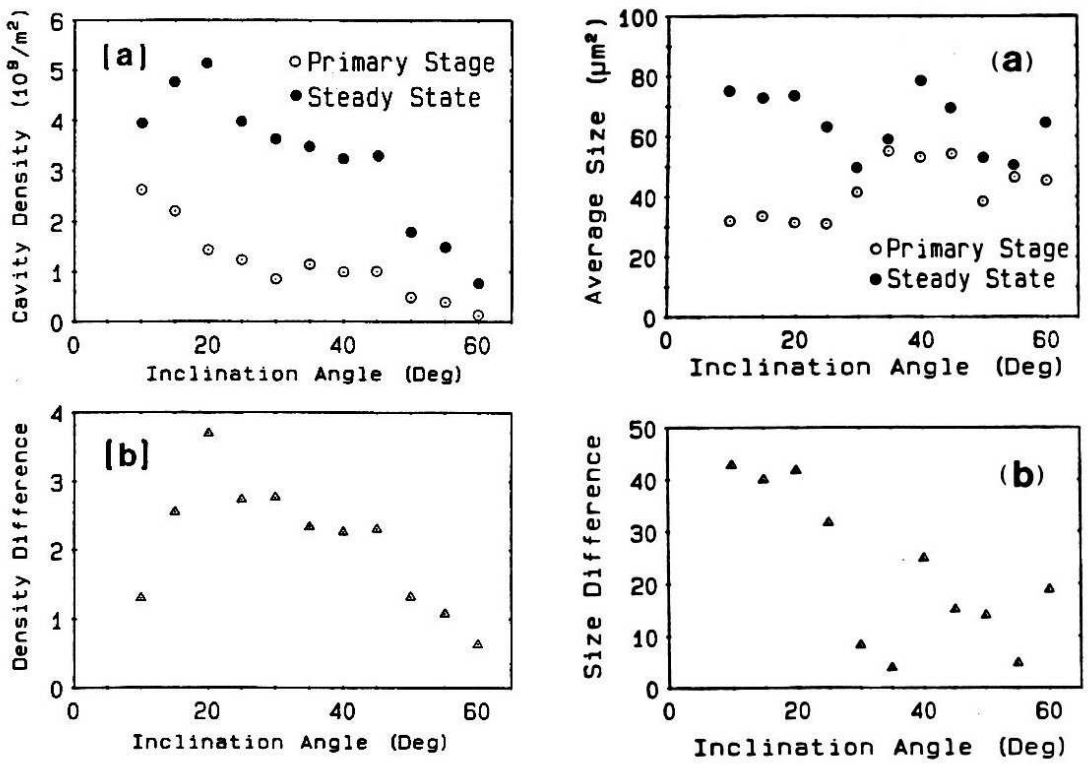

FIGURE 1.39 – Densité et taille moyenne des cavités intergranulaire en fonction de l'inclinaison des joints. Les joints dans la direction transverse à la direction de sollicitation ont une inclinaison de 0 ° [YN84].

inclinaisons autour de 45 ° . On s'attend donc à ce que ces joints subissent le glissement intergranulaire le plus élevé. Pour autant la cavitation est plus rapide et plus dense sur les joints dans la direction transversale. Si le glissement intergranulaire contribue dans ce cas à l'endommagement c'est de façon significative en transmettant des contraintes sur les joints voisins. Celles-ci s'ajoutent aux contraintes normales déjà élevées sur les joints dans la direction transverse. Pour autant, les ordres de grandeur concernant les concentrations de contraintes favorisant la nucléation tendraient à expliquer la formation de cavité plutôt sur les joints décorés de précipités et subissant un fort glissement intergranulaire, que sur les joints transversaux subissant une concentration de contraintes locale due au glissement de joints inclinés voisins. Il convient donc de rester prudent sur le lien direct entre l'endommagement et le glissement intergranulaire.
De plus le glissement intergranulaire observé à l'échelle mésoscopique comme étant un déplacement relatif de deux grains le long de leur joint peut avoir deux origines schématisées figure 1.40.

Le déplacement relatif résulte a priori d'un décalage le long de l'interface. Les contributions du glissement intergranulaire à l'endommagement décrites précédemment sont valides. Mais le déplacement relatif des deux grains peut avoir comme origine un adoucissement localisé autour du joint. Cet adoucissement résulte de la formation ou de la croissance de précipités intergranulaires à la température de fluage. C'est le cas par exemple des aciers inoxydables austénitiques 304 qui subissent une précipitation intergranulaire de type $M_{23}C_6$ autour de 700°C. Cette précipitation induit la formation d'une zone déchromée qui sensibilise le matériau à la corrosion. Autour du joint se produit également un phénomène d'adoucissement localisé. Il en résulte un régime de déformation par fluage local autour des joints, différent et plus marqué que le fluage intragranulaire. L'endommagement par cavitation intergranulaire autour des précipités dépend alors en partie de cette loi de comportement locale.

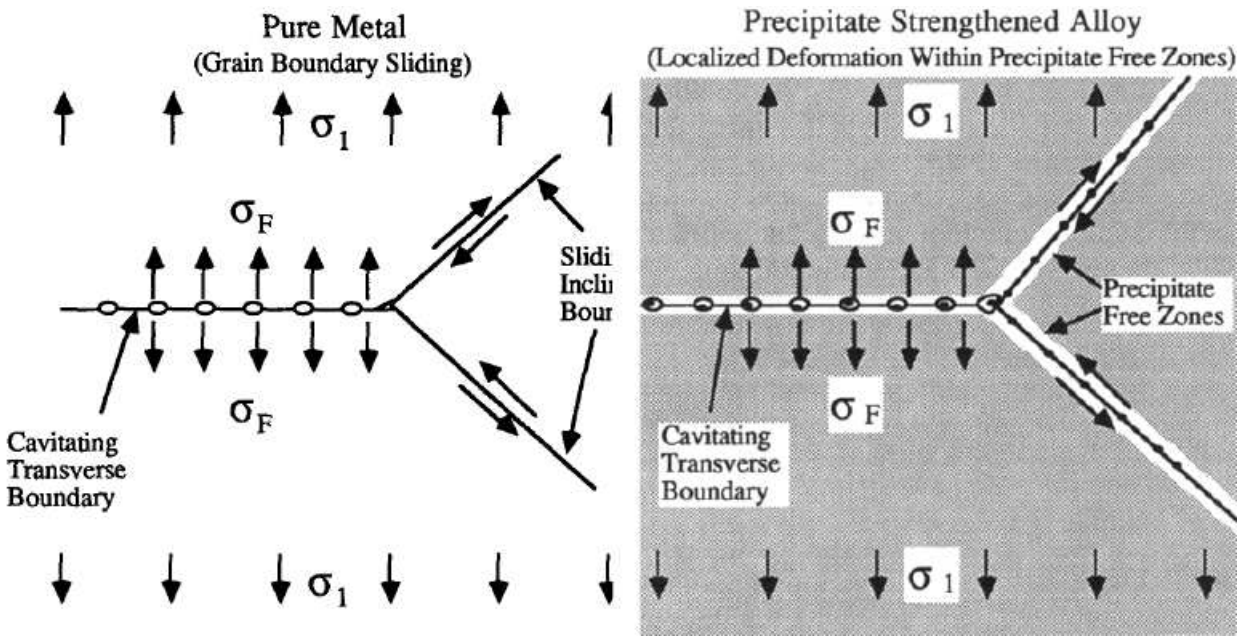

FIGURE 1.40 – Deux type de déplacement relatif aux joints de grains. En haut, glissement intergranulaire classique. En bas, déformation de fluage localisée autour des joints [KME91] .

Par ailleurs, la résistance des joints de grains à la fissuration dépend de leur structure. Contrôler la structure de joint dans un alliage devrait permettre de limiter les conséquences de l'endommagement en limitant la fissuration à des joints isolés et répartis dans le matériau (figure 1.41). C'est l'objet du « Grain Boundary Design »[Wat84].

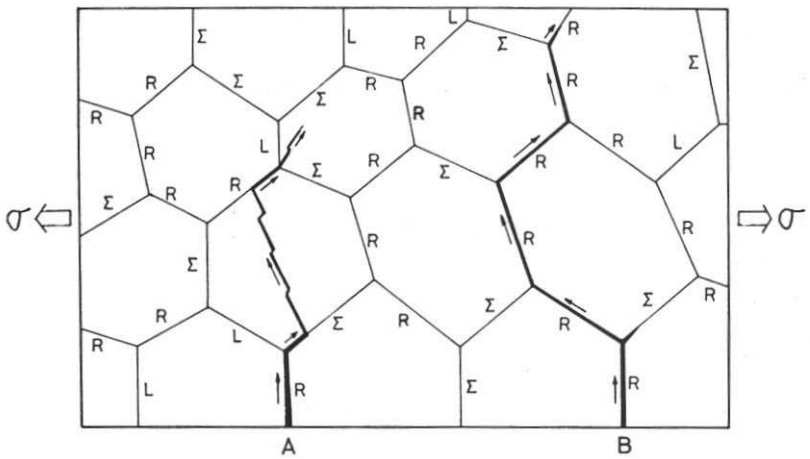

FIGURE 1.41 – Propagation de fissures intergranulaires, l'une bloquée par un joint de coïncidence (A) et l'autre favorisée par des joints quelconques (B) [Wat84].

Xu *et al* [XXAJ99] ont développé un modèle de fissuration intergranulaire contrôlé par le glissement intergranulaire. On se place dans le cas d'un matériau déjà fissuré de façon intergranulaire. L'avancée de la fissure résulte de l'activation de mécanismes de déformation sous l'effet d'une répartion modifiée des contraintes. Trois modes de relaxation des contraintes en avant de la pointe de la fissure sont considérés et représentés figure 1.42 .

Dans la première zone, la plus proche de la pointe, les contraintes se relaxent par déformation de fluage. Autour de la deuxième zone, la contrainte diminue et le fluage de la matrice est limité. En revanche, le glissement intergranulaire est favorisé et contribue à l'avancée de la fissure. La troisième zone correspond à la déformation élastique. Pour chacune de ces trois zones la contrainte normale est exprimée respectivement par les

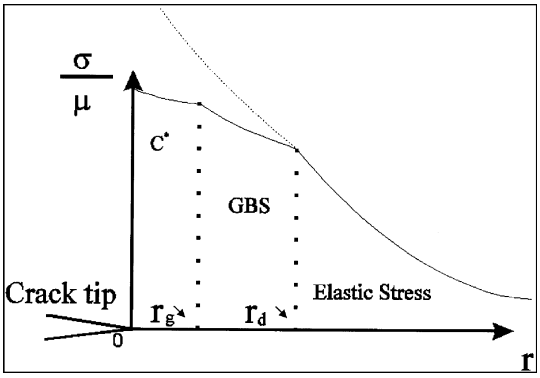

FIGURE 1.42 – Représentation schématique des trois zones délimitant des modes de relaxation différents [XXAJ99].

équations 1.43, 1.44, 1.45 :

$$\sigma_n = \left(\frac{C(t)}{I_p A r}\right)^{\frac{1}{n+1}} \tag{1.43}$$

$$\sigma_n = \left(\frac{C(t)}{I_p B r}\right)^{\frac{1}{p+1}} \tag{1.44}$$

$$\sigma_n = \frac{K}{\sqrt{2\pi r L}} \tag{1.45}$$

La fissuration par le glissement intergranulaire se produit lorsque le glissement atteint une amplitude critique λ_0. Diminuer cette amplitude critique, par exemple par oxydation du joint de grain, revient à accélérer la fissuration, dont la cinétique s'exprime par l'équation 1.46.

$$\frac{da}{dt} = \frac{3}{4\pi^2}\frac{L}{\lambda_0}BK^2 \tag{1.46}$$

1.3.3 Rôles des impuretés et des éléments d'alliages

Les différentes espèces présentes dans un alliage, de façon contrôlée ou non, sont susceptibles de jouer un rôle majeur dans l'endommagement en fluage. En interagissant avec les dislocations intragranulaires, elles peuvent limiter leur mouvement et diminuer ainsi la vitesse de fluage. Nous ne détaillons pas ici ces mécanismes. Nous nous focalisons sur les mécanismes se produisant aux joints de grains et ayant parfois un effet significatif sur l'endommagement.

Formation de secondes phases

Sous l'effet de la température il se forme des secondes phases, notamment intergranulaires. C'est le cas par exemple des carbures intergranulaires dans les aciers inoxydables austénitiques 304H, dont les cinétiques de précipitation sont représentées figure 1.43, en fonction de la température pour plusieurs teneurs en carbone [LBB90].

Selon les conditions, les secondes phases favorisent la nucléation de cavités, comme décrit au paragraphe 1.3.1. A contrario, ces secondes phases freinent le glissement intergranulaire en augmentant la rugosité du joint. De ce fait, la transmission des contraintes des joints glissant vers les joints voisins devrait être limitée par rapport au cas des joints sans précipités. On peut cependant se demander si du point de vue de la durée de vie du matériau, ce second effet est prépondérant par rapport aux concentrations de contrainte sur les irrégularités du joint, corrolaires au ralentissement du glissement intergranulaire

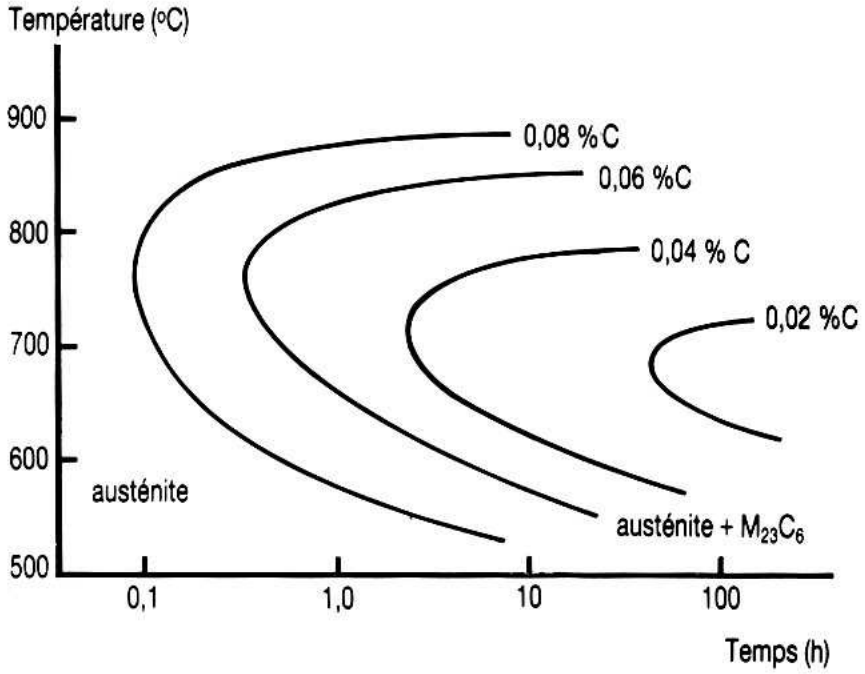

FIGURE 1.43 – Cinétiques de formation de carbures en fonction de la température pour plusieurs teneurs en carbone [LBB90].

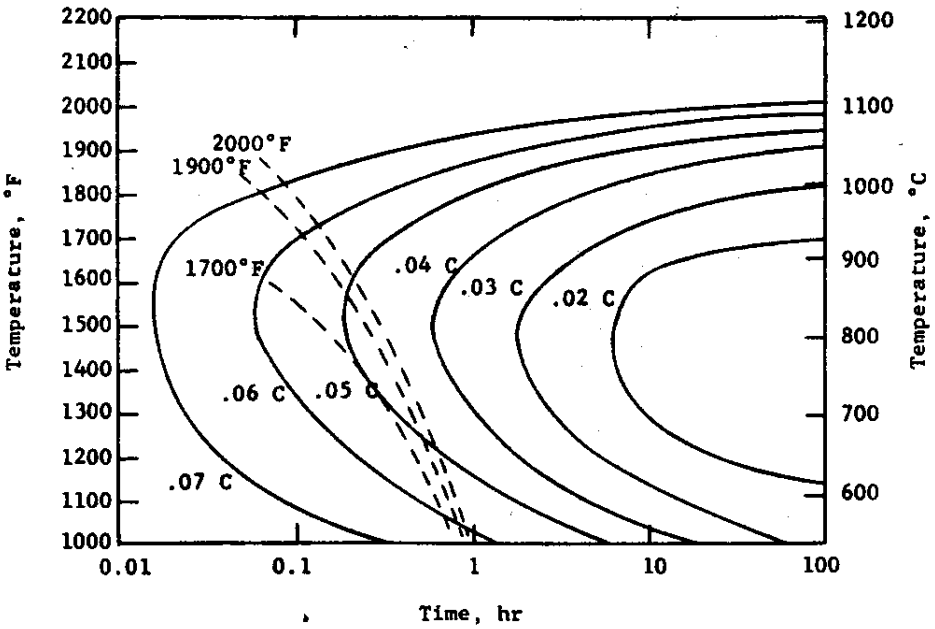

FIGURE 1.44 – Cinétiques de formation de carbures en fonction de la température pour plusieurs teneurs en carbone dans l'alliage 600 [SPC76].

par augmentation de la rugosité. Swindeman *et al* [SSK83] ont montré que dans des aciers inoxydables austénitiques non stabilisés, l'effet fragilisant d'impuretés telles que le soufre n'est pas démontrée, même si elles ségrègent, mais que le facteur décisif est l'état de précipitation.
L'alliage 600 préalablement mis en solution présente à des températures intermédiaires une précipitation intergranulaire de type M_7C_3. Les cinétiques de précipitation, dont l'élément métallique est essentiellement le chrome, sont représentées figure 1.44 [SPC76]. Cette précipitation est accompagnée de la formation de zones déplétées en chrome autour des joints de grains. Garriga-Majo [GM93] a étudié le glissement intergranulaire pour plusieurs états de précipitation intergranulaire dans l'alliage 600. Il est délicat d'isoler l'influence de ce paramètre sur des mécanismes associés à la formation de précipités, tels que l'adoucissement localisé autour des joints. Cependant, il semble que la précipitation intergranulaire influe sur l'amplitude moyenne des glissements intergranulaires, mais n'influe pas sur le nombre de joint glissant.

Ségrégation intergranulaire

La ségrégation aux interfaces est un phénomène activé thermiquement qui contribue à la baisse de l'enthalpie libre de l'alliage, en favorisant le déplacement d'espèces en solutions dans l'alliage de sites du réseau cristallin vers des sites plus favorables thermodynamqiuement : les joints de grains. L'enthalpie libre de ségrégation est la somme de trois contributions (cf. équation 1.47) [SlC02], à savoir E_{el} l'énergie élastique emmagasinée au voisinage d'un soluté, ΔG_{int} la variation d'énergie libre interfaciale et ΔG_{mel} la variation entre la grain et le joint de l'enthalpie libre de mélange.

$$\Delta G_{seg} = E_{el} + \Delta G_{int} + \Delta G_{mel} \tag{1.47}$$

Le modèle de McLean [McL57] décrit, dans un alliage binaire, la variation de c_j, la concentration de soluté aux joints de grains en fonction de c, la concentration de soluté dans l'alliage et de l'enthalpie de ségrégation. L'équation 1.48 décrit la relation entre ces quantités.

$$\frac{c_j}{c_j^0 - c_j} = \frac{c}{1-c} \exp\left(-\frac{\Delta G_{seg}}{kT}\right) \tag{1.48}$$

Ce modèle ne tient pas compte des interactions entre solutés. Fowler a proposé une extension du modèle de McLean, en intégrant dans l'expression de l'enthalpie de ségrégation les interactions entre atomes ségrégés voisins, selon l'équation 1.49.

$$\Delta G_{seg} = \Delta G_{seg}^0 - \omega z_l \frac{c_j}{c_j^0} \tag{1.49}$$

Ségrégation intergranulaire et fragilisation

L'effet fragilisant de certaines impuretés ou d'éléments d'addition est connu d'un point de vue macroscopique (diminution de la ductilité, rupture intergranulaire fragile, etc ...). La figure 1.45 [WSP83] montre par exemple un effet marqué de la teneur en S dans le Ni sur la ductilité (ici caractérisée par la réduction de section à rupture).

Cependant, à l'échelle microscopique, les mécanismes responsables de la fragilité sont l'objet de discussion. La ségrégation intergranulaire influe sur plusieurs mécanismes associés à l'endommagement. Elle est caractérisée par de multiples paramètres (sites de ségrégation, nature des impuretés ségrégées, taux de recouvrement etc ...) et impacts potentiels sur les mécanismes physiques élémentaires (diffusion intergranulaire, nucléation de cavités, etc ...). Il en résulte une certaine complexité d'analyse des conséquences de la ségrégation sur l'endommagement.

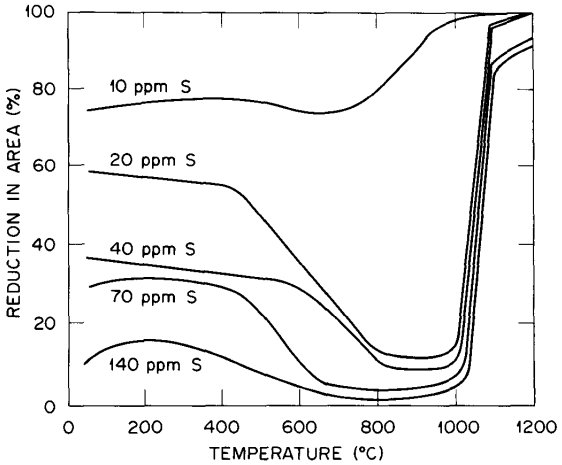

FIGURE 1.45 – Effet de la teneur en S sur la ductilité de Ni dans la gamme de température 0-1200 °C [WSP83].

Les propriétés fragilisantes (soufre dans le nickel [WSP83] ou dans des alliages base fer [EG87]) ou renforçantes (phosphore dans certains alliages base fer [EG87]) d'impuretés sont relativement bien connues. En revanche l'origine de ces propriétés n'est pas triviale. A des observations macroscopiques comme les variations de propriétés mécaniques, il faut coupler des analyses microscopiques fines, jusqu'à l'échelle des facettes des grains. Cela permet notamment de trancher entre les effets de précipitation, les effets de ségrégation d'impuretés et leur synergie [EG87]. Des analyses de composition locale permettent également de décrire l'influence contradictoire d'un même élément en fonction de la teneur. Cosandey *et al* [CLST83] ont par exemple expliqué d'une part l'effet bénéfique de l'addition de cérium dans un superalliage pour des faibles teneur, limitant la présence d'espèces fragilisantes par ségrégation et d'autre part son effet néfaste pour des teneurs élevées, à cause de la précipitation de particules fragiles intergranulaires. L'effet fragilisant d'impuretés ne peut donc être que supposé à partir de résultats expérimentaux sur la fragilité à l'échelle macroscopique. Sa justification impose des vérifications à l'échelle locale notament grâce aux spectrométries Auger ou XPS.
Par exemple les résultats de Franzoni *et al*, illustrés figure 1.46, montrent une corrélation entre les microffissures formées en fluage à 820 °C sur un superalliage 20 Cr, Al-Ti et la teneur en S caractérisée en par spectrométrie Auger.

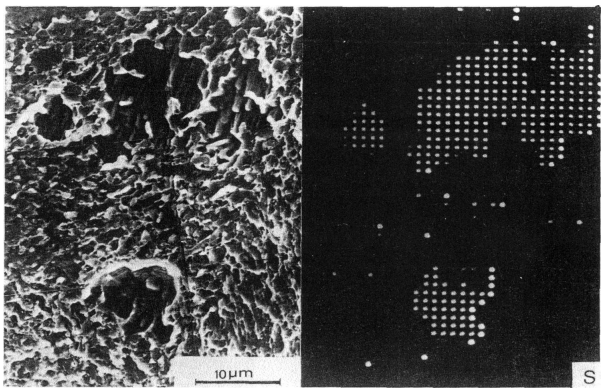

FIGURE 1.46 – Cartographie Auger de la teneur en S sur une facette d'un superalliage 20 Cr, Al-Ti préalablement sollicité en fluage à 820 °C. La localisation de S est corrélée à celle de microfissures [FMS85].

L'effet fragilisant des teneurs en S et P dans les aciers inoxydables austénitiques a été étudiée [WHB03] grace à des alliages modèles 304H à teneur contrôlée en impuretés. Les auteurs ont notamment comparé les spectres Auger obtenus sur un même alliage modèle

contenant les éléments S et P, après deux sollicitations différentes. Les deux spectres correspondant sont représentés figure 1.47.

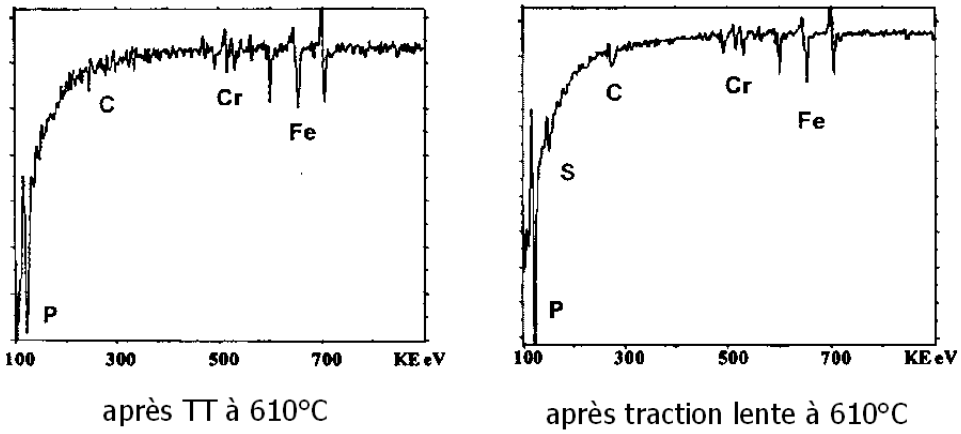

FIGURE 1.47 – Deux spectres Auger obtenus [WHB03] sur un même alliage modèle d'acier inoxydable austénitique 304H à teneur contrôlée en S et P. A gauche, le spectre dérivé obtenu après un traitement thermique de 48h à 610 °C, puis rupture in situ à température ambiante, montrant uniquement la ségrégation intergranulaire du phosphore. A droite, le spectre dérivé obtenu après un essai de traction lente à 610°C, puis rupture in situ à température ambiante, montrant la ségrégation intergranulaire du soufre et du phosphore.

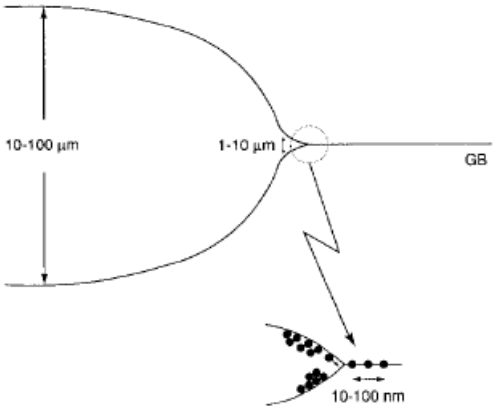

FIGURE 1.48 – Représentation schématique de l'avancée d'une fissure intergranulaire selon le modèle de « fragilisation dynamique », avec une indication des échelles carractéristiques des cavités et des mécanismes de la propagation [BMJ95].

La première sollicitation (spectre de gauche) consiste en un traitement thermique de 48h à 610 °C suivi d'une rupture in situ à température ambiante. La seconde consiste en un essai de traction lente à 610°C interrompu, suivi d'une rupture in situ à température ambiante. Par simple traitement thermique à 610 °C, on n'obtient donc que du P. En traction lente, on obtient du P et S. De plus, sur une surface libre, à cette température, S ségrège beaucoup plus rapidement que P. En d'autres termes, dans ces conditions, pour ce type de matériaux, la présence de S sur les facies de rupture intergranulaire est associée à la ségrégation sur des surface libres, qui devraient être les cavités et les fissures ouvertes en cours de traction.
Cette démarche montre la nécessité d'une sollicitation mécanique pour activer, autour de 610°C la ségrégation intergranulaire du soufre pour cette famille d'alliage. Un tel résultat est compatible avec les modèles de « fragilisation dynamique » de McMahon [BMJ95] [MJ99]. Ce modèle repose sur l'hypothèse que dans des gammes de températures et de contraintes intermédiaires entre le fluage gouverné par le mouvement des dislocations et le fluage purement diffusionnel, des espèces fragilisantes diffusent le long des joints de grains

soumis à une contrainte. Les fissures se propagent alors de façon continue ou discontinue, le long des joints de grains qui sont enrichies localement en espèces fragilisantes, sur une longueur de l'ordre de quelques nm à 100 nm (cf. figure 1.48). Le modèle de McMahon repose sur le fait que l'application d'une contrainte modifie le potentiel chimique d'espèces susceptibles de diffuser de façon intergranulaire, de façon analogue aux mécanismes de fluage purement diffusionnels (cf. § 1.1.2). Une zone de quelques dizaines de nm en avant de la pointe subit une concentration de contraintes. La décohésion se produit localement lorsque la concentration d'espèces fragilisantes est suffisament élevée pour provoquer la décohésion de l'interface.
Un tel mécanisme fait encore l'objet d'études [KM04][Kru06], notamment dans les contextes de la fissuration de ZAT d'aciers ou de la fissuration en fatigue de superalliages.

Ségrégation d'impuretés et glissement intergranulaire

La ségrégation d'impuretés sans formation de seconde phase influe sur les mécanismes d'endommagement de plusieurs façons. Elle modifie par exemple l'énergie des joints de façon significative aux très hautes températures. C'est le cas par exemple de l'énergie de joint (et de surface) du cuivre subissant la ségrégation de l'antimoine, représentée figure 1.49 [YWT83].

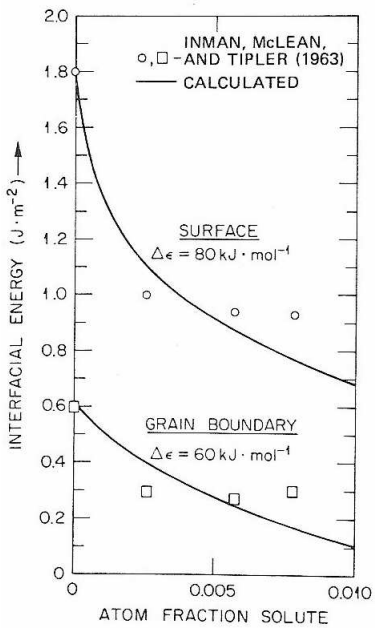

FIGURE 1.49 – Variation des énergies du joint de grain et de surface en fonction de la fraction atomique de soluté (antimoine) dans le cuivre à 1223 K [YWT83].

Les mécanismes intergranulaires tels que le glissement inergranulaire sont sensibles à l'énergie du joint, comme indiqué au paragraphe 1.2.4. On peut cependant se demander si les variations d'énergies du joint par la ségrégation sont significatives au plus basses températures, dans la gamme correspondant à l'endommagement des matériaux étudiés ici. Expérimentalement, Harper (cité par White *et al* [WSP83]) a quantifié une augmentation d'amplitude du glissement intergranulaire d'un facteur de 5 à 20 dans le cuivre, lorsque l'on y ajoute 5 à 10 ppm de plomb. Millett *et al* [MSS06] ont simulé par dynamique moléculaire le glissement intergranulaire à $0{,}3T_f$ et $0{,}7T_f$, d'un bicristal de cuivre pur ou dopé par différentes impuretées. Ils ont montré que le diamètre des espèces dopantes est le critère décisif pour déterminer leur action sur le glissement intergranulaire. Lorsque le rayon du dopant est supérieur à celui du cuivre, le glissement intergranulaire est retardé, que le joint soit quelconque ou de coïncidence. Inversement, lorsque le dopant a une taille

inférieure à celle des atomes de cuivre, le glissement intergranulaire est accéléré sur un joint quelconque mais peu sur un joint de coïncidence.

En reprenant le modèle de viscosité de joint d'Ashby (équation 1.27) pour quantifier la propension au glissement intergranulaire, on s'attend à une amplification des amplitudes de glissement. Cette tendance contribuerait aux mécanismes d'endommagement associés au glissement intergranulaire, tels que les concentrations de contraintes aux points triples. Un second effet envisagé par White *et al* [WSP83] comme facteur déterminant la fragilisation à haute température d'alliages est la migration des joints de grain. Leur hypothèse repose sur le fait que la migration est un des moyens de relaxation des contraintes, notamment engendrées par le glissement intergranulaire sur des obstacles géométriques. Or, la ségrégation peut ralentir la migration. De ce fait les contraintes se relaxeraient alors plus facilement par formation de cavités que par migration. Cette hypothèse est à mettre en rapport avec le fait que certains alliages recristallisant facilement, tels que l'aluminium pur, ne présentent pas la fragilité intergranulaire à haute température qui nous intéresse dans ce travail.

Ségrégation, énergies d'interfaces et coefficients de diffusion

La ségrégation d'impuretés, en modifiant les énergies d'interfaces, influe également sur les mécanismes diffusionnels. En effet, si l'on se réfère à la relation phénoménologique de Borisov (équation 1.50) [NYW83] [YWT83], les coefficients de diffusion intragranulaire et intergranulaire varient fortement avec l'énergie de joint.

$$\frac{D_j \delta_j}{Db} = \exp(\frac{2\gamma_j b^2}{kT}) \tag{1.50}$$

Le rapport $\frac{D_j}{D}$ est de l'ordre 10^6 pour γ_j donné. Selon la relation de Borisov, une division par deux de γ_j par ségrgation d'impuretés, toute choses étant égales par ailleurs, induirait une diminution du coefficient de diffusion intergranulaire de trois ordres de grandeur. Or, le coefficient de diffusion intergranulaire détermine les flux de matière et de lacunes dans les joints de grains, aussi bien pour les mécanismes de déformation que pour les mécanismes d'endommagement, avec ou sans glissement intergranulaire (cf. paragraphes 1.3.1 et 1.3.2).

La ségrégation d'impuretés aux joints de grains modifie l'énergie de surface des cavités intergranulaires formées lorsque les espèces ségrégeantes se répartissent sur les sites de cette interfaces. La diminution de l'énergie de surface des cavités induit une modification des conditions critiques de nucléation (équation 1.32) et de la vitesse de croissance des cavités (équations 1.37 et 1.38). Trinkaus et Yoo [TY84] ont cependant montré à l'aide d'un modèle de nucléation de cavités, développé à partir de la théorie classique de la nucléation, que l'effet de la ségrégation à la surface des cavités est un facteur de deuxième ordre sur la nucléation de cavité par rapport à la concentration de contrainte nécessaire à ce mécanisme. Ortner et Hippsley [Ort92] arrive à une conclusion comparable suite à leur étude expérimentale comparant les vitesses de fissuration de plusieurs aciers inoxydables austénitiques simulant des zones affectées thermiquement. Leur comparaison tient compte en particulier de paramètres mécaniques, de la composition aux interfaces fissurées et des états de plusieurs éléments d'alliage (solution solide ou précipitation). Le soufre ségrégeant en amont de la pointe de fissure facilite son avancée mais n'est pas une condition suffisante. Les paramètres décisifs étant la vitesse de déformation plastique et la teneur en carbone en solution. On observe toutefois de fortes ségrégations d'impuretés aux interfaces des cavités à l'origine d'endommagements intergranulaires dans des conditions de type fluage. C'est le cas typiquement du soufre en surface des cavités dans les aciers inoxydables austénitiques de type 304 [WPS81].

1.4 Glissement intergranulaire et effets d'environnement

Le glissement intergranulaire est activé pour des vitesses relativement lentes et une gamme de températures moyennes et élevées. Mécanisme de déformation incontournable dans des conditions de fluage aux températures moyennes et hautes, le glissement intergranulaire contribue également à l'endommagement. En effet, le corollaire de ce mode de déformation est la concentration de contraintes sur plusieurs sites :

- sur les irrégularités géométriques des joints glissants, telles que les précipités intergranulaires, les marches dues aux bandes de glissement ou aux macles intersectant les joints,
- l'environnement immédiat de joints ayant subi une migration incomplète,
- aux points triples bloquant le glissement intergranulaire,
- aux joints adjacents ne pouvant pas glisser.

En tant que mécanisme spécifique aux joints de grains, il est légitime de s'interroger sur le fait que le glissement intergranulaire puisse jouer un rôle prépondérant dans les fissurations intergranulaires observées dans les applications industrielles.
Boursier *et al* [BDV95], en étudiant l'effet de la vitesse de déformation sur la corrosion sous contrainte d'alliages 600 en milieu primaire, indiquent que la nuance d'alliage la plus sensible de leur étude est également celle qui présente les amplitudes de glissement intergranulaire les plus élevées. Garriga-Majo [GM93], pour l'alliage 600 et Kergaravat [Ker96], pour les alliages 600 et 690 ont établi les relations indirectes entre le glissement intergranulaire et les problèmes de la corrosion sous contrainte de ces alliages. Il s'agit de corrélations entre des résultats expérimentaux ou des comportements largement admis dans la bibliographie. Nous les reproduisons tableau 1.5.

Paramètres	**Corrosion sous contrainte**	**Glissement intergranulaire**
Précipités intergranulaires	amélioration de la tenue en CSC	diminue l'amplitude du glissement intergranulaire
Précipités intragranulaires	diminue de la tenue en CSC	augmente l'amplitude du glissement intergranulaire
Taille des grains	la sensibilité augmente lorsque la taille diminue	$\dot{s} = \frac{1}{L}^m$, la vitesse de GI varie de façon inverse à la taille de grain
Désorientation	les joints de désorientation élevée sont plus sensibles	les joints de désorientation élevée ont des amplitudes de glissement intergranulaire plus importantes
Contrainte appliquée	$t_f \propto \sigma^{-4}$ la durée de vie diminue avec la contrainte appliquée	$\dot{s} \propto \sigma^n$ la vitesse de GI augmente avec la contrainte appliquée
Vitesse de déformation	la fissuration apparait sous une $\dot{\epsilon}$ limite	ξ augmente lorsque $\dot{\epsilon}$ diminue

TABLE 1.5 – Influence de plusieurs paramètres sur la corrosion sous contrainte des alliages 600 et 690 et sur le glissement intergranulaire pour ces mêmes alliages, d'après Garriga-Majo [GM93] et Kergaravat[Ker96].

Ces relations établies à travers l'influence de plusieurs paramètres ne constituent pas des preuves que le glissement intergranulaire joue un rôle premier parmi les mécanismes d'endommagement en corrrosion sous contraintes. D'autres mécanismes sont suceptibles

de fragiliser fortement le matériau, tels que les ségrégations d'impuretés, l'oxydation interne des joints de grains, l'évolution des couches d'oxydes en surface du matériau, les modes de déformations intragranulaires, la nature du milieu, l'action locale de l'hydrogène . . . . Nous détaillons quelques unes de ces pistes, en insitant sur les relations possibles entre le glissement intergranulaire et l'endommagement sous effet d'environnement.

1.4.1 L'oxydation, facteur aggravant de l'endomamgement

En fluage il est admis que la pression d'oxygène dans l'environnement gazeux du matériau est un facteur parfois décisif sur la durée de vie de matériaux [Rem93] [GA03] et leur vitesse de déformation en fluage [CAGHM01]. On peut citer par exemple le cas du nickel dont la durée de vie en fluage à 600°C et 58 MPa est représentée figure 1.50 en fonction de la pression d'oxygène. On remarque une chute spectaculaire de la durée de vie qui atteint un plateau pour une pression de 10^{-4} torr lorsque la pression d'oxygène augmente. Aux pressions les plus élevées on constate une augmentation de la fissuration en surface, mais pas en volume.

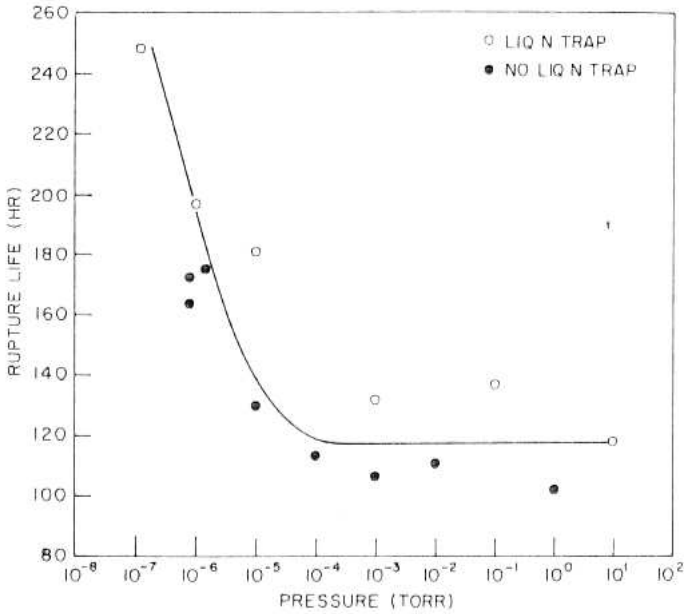

FIGURE 1.50 – Durée de vie en fluage du nickel en fonction de la pression d'oxygène à 600°C pour une contrainte de 58 MPa [SSA69]

Il s'agit ici du comportement en fluage, mais les phénomènes d'oxydation recouvrent un grand nombre de problèmes touchant à la durabilité des matériaux dans diverses conditions. Les observations macroscopiques d'aggravation de l'endommagement appellent des explications à l'échelle microscopique. Récemment cette thématique a fait l'objet de nombreuses études, notamment dans le contexte de la corrosion sous contrainte d'alliages 600 et 690. Nous donnons par la suite les principaux éléments de ces travaux portant sur l'oxydation et l'endommagmeent intergranaulaire dans ce contexte.
Inversement, l'oxydation de surface peut parfois avoir pour effet d'améliorer la tenue des matériaux en fluage de produits minces. Ce comportement peut être par exemple expliqué par la meilleure tenue mécanique de l'oxyde par rapport à l'alliage.

Oxydation des joints de grain

L'oxydation des alliages 600 et 690 en milieu primaire a été l'objet de nombreuses études qui ont permis en particulier de décrire finement les couches d'oxydes formées à la

surface des alliages ainsi que les modifications locales associées des couches externes de l'alliage [CSF+05][PVC+06]. Dans ce cadre, la pénétration d'oxygène dans les joints de grains a été identifiée comme un mécanisme potentiellement fragilisant. Une synthèse des mécanismes fragilisants retenus dans ce contexte est représentée figure 1.51.

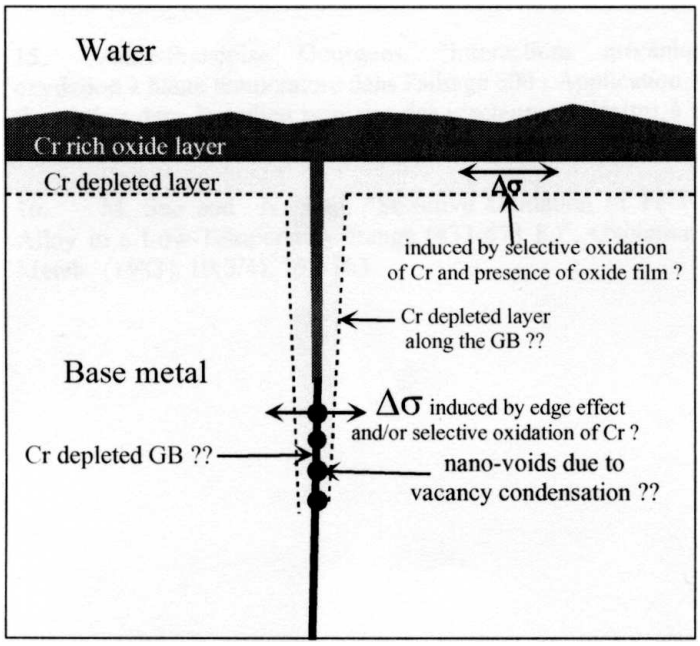

FIGURE 1.51 – Les différents endommagements intergranulaires envisagés pour l'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu PWR [CSF+05].

Des essais d'oxydation pendant 1000 h dans un milieu PWR simulé ont mis en évidence une pénétration d'oxygène sur des profondeurs de plusieurs µm le long des joints de grains. Aux points triples la pénétration d'oxygène est plus rapide que le long des joints. Elle est associée à une déchromisation locale due à la formation d'oxydes de chrome [PVC+06]. Lorsque la teneur en chrome de l'alliage augmente, la pénétration d'oxygène diminue. Une des principales différences entre l'alliage 690, résistant à la corrosion sous contrainte, et l'alliage 600, nettement plus sensible à celle-ci, est une teneur en chrome plus élevée pour le premier que pour le second. En terme d'endommagement, l'exposition préalable en milieu PWR induit la formation de micro-fissures intergranulaires lors d'une traction à température ambiante. De telles microfissures ont été observées pour l'alliage 600 mais pas pour les alliages 690 et 800. Le lien entre l'amorçage de fissures et l'oxydation intergranulaire reste débattu. Un des mécanismes envisagés pour expliquer ce lien, est la modification locale de l'état de contrainte sur un joint oxydé. On a alors un effet de coin en pointe de la zone oxydée, contribuant à la fissuration intergranulaire. Le glissement intergranulaire n'intervient pas en tant que tel dans les mécanismes proposés.

Oxydation de surface

Andrieu *et al* [APG98] ont comparé les vitesses de fluage de l'alliage 600 à 550°C sous air et sous vide, pour une gamme de contrainte. Les échantillons étudiés avaient la particularité d'être relativement minces. Leur épaisseur était de 200 µm pour une taille de grain moyenne de 10 µm. L'accélération du fluage est nette pour les essais sous air par rapport aux essais sous vide, représentés figure 1.52. L'accélération du fluage est attribuée à une augmentation du coefficient de diffusion effectif, due à l'injection de lacunes lors de la formation de l'oxyde.

Nychka *et al* [NPHC04] ont étudié le problème de l'écaillage lors de l'oxydation à haute température de l'alliage FeCrAlY. Ils proposent un mécanisme d'écaillage associant

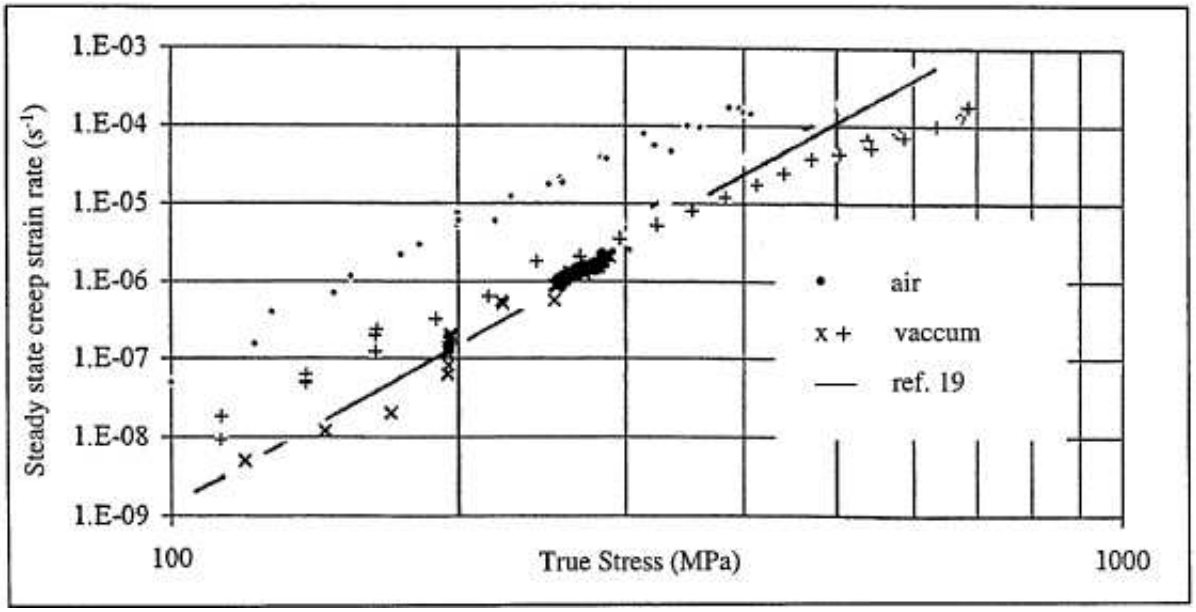

FIGURE 1.52 – Vitesses de fluages en fonction de la contrainte, pour l'alliage 600 testé à 550°C sous air et sous vide [APG98].

le glissement intergranulaire et la formation d'une couche d'oxyde en surface du matériau. Les mécanismes en jeu sont représentés figure 1.53 .

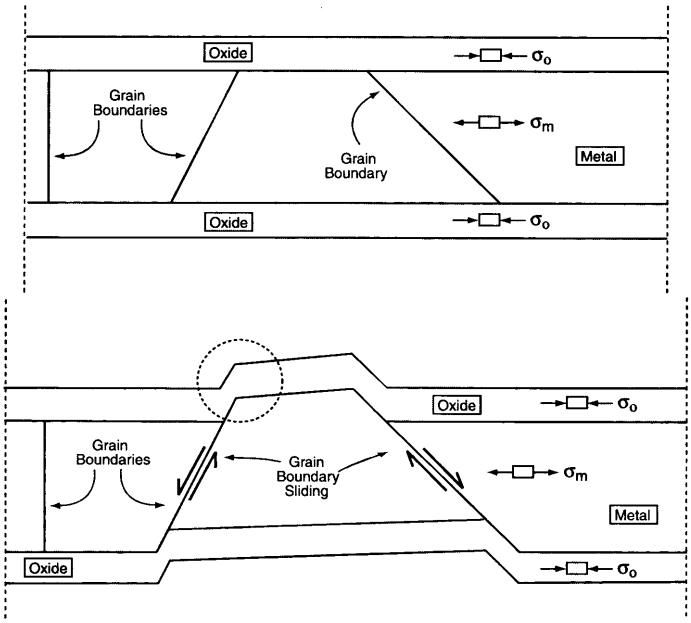

FIGURE 1.53 – Glissement intergranulaire émergeant en surface et modification locale de la configuration géométrique de la couche d'oxyde formée, à la surface d'un échantillon mince d'alliage FeCrAlY oxydé à l'air à 1200°C [NPHC04].

Lors de la formation d'une couche d'oxyde, le maintien de la cohésion entre l'alliage et l'oxyde induit des contraintes de compression dans l'oxyde et de traction dans l'alliage. La contrainte exercée dans l'alliage dépend du rapport des épaisseurs de l'oxyde et de l'alliage. Pour des échantillons minces, la contrainte atteinte dans l'alliage peut être suffisamment. élevée pour activer des mécanismes de déformation plastique. A haute température, un des mécanismes activés est le glissement intergranulaire. L'émergence en surface de l'alliage de facettes de grains au niveau de joints ayant glissé, induit une configuration géométrique particulière de l'oxyde. De cette configuration résulte un état de contrainte local suffisamment élevé pour rompre le film d'oxyde et amorcer l'écaillage. L'alliage, l'environnement et les conditions, notamment de température, sont nettement différents du problème de

la corrosion sous contrainte d'alliages base nickel en milieu PWR. On peut toutefois envisager que lorsque le mécanisme de glissement intergranulaire est activé, sa manifestation en surface est susceptible de contribuer à la rupture d'un film d'oxyde protecteur.

1.4.2 Le glissement intergranulaire comme ingrédient de la corrosion sous contrainte

Was *et al* [WSA92] ont montré que l'endommagement d'alliages base nickel de haute pureté dans des conditions de corrosion sous contrainte est lié au comportement de fluage. Un des mécanismes de déformation en fluage est le glissement intergranulaire. Nous exposons dans cette partie des résultats de plusieurs travaux portant notamment sur le lien entre le fluage, le glissement intergranulaire et l'endommagement en corrosion sous contrainte d'alliages base nickel.

Sur la bases d'études expérimentales fournies, plusieurs travaux ont tenté de montrer un lien fort entre l'activation du glissement intergranulaire dans des conditions de corrosion sous contrainte et l'endommagement associé à ces conditions. Kergaravat [Ker96] propose un modèle où le glissement intergranulaire contribue à l'amorçage et à la propagation de fissures en corrosion sous contrainte. Il est représenté figure 1.54.

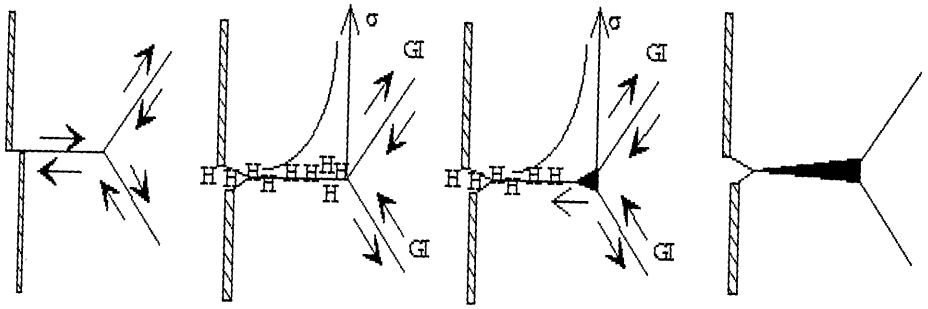

FIGURE 1.54 – Modèle de Kergaravat de corrosion sous contrainte assistée par le glissement intergranulaire pour les phases d'amorçage et de propagation de l'endommagement [Ker96].

En amorçage, les marches créées à la surface par glissement intergranulaire contribuent à rompre le film passif protecteur. En propagation, les concentrations de contraintes induites, notamment aux points triples favorisent la décohésion. Les joints impliqués dans ce processus sont préférentiellement les joints dont le plan est perpendiculaire à l'axe de traction. Ce modèle n'est toutefois qu'une proposition, dont la corrélation avec des faits expérimentaux bien établis est incomplète. Dans le prolongement de cette démarche, Mithieux [Mit97] a étudié quantitativement la relation entre le glissement intergranulaire activé lors d'essais de fluage et la sensibilité à corrosion sous contrainte en milieu PWR. Les stades d'amorçage et de propagation de fissures en corrosion sous contrainte ont été étudiés. Dans les deux cas, le paramètre caractéristique de la corrosion sous contrainte a été comparé à la viscosité de joints de grains lors d'essais de fluage sans milieu. La viscosité varie en sens inverse de la propension au glissement intergranulaire.
Le paramètres retenu pour caractériser le stade de propagation (cf. figure 1.55) est la vitessse d'avancée de fissure. On constate une corrélation expérimentale forte aussi bien pour l'alliage 600 que pour l'alliage 690.

En revanche en amorçage, figure 1.56, la relation entre les deux mécanismes diffère selon la nuance de l'alliage. Le paramètre étudié est la durée d'amorçage de fissure de corrosion sous contrainte. La relation linéaire reste valable pour l'alliage 600, comme en

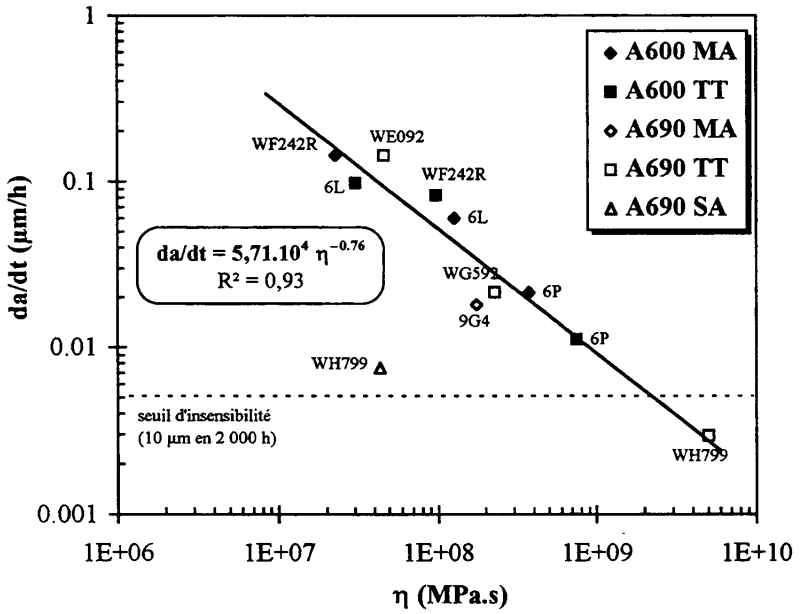

FIGURE 1.55 – Corrélation expérimentale entre la viscosité de joints de grain et la vitesse d'avancée de fissures en corrosion sous contrainte pour des alliages 600 et 690 [Mit97]. En abscisse est représentée la viscosité de joints de grains à l'issue d'essais de fluage, qui varie en sens inverse de la propension au glissement intergranulaire ; en ordonnée est représentée la vitesse de propagation de fissures en CSC des mêmes nuances.

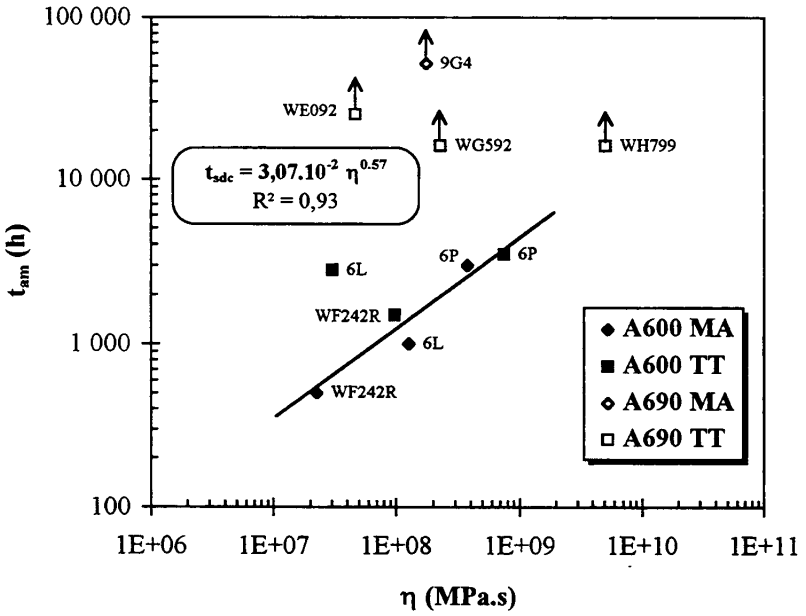

FIGURE 1.56 – Corrélation expérimentale entre la viscosité de joints de grain et la durée d'amorçage de la fissuration en corrosion sous contrainte pour des alliages 600 et 690 [Mit97]. En abscisse est représentée la viscosité de joints de grains à l'issue d'essais de fluage, qui varie en sens inverse de la propension au glissement intergranulaire ; en ordonnée est représentée la durée d'amorçage de fissures en CSC des mêmes nuances.

propagation. Pour l'alliage 690, les essais de corrosion sous contrainte n'ont pas conduit à l'amorçage des fissures pour des durées de l'ordre de 20 000 à 60 000 heures.

Le facteur majeur différenciant les alliages 600 des alliages 690 est le teneur en chrome, plus élevée pour les seconds que pour les premiers. Angeliu et Was [AW94] ont testé en fluage à 360°C sous argon plusieurs alliages base nickel modèle. Dans ces conditions le fluage est contrôlé par le mouvement des dislocations et le glissement intergranulaire est activé de façon significative. Une représentation de l'effet de la teneur en chrome sur la vitesse de fluage est reproduite figure 1.57.

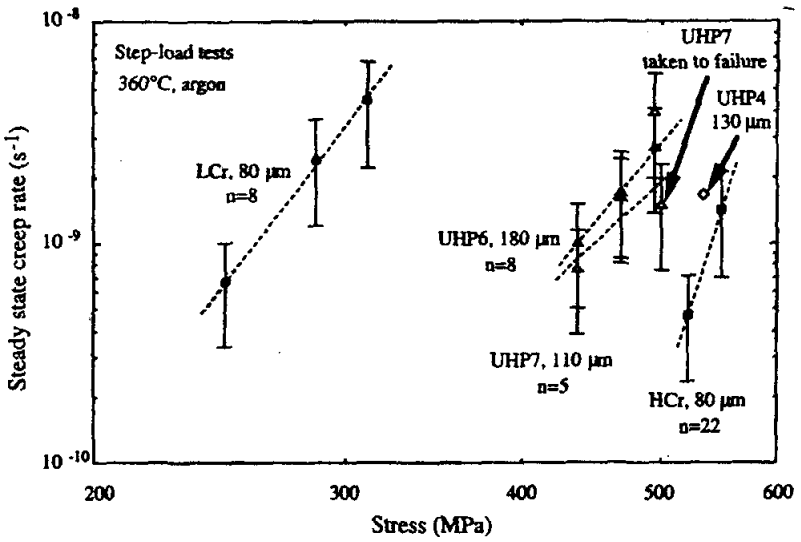

FIGURE 1.57 – Effet de la teneur en chrome sur la vitesse de fluage d'alliages base nickel modèles soumis à des essais de charge imposée sous argon à 360°C. Teneurs en chrome de allaiges étudiés : LCr : 5,2% ; UHP : 16,6% ; HCr : 29,7% [AW94].

Ces résultats montrent un fort effet de la teneur en chrome sur la vitesse de fluage. En effet, pour une même vitesse de fluage, la contrainte correspondante passe par exemple de 250 MPa pour la nuance pauvre en chrome à 500 MPa pour la nuance la plus riche en chrome. Les auteurs attribuent à la vitesse de fluage un rôle premier dans l'endommagement intergranulaire de ces alliages sous argon. Le rôle du glissement intergranulaire dans l'endommagement n'est pas clairement tranché par ces travaux. Sa contribution à la vitesse de fluage étant négligeable ici, s'il joue un rôle ce serait par exemple en amplifiant les contraintes sur les joints susceptibles de fissurer, et nons pas en contribuant à l'augmentation de la vitesse de fluage constatée.
Cette même série d'alliages testés à vitesse de déformation imposée, sous argon et sous eau pressurisée, à 360°C, présente des localisations de l'endommagment intergranulaire différentes selon les teneurs en chrome et les conditions d'essais [APW95]. Elles sont synthétisées figure 1.58.

Cette figure montre que plus la teneur en chrome est élevée, moins l'endommagement sera intergranulaire et moins cet endommagement intergranulaire sera concentré à la surface de l'alliage testé. Hormis pour les teneurs en chrome les plus basses, l'environnement n'a pas d'effet significatif sur la part d'endommagement intergranulaire observé sur la surface de rupture. Par ailleurs, les auteurs se sont intéressés à la contribution du glissement intergranulaire à la déformation pour la nuance UHP7 en fluage, dans deux environnements : sous argon et en milieu PW (cf. figure 1.59). Le glissement intergranulaire est mesuré selon une composante dans le plan de la surface des éprouvettes.

La contribution du glissement intergranulaire à la déformation est cinq fois plus faible en eau pressurisée que sous argon (1,8% et 9,4%, respectivement). En revanche, la vitesse

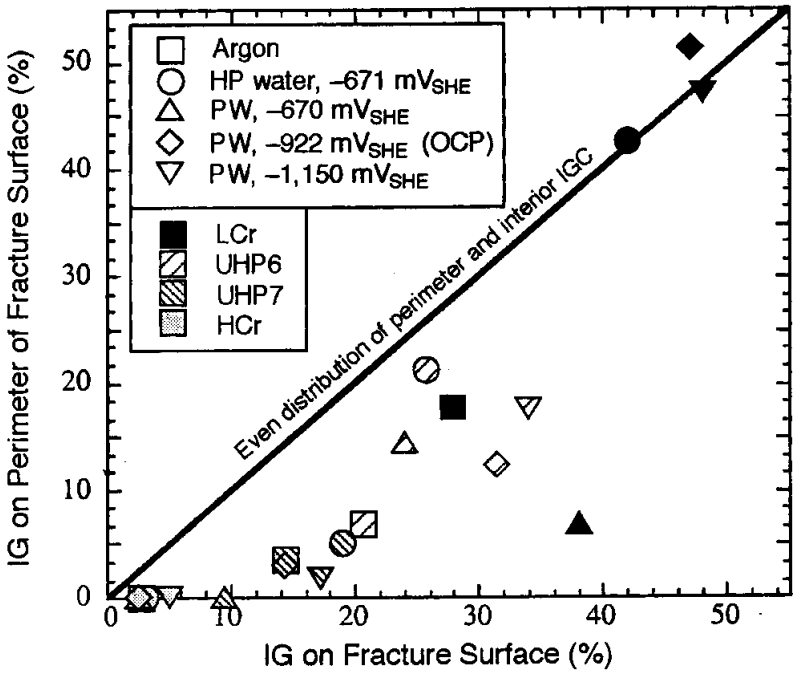

FIGURE 1.58 – Distribution de l'endommagement intergranulaire sur la surface de rupture d'échantillons testés à vitesse de déformation imposée constante de 3.10^{-7} s^{-1}, à 360°C, sous plusieurs environnements [APW95].

	UHP7 at 500 MPa	
	Argon	PW
ε_{total} (B)	0.0078	0.0154
Steady-state creep rate (/s)	1.5×10^{-9}	1.4×10^{-8}
Time to failure (h)	773	245
$\varepsilon_{cavitation}$	0.00047	0.00018
% of total	6.0	2.3
$\dot{\varepsilon}_{cavitation}$ (/s) (C)	1.8×10^{-10}	2.0×10^{-10}
ε_{GBS}	0.00073	0.00028
% of total	9.4	1.8
$\dot{\varepsilon}_{GBS}$ (/s) (C)	2.6×10^{-10}	3.2×10^{-10}
ε_{matrix} by difference	0.0066	0.0149
% of total	84.6	95.9
$\dot{\varepsilon}_{matrix}$ (/s) (C)	2.4×10^{-9}	1.7×10^{-8}

(A) Primary water = HP water + 0.001 M LiOH + 0.01 M H_3BO_3 at –1,150 mV$_{SHE}$.
(B) $\varepsilon_{total} = \varepsilon_{primary} + \varepsilon_{secondary}$ rate = strain/time to failure.
(C) $\dot{\varepsilon}_{(cavitation, GBS, matrix)} = \varepsilon_{(cavitation, GBS, matrix)}$/total test time.

FIGURE 1.59 – Résultats obtenus par Angeliu *et al* [APW95] sur la nuance UHP7 (16,7 % Cr) en fluage sous argon et en eau pressurisée. La contribution des différents modes de déformation (matrice, glissement intergranulaire, cavitation) à la déformation totale y sont détaillées.

de glissement intergranulaire est évaluée comme étant légèrement amplifiée en eau pressurisée. Mais l'amplification de la vitesse de glissement intergranulaire est insuffisante pour expliquer l'amplification de la vitesse du fluage totale en eau pressurisée. La déformation totale de fluage est donc principalement attribuée au fluage de la matrice.
L'accélération du fluage et l'augmentation de l'endommagement intergranulaire sont attribués, par les auteurs, à un effet d'hydrogène. Dans ces conditions d'essais, l'hydrogène diffuse suffisamment vite dans tout l'alliage pour accélérer le fluage contrôlé par les dislocations. Nous ne discutons pas ce point mais cette étude nous montre que le glissement intergranulaire ne joue pas, ici, un rôle prépondérant dans l'augmentation de la vitesse de déformation en fluage sous eau pressurisée. La vitesse de déformation par glissement intergranulaire est du même ordre sous argon et en milieu. Le mécanisme de glissement intergranulaire ne saurait donc expliquer à lui seul l'aggravation de l'endommagement intergranulaire en milieu. Les auteurs attribuent cette aggravation à l'augmentation nette de la vitesse de fluage intragranulaire.
Alexandreanu et Was [AW06] ont étudié sur un alliage base nickel modèle (Ni-16Cr-9Fe-109 wppm C) la relation entre la déformation intergranulaire en fluage et la fissuration en milieu primaire simulé en laboratoire. Pour cela ils ont d'abord étudié, pour une population de joints de grains, la déformation intergranulaire après un essai à vitesse de déformation imposée sous argon. Un joint est qualifié de déformé si un glissement intergranulaire a été mesuré (c'est à dire, avec la résolution de la méthode de mesure utilisée, une amplitude supérieure à 50 à 100 nm). Ensuite l'alliage a été soumis à une déformation additionnelle en milieu primaire. A l'issue de cette déformation en milieu, les joints de grains sont observés en MEB pour déterminer s'ils sont fissurés. Ces résultats sont reproduits figure 1.60.

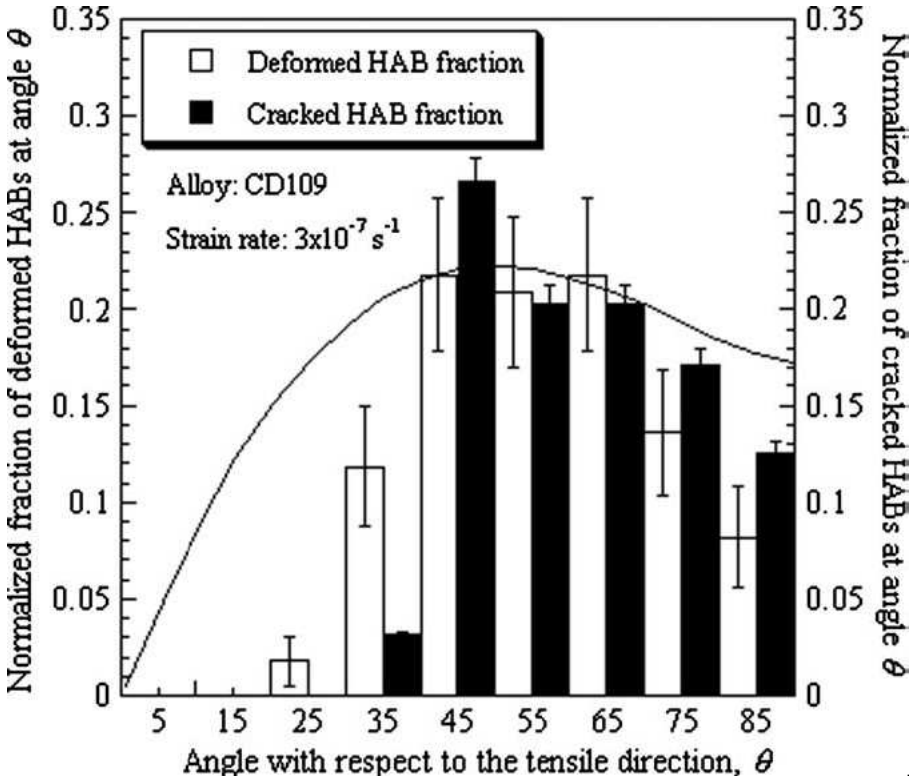

FIGURE 1.60 – Fraction de joints à désorientation élevée déformés sous argon et celle de joints à désorientation élevée fissurés en milieu primaire, pour différentes classes d'orientation par rapport à la direction de traction. Alliage base nickel modèle (Ni-16Cr-9Fe-109 wppm C) testé en traction lente à 360°C sous argon puis en milieu primaire. [AW06]

La part de joints fissurés en eau pressurisée est nettement plus importante parmi les joints déformés lors de la première étape de l'essai, que parmi les joints non déformés.

De plus, les résultats obtenus mettent en évidence le rôle connu de deux facteurs sur le comportement des joints de grains en déformation et en endommagement : la structure de joints et l'orientation par rapport à la direction de sollicitation. Les conditions les plus favorables à la fissuration sont une orientation à 45 ° par rapport à la direction de traction (contrainte de cisaillement résolue maximum) de joints à désorientation élevée.

Bilan

Dans des conditions où l'environnement joue un rôle décisif sur la durée de vie des alliages utilisés en service, la place du glissement intergranulaire dans la hiérarchie des mécanismes endommageant n'est pas précisément définie.
En amorçage, on peut envisager un rôle dans la rupture de films de surface protecteurs au niveau des joints glissants, due aux marches formées à la surface de l'alliage. Les résultats de Mithieux concernant l'amorçage montrent une bonne corrrélation pour l'allaige 600 mais incitent à être prudent sur l'existence d'un lien direct entre le glissement intergranulaire et l'amorçage en corrosion sous contrainte. Les alliages 600 ont une teneur en chrome plus faible que les alliagees 690, ce qui conduit à des cinétiques de repassivation plus lente pour l'alliage 600 que pour l'alliage 690. Il semblerait que dans ces conditions l'amplitude des marches créées en surface par le glissement intergranulaire contribuent à l'amorçage de fissures dans le milieu PWR.
En propagation, le glissement intergranulaire pourrait accompagner, voire faciliter l'avancée de fissures intergranulaires. Dans le cas de la corrosion sous contrainte d'alliages 600 et 690 en milieu PWR, Mithieux [Mit97] montre une corrélation expérimentale forte entre la propension au glissement intergranulaire et l'avancée de fissures de corrosion sous contrainte (figure 1.55) de plusieurs nuances. En se focalisant sur une population délimitée de joints d'un seul alliage, Alexandreanu et Was [AW06] ont montré que les populations de joints qui subissent une déformation en fluage sont également celles qui seront susceptibles de subir une fissuration en traction lente en eau presurisée. D'après Was, le facteur déterminant l'endommagement en fluage est la vitesse de déformation. Dans la gamme de température et de vitesse concernée, le glissement intergranulaire devrait être contrôlé par la déformation intragranulaire.
L'étude fine du glissement intergranulaire dans le but d'évaluer une résistance à l'endommagement semble donc intéressante pour deux raisons. D'une part, le glissement intergranulaire est intimement lié à la déformation de fluage qui semble jouer un rôle déterminant dans l'endommagement. D'autre part, le glissement intergranulaire est corrélé à la propagation de fissures de corrosion sous contrainte des alliages 600 et 690 en milieu primaire, et pour l'alliage 600 à l'amorçage de ces fissures. Enfin, les propriétés des joints de grains jouent un rôle déterminant aussi bien en terme de glissement intergranulaire que d'endommagement intergranulaire avec ou sans effet d'environnement. Si les facteurs favorisant le glissement intergranulaire sont les mêmes que ceux favorisant la corrosion sous contrainte, l'étude du glissement intergranulaire devrait donner des informations sur la sensibilité d'un alliage à la corrosion sous contrainte.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

Nous proposons une nouvelle méthode d'évaluation de la propension au glissement intergranulaire d'alliages pour des températures comprises entre 0,3T_f et 0,6T_f. Notre démarche repose sur plusieurs parti-pris expérimentaux décrits dans les paragraphes suivants. Elle a été réalisée et testée à bien pour deux aciers inoxydables austénitiques 304H et deux alliages base nickel : une nuance X-750 et une nuance d'alliage 600. Nous exposons dans une première partie les caractéristiques de ces alliages. Puis nous développons les réalisations et les techniques expérimentales nécessaires à la mise en oeuvre de la méthode proposée.

2.1 Caractérisation des matériaux étudiés

2.1.1 Acier inoxydable austénitique 304H industriel

Cet alliage a passé plusieurs années dans une installation électronucléaire. Il a donc été soumis à des sollicitations thermomécaniques pouvant modifier sa résitance à l'endommagement. Nous le dénommerons Inox-A dans la suite du manuscrit.

composition

Element	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	Co	C	S	P
Teneur %	18	9	0,95	0,32	0,27	0,25	0,13	0.08	0,005	0,02

TABLE 2.1 – Composition de l'Inox-A

microstructure

Le microsctructure de cet alliage est représentée figure 2.1. Les grains sont équiaxes, pour une taille moyenne de l'ordre de 150 µm.

Cette famille d'alliages développe une très forte précipitation intergranulaire de carbure de type $M_{23}C_6$, dans une gamme de température allant de 500 °C à 800 °C environ (cf. § 1.3.3). La nuance présente également des inclusions réparties de façon homogène. Ces inclusions ont une taille comprise entre plusieurs µm et plusieurs dizaines de µm. Une microanalyse EDX, reproduite figure 2.2 montre une forte teneur en Mn, Cr et S et une répartition en deux phases.

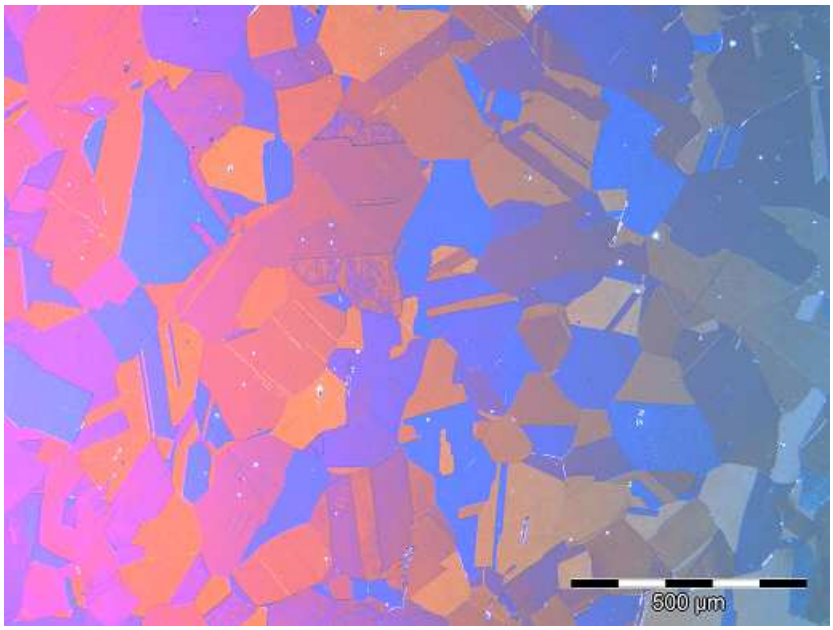

FIGURE 2.1 – Microstructure de l'Inox-A.

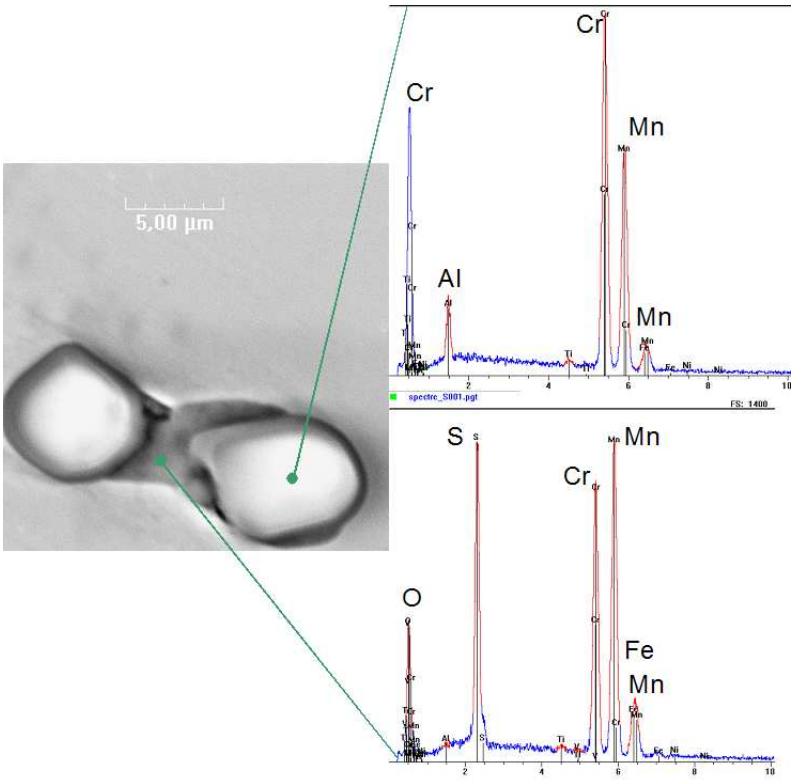

FIGURE 2.2 – Microanalyse d'une inclusion de l'inox-A.

2.1.2 Acier inoxydable austénitique 304H modèle

Cet alliage a été élaboré dans le centre Sciences des Matériaux et des Structures de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne. Nous le dénommerons Inox-B dans la suite du mansucrit.

composition

Element	Cr	Ni	C	Mn	S	P
Teneur %	18	8	0,1	0,16	0,05	0,010

TABLE 2.2 – Composition de l'Inox-B. Les autres éléments éventuellement présents dans l'alliage le sont à une teneur inférieure à 10 ppm, qui constitue la limite de détection des dispositifs de mesure utilisés (LECO pour C, S, O et N et spectrométrie d'étincelle pour d'autres éléments.)

microstructure

Cet alliage a subi un traitement thermique d'austénitisation à 1150 °C à l'air pendant 1 heure, suivi d'une trempe à l'eau. Sa microstructure est représentée figure 2.3. Les grains sont équiaxes pour une taille moyenne de l'ordre de 75 µm. Certains grains ont une dimension caractéristique nettement supérieure à 100 µm.

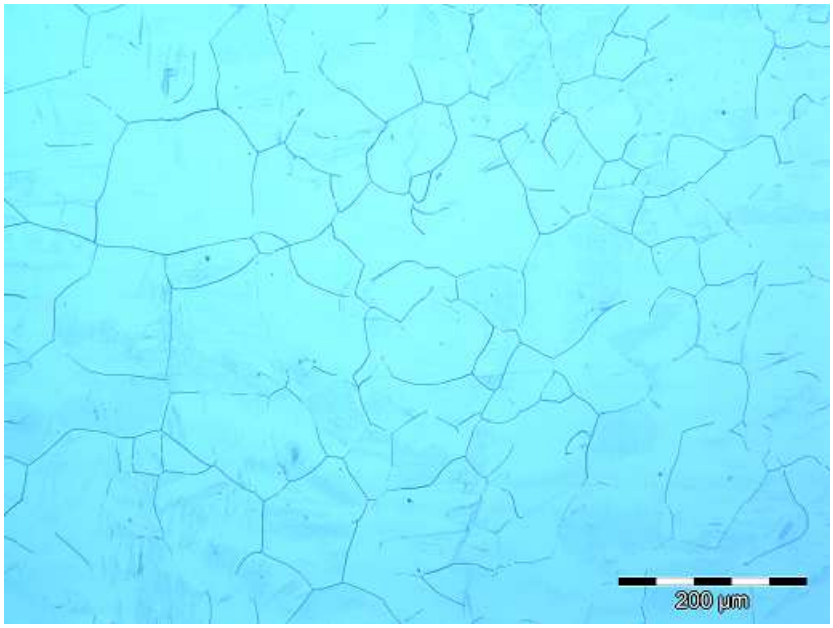

FIGURE 2.3 – Microsctructure de l'Inox-B.

Una analyse de phase par diffraction des rayons X nous indique la présence de ferrite et de martensite ϵ, dans les proportions volumiques suivantes : γ : 79% - α : 15% - ϵ : 6%.

2.1.3 Alliage base nickel X-750

Cet alliage se présente initialement sous forme de barre, fournie par Imphy, sous les références suivantes : coulée YX 822, repère 64. Avant réception, elle a subi le traitement thermomécanique suivant : 1150°C pendant 1h puis déformation de 15 % puis 1093°C pendant 1h puis 704°C pendant 20h.

composition

Element	Cr	Fe	Ti	Nb	Al	Si	Mn	Co	Cu	C	S	P
Teneur %	15,5	7,0	2,2	0,9	0,6	0,2	0,01	0,06	0,04	0,05	0,001	$\leq$ 0,02

TABLE 2.3 – Composition de l'alliage X-750

microstructure

Sa microstrucre est représentée figure 2.4. L'axe de la barre est horizontal. Parallèlement à cette direction, dans ce plan d'observation, on distingue l'alternance de deux types de zones. D'une part des précipités et des grains d'une taille moyenne de l'ordre de 80 µm. D'autre part des zones où il y a une forte densité de précipités alignés le long de la direction principale et des grains d'une taille moyenne de l'ordre de 20 µm. Les deux micrographies ont été obtenues dans deux plans perpendiculaires entre eux, dont les normales sont perpendiculaires à l'axe de la barre.

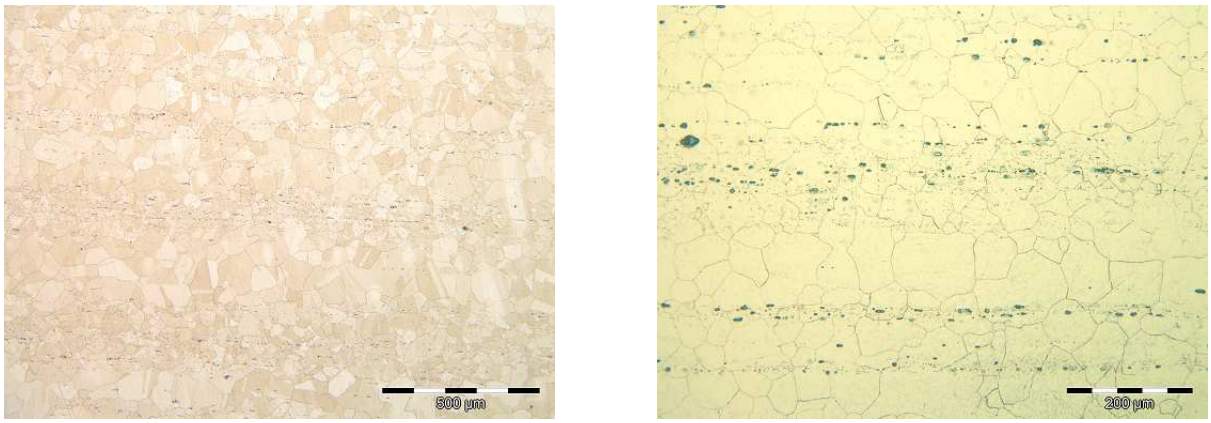

FIGURE 2.4 – Microstructure de l'alliage X-750. L'axe de la barre est horizontale. Les deux micrographies ont été obtenues dans deux plans perpendiculaires entre eux, dont les normales sont perpendiculaires à l'axe de la barre.

Dans un plan perpendiculaire à l'axe, réprésenté figure 2.5, les précipités sont répartis de façon homogène.

La microanalyse EDX d'un précipité de cet alliage, représentée figure 2.6, montre une forte teneur en Ti et Nb.

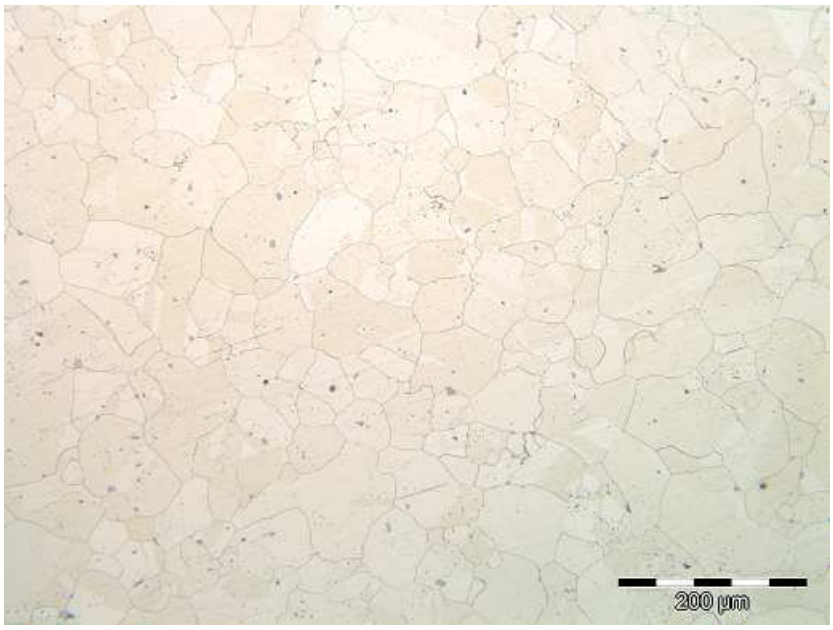

FIGURE 2.5 – Microstructure de l'alliage X-750, dans un plan perpendiculaire l'axe de la barre.

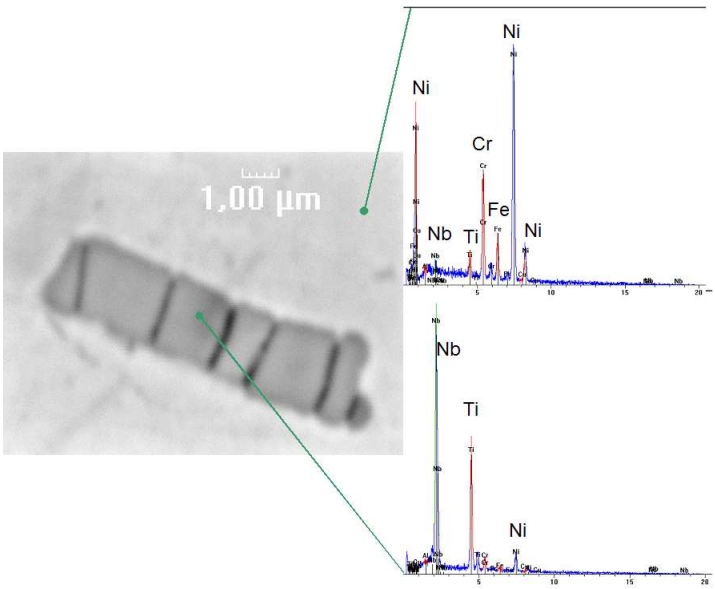

FIGURE 2.6 – Microanalyse d'un précipié de l'alliage X-750.

2.1.4 Alliage 600 - nuance WF675

Cette nuance est reconnue comme étant sensible à la corrosion sous contrainte. Sa microsctructure est représentée figure 2.7. La tailles des grains est de l'ordre de 37 µm. Cette nuance, fournie par le département Chimie-Corrosion d'AREVA, provient d'une paroi d'adaptateur de couvercle de cuve et porte la référence (lopin N° 7).

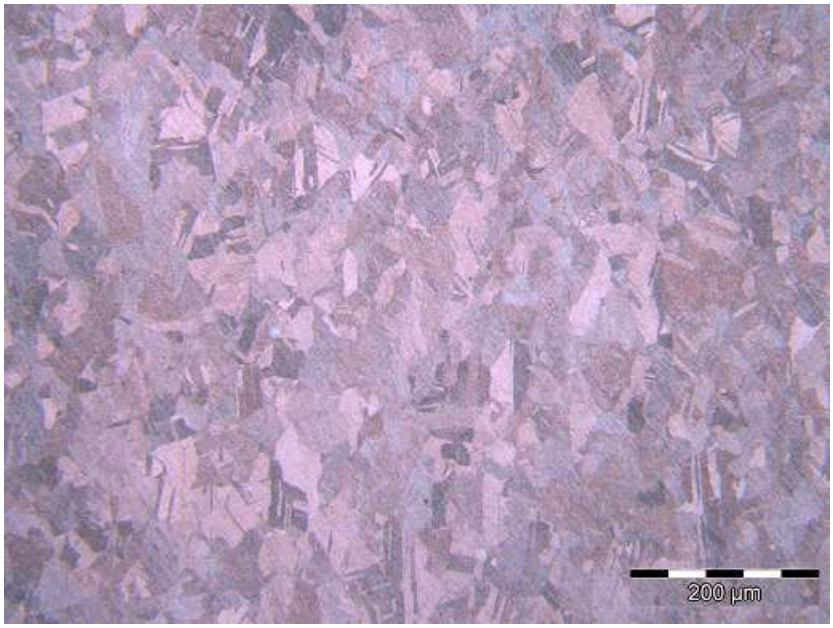

FIGURE 2.7 – Microsructure de l'alliage 600 - nuance WF675

2.2 Essais classiques de traction sur des éprouvettes massives cylindriques

Nous avons effectué des essais sur deux géométries d'éprouvettes. Les éprouvettes plates et minces, dont nous détaillons la préparation par la suite, nous permettent d'étudier spécifiquement le glissement intergranulaire. Nous avons également travaillé sur des éprouvettes cylindriques classiques pour étudier le comportement à chaud et la ségrégation aux interfaces. Le diamètre des éprouvettes est de 4 mm et leur longueur utile initiale de 17 mm. Elles permettent donc d'accéder aux propriétés des matériaux massifs. Une représentation de cette seconde géométrie d'éprouvette est illustrée figure 2.8.

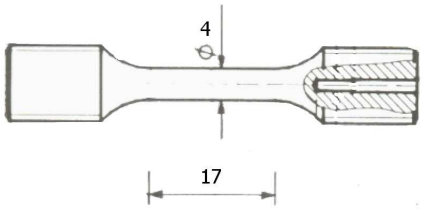

FIGURE 2.8 – Géométrie des éprouvettes cylindriques.

Nous avons réalisé plusieurs séries d'essais à vitesse de déformation imposée, sous vide secondaire à haute température. Le schéma de principe du montage utilisé est reproduit figure 2.9. Le niveau de vide atteint dans l'enceinte est de l'ordre de 2.10^{-5} mbar. Le four est une modèle E4 de Research Inc. comprenant quatre lampes à filament de tungstene, dans des chambres elliptiques réfléchissantes. La température est régulée à partir de la mesure de température d'un thermocouple soudé sur le fût de l'éprouvette (non représenté sur le schéma). Un étalonnage de la température en surface a été réalisé pendant une montée en température sur une éprouvette montée en condition d'essai. Pour cette calibration, la température mesurée est enregistrée à partir des deux thermocouples indiqués sur le schéma de montage ainsi qu'au niveau d'un troisième thermocouple soudé au centre du fût de l'éprouvette. La courbe d'étalonnage correspondante est représentée figure 2.10.

Ce dispositif permet de réaliser des essais de traction jusqu'à rupture ou interrompus. Le premier type d'essai nous permet d'étudier la ductilité en fonction de la température d'essai. Le second type d'essai nous permet d'activer les mécanismes d'endommagement au cœur du matériau sans que les fissures produites à cœur soient en contact avec l'atmosphère. Les éprouvettes ainsi déformées seront analysées par spectrométrie Auger selon une méthode décrite plus en détail par la suite.

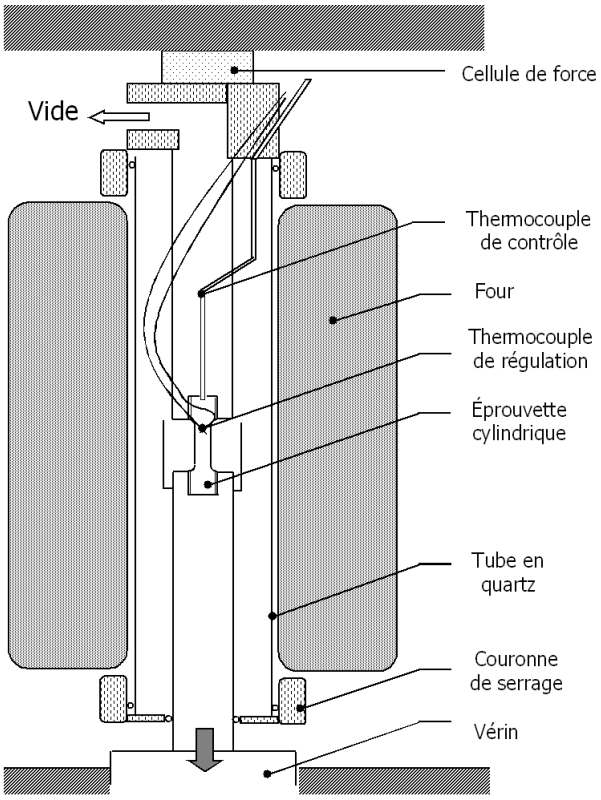

FIGURE 2.9 – Schéma de principe du banc de traction lente à chaud sous vide secondaire pour éprouvettes massives cylindriques.

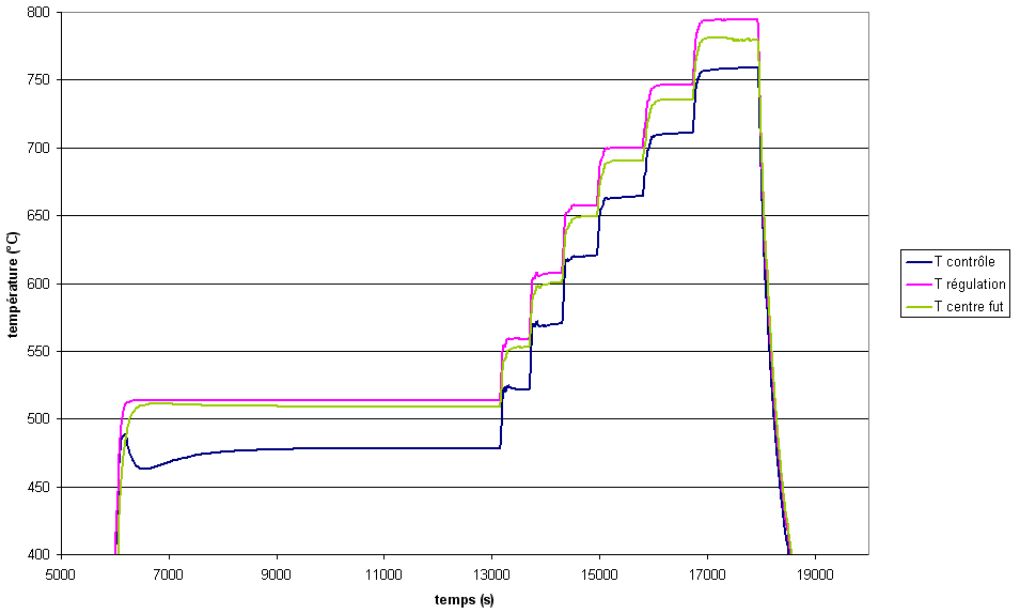

FIGURE 2.10 – Courbe d'étalonnage de la température pour les essais de traction lente sous vide secondaire. « T centre » désigne la température de la partie utile de l'éprouvette ; « T contrôle » désigne la température du thermocouple inséré dans la tête de l'éprouvette ; « T régulation » indique la température sur le congé de l'éprouvette en un point où est soudé le thermocouple du dispositif de régulation de la température.

2.3 Développement d'une méthode d'essai mécanique à haute température, sous ultravide, sur des éprouvettes plates

2.3.1 Préparation des éprouvettes plates

Les matériaux étudiés se présentent initialement sous diverses géométries : barres de différents diamètres, coupons etc .... Nous avons choisi une géométrie commune à tous les matériaux représentée figure 2.11. Les éprouvettes sont usinées par électro-érosion à partir de barreaux parallélépipédiques.

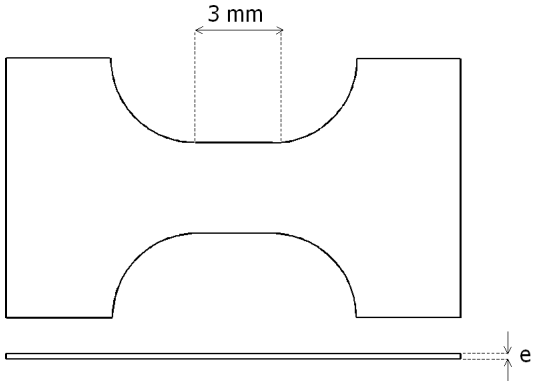

FIGURE 2.11 – Géométrie des éprouvettes plates.

L'épaisseur e sera une des principales variables étudiées. L'objectif étant de faire varier le rapport e/L, deux méthodes sont possibles : modifier la taille de grains ou modifier l'épaisseur des éprouvettes. La première solution est accessible par exemple pour les aciers inoxydables austénitiques par des traitements thermiques d'austénitisation à haute température. Ceci est possible pour des alliages modèles mais reste très contraignant sur la métallurgie finale du matériau. Nous souhaitons développer une méthode applicable a priori à tous types d'alliages, en particulier à des alliages candidats à des applications industrielles et donc à des microstructures très précisément définies. Nous avons donc opté pour la seconde solution. Nous avons mis au point une méthode de réduction d'épaisseur à l'aide d'outils de métallographie classique. Nous développons ci-dessous un exemple de gamme de préparation complète d'un échantillon. Des paramètres, tels que les durées de polissage par exemple, sont susceptibles de varier d'une nuance à l'autre ou avec les consommables utilisés. Les éprouvettes sont polies une par une pour maitriser au mieux la réduction d'épaisseur. Elles sont collées sur la base d'un support cylindrique, lui même inséré dans un masque en rotation libre dans une couronne. Deux dispositifs sont nécessaires, l'un où la rotation du masque est imposée (polisseuse Mecapol P320), l'autre est un dispositif de rodage où la rotation est libre et uniquement due au frottement de l'éprouvette sur le tapis de polissage (polisseuse Lam Plan M.M.8027A). Les deux faces sont sytématiquement polies, pour enlever a minima la couche d'oxyde formée en électro-érosion et une épaisseur de matière de l'ordre de une à deux fois la taille de grain. Les étapes correspondantes sont détaillées ci-dessous :

- polissage de la face 1
  - Mecapol, suspension 6 µm, disque Cameo « Gold »à 150 tours/min, 0 daN, 10 min.
  - Lam Plan, suspension 3 µm, toile tissée à 150 tours/min, 2 N, 20 min
  - Lam Plan, suspension 1 µm, toile floquée à 150 tours/min, 1 N, 20 min
- décollage de l'éprouvette ; mesure de l'épaisseur de l'éprouvette ainsi polie sur une face ; collage pour polissage de la face 2

– polissage de la face 2 pour réduire l'épaisseur de l'éprouvette. Mecapol, suspension 6 µm, disque Cameo « Gold »à 150 tours/min, 0 daN. La durée dépend du matériau et de l'épaisseur à enlever. Par exemple, pour les aciers inoxydables austénitiques, la vitesse de réduction d'épaisseur dans ces conditions est comprise entre 4 et 10 µm/min.

Les étapes décrites précédemment décrivent la préparation d'éprouvettes dont l'épaisseur finale est de l'ordre de la taille moyenne de grains. Lors de la dernière étape de polissage une partie de la tête des éprouvettes peut être arrachée. Dans ce cas, d'une part on doit arrêter rapidement la réduction d'épaisseur, d'autre part les étapes à 3 µm et 1 µm ne sont pas faisables. C'est la raison pour laquelle on commence par polir jusqu'à 1 µm la surface étudiée puis dans un second temps on réduit l'épaisseur sur la seconde face. Dans le cas où l'on souhaite réaliser une éprouvette plus épaisse ne nécessitant pas d'étape de réduction d'épaisseur, on peut en revanche réaliser les étapes dans l'ordre inverse. Ce qui permet de terminer la préparation par le polissage final de la surface de travail. L'état de la surface de travail est contrôlée par des cartographie en AFM. Un exemples sur deux échantillons différents du type de résultat obtenu est reproduit figure 2.12. La surface ne présente pas de joints de grains visibles. On distingue des irrégularités et des rayures de polissage d'une profondeur de l'ordre de quelque nm. Celles-ci sont nettement discernables d'éventuels joints de grains.

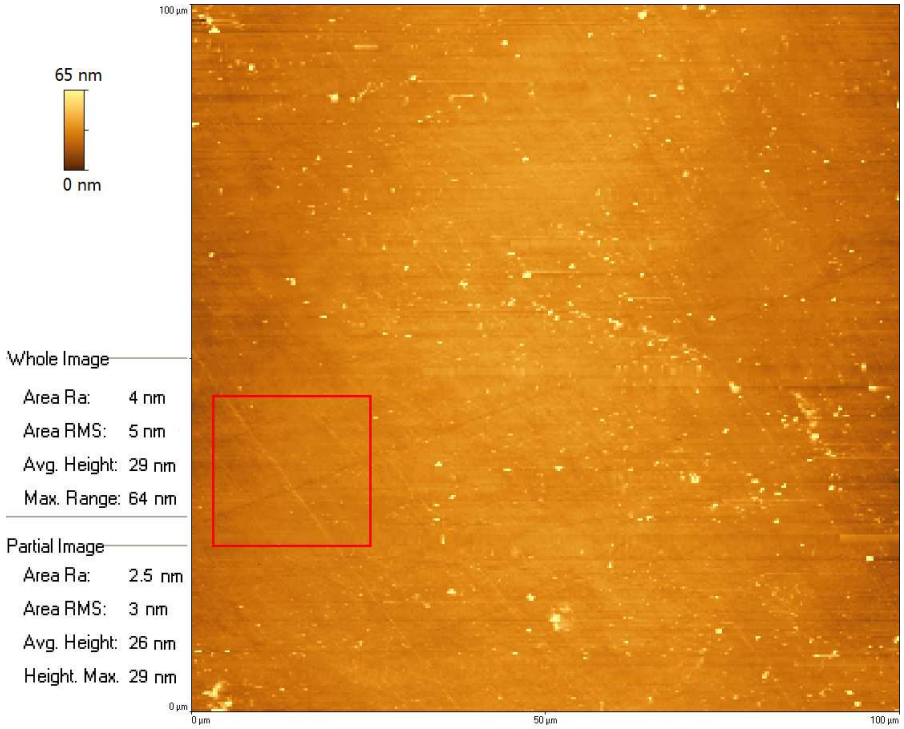

FIGURE 2.12 – Exemple de relief à la surface polie d'une acier inoxydable austénitique analysé par AFM. La rugosité Ra=4nm sur toute la plage de 100 µm × 100 µm ; Ra=3 nm sur la plage encadrée en rouge de dimensions approximatives 20 µm × 20 µm.

2.3.2 Réalisation du montage de traction lente ou d'essai à charge imposée, sous ultravide, à haute température

L'anlayse par AFM du glissement intergranulaire selon la composante v nécessite un état de surface le plus propre possible. En particulier, pour des essais à chaud, l'oxydation de surface est potentiellement critique pour distinguer de marches intergranulaire et a fortiori pour en évaluer la hauteur. Nous avons donc développé un banc d'essai mécanique à haute température sous ultravide, permettant d'atteindre des niveaux de vide plus bas que le montage décrit au paragraphe 2.2. Une vue générale de la ligne de traction est représentée figure 2.13.

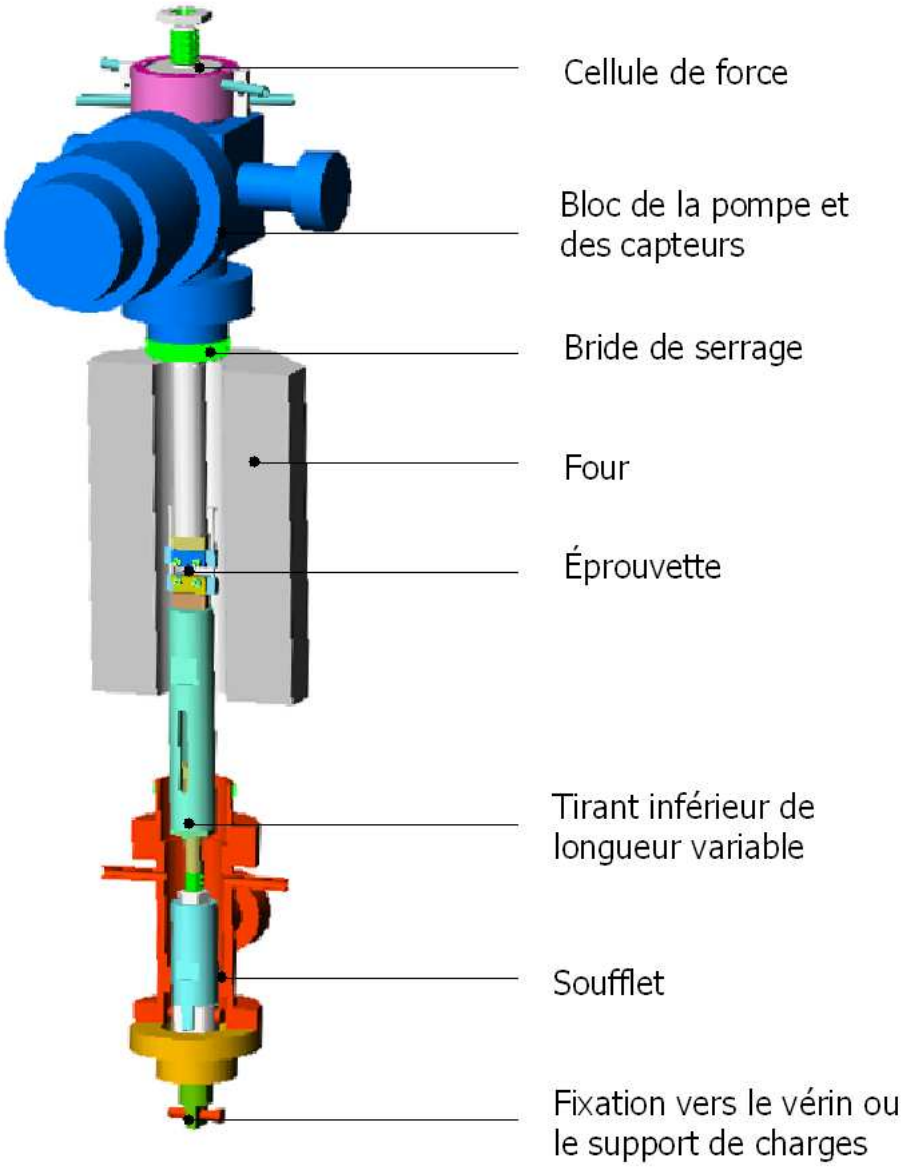

FIGURE 2.13 – Schéma de la ligne de traction du banc d'essais mécaniques à chaud, sous ultravide, pour des éprouvettes plates.

Le vérin permet de déformer la ligne de traction à des vitesses de déplacement imposée comprises entre 3,5 µm.h^{-1} (soit $\dot{\epsilon}$=3.10^{-7}s^{-1} pour notre géométrie d'éprouvette) et 15 mm.h^{-1}. En charge imposée, des masselottes sont suspendues directement à la ligne de traction, pour des valeurs pouvant varier entre 1kg et 90 kg. La vitesse de déplacement est mesurée par deux capteurs LVDT entre deux points rigides du carter de la machine et deux points de la ligne de traction situés à l'extérieur de l'enceinte étanche, sous le soufflet. Les capteurs LVDT sont calibrés avant chaque essai avec des instruments d'une résolution théorique de 200 nm. Compte tenu des incertitudes liées au positionnement et

à la stabilité des capteurs LVDT, nous estimons la précision de ces mesures de l'ordre de 1 µm.

2.3.3 Contrôle de la température

Le four est du même type que celui du montage décrit paragraphe 2.2, mais sa hauteur est de 26 cm. Dans cette configuration le rapport (longueur utile d'éprouvette)/(longueur des ampoules) est de 10^{-2}, à comparer à la valeur 10^{-1} sur le montage décrit au paragraphe 2.2. On devrait avoir ainsi une excellente homogénéité de la température le long de la partie utile de l'éprouvette. La température est régulée au dixième de degré au niveau de l'alimentation du four, à partir de la mesure de température par un thermocouple soudé sur une plaque et positionné dans une zone fixe des mors et collée à la tête supérieure de l'éprouvette. Dans ces conditions, on évalue une précision de 2 °C pour la température imposée à la partie utile de l'éprouvette. Un essai de calibration de la température a été réalisé en enregistrant simultanément la température sur ce point de référence et la température au centre de l'éprouvette dans des conditions d'essai. Le résultat de cette calibration est reproduit figure 2.14.

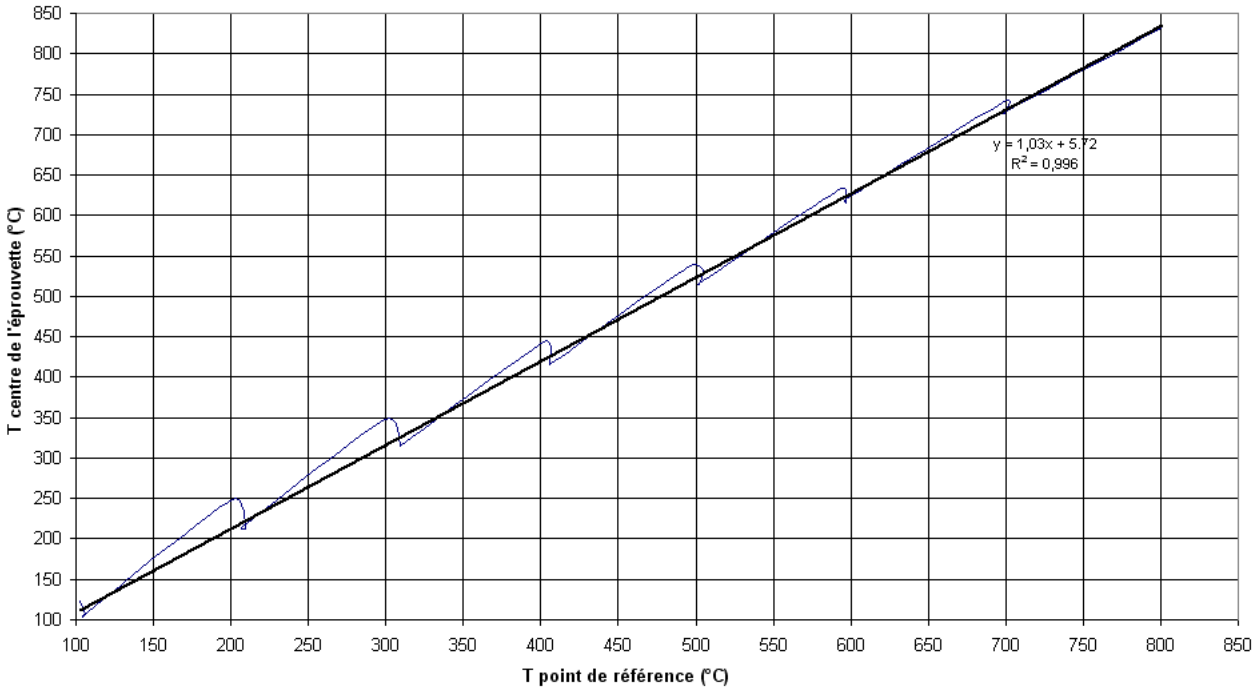

FIGURE 2.14 – Calibration de la température entre le point de référence et la partie utile de l'éprouvette.

Cette calibration nous permet de fixer une température de consigne connue (par exemple 650 °C) pour viser une température sur le centre de l'éprouvette (pour cet exemple 680 °C) sans avoir à souder un thermocouple directement sur la surface.

2.3.4 Contrôle de l'état de surface

Le rayonnement du four passe à travers un tube en quartz. L'étanchéité de l'enceinte est assurée sur toute l'enceinte par des brides ultravides avec des joints de cuivre recuits, sauf au niveau des extrémités du tube en quartz où l'on utilise des joints « viton » encastrés dans une couronne de serrage. Le niveau de vide ainsi atteint est typiquement de l'ordre de 2.10^{-7} torr avant montée en température. La montée en température s'effectue par paliers de 100 °C pendant 30 minutes chacun, afin d'évacuer les espèces dégazées à chaque palier. Des getters, des copeaux de titane et de zirconium, sont disposés à proximité de l'éprouvette pour capter l'oxygène résiduel, susceptible d'oxyder la surface des

éprouvettes. Nous avons analysé en spéctrométrie à décharge luminescente deux échantillons d'aciers inoxydables austénitiques testés dans des conditions identiques à 670 °C pendant 24h, l'un avec getter, l'autre sans. Les profils obtenus sont reproduits figure 2.15 et figure 2.16 respectivement.

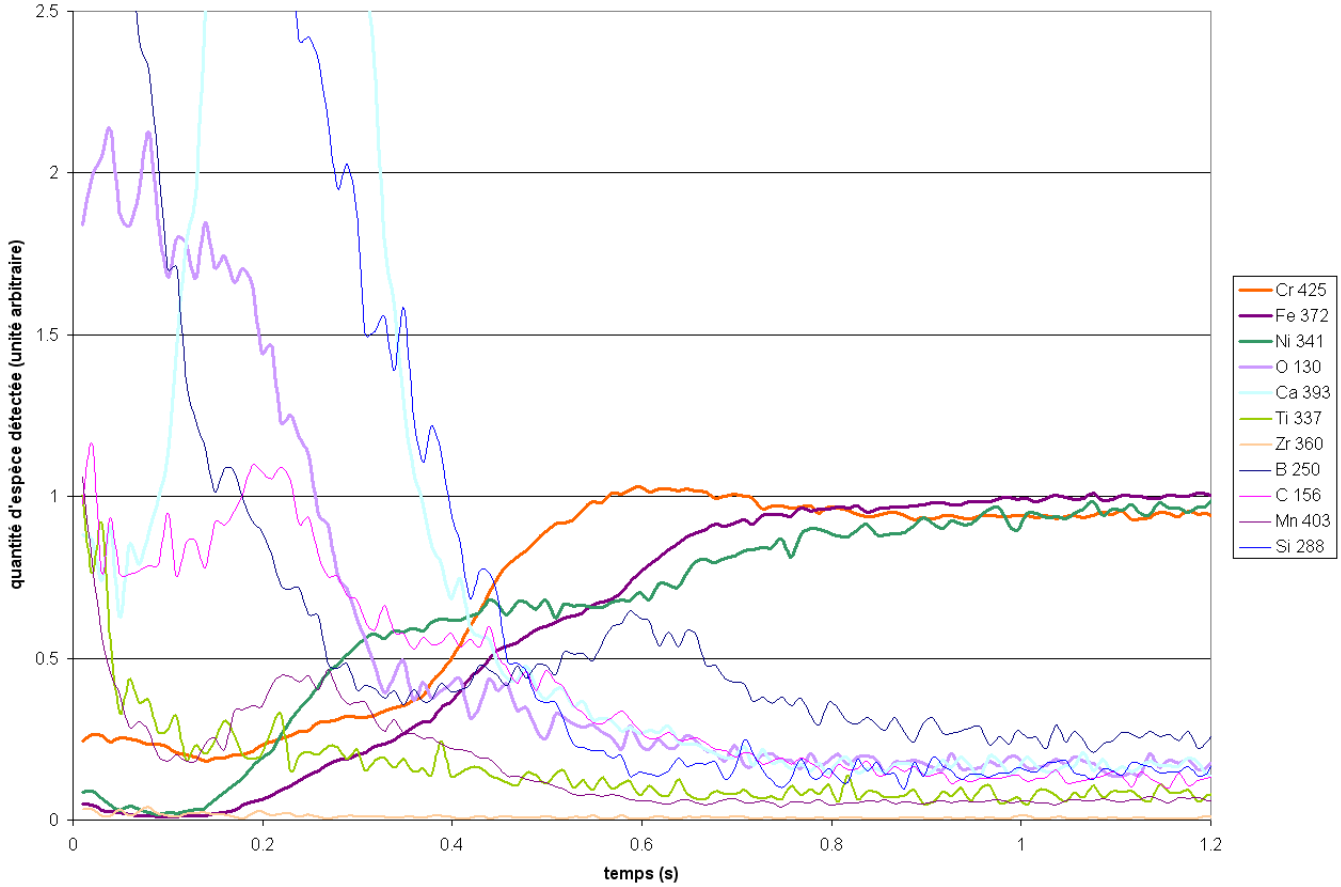

FIGURE 2.15 – Profils SDL obtenus sur un acier inoxydable 304 resté dans l'enceinte pendant 24h à 670°C avec getter.

Les profils obtenus ne donnent pas accès aux valeurs absolues des quantités d'espèces détectées, mais à leur évolution au cours du temps. Le temps est lié à l'épaiseur par la vitesse d'abrasion. Le diamètre du disque abrasé en SDL est de 4 mm. En présence de getters nous n'observons pas la couche d'oxyde de Cr qui se forme lorsque qu'il n'y a pas de getter. Compte tenue des vitesses d'abrasion estimées sur le dispositif de SDL utilisé, la couche formée lorsqu'il n'y a pas de getter a une épaisseur de l'ordre de 10 à 25 nm, et une épaisseur de l'ordre de 10 nm en présence de getters. Nous utiliserons donc systématiquement les getter dans nos essais à haute température sous ultravide. Cela nous affranchira a piori d'une partie de l'incertitude de mesures par AFM de marches au niveau des joints de grains. En effet, de ce point de vue, nous considérons trois configurations d'oxyde formé à la surface des échantillons en cours d'essais, représenté figure 2.17.

Au temps t_1, le glissement intergranulaire est négligeable. Au temps t_2, le glissement intergranulaire est mesurable et la couche d'oxyde est suffisament mince et homogène pour ne pas biaiser la mesure de l'amplitude de glissement intergranulaire. Au temps t_3, la couche d'oxyde est épaisse et plus hétérogène. Elle peut induire des erreurs significatives de mesure du glissement intergranulaire. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde formée en 24 heures à 680°C semble être inférieure à 10 nm. La figure 2.18 montre un exemple de caractérisation sur un AFM Veeco Innova de la surface d'un échantillon oxydé dans ces conditions.

Ce cas est une situation extrême par rapport à la plupart de nos essais, qui sont

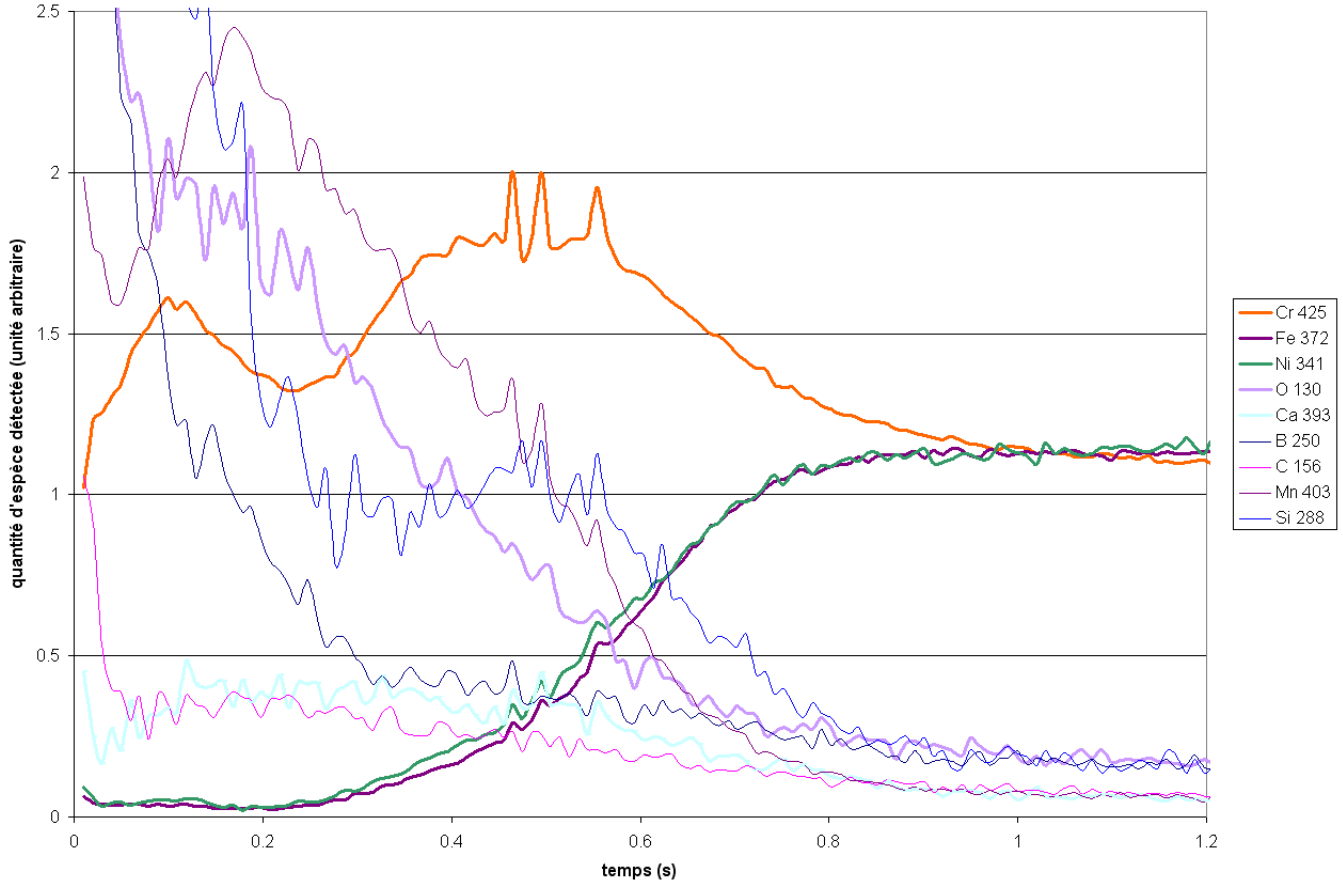

FIGURE 2.16 – Profil SDL obtenus sur un acier inoxydables 304 resté dans l'enceinte pendant 24h à 670°C sans getter.

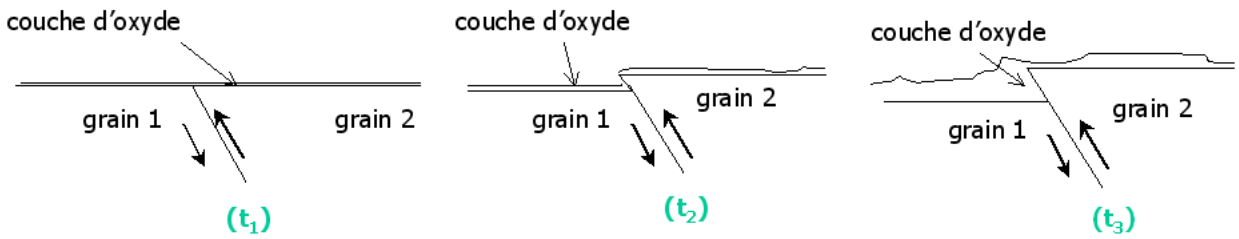

FIGURE 2.17 – Evolution attendue en cours d'essais de la couche d'oxyde en surface, à proximité d'un joint de grains présentant un glissement intergranulaire selon la composante v. Durées : $t_1 < t_2 < t_3$.

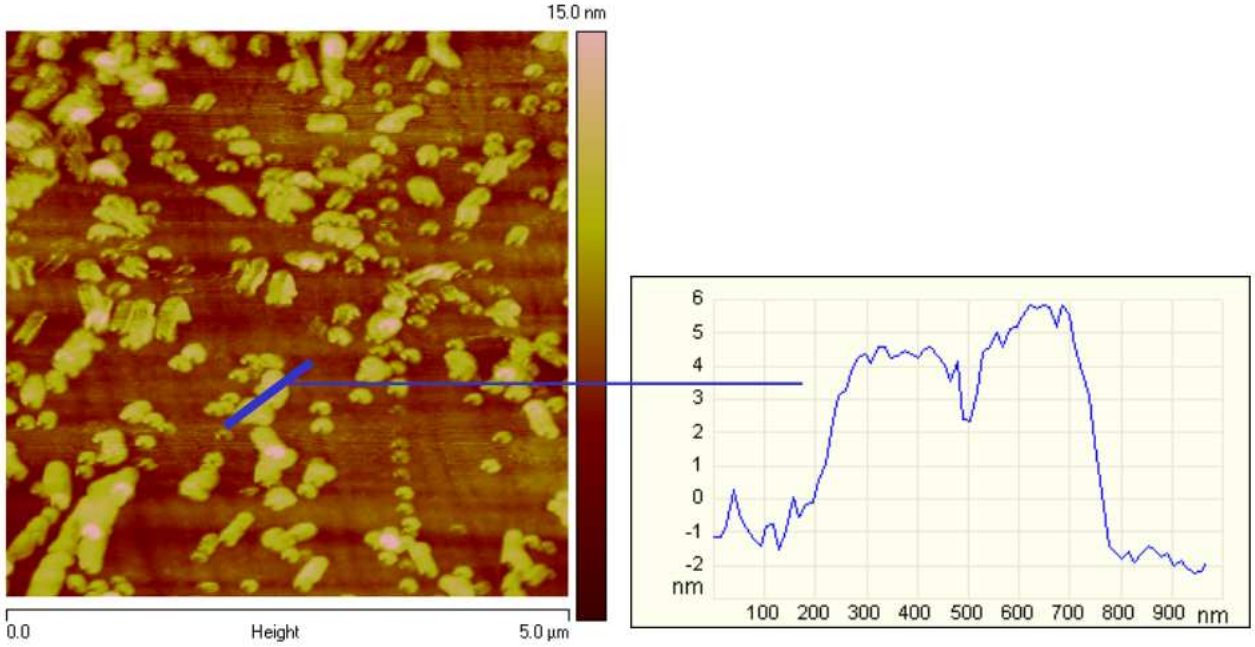

FIGURE 2.18 – Répartition et tailles des particules d'oxydes dans un cas « sévère » d'oxydation de la surface, sur un échantillon de 304H soumis à une température de 680°C pendant 24h. Analyse réalisée sur un AFM Veeco Innova.

pour l'essentiel moins sévères en terme de durée ou de température d'essai. Les particules d'oxyde sont nombreuses et de taille inférieure à 6 nm. Toutefois, on distingue nettement la surface polie de l'échantillon.

2.4 Mesures de marches par AFM

Compte tenu de ces résultats préliminaires aux analyses décrits au parapgraphe 2.3.4, nous excluons de nos mesures de marches dues au glissement intergranulaire celles inférieures au nm. Celles comprises entre 1 et 10 nm seront prises en considération si le glissement intergranulaire est détecté à cette amplitude de façon régulière, sur une partie significative de la longueur du joint analysé. Un exemple de marche due au glissement intergranulaire détectée et quantifiée, par notre AFM Topometrix, en suivant notre démarche expérimentale, est représenté figure 2.19.

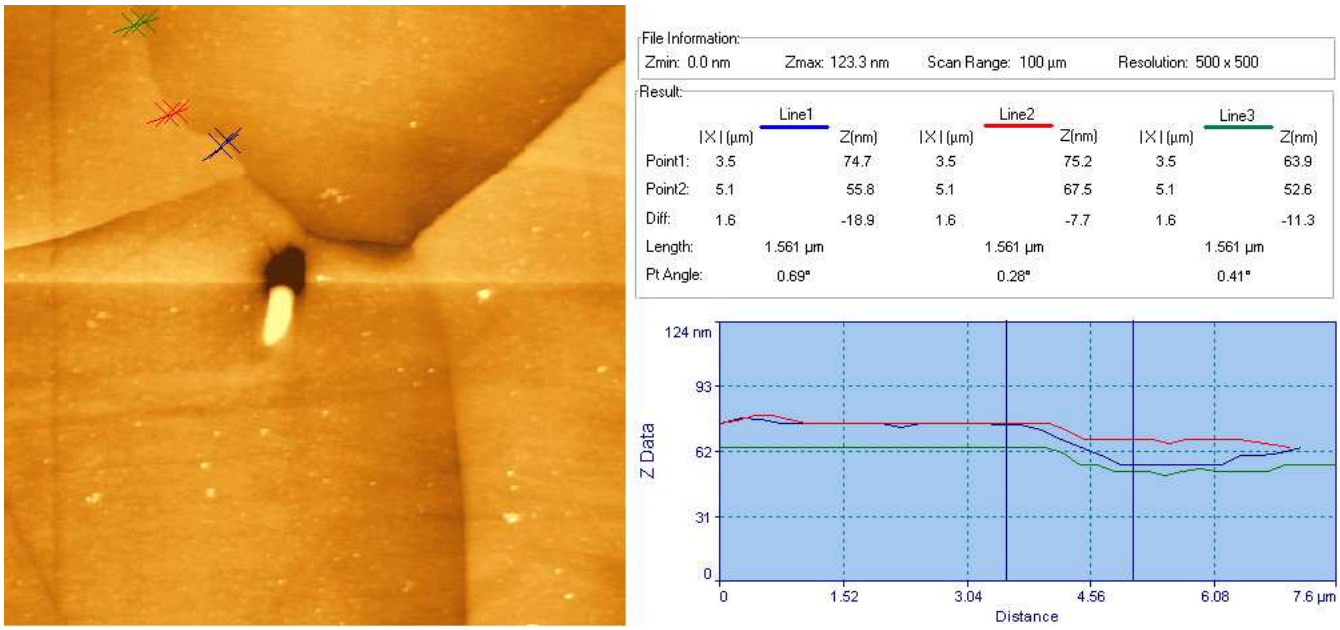

FIGURE 2.19 – Marches dues au glissement intergranulaire détectée par microscopie à force atomique (Topometrix) sur une éprouvette d'Inox-A, d'épaisseur 300 µm, déformée à 680°C pendant 05h00 sous une contrainte de 45 MPa. La hauteur de la marche mesurée ici est de l'ordre de 12 nm.

Les hauteurs de marches sont déterminées par la différence de hauteur, au niveau du joint de grains, entre les lignes de base des deux grains de part et d'autre du joint de grains. La hauteur de la marche est une moyenne de plusieurs (entre 4 et 8) mesures le long du joint. On considérant que l'état d'oxydation est identique sur les surfaces des deux grains, l'erreur induite par la présence de particules d'oxyde est la même pour les deux grains. Elle induit une éventuelle surévaluation au maximum de 5 nm, de la hauteur absolue des lignes de base.
La situation la plus défavorable en terme de précision de mesure de hauteur d'une marche à un joint de grains, serait d'une part que la ligne de base soit surévaluée sur toute les mesures individuelles de hauteur pour un des deux grains, pendant que l'autre ligne n'est pas surévaluée. Dans ce cas la hauteur de marche est surévaluée de 5 nm. Nous remarquons qu'il s'agit du cas de mesure le plus défavorable, pour l'état d'oxydation de surface le plus « sévère ». Nous estimons donc que l'erreur de nos mesures de marche est inférieure à 5 nm.

2.5 Autres techniques expérimentales

2.5.1 MEB - EDX

La microscopie électronique à balayage a permis de caractériser les matériaux étudiés et d'observer les conséquences de leur endommagement à l'échelle mésoscopique. En imagerie, on obtient des images de la surface à partir des électrons secondaires, émis suite à l'impact d'un faisceau d'électron incident qui balaye la surface analysée. Les images présentées dans ce manuscrit ont été obtenues sur deux MEB classiques (Jeol JSM-840 et Jeol JSM-6400) ou un MEB-FEG (Jeol JSM-6500F). Le dispositif d'analyse EDX permet de tracer un spectre en énergies, sur lequel les pics formés sont caractéristiques de l'élément émettant le photon X. Le volume d'émission est de l'ordre du µm^3.

2.5.2 EBSD

La méthode EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) donne accès à la cristallographie (orientation et phase) d'un matériau. Lorsqu'un faisceau incident d'électrons interagit avec la surface du matériau, une partie des électrons est rétrodiffusée. L'interaction avec le cristal induit une diffraction, selon la loi de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta_b = n\lambda$), d'électrons rétrodiffusés. L'intersection des cônes de diffraction avec un plan donne sur ce plan un diagramme de bandes quasi-rectilignes, appelé diagramme de Kikuchi. Un exemple d'un tel diagramme, obtenu sur un acier inxydable 316 est reproduit fig 2.20, à gauche [Tin06].

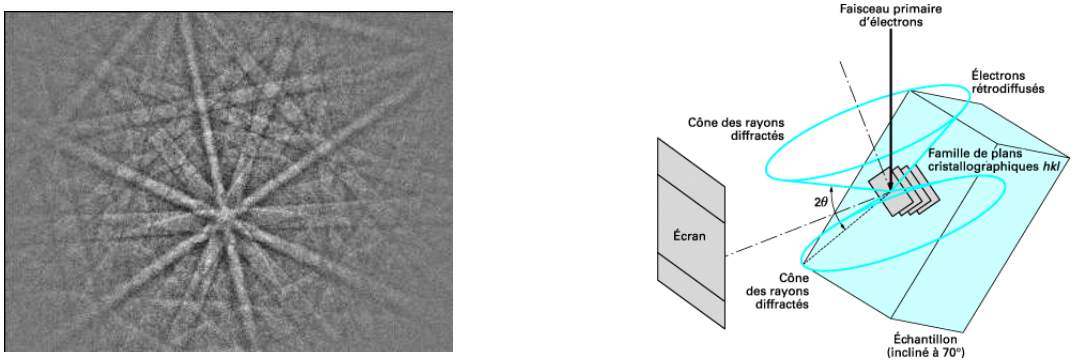

FIGURE 2.20 – A gauche, exemple de diagramme de Kikuchi obtenu sur un acier inoxydable 316 [Tin06]. A droite, Disposition de l'échantillon analysé, de l'écran et du faisceau en analyses EBSD. Les cones des rayons diffractés interceptent l'écran, où sont formées les bandes constituant le diagramme de Kikuchi [PR]

La position des bandes permet de remonter aux angles de diffraction et donc à l'espacement inter-réticulaire. Cette méthode permet donc d'obtenir l'orientation locale du cristal. Afin d'optimiser la formation des diagrammes de diffraction, la surface analysée est tiltée d'un angle de 70 ° par rapport à la normale au faisceau incident. Le plan d'intersection des cônes est un écran phosphore. Une caméra CCD enregistre le diagramme formé sur l'écran. La figure 2.20, à droite, montre la disposition des instruements lors d'une acquisition en EBSD. Les diagrammes de Kikuchi sont ainsi acquis et numérisés. Le traitement automatisé des diagrammes de Kikuchi permet de réaliser des cartographies d'orientations cristalline sur une plage déterminée. Nos cartographies ont été acquises sur un MEB-FEG (JEOL JSM-6500F), équipé d'un dispositif d'acquisition et de traitement EBSD Channel 5 de HKL Technology.

2.5.3 Spectrométrie Auger

Nous avons utilisé une méthode permettant d'analyser le rôle de la ségrégation d'impuretés aux joints de grains et aux surfaces libres formées par cavitation lors de la déformation à haute température d'un alliage. Cette méthode, développée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, repose sur deux étapes principales. Dans un premier temps, on réalise un essai de traction lente à haute température, interrompu peu avant la rupture. Ce type d'essai est réalisé pour des éprouvettes cylindriques sur le banc de traction à haute température sous vide secondaire décrit figure 2.9. Les éprouvettes sont ensuite découpées de façon à obtenir des quarts de cylindre. Ces quarts de cylindres sont entaillés à une hauteur correspondant à une forte densité de fissures observées en microscopie optique. La figure 2.21 illustre ces premières étapes.

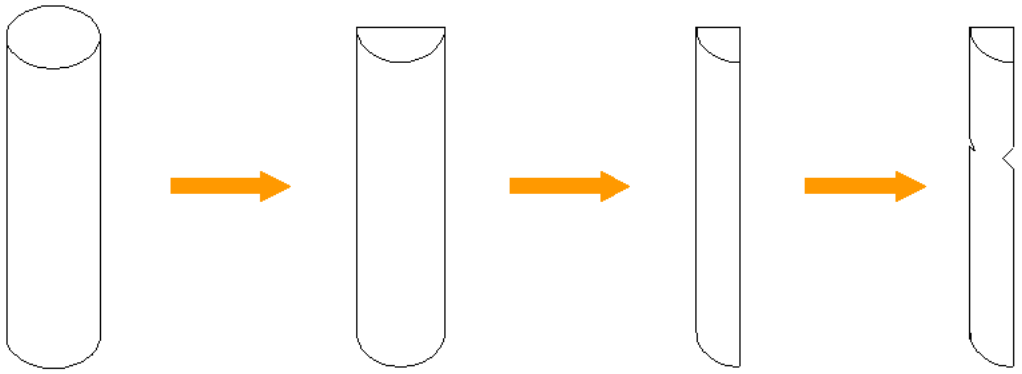

FIGURE 2.21 – Découpe du fut d'une éprouvette cylindrique (à gauche) ayant subit une traction lente à haute température, interrompue peu avant la rupture. Le but est d'obtenir une « allumette » à rompre in situ dans le spectromètre Auger (à droite).

Dans un second temps, le quart de cylindre est rompu sous ultravide dans le spectrometre Auger-XPS. Nous pouvons ainsi analyser directement en spectrométrie Auger une surface de rupture non contaminée, en particulier des facettes de grains ouvertes lors de la traction lente à haute température. La figure 2.22 montre la surface de rupture obtenue sur une éprouvette X-750 rompue dans le spectromètre.

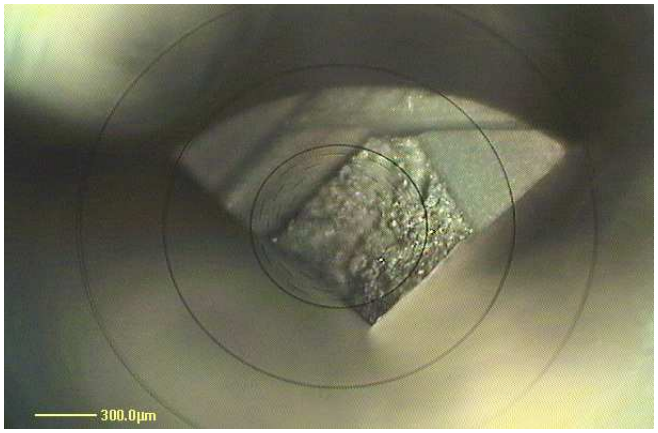

FIGURE 2.22 – Surface de ruture d'une éprouvettde X-750 rompue in situ dans le spectromètre. Les entailles sont nettement visibles sur les bords et du côté de la surface du fut de l'éprouvette cylindrique initiale.

En pratique, la spectrométrie Auger nécessite une enceinte ultravide dans laquelle l'échantillon analysé est soumis à un faisceau d'électrons ; les électrons Auger sont récupérés par un analyseur hémisphérique. On obtient ainsi un spectre d'électrons analysés en fonction de leur énergie cinétique. On identifie sur le spectre des pics caractéristiques des atomes initialement excités. Les couches atomiques analysées sont celles de l'extrême

surface, de l'ordre de quelques monocouches. L'intensité des pics étant liés à la quantité d'atomes produisant des électrons Auger, il est possible d'obtenir des informations quantitatives sur la composition de l'extrême surface. Dans notre étude les analyses Auger sont effectuées sur un spectromètre XPS-Auger Thetaprobe de chez ThermoElectron. La résolution latérale de l'appareil est ici de l'ordre de 200 nm. Les points d'analyse sont choisis à partir d'images en électrons secondaire de la surface d'étude. Ces caractéristiques sont donc particulièrement adaptées à l'étude fine des ségrégations aux joints de grains d'alliages métalliques.

Chapitre 3

Résultats

3.1 Références des essais

La première partie de cette étude, à savoir le comportement des alliages à haute température, a été réalisée sur des éprouvettes cylindriques. Par la suite, la majeure partie des résultats a été obtenue sur des éprouvettes plates. Pour la bonne compréhension du document, nous indiquons tableau 3.1 la référence de chaque éprouvette plate et les caractéristiques des essais réalisés.

Ref	**Matériau**	**e (µm)**	**e/L**	**(σ,t)** ou **$\dot{\epsilon}$,t**	**T (°C)**
A-1	Inox-A	70	0,5	45 MPa, 5h	680
A-2	Inox-A	300	2	45 MPa, 5h	680
A-3	Inox-A	1350	9	45 MPa, 5h	680
A-4	Inox-A	290	2	$1{,}5.10^{-6}$ s^{-1}, 39h	680
A-5	Inox-A	270	1,8	charge variable	680
A-6	Inox-A	215	1,4	35 MPa, 7h	680
B-1	Inox-B	150	2	65 MPa, 5h30	680
B-2	Inox-B	210	3	100 MPa, 5h30	680
B-3	Inox-B	260	3,5	55 MPa, 15h30	680
B-4	Inox-B	120	1,5	30 MPa 15h30	680
B-5	Inox-B	315	4	40 MPa, 5h	680
B-6	Inox-B	30	0,4	100MPa, 2h	680
B-7	Inox-B	290	4	charge variable	680
X-1	X-750	330		200MPa, 86h	750
X-2	X-750	300		300 MPa, 5 min	750
600-1	600	315		charge variable	360

TABLE 3.1 – Références des éprouvettes plates testées

3.2 Comportement mécanique à haute température en traction lente et en essais à charge imposée

3.2.1 Perte de ductilité à haute température

Les mécanismes de fragilisation à haute température se traduisent par une perte de ductilité des alliages concernés. Cette perte de ductilité peut être caractérisée de plusieurs façons. Nous avons choisi de la quantifier par la réduction de section à rupture d'éprouvettes cylindriques, définie selon l'équation 3.1[1].

$$Z = \frac{S_0 - S}{S_0} \tag{3.1}$$

A partir d'essais réalisés à plusieurs températures nous mettons en évidence les poches de ductilité. Ce type d'essai a été réalisé pour deux nuances :

- un acier inoxydable austénitique 321 commercial, ayant préalablement subi un traitement d'austénitisation à 1100 °C pendant 1h.
- l'alliage base nickel X-750.

Sur ces deux nuances nous avons effectué des essais à vitesse de déformation imposée de 3.10^{-6} s^{-1}, sous vide secondaire.

Nuance 321

La figure 3.1 représente la réduction de section en fonction de la température d'essai pour la nuance 321.

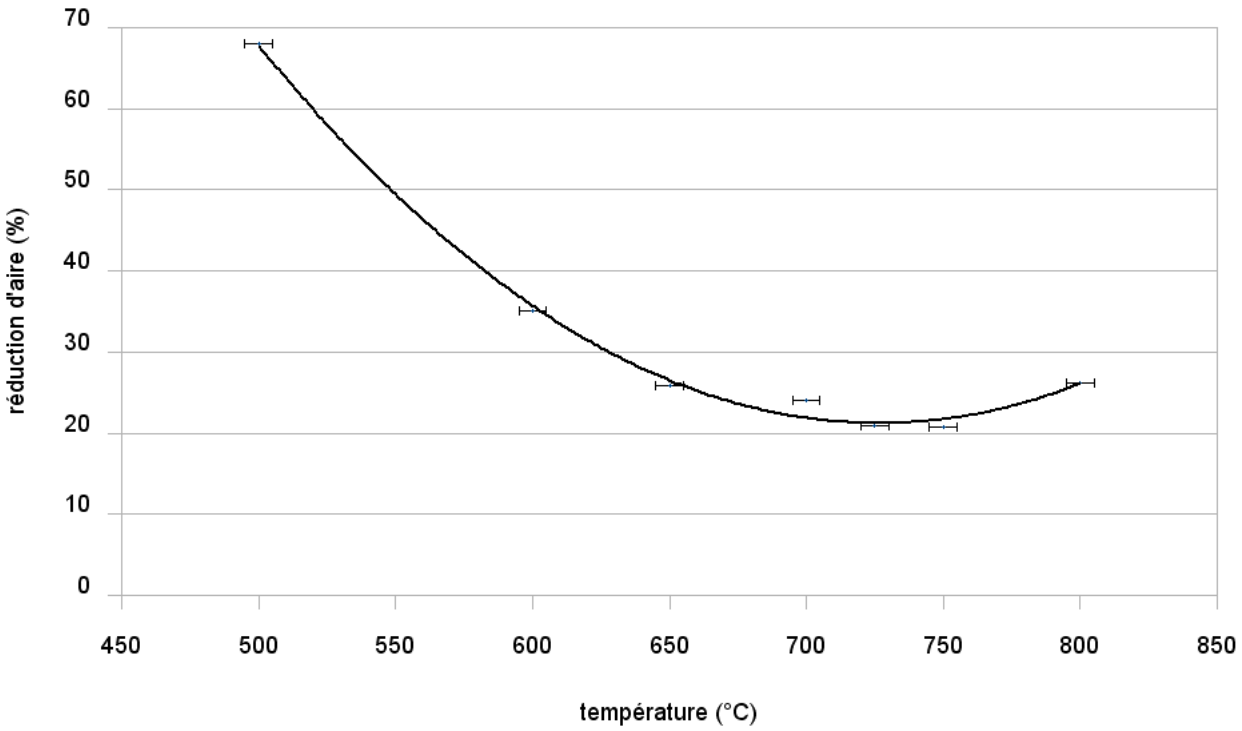

FIGURE 3.1 – Poche de ductilité obtenue sur un acier inoxydable austénitique 321 préalablement soumis à un traitement d'austénitisation.

La surface de rupture à 600 °C, figure 3.2, présente des cupules caractéristiques d'une rupture ductile. Sur la surface du fût à 600 °C, les grains sont fortement déformés et l'on observe quelques décohésions intergranulaires.

1. Nous rappelons que les définitions des symboles utilisés sont indiquées en début du document, page 21

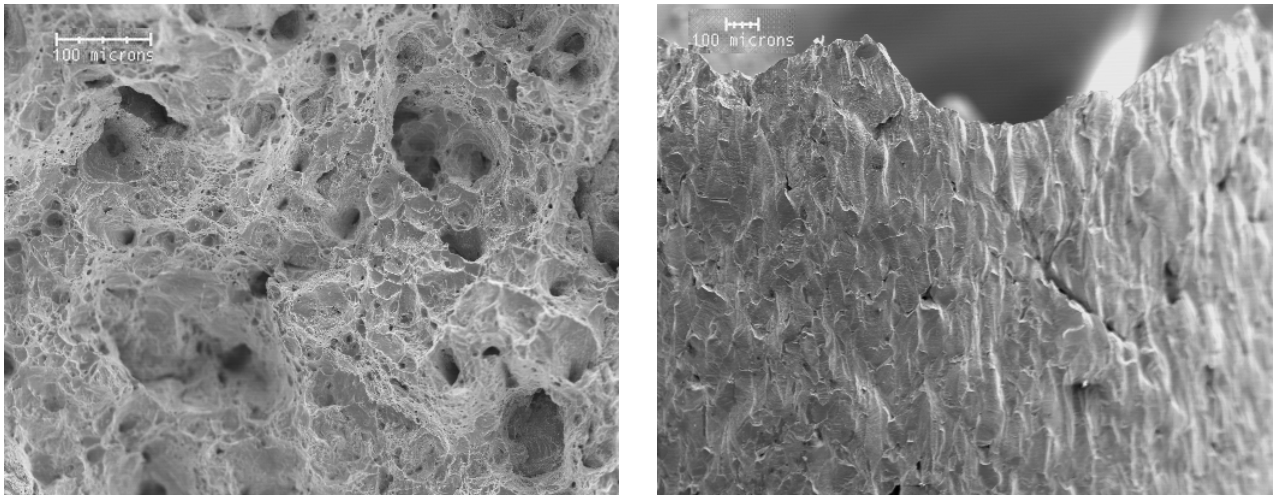

FIGURE 3.2 – Surface de rupture (à gauche) et surface du fût (à droite) de l'acier inoxydable austénitique 321 rompu à 600 °C.

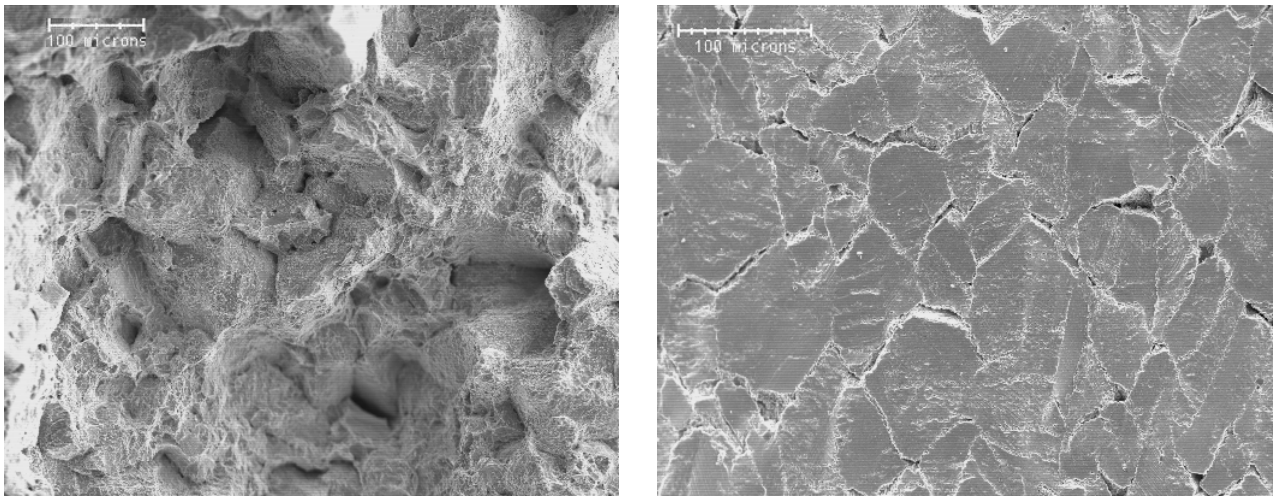

FIGURE 3.3 – Surface de rupture (à gauche) et surface du fût (à droite) de l'acier inoxydable austénitique 321 rompu à 725 °C.

A 725 °C le facies de rupture, figure 3.3, présente des zones ductiles et des zones intergranulaires à facettes de grains microductiles ; des fissures intergranulaires sont nettement visible sur le fût.

Nuance X-750

La figure 3.4 représente la réduction de section en fonction de la température d'essai, pour la nuance X-750 à une vitesse de déformation de $3.10^{-6}s^{-1}$.

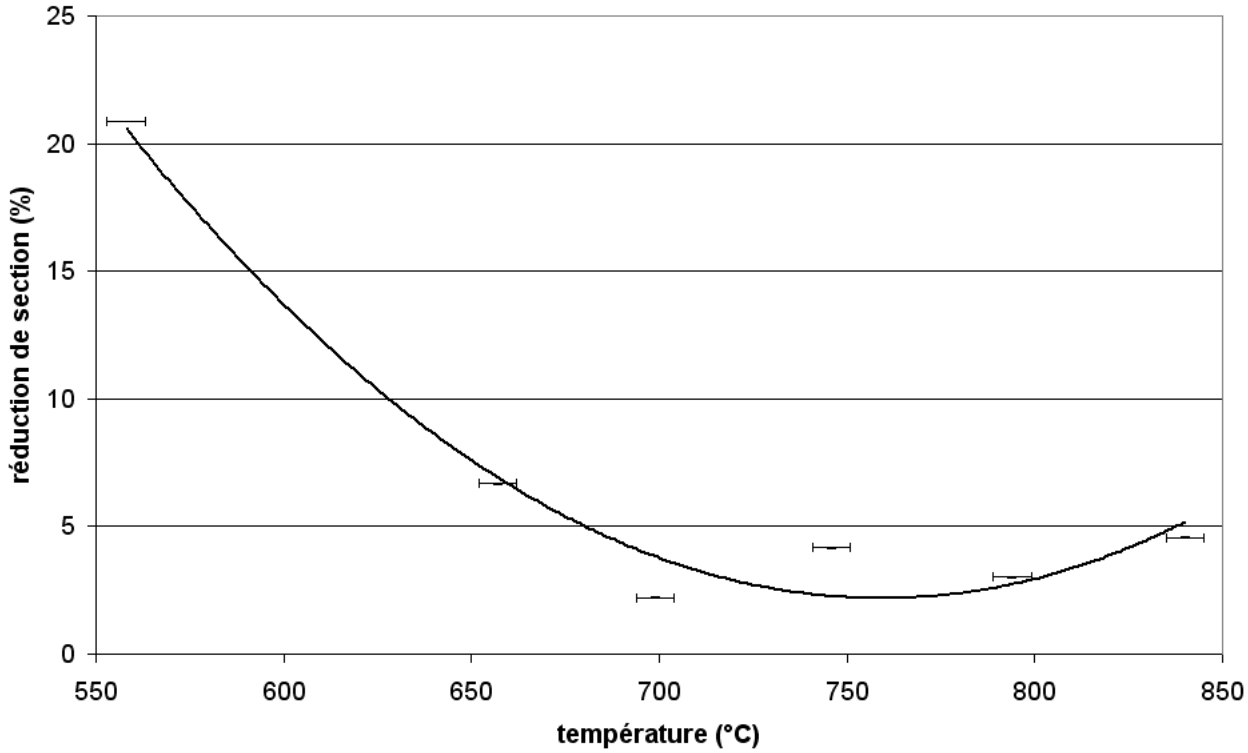

FIGURE 3.4 – Poche de ductilité de l'alliage X-750, obtenue suite à des essais entre 550 °C et 850 °C à une vitesse de déformation de $3.10^{-6}s^{-1}$.

Chaque éprouvette rompue a été observée au MEB. A titre d'exemples caractéristiques de ductilités différentes, nous reproduisons d'une part des images du fût et de la surface de rupture de l'éprouvette rompue à 550 °C, figure 3.5, d'autre part des images du fût et de la surface de rupture de l'éprouvette rompue à 700 °C, figure 3.6.

A 550 °C les grains sont nettement déformés et allongés dans la direction de sollicitation. La surface de rupture présente majoritairement des zones transgranulaires ductiles et on y distingue des facettes de grains microductiles.

A 700 °C la rupture est majoritairement intergranulaire microductile associée à quelques ligaments intragranulaire ductiles. Le fût présente des fissures intergranulaire orientées perpendiculairement à la direction de sollicitation.

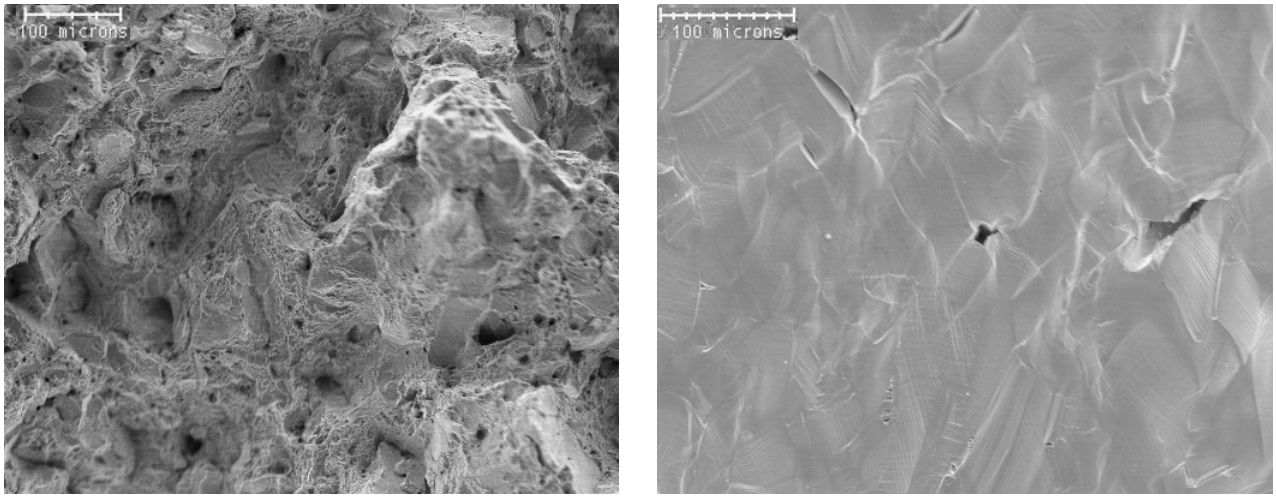

FIGURE 3.5 – Surface de rupture (à gauche) et surface du fût (à droite) de l'alliage X-750 rompu à 550 °C.

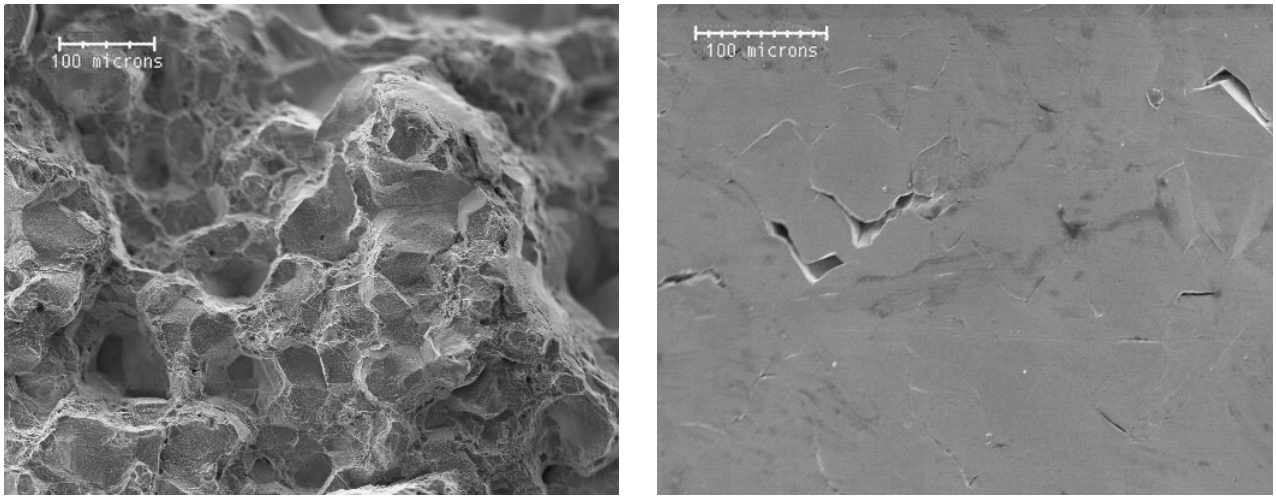

FIGURE 3.6 – Surface de rupture (à gauche) et surface du fût (à droite) de l'alliage X-750 rompu à 700 °C.

Nous avons également réalisé à la température de 700 °C un essai de traction dans les mêmes conditions, mais sous ultravide (2.10^{-7} torr). La rupture, représentée figures 3.7 et 3.8, est à nouveau majoritairement intergranulaire avec un caractère microductile très marqué sur l'ensemble des facettes intergranulaires..

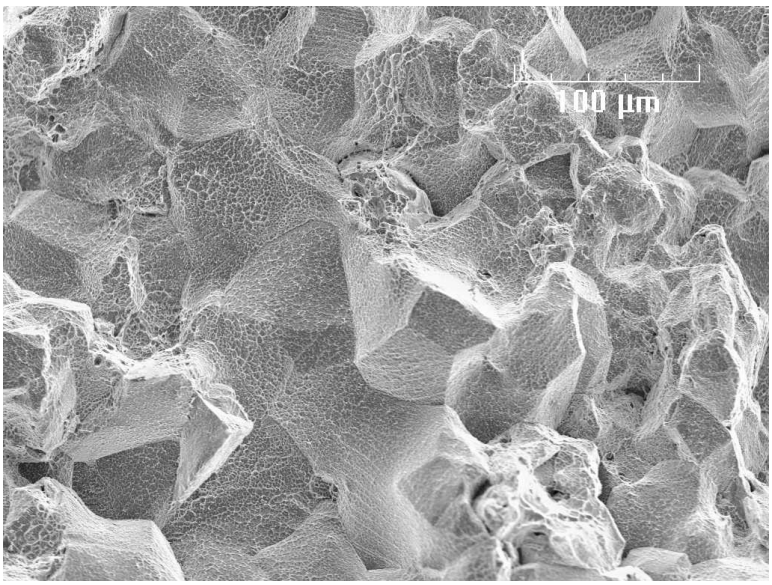

FIGURE 3.7 – Surface de rupture d'une éprouvette cylindrique de X-750 rompue à 700 °C sous un vide de 2.10^{-7} torr.

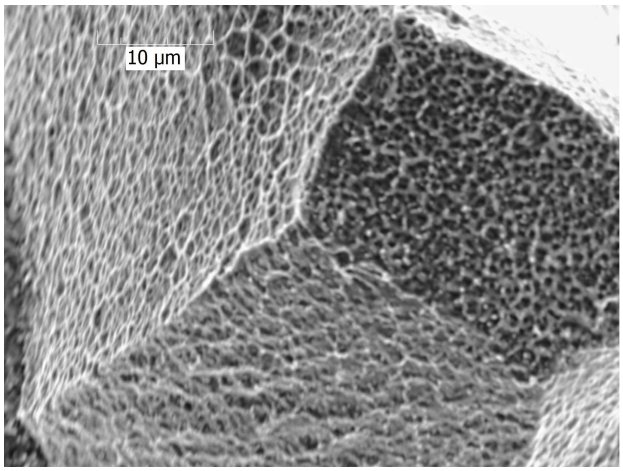

FIGURE 3.8 – Surface de rupture d'une éprouvette cylindrique de X-750 rompue à 700 °C sous un vide de 2.10^{-7} torr (détail).

Les facettes représentées figure 3.9 montrent deux tailles de cupules différentes : de l'ordre de 200 nm et 1 µm. Les deux tailles montrées ici sont les deux bornes de la gamme de dimensions caractéristiques des cupules, observées sur toute la surface de rupture.

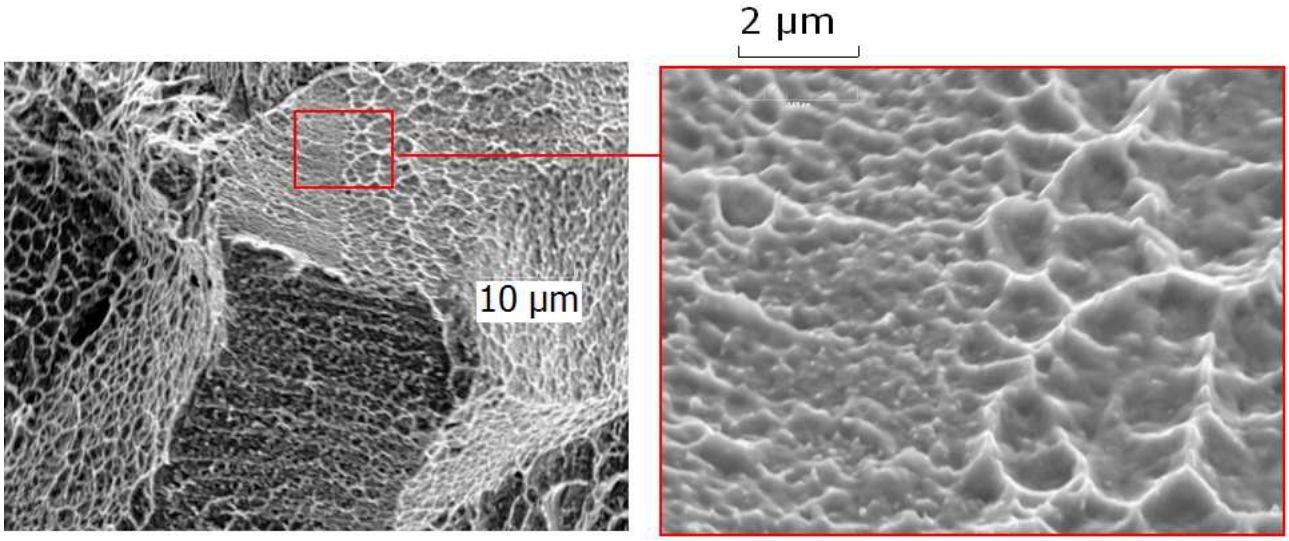

FIGURE 3.9 – Deux zones de tailles de microcupules différentes sur une même facette de X-750 rompu à 700 °C.

La surface du fût présente des fissures intergranulaires sur des joints orientés perpendiculairement à la direction de sollicitation (figures 3.10 et 3.11). La figure 3.11 montre une fissure ouverte sur un joint perpendiculaire à la direction de traction, appartenant à un point triple dont les deux autres joints (à gauche sur la figure) présentent des cavités réparties sur toute leur longueur. On observe de plus une activité marquée des systèmes de glissement dans l'environnement proche du point triple.

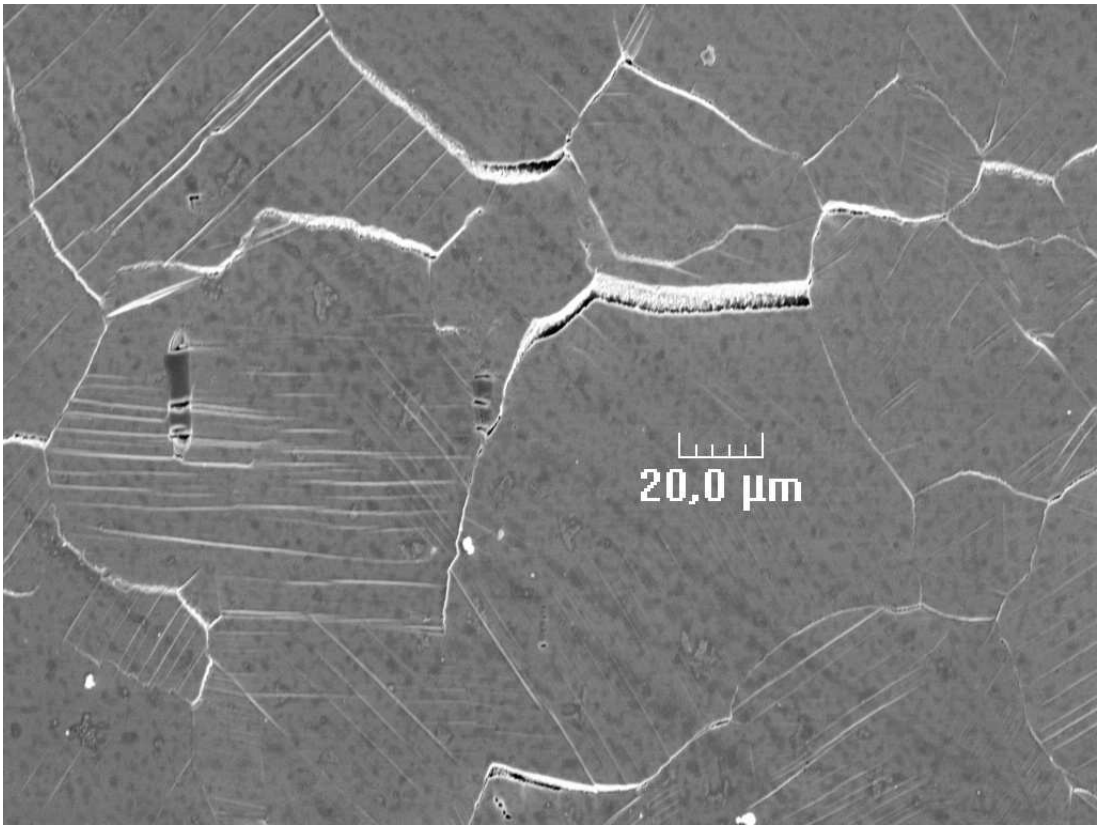

FIGURE 3.10 – Fissures sur le fût d'une éprouvette cylindrique de X-750, rompue à 700 °C sous un vide de 2.10^{-7} torr.

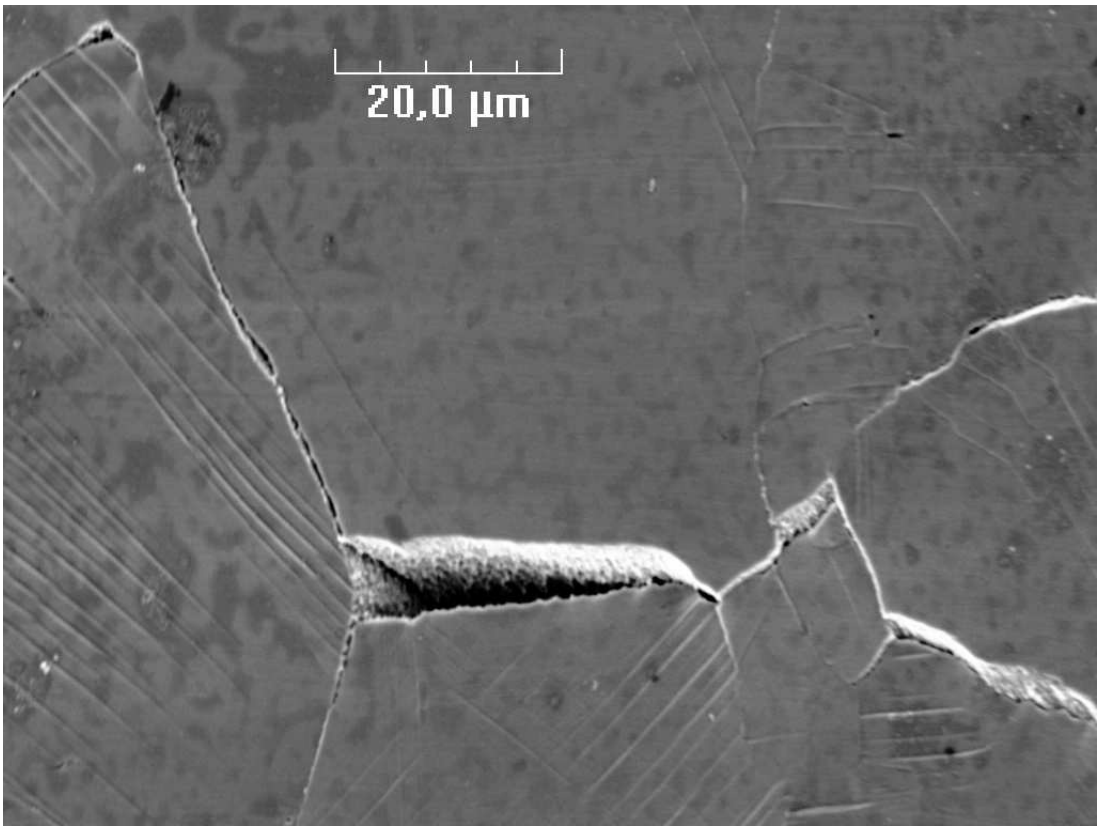

FIGURE 3.11 – Fissure à un point triple sur le fût d'une éprouvette cylindrique de X-750, rompue à 700 °C sous un vide de 2.10^{-7} torr.

3.2.2 Comportement en traction lente

Comparaison des courbes obtenues pour différentes vitesses et différentes géométries

Des essais de traction lente ont été réalisés pour plusieurs nuances, sous ultravide sur des éprouvettes plates et/ou sous vide secondaire sur des éprouvettes massives, dans des gammes de températures comprises entre 650 °C et 700 °C et de vitesses de déformation imposée comprises entre $3.10^{-6}s^{-1}$ et $3.10^{-7}s^{-1}$. La figure 3.12 représente les courbes de tractions obtenues sur la nuance Inox-B pour deux éprouvettes plates de quelques centaines de µm d'épaisseur, déformée à $1.10^{-6}s^{-1}$ et pour deux éprouvettes cylindriques d'un diamètre de l'ordre de 4 mm, déformées à $3.10^{-6}s^{-1}$. La traction de l'éprouvette d'épaisseur 300 µm a été volontairement interrompue bien avant la rupture.

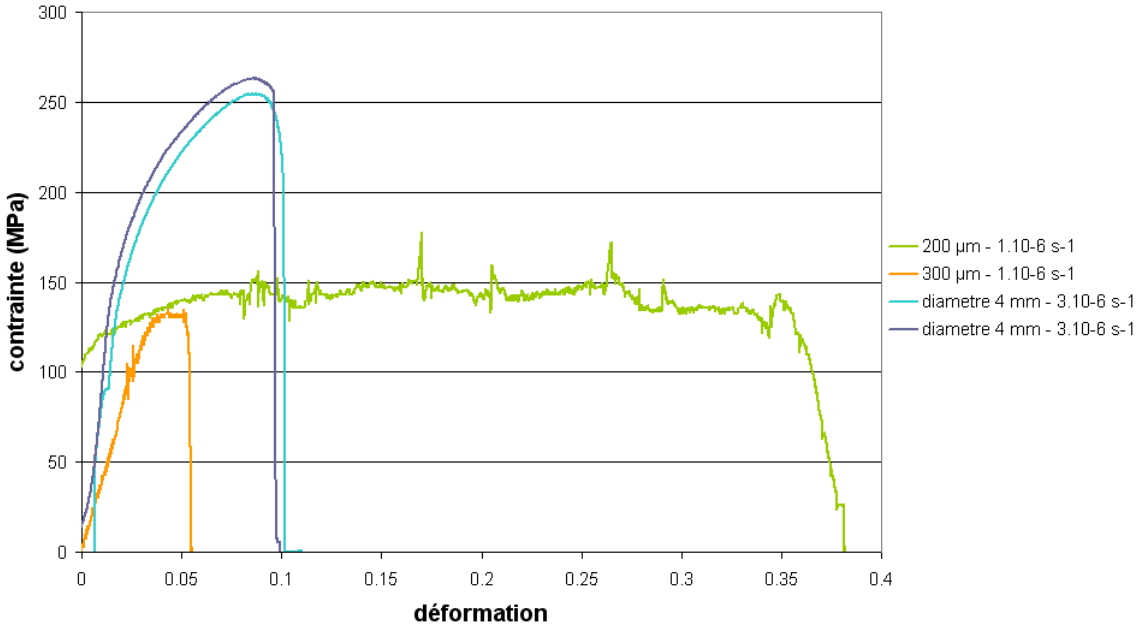

FIGURE 3.12 – Courbes de traction obtenues sur quatres éprouvettes d'Inox-B dont les caractéristiques sont rappelées en légende.

On distingue clairement deux types de comportements. D'une part pour des éprouvettes plates et minces, on atteint un niveau de contrainte de l'ordre de 150 MPa qui se stabilise pour des taux de déformation importants. D'autre part pour les éprouvettes cylindriques massives, les niveaux de contraintes maximum atteintes sont de l'ordre de 250 MPa, l'écrouissage augmente jusqu'à un taux de déformation proche de la rupture qui intervient plus tôt que pour les éprouvettes plates.
Les essais sur les éprouvettes cylindriques ont été réalisés sur une machine différente de celle des essais sur éprouvettes plates. Nous avons vérifié la reproductibilité des essais d'une machine de traction à l'autre, en réalisant un essai de traction sur l'alliage X-750 sur la machine pour éprouvette plate (sous ultravide). La figure 3.13 illustre la comparaison de cet essai avec un essai à la même température et à la même vitesse de déformation, sur la machine de traction pour éprouvettes cylindriques.

La comparaison des deux courbes obtenues nous permet de vérifier que l'effet de la géométrie ne s'explique pas par un défaut de reproductibilité des essais. Cette répartition en deux types de comportement selon la géométrie est confirmée si on étend la comparaison aux autres nuances d'alliages de la série 300 testées aux cours de notre étude. La figure

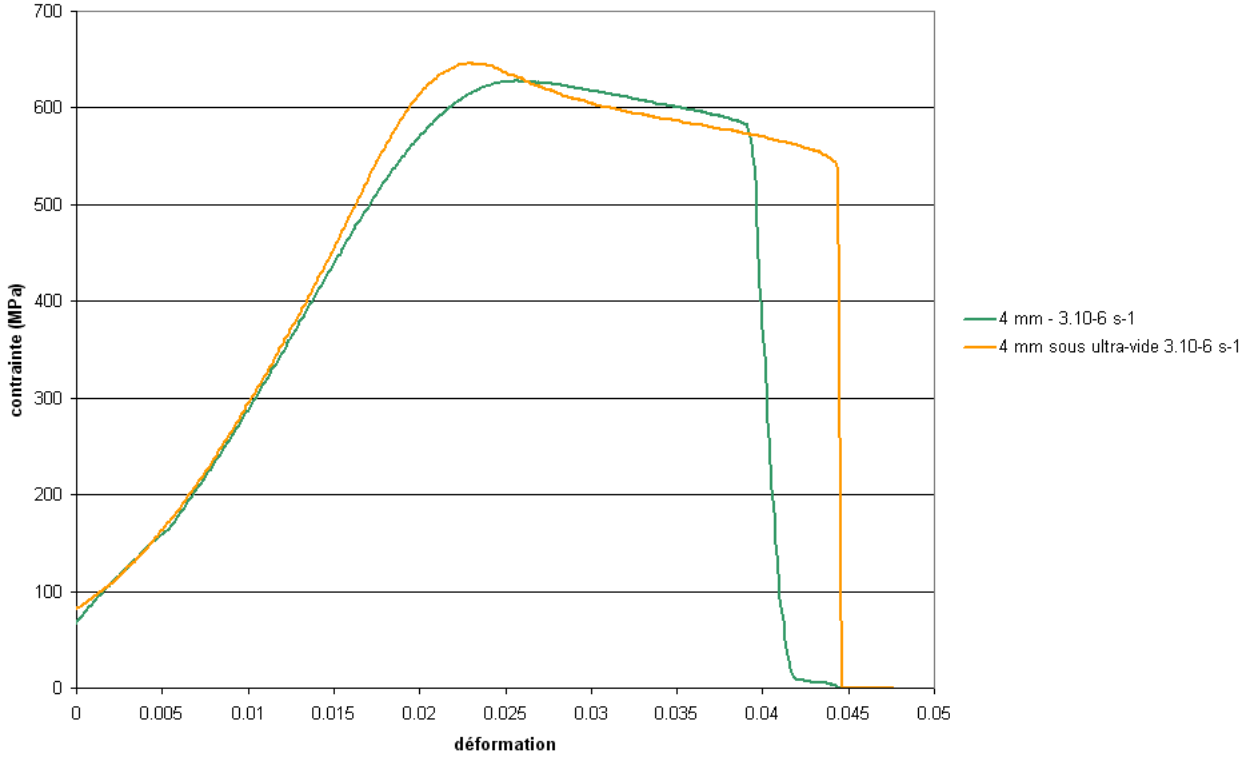

FIGURE 3.13 – Courbes de traction obtenues sur la nuance X-750, sur la machine de traction lente pour éprouvettes cylindriques (en vert), et sur la machine de traction lente pour éprouvettes plates, sous ultravide (en orange).

3.14 illustre cette comparaison [2].

Relation entre $\dot{\epsilon}$ et σ

Pour les essais précédemment décrits, les éprouvettes plates sont toutes déformées à des vitesses 3 à 10 fois inférieures à la vitesse de déformation des éprouvettes massives. En faisant l'hypothèse que, dans cette gamme de vitesse, la contrainte suit une loi du type $\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$, on peut évaluer un exposant n à partir du tracé représenté figure 3.15. Le coefficient n vaut alors 2 pour l'Inox-B. Avec une démarche similaire concernant les deux nuances de 321 (en supposant que les deux nuances de 321 suivent une loi de comportement comparable), l'exposant n correspondant est de l'ordre de 4-6. Cependant les valeurs de n ainsi trouvées sont certainement approximatives et doivent être considérées comme apparentes, notamment du fait de l'influence de la géométrie sur les niveaux de contrainte atteints (cf. § 3.2.2)

3.2.3 Comportement à charge imposée

Nous nous intéressons à une déformation de fluage, donc lente, permettant d'activer et de mettre en évidence le glissement intergranulaire. Une éprouvette soumise à un essai à charge imposée suit a priori un comportement comparable à celui d'un essai de fluage, en plusieurs stades. Nous avons choisi de travailler dans la gamme de vitesse de 10^{-8}s$^{-}1$, suffisament lente pour activer le glissement intergranulaire, mais suffisament rapide pour espérer détecter des marches dues au glissement intergranulaire, après un essai de quelques

2. L'essai sur une éprouvette plate en acier inoxydable austénitique 321 a été réalisé lors de mise au point du banc d'essai sous ultravide, sur une nuance différente de la nuance de 321 étudiée au paragraphe 3.2.1. Nous n'avons pas retenu ces nuances d'acier inoxydable austénitique 321 pour l'étude du glissement intergranulaire.

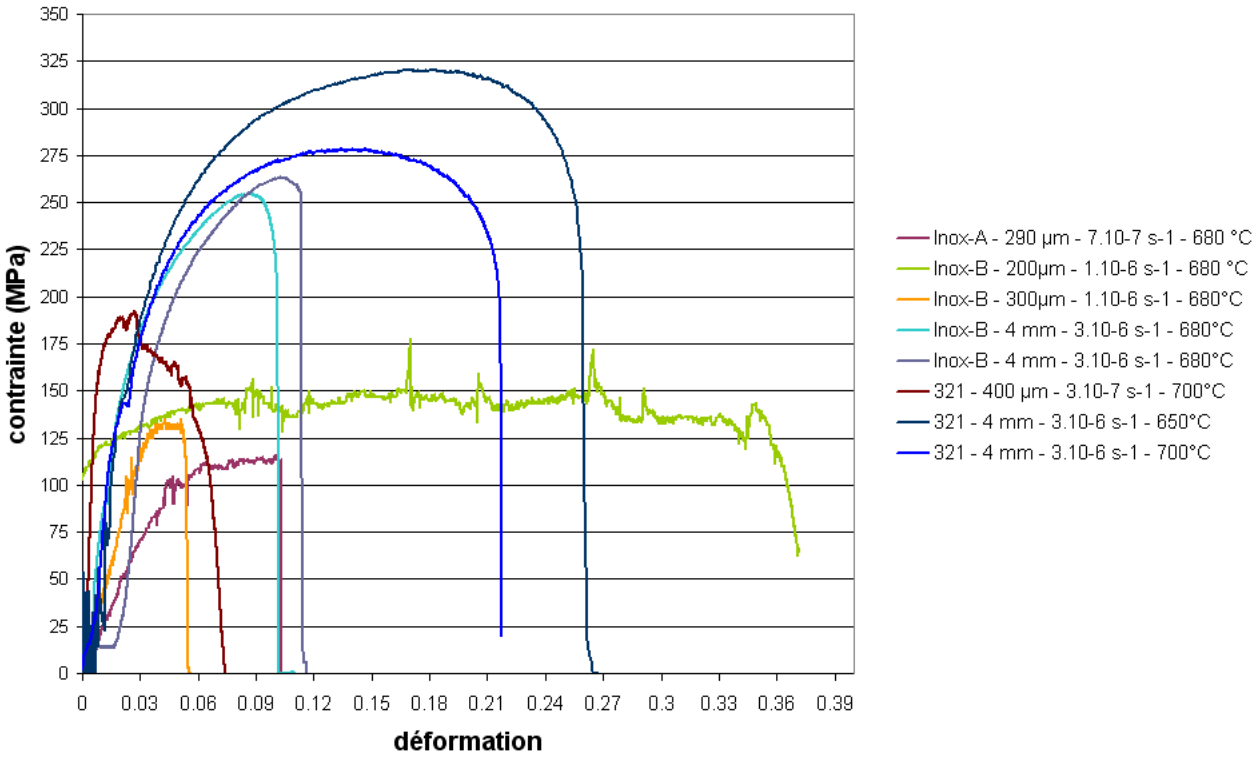

FIGURE 3.14 – Courbes de traction obtenues pour trois types d'alliages de la série 300 : l'Inox-A, l'Inox-B et deux nuances d'aciers inoxydables AISI 321. Les éprouvettes massives sont cylindriques et ont un diametre de 4 mm. Les éprouvettes minces sont plates, leur épaisseur est indiquée dans la légende. Y sont indiquées également les conditions d'essai pour chaque éprouvette.

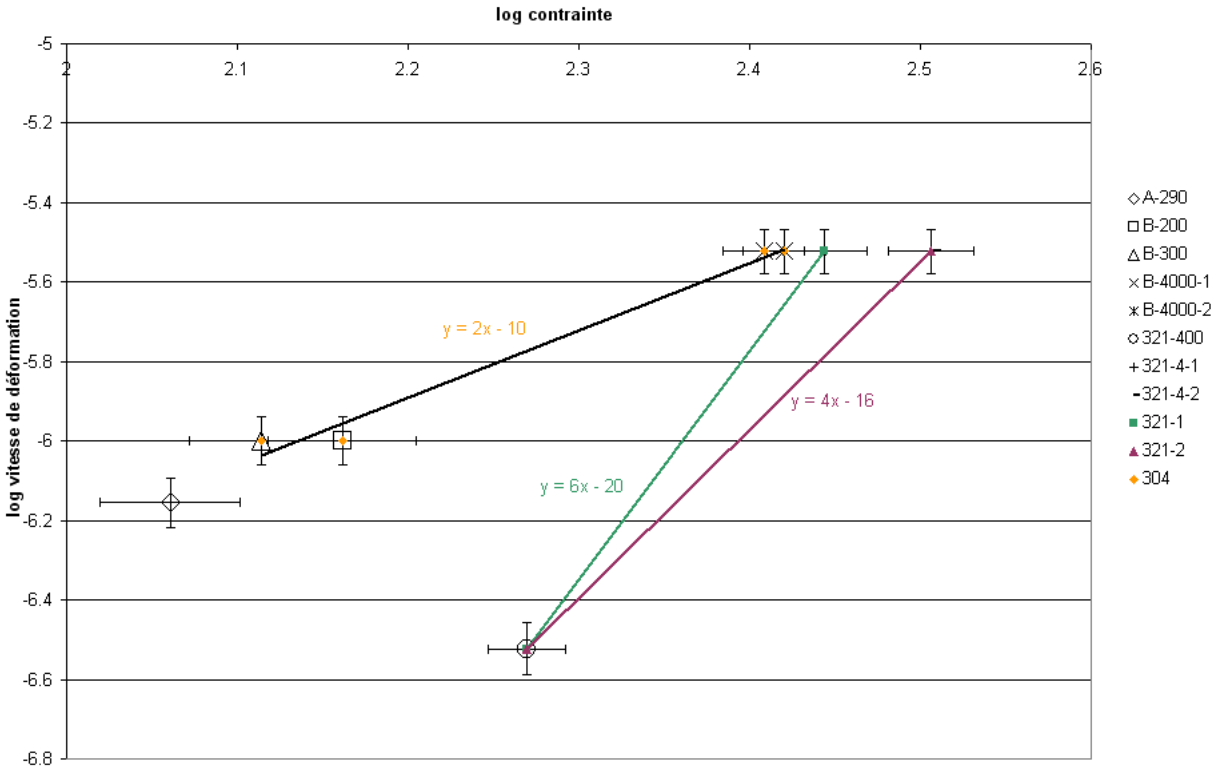

FIGURE 3.15 – Tracé de log$\dot{\varepsilon}$ en fonction de logσ à partir des données acquises lors des essais à vitesse de déformation imposée sur différents alliages de la série 300. La légende indique la nuance et la dimension (diamètre en mm ou épaisseur en µm) de l'éprouvette concernée.

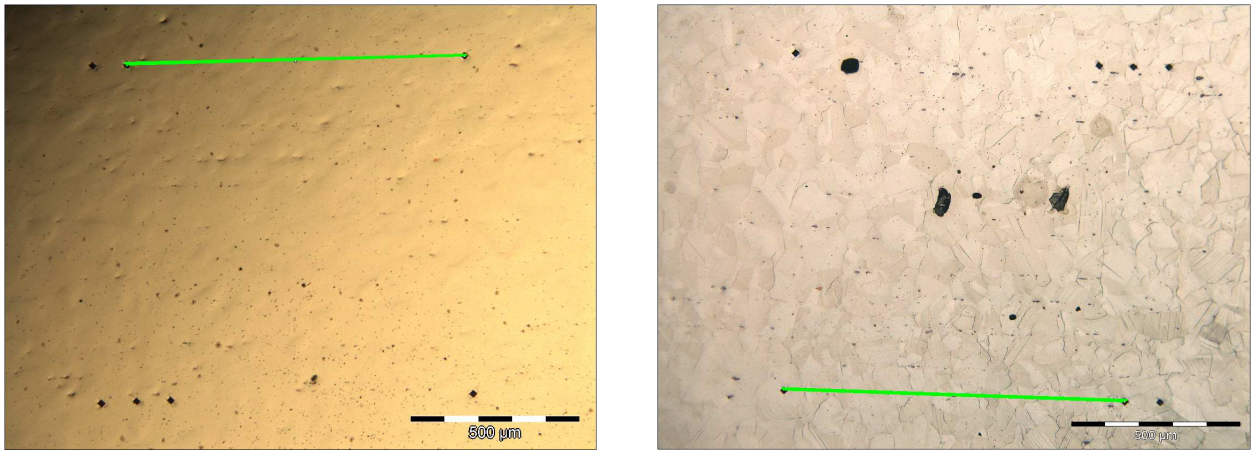

FIGURE 3.16 – Mesure de l'écart entre empreintes de microdureté sur l'éprouvette X-2, avant (à gauche) et après (à droite) essai.

heures.
Une déformation de fluage se décompose en quatre parties successives : une déformation initiale, un stade primaire, un stade secondaire stationnaire et un stade tertiaire d'endommagement. Nous n'avons jamais atteint ce dernier stade. La vitesse de déformation au stade secondaire peut être évaluée à partir des mesures de déplacements une fois le régime stationanire atteint. Elle est calculée à partir de la moyenne des déplacements enregistrés par les capteurs LVDT.
L'amplitude cumulée des stades antérieurs (déformation instantanée et stade primaire) a été évaluée par deux méthodes.
D'une part en mesurant l'écart, avant et après essai, entre des empreintes de microduretés situées sur la partie utile de l'éprouvette. Nous avons ainsi une estimation de la déformation totale. Compte tenu de la courte durée de nos essais, la contribution à la déformation totale du stade secondaire (s'il est atteint) est très faible par rapport au total de la déformation instantanée et de la déformation au stade primaire. Nous reproduisons figure 3.16 un exemple des mesures d'écarts avant et après essai, pour l'éprouvette X-2. Dans ce cas la mesure de l'écart donne un allongement de 5 ± 3 µm. Nous considérons donc que la déformation totale est inférieure à 0,5 %.

D'autre part l'enregistrement du déplacement au moment de la mise en charge et dans les premiers temps de l'essai devrait permettre une évaluation de la déformation instantanée. A titre d'exemple du type d'acquisition obtenue, la figure 3.17 donne, pour plusieurs valeurs successives de charge imposée, la contrainte correspondante (en vert) et les enregistrements des deux capteurs LVDT (en orange). Les sauts simultanés de contrainte et de déplacements correspondent à des changements manuels de charge. Ces sauts illustrent l'impossibilité de mesurer le déplacement instantané lors de la mise en charge. Cependant, assez rapidement, les déplacements se stabilisent et nous mesurons ensuite des déplacements comparables pour les deux capteurs LVDT.

Le tableau 3.2 synthétise les mesures de la déformation instantanée issues de la première méthode, clairement plus fiable dans nos conditions d'essais.

Nous avons réalisé un essai à charge imposée variable sur l'éprouvette A-5. La figure 3.17 représente l'évolution de la charge et des déplacements correspondant tout au long de l'essai. Les changements de charge se manifestent par des sauts sur la courbe de contrainte. Compte tenu du montage déporté des capteurs LVDT, les sauts de déplacements apparaissent systématiquement dans des sens inverses et n'ont donc pas pu être exploités pour mesurer les déformations instantanées. Après chaque changement de charge, la stabilisation de la contrainte est immédiate et celle de la vitesse de déformation est atteinte au bout de quelques heures. Les faibles oscillations observées sur la courbe de contrainte sont dues aux oscillations de mesure de la cellule de force ; les oscillations sur les courbes de

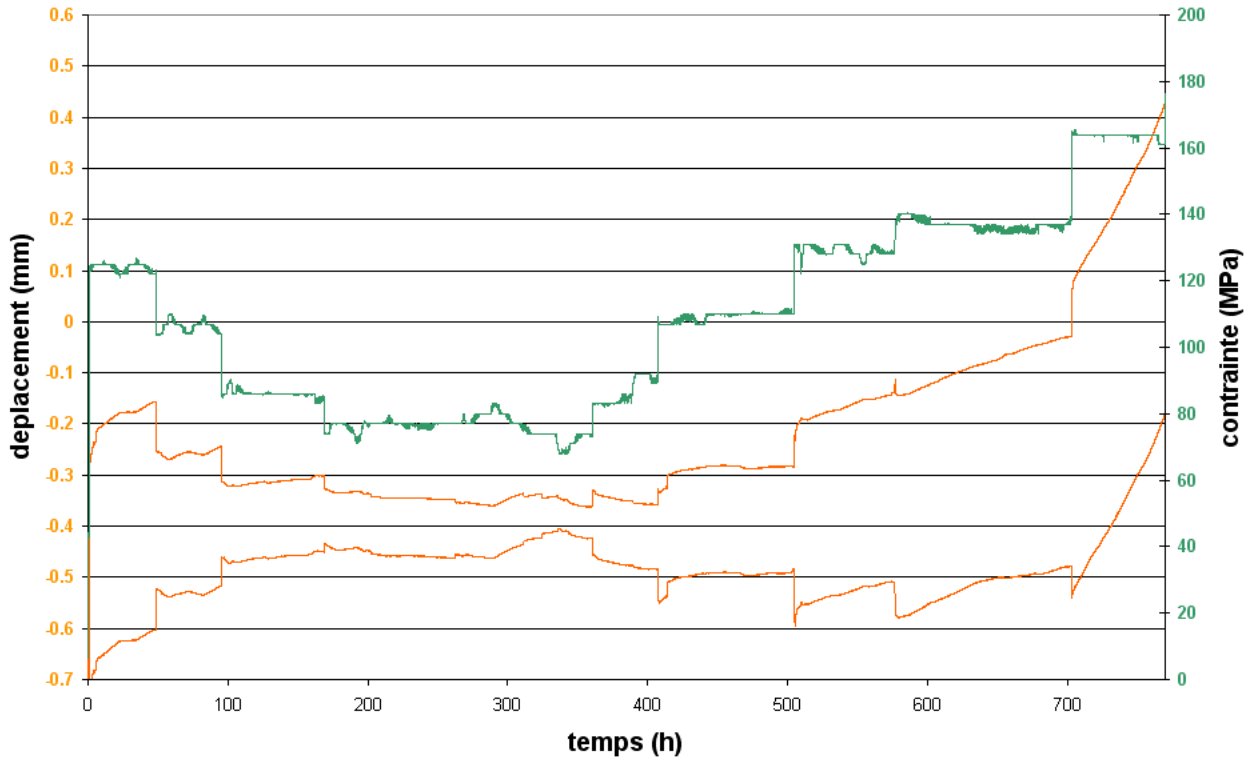

FIGURE 3.17 – Contrainte et déplacements enregistrés sur les deux capteurs LVDT lors de l'essai à charge imposée variable sur l'éprouvette A-5.

éprouvette	**déformation**
X-2	$< 0{,}5\%$
A-6	$< 0{,}5\%$
600-1	12 %

TABLE 3.2 – Taux de déformation, correspondant à la déformation instantanée et au stade primaire, lors d'essais à charge imposée, évalués par la variation de l'écart entre des empreintes de microduretés situées sur la partie utile de l'éprouvette. On rappelle que les températures d'essai des éprouvettes X-2, A-6 et 600-1 sont respectivement de 750 °C, 680 °C et 360 °C.

déplacemnt résultent de la variation de la température ambiante du laboratoire.
Nous allons tenter d'évaluer l'exposant n de la relation $\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$, selon la gamme de contrainte étudiée. Une synthèse graphique, figure 3.18, donne les valeurs de n mesurées dans cet essai.

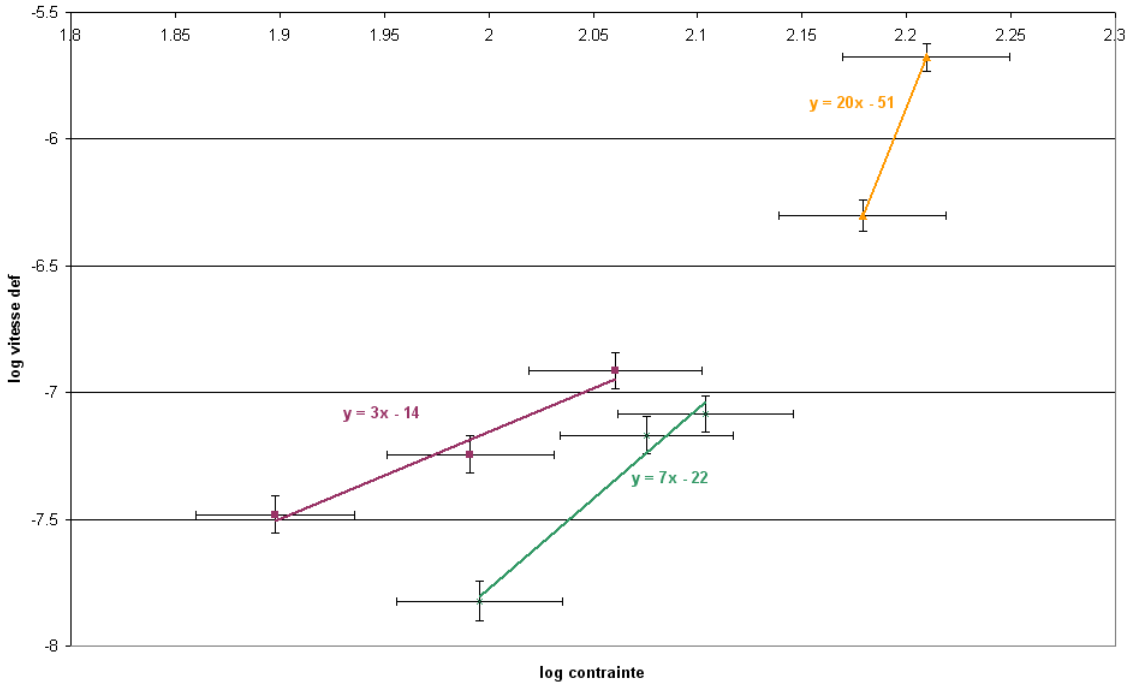

FIGURE 3.18 – Représentation de $\log \dot{\epsilon}$ en fonction de $\log \sigma$ pour huit couples extraits de la figure 3.17.

Nous distinguons trois groupes de points. Les deux premiers groupes correspondent à deux gammes de contraintes proches, comprises entre 80 MPa et 130 MPa. Par cette méthode, pour l'un, l'exposant n est de l'ordre de 3, pour l'autre il est de l'ordre de 7. Les points de chaque groupe sont obtenus de manière successive lors de l'essai à charge imposée variable. Pour l'exposant n=3, les charges sont décroissantes (début de l'essai). Pour l'exposant n=7 les charges sont croissantes (fin de l'essai). Le troisième groupe, correspondant à des contraintes très élevées, donnerait un exposant n=20. Pour des contraintes inférieures à 80 MPa, on atteint des vitesses de déformation inférieures à 1.10^{-8} s^{-1}, ce qui constitue notre limite inférieure d'évaluation de la vitesse de déformation. Cette limite a en effet été également observée pour un essai à charge imposée variable sur l'alliage 600, reproduit figure 3.19. La contrainte appliquée était alors comprise entre 510 MPa et 550 MPa. Une vitesse de l'ordre de 1.10^{-8} s^{-1} n'était pas détectable clairement, même pour la contrainte la plus élevée après plusieurs jours de stabilisation.[3]

Un essai à charge variable imposée sur l'Inox-B, dont la figure 3.20 reproduit le résultat, nous donne les deux couples (σ,$\dot{\epsilon}$) suivant : (154 MPa, 3.10^{-6} s^{-1}) et (110 MPa, 1.10^{-7} s^{-1}). Ce qui correspond un exposant n de l'ordre de 9.

3. Les oscillations de la mesure de déplacement sont à nouveau liées aux variations thermiques du laboratoire. On notera que dans ces conditions d'essais on s'attend à une vitesse de déformation de l'ordre de $5.10^{-9}s^{-1}$ [VMdB+99].

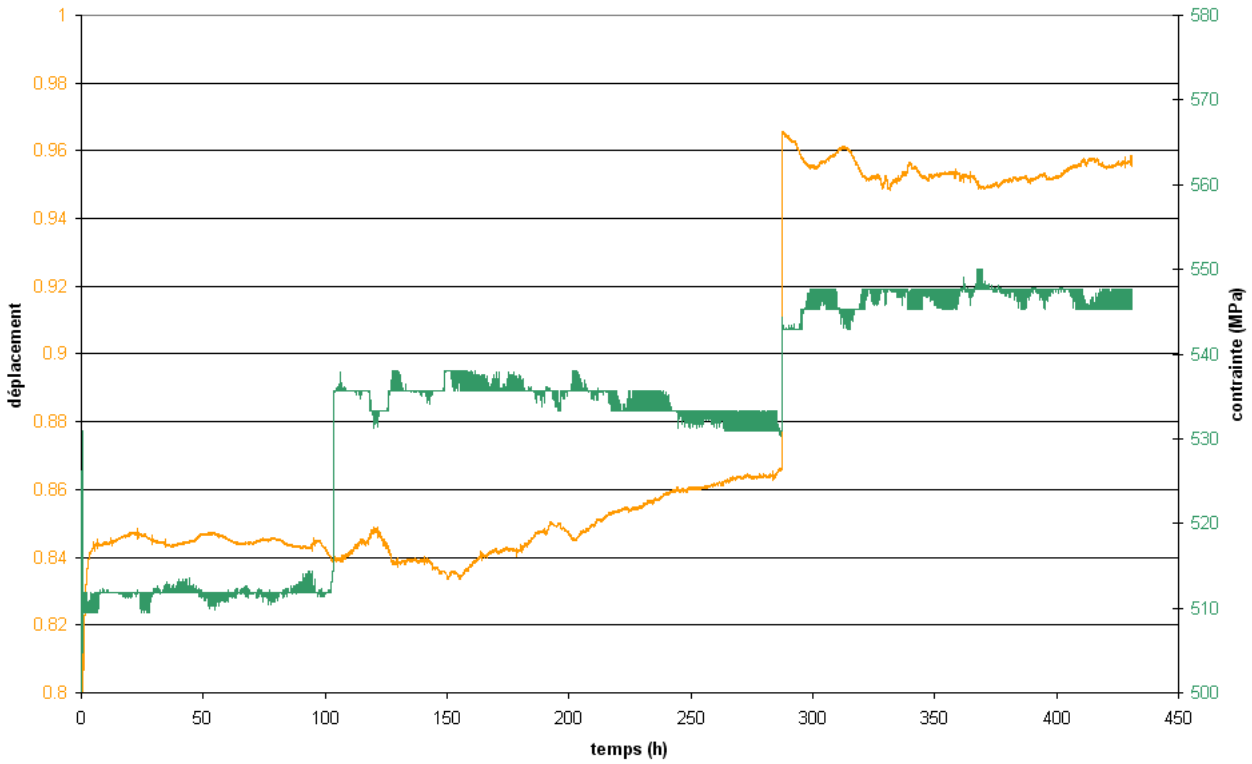

FIGURE 3.19 – Contrainte et déplacements (moyenne des enregistrements des deux capteurs) lors de l'essai à charge imposée variable sur l'éprouvette 600-1.

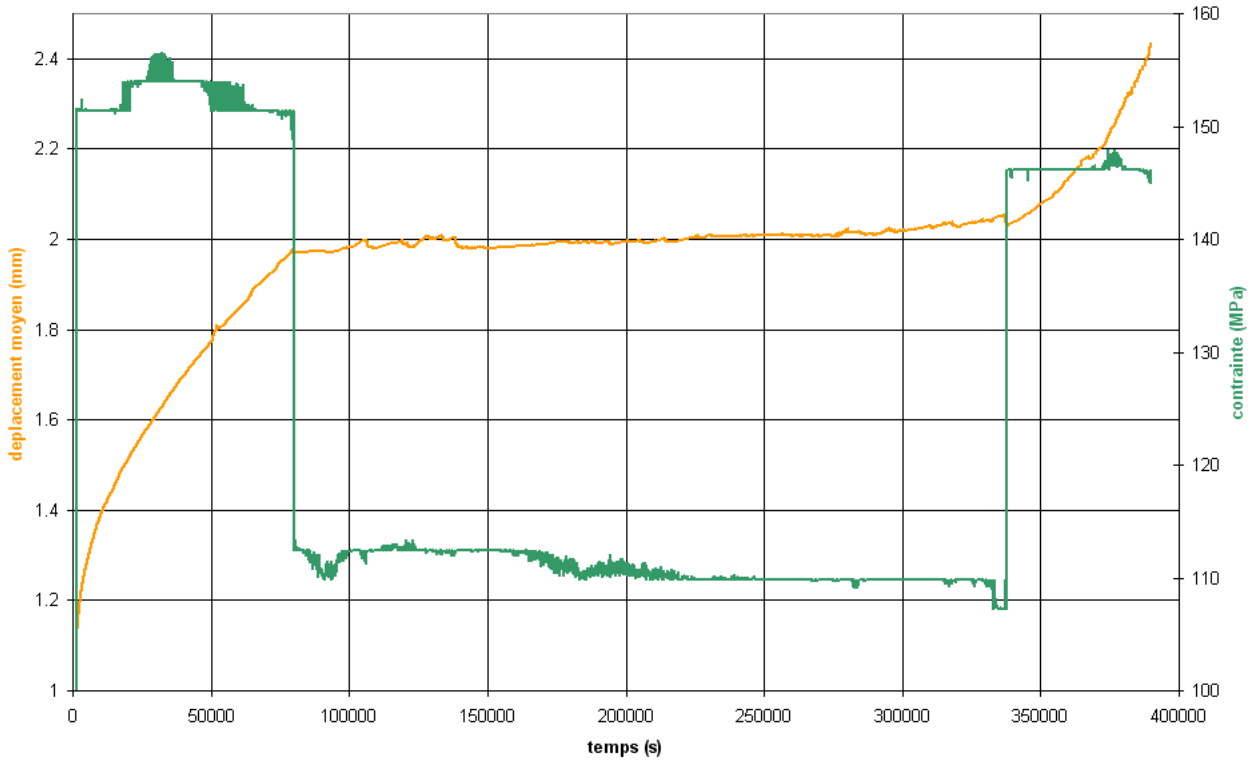

FIGURE 3.20 – Contrainte et déplacements (moyenne des enregistrements des deux capteurs) lors de l'essai à charge imposée variable sur une épouvette d'Inox-B. La charge de 154 MPa a été imposée pendant 2 x 1 jour. La charge de 110 MPa a été imposée pendant 3 jours.

3.2.4 Synthèse et commentaire des résultats

Nous avons réalisé des essais de traction lente et des essais à charge imposée, constante ou variable. De ces différents essais nous avons obtenu des valeurs de l'exposant n de la relation générale $\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$, pour plusieurs gammes de contrainte ou de vitesses de déformation. Pour une même nuance, la température est la même pour tous les essais [4]. Nous avons effectué ces calculs avec les vitesses de déformation au stade secondaire et la contrainte maximale pour, respectivement, les essais à charge imposée et les essais de traction lente. Le tableau 3.3 résume ces résultats.

	essai	**gamme de σ**	**gamme de $\dot{\epsilon}$**	**n**
Inox-A	charge imposée	80-130 MPa	1,5 - 8,2.10^{-8}s^{-1}	3 - 7
	charge imposée	130-180 MPa	8,2.10^{-8}s^{-1} - 2,1.10^{-6}s^{-1}	20
Inox-B	traction lente	130-260 MPa	1-3 10^{-6}s^{-1}	2
	charge imposée	110-155 MPa	1.10^{-7}s^{-1} - 3.10^{-6}s^{-1}	9
321	traction lente	190-320 MPa	3.10^{-7}s^{-1} - 3.10^{-6}s^{-1}	4-6

TABLE 3.3 – Valeurs des exposants n et gammes de contraintes et de vitesses de déformation correspondantes pour les trois nuances d'acier inoxydable austénitique étudiées

Certains de ces résultats sont cohérents avec la littérature [SCEP03], d'autres sont surprenants et/ou dispersés.
Les résultats de l'Inox-A en charge imposée variable se répartissent en deux ordres de grandeur de l'exposant n, selon la gamme de contrainte imposée. D'une part l'exposant compris entre 3 et 7 de la gamme 80-130 MPa, indiquerait que le matériau se déforme selon un fluage gouverné par le mouvement des dislocations (cf. § 1.1.3). Dans la gamme de contrainte de 130-180 MPa, l'exposant de 20 (obtenu à partir de deux points) indiquerait que le matériau est alors en régime « power-law breakdown » ou dans le domaine de déformation précédent la rupture (stade tertiaire).
L'Inox-B a été testé en traction lente, dans une gamme de vitesse étroite (1-3 10^{-6}s^{-1}), et en charge imposée entre 110-155 MPa. L'exposant dans le premier cas vaut 2. On s'attend pourtant, dans cette gamme de vitesse, à cette température (0,5 T_f), à une sensibilité à la contrainte plus élevé, et un exposant de l'ordre de 5. Cependant cet exposant est calculé à partir d'essais sur des géométries différentes, induisant un biais sur les niveaux de contrainte atteints. L'exposant n vaut 9 dans le cas des essais à charge imposée. Cette valeur a été obtenue avec deux points. Les deux gammes de contraintes se recouvrent partiellement. La valeur de 9 pour les essais à charge imposée, pourrait correspondre à un domaine de transition entre le fluage dislocations et le régime de « power-law breakdown ».
De façon générale il convient d'être prudent quant aux valeurs d'exposant calculées ici. Le faible nombre de points obtenus des différentes mesures, ainsi que l'incertitude sur ces mesures, ne nous permettent pas de déterminer un exposant n à l'unité près. Nous pouvons toutefois remarquer, pour les deux nuances d'aciers inoxydables, que dans les domaines de contraintes de 80 MPa à 130 MPa en charge imposée, et de vitesse de déformation de 10^{-8}s^{-1} à 10^{-6}s^{-1} en traction lente, l'exposant n est proche de la valeur classique de 5, correspondant à des mécanismes de fluage par mouvement des dislocations.

4. cf. § 3.1

3.3 Glissement intergranulaire selon sa composante hors plan : mesure par AFM sur les échantillons minces

3.3.1 Observations qualitatives

Nous nous sommes focalisés sur la mesure du glissement intergranulaire selon sa composante perpendiculaire à la surface de l'échantillon analysé. La figure 3.21 illustre une mesure de marche au niveau d'un joint de grain à partir d'une plage d'acquisition en AFM de 100 µm × 100 µm.

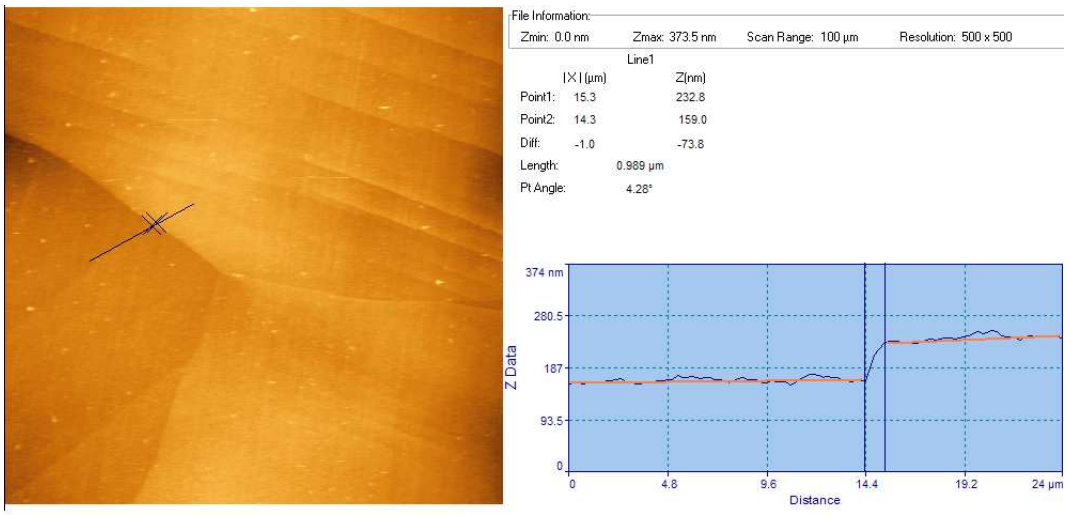

FIGURE 3.21 – Exemple de mesure de marche, ici sur l'éprouvette A-3.

Une marche est identifiée lorsque nous observons une discontinuité au niveau d'un joint, entre les lignes moyennes (en orange) des coupes des surfaces des deux grains constituant le joint. Cette discontinuité correspond à une zone d'une largeur apparente variable (ici 1 µm), nettement supérieure à l'épaisseur d'un joint de grain défini par la cristallographie. La taille de cette zone dépend en premier ordre de l'inclinaison du joint par rapport à la surface de l'échantillon, de l'amplitude du glissement intergranulaire et en second ordre de la résolution choisie pour la plage d'acquisition (typiquement 500 points tous les 100 µm, soit un point tous les 200 nm). A cette échelle de caractérisation nous sommes loin du comportement idéal représenté figure 3.22.

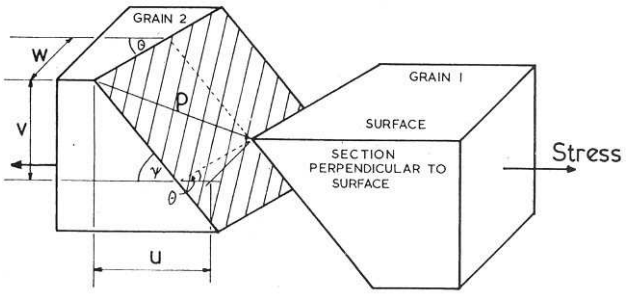

FIGURE 3.22 – Représentation simplifiée d'un ensemble de deux grains se déformant uniquement par glissement intergranulaire.

La valeur de la composante v ainsi évaluée n'est a priori ni constante, ni homogène, ni même orientée toujours dans le même sens le long d'un même joint. Ces caractéristiques sont illustrées respectivement figure 3.23, figure 3.24 et figure 3.25.

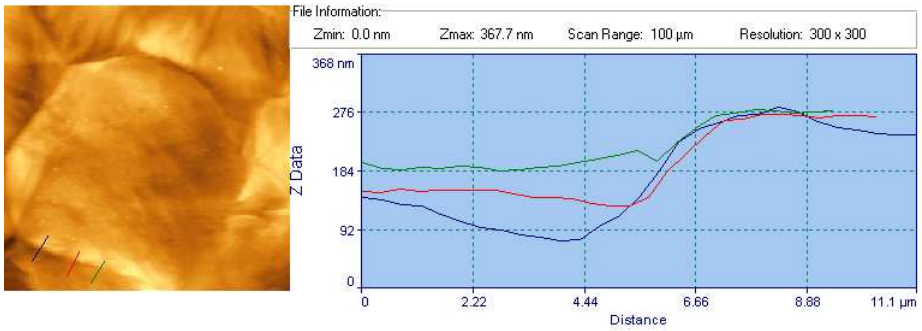

FIGURE 3.23 – Marche d'amplitude variable le long du joint, observée en AFM sur l'éprouvette B-1.

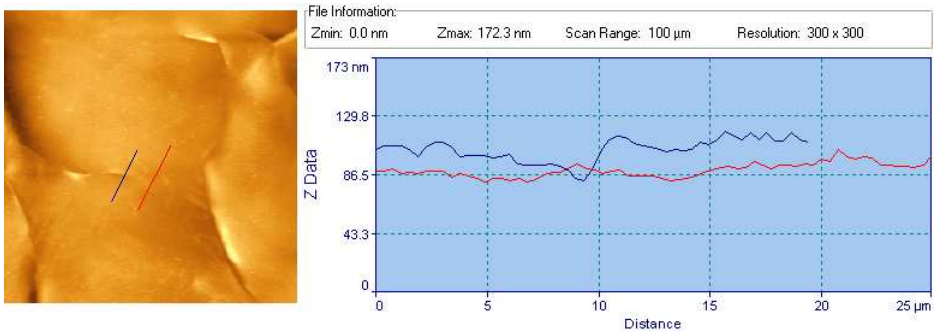

FIGURE 3.24 – Marche partielle observées en AFM sur l'éprouvette B-5.

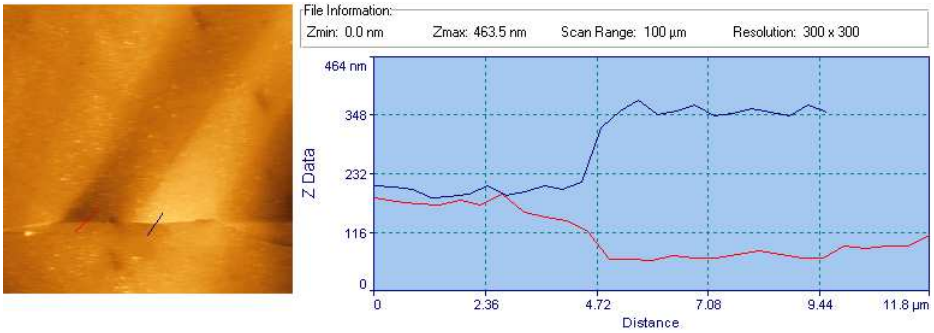

FIGURE 3.25 – Marche observée en AFM, dont le sens varie le long du joint sur une l'éprouvette A-4

Le cas illustré sur la figure 3.25 est toutefois assez rare. Les cas de ce type sont exclus de nos mesures d'amplitude. Pour chaque marche observée, l'amplitude est évaluée par une moyenne de hauteurs mesurées, selon la méthode illustrée figure 3.21. Le nombre de mesures par marche est compris entre 4 et 8.

3.3.2 Amplitudes de glissement intergranulaire

Les plages d'analyses AFM ont des dimensions initiales de 100 µm x 100 µm. Certaines ont été affinées sur des plages plus restreintes. La localisation de chaque plage sur la partie utile de l'éprouvette à été relevée. Les plages sont réparties de façon homogène sur toute la surface de la partie utile, afin d'obtenir des mesures réprésentatives de toute l'éprouvette. Les figures 3.26, 3.27 et 3.28 donnent un exemple pour chaque nuance du type de cartographie obtenue. Le tableau 3.4 récapitule les moyennes d'amplitudes obtenues ainsi que le nombre de joints analysés.

Eprouvette	A-1	A-2	A-3	A6	X-1	X-2
Amplitude moyenne (nm)	59	45	39	38	39	57
Nombre de joints identifiés	46	62	77	41	142	103
Eprouvette	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B6
Amplitude moyenne (nm)	98	78	65	65	40	111
Nombre de joints identifiés	101	137	154	139	233	150

TABLE 3.4 – Moyennes des amplitudes de glissement intergranulaire mesurées.

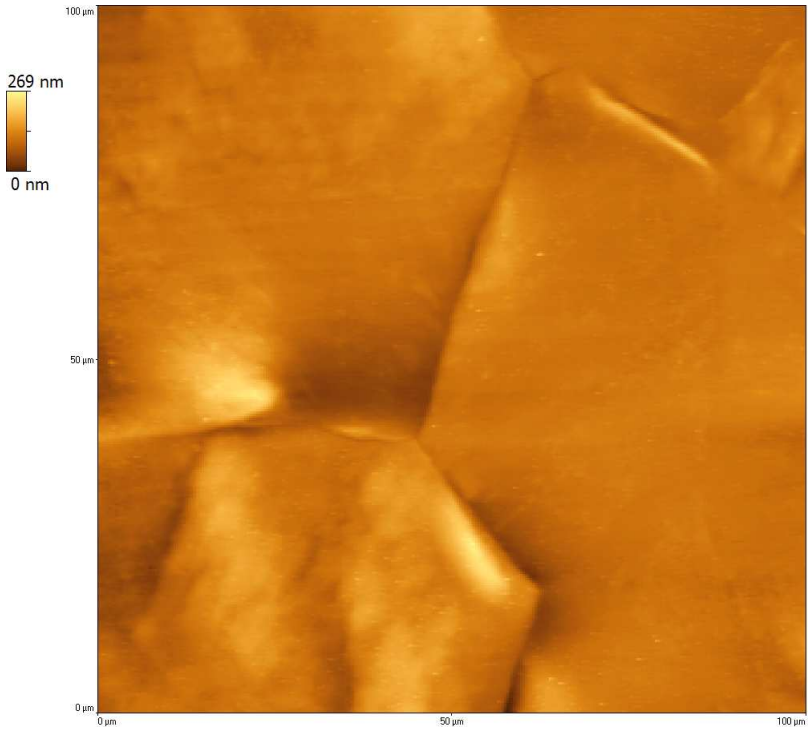

FIGURE 3.26 – Exemple de plage d'analyse en AFM obtenue sur une éprouvette d'Inox-B préalablement déformée (ici éprouvette B-5).

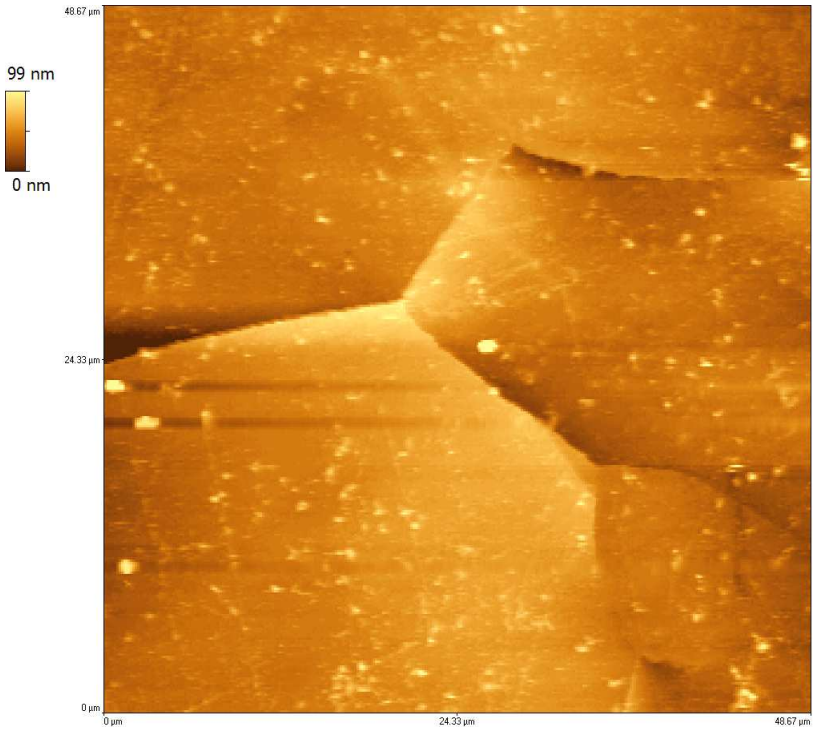

FIGURE 3.27 – Exemple de plage d'analyse en AFM obtenue sur une éprouvette de X-750 préalablement déformée (ici éprouvette X-1).

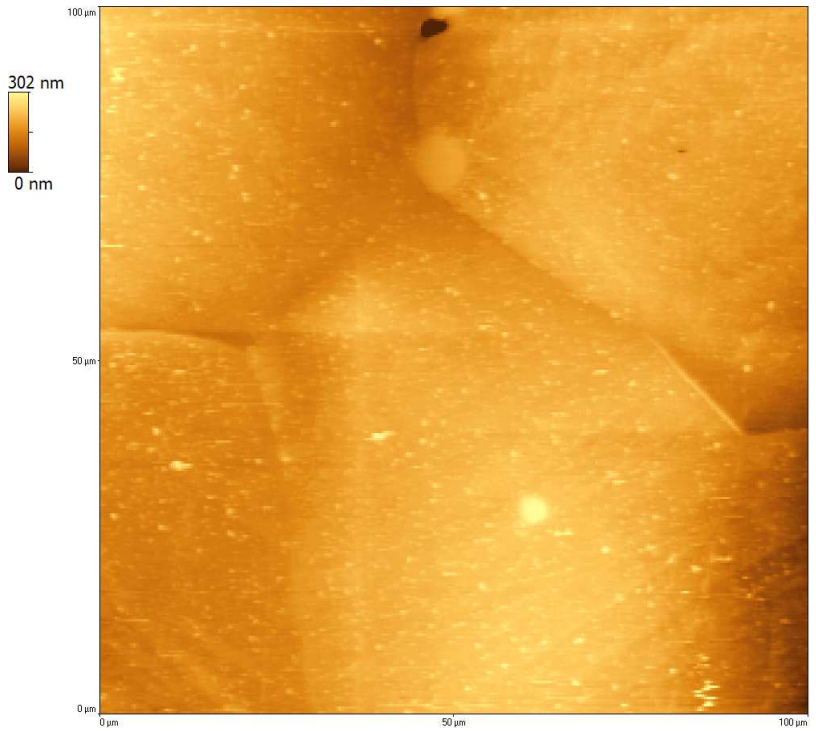

FIGURE 3.28 – Exemple de plage d'analyse en AFM obtenue sur une éprouvette d'Inox-A préalablement déformée (ici éprouvette A-1).

La nuance WF675 d'alliage 600 étudiée présente une topographie de la surface d'éprouvette après essai plus complexe que pour les autres nuances. La figure 3.29 illustre cette topographie pour l'éprouvette 600-1, après essai à charge imposée variable à 360 °C.

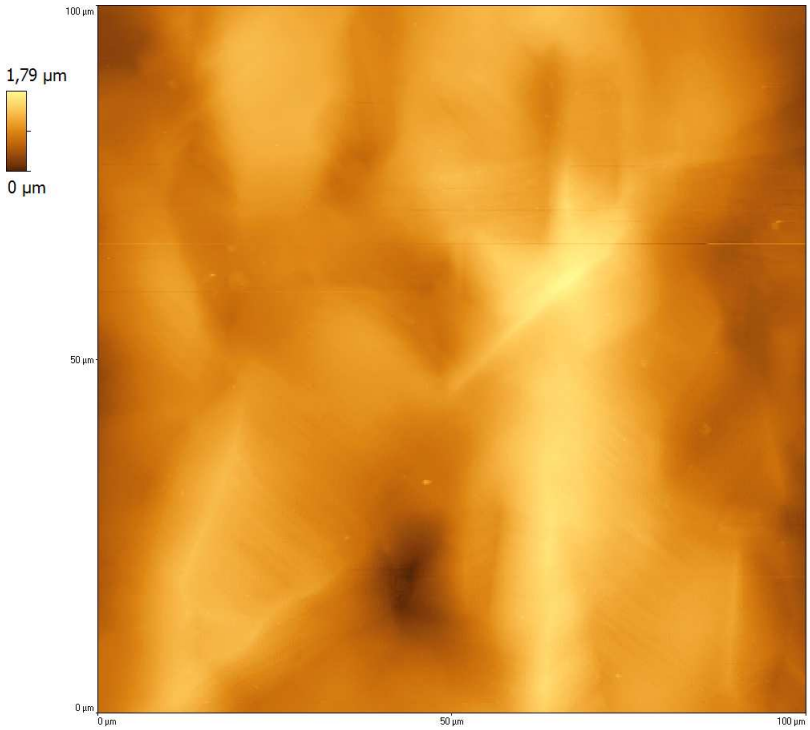

FIGURE 3.29 – Exemple de plage d'analyse en AFM obtenue sur une l'alliage 600 préalablement déformé (éprouvette 600-1).

A titre de comparaison, nous montrons figure 3.30 une vue en perspective de cette topographie, comparée à une topographie obtenue sur l'éprouvette A-3.

Cette topographie pose plusieurs problème pour l'évaluation de l'amplitude du glissement intergranulaire. D'une part le relief est plus chahuté que pour les topologies obtenues sur les trois autres nuances étudiées, avec une amplitude de hauteur sur une même plage 5 à 10 fois plus importante pour l'alluage 600 que pour les autres alliages. La distinction de la déformation au niveau des joints de grains est donc rendue difficile par la déformation intragranulaire. D'autre part, la délimitation des grains, plus particulièrement des joints de grains et des macles, uniquement à partir des cartographies AFM n'est pas triviale. Il est donc périlleux de donner une valeur moyenne des amplitudes de glissement intergranulaire sur la base de nos acquisitions.

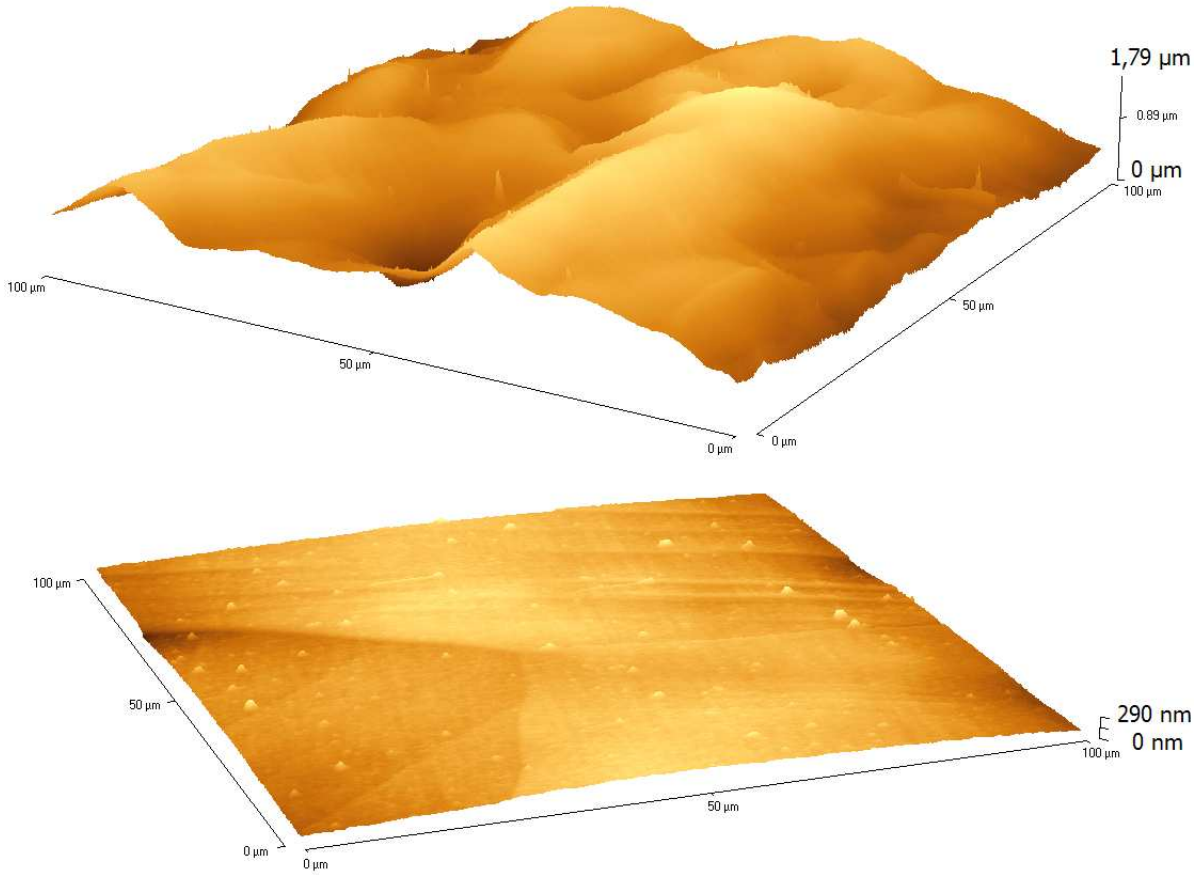

FIGURE 3.30 – Comparaison de la topographie de la plage de la figure 3.29 (alliage 600 - en haut) avec la topographie de la figure 3.21 (Inox-A - en bas).

3.3.3 Effet de l'épaisseur des éprouvettes plates sur le glissement intergranulaire

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de l'éprouvette sur le glissement intergranulaire, nous avons réalisé trois essais dans des conditions identiques. Le seul paramètre variable étant l'épaisseur. Les essais sont réalisés à charge imposée sur l'Inox-A, correspondant à une contrainte initiale de 45 MPa, pendant 5 heures, à 680 °C. Les épaisseurs d'éprouvettes sont de 70 µm, 300 µm et 1350 µm. Nous avons ensuite réalisé des cartographies par AFM réparties de façon homogène sur toute la surface des éprouvettes, dont un exemple est repésenté figure 3.31. Nous y avons identifié les joints de grains et mesuré les amplitudes des marches produites aux joints ayant subi un glissement intergranulaire significatif selon la composante v. Les lignes de glissement intragranulaire sont également visibles sur certains grains. Les résultats de ces essais sont synthétisés tableau 3.5.

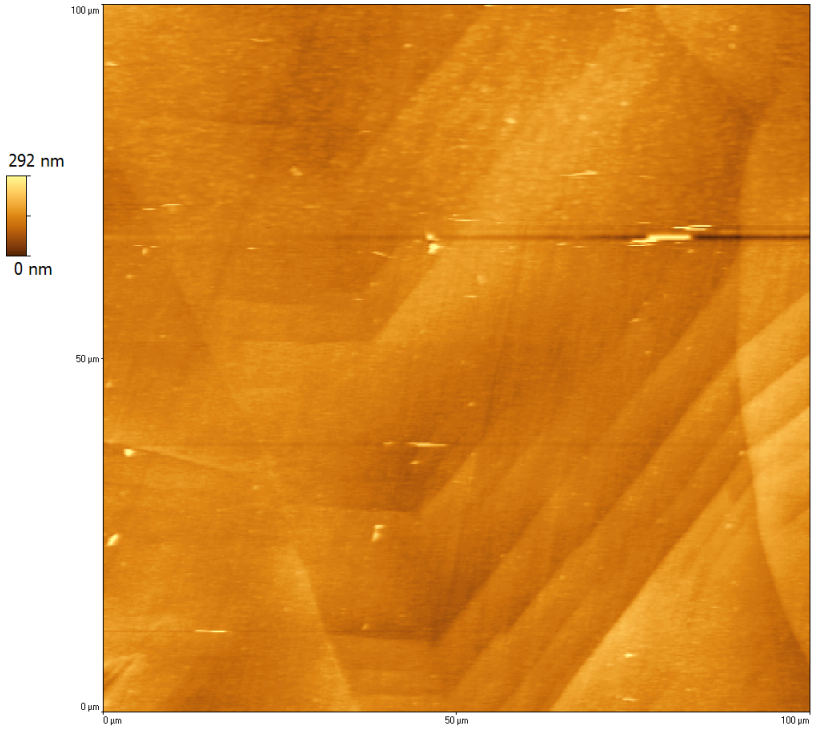

FIGURE 3.31 – Exemple de cartographie d'une plage de 100 µm par 100µm, obtenue par AFM (ici sur l'éprouvette A3).

épaisseur en µm (référence)	**70** (A-1)	**300** (A-2)	**1350** (A-3)
nbre de joints examinés	46	62	77
nbre de glisssement aux joints (en %)	34 (74%)	46 (71%)	55 (74%)
moyenne des amplitudes	**59**	**45**	**39**

TABLE 3.5 – Comparaison des moyennes d'amplitudes de glissement intergranulaire évaluées après essais sous charge imposée correspondant à une contrainte initiale de 45 MPa, à 680 °C pendant 5 heures pour trois épaisseurs d'éprouvettes d'Inox-A.

L'échantillon le plus mince a une épaisseur inférieure à la taille de grains. Les deux autres sont plus épais, avec des épaisseurs de l'ordre de 2 grains et 9 grains. D'une part, la proportion de joints identifiés ayant subi un glissement intergranulaire est identique pour les trois épaisseurs. D'autre part, l'amplitude moyenne diminue lorsque l'épaisseur augmente. La répartition des amplitudes par classe de 20 nm, pour les trois épaisseurs, est représentée figure 3.32.

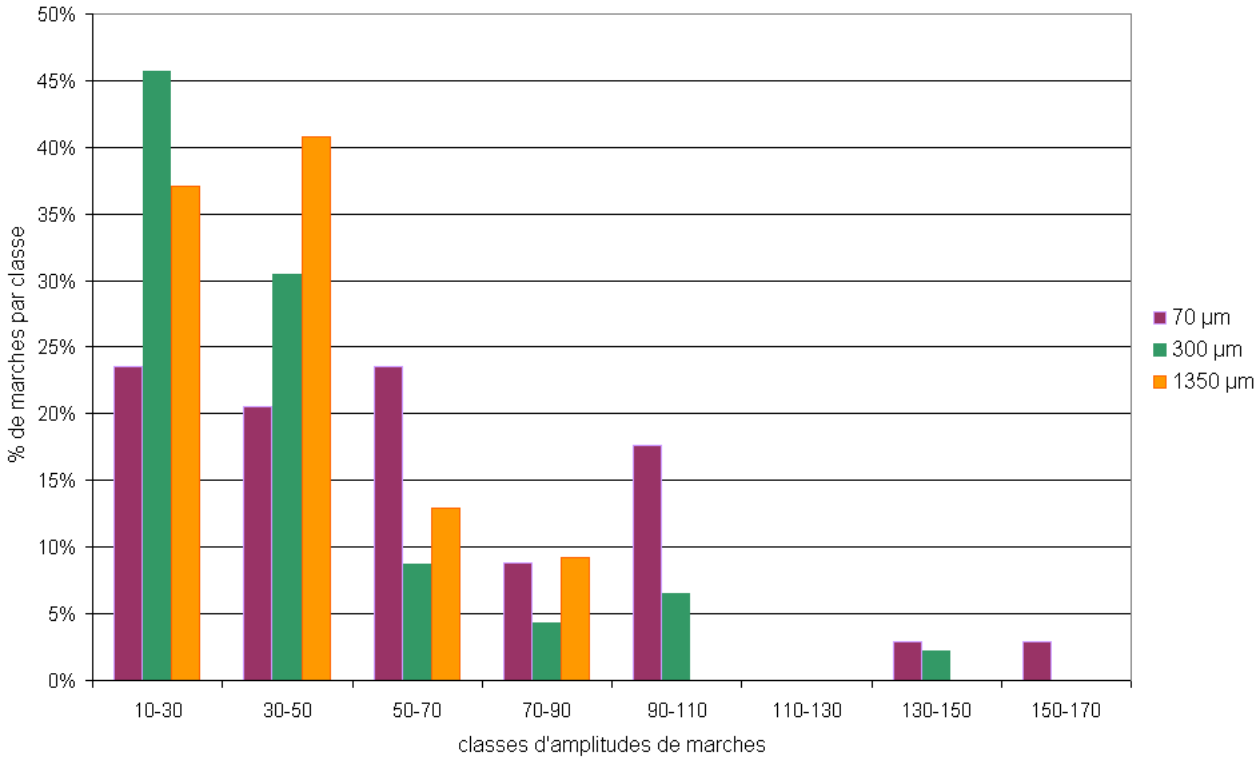

FIGURE 3.32 – Répartition par classes d'amplitudes des hauteurs de marches dues au glissement intergranulaire pour trois épaisseurs d'éprouvettes d'Inox-A.

La comparaison par classes d'amplitudes montre une différence de comportement entre l'éprouvette ayant une épaisseur de l'ordre de la taille de grain et les deux éprouvettes plus épaisses. Pour ces dernières, 75% des amplitudes sont réparties sur les deux classes les plus basses (soit entre 10 et 50 nm). Pour l'éprouvette la plus mince, les amplitudes sont réparties de façon plus homogènes entre les classes.
Nous concluons de cette série d'essai qu'une épaisseur d'éprouvette de la taille de grain ne permet pas ici à plus de joints de glisser de façon significative, mais permet à ceux qui glissent d'atteindre des amplitudes plus élevées que dans le cas d'une éprouvette massive.
Nous avons réalisé une étude comparable sur deux éprouvettes d'Inox-B dont l'une a une épaisseur nettement inférieure à la taille de grains (30 µm - B-6) et l'autre est un peu plus massive, tout en restant relativement mince (200 µm - B-2). Les caractéristiques de deux essais à charge imposée sont données tableau 3.6. La répartition des amplitudes est représentée figure 3.33.

épaisseur (µm) (référence)	**30 (B-6)**	**200 (B-2)**
nbre de joints	149	137
nbre de glisssement aux joints (en %)	114 (77 %)	107 (78%)
moyenne des amplitudes	**111**	**78**

TABLE 3.6 – Comparaison pour deux épaisseurs d'éprouvettes d'Inox-B des moyennes d'amplitudes de glissement intergranulaire

Nous obtenons des résultats similaires à ceux obtenus sur l'Inox-A. La part de joints ayant glissé ne varie pas avec l'épaisseur. En revanche, le fait d'atteindre une épaisseur d'éprouvette inférieure à la taille de grain induit des amplitudes de glissement intergranulaire plus élevées que pour une éprouvette plus massive. Cette augmentation de l'amplitude moyenne est notamment associée à l'existence spécifique des amplitudes com-

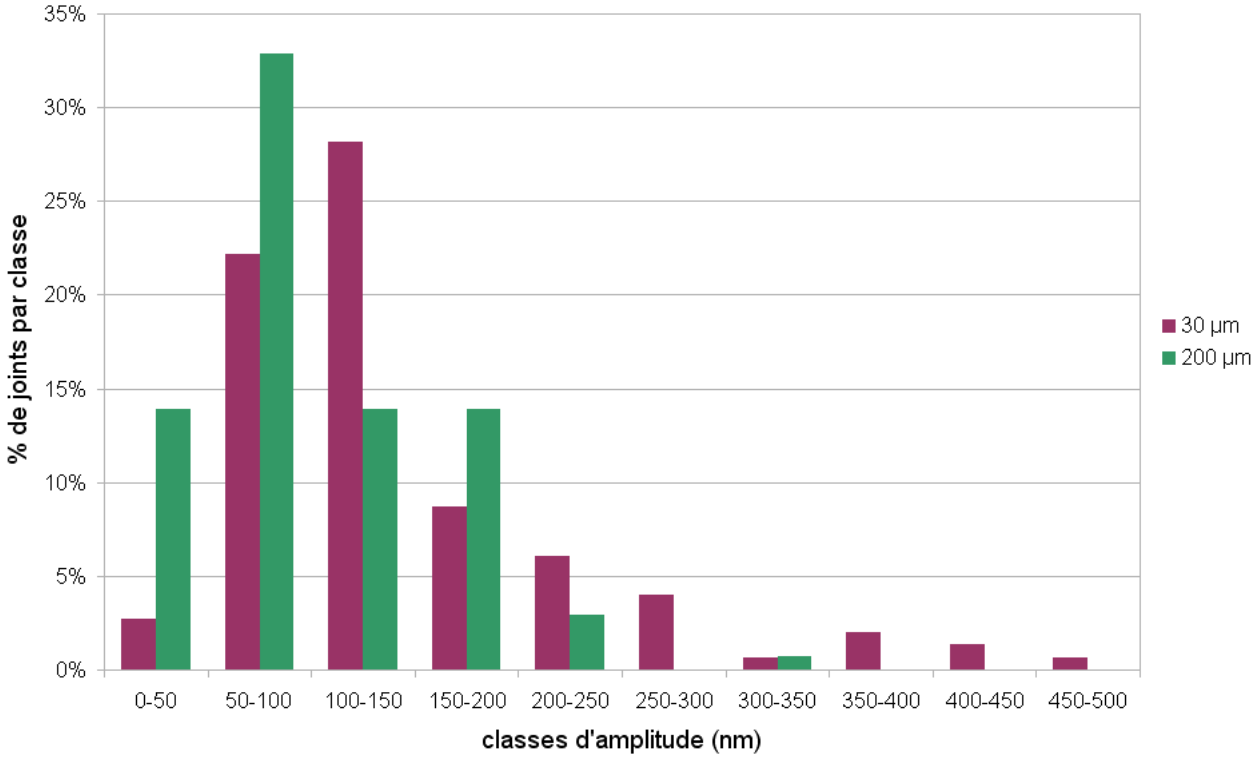

FIGURE 3.33 – Répartition par classes d'amplitudes des hauteurs de marches dues au glissement intergranulaire pour deux épaisseurs d'éprouvettes d'Inox-B.

prise dans les classes les plus élevées (250-500 nm) pour l'éprouvette la plus mince. On remarque également la faible part de glissement intergranulaire compris entre 0 et 50 nm pour l'éprouvette la plus mince, comparée à celle de l'éprouvette plus massive.

3.3.4 Effets de la contrainte appliquée et de l'orientation des joints par rapport à la direction de sollicitation

Contrainte appliquée

Pour étudier l'effet sur le glissement intergranulaire de la contrainte appliquée à des éprouvettes plates et minces, nous comparons les résultats obtenus sur trois éprouvettes d'Inox-B dont les caractéristiques sont rappelées tableau 3.7.

référence	**B-5**	**B-1**	**B-2**
rapport e/L	4	3	2
contrainte appliquée (MPa)	40	65	100
amplitude moyenne du g.i. (nm)	40	98	78

TABLE 3.7 – Caractéristiques des éprouvettes analysées pour étudier l'effet de la contrainte

La répartition des amplitudes correspondantes est représentée figure 3.34, en excluant les joints qui n'ont pas glissé.

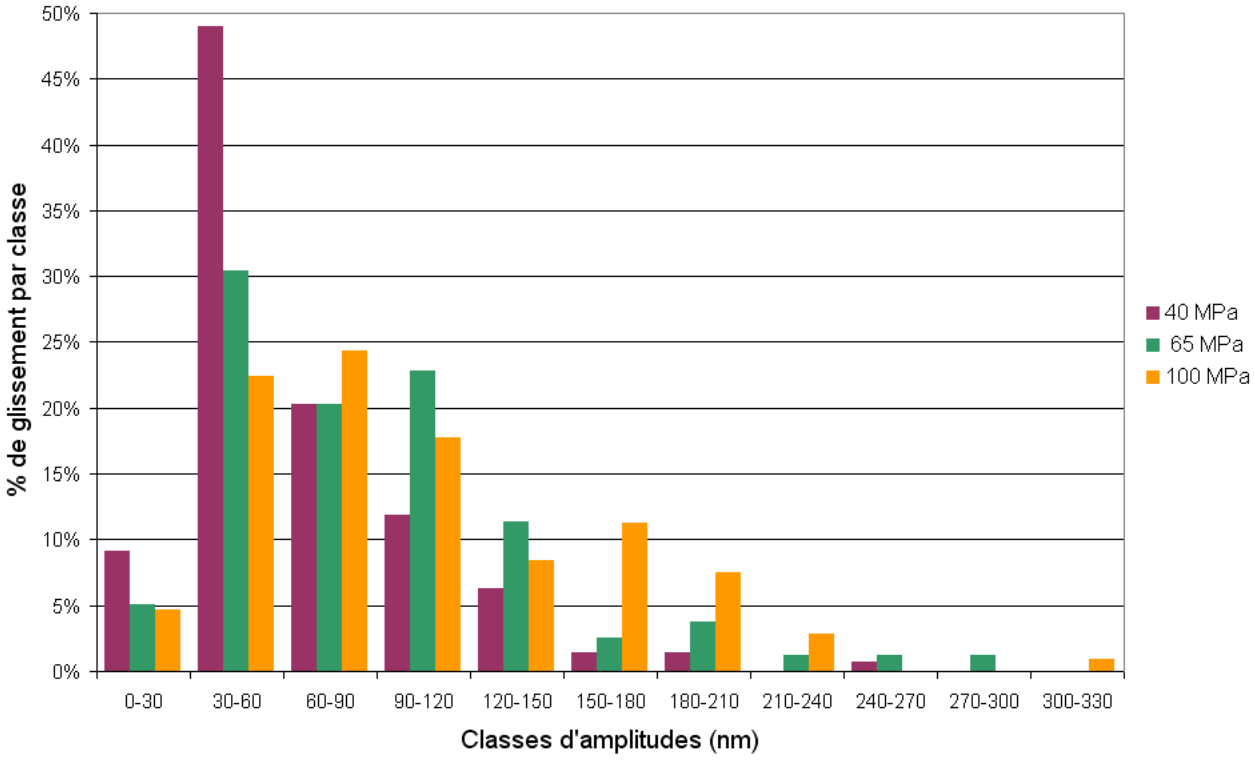

FIGURE 3.34 – Répartition des amplitudes de glissement intergranulaires non nulles, pour trois valeurs de contrainte appliquée sur des éprouvettes d'Inox-B.

Parmi les trois niveaux de contrainte comparés, la moyenne des amplitudes de glissement intergranulaire passe par un maximum pour 65 MPa. Les répartitions par classe dans l'essai à 65 MPa et dans l'essai à 100 MPa sont semblables. Cette répartition pour une contrainte de 40 MPa montre une forte concentration des amplitudes pour la classe 30-60 nm.

Orientation des joints par rapport à la direction de sollicitation

Nous détaillons ici les résultats obtenus sur trois éprouvettes d'Inox-B. Nous nous sommes intéressés à l'influence sur l'amplitude de glissement intergranulaire de l'orientation du joint de grain par rapport à l'axe de sollicitation . Cette influence est de plus mise en relation avec une variation d'épaisseur puis avec une variation de contrainte. L'angle par rapport à la direction de sollicitation sera défini selon le schéma de la figure 3.35.

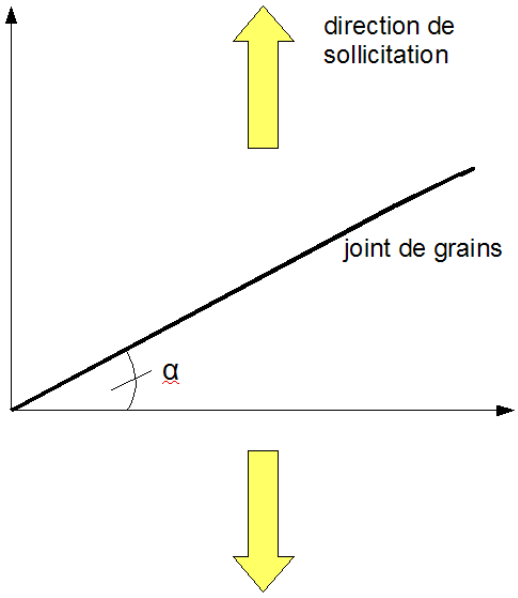

FIGURE 3.35 – Définition de l'angle α donnant l'orientation d'un joint par rapport à la direction de sollicitation.

Nous résumons tableau 3.8 les caractéristiques des trois essais à charge imposée concernés par cette étude.

Eprouvette	B-2	B-6	B-3
épaisseur (µm)	210	30	260
rapport épaisseur/taille de grains	3	0,4	3,5
contrainte imposée (MPa)	100	100	55
durée (h)	5	2	15,5
température (°C)	680	680	680
amplitude moyenne de g.i. (nm)	78	111	65

TABLE 3.8 – Paramètres des essais concernés par l'étude de l'orientation des joints de grains par rapport à la direction de sollicitation

La figure 3.36 représente la moyenne des amplitudes de glissement intergranulaire, par classe d'angle de 15 ° pour l'éprouvette B-2. Nous observons un effet significatif de l'orientation sur l'amplitude de glissement intergranulaire, avec une amplification pour les classes autour de 45 ° .

La figure 3.37 représente la moyenne des amplitudes de glissement intergranulaire, par classe d'angle de 15 ° pour l'éprouvette B-6.

La figure 3.38 représente la moyenne des amplitudes de glissement intergranulaire, par classe d'angle de 15 ° pour l'éprouvette B-3.

La comparaison des figures 3.36, 3.37 et 3.38 donne des éléments sur l'effet de la contrainte dans la gamme 50 MPa - 100 MPa sur le glissement intergranulaire. La classe

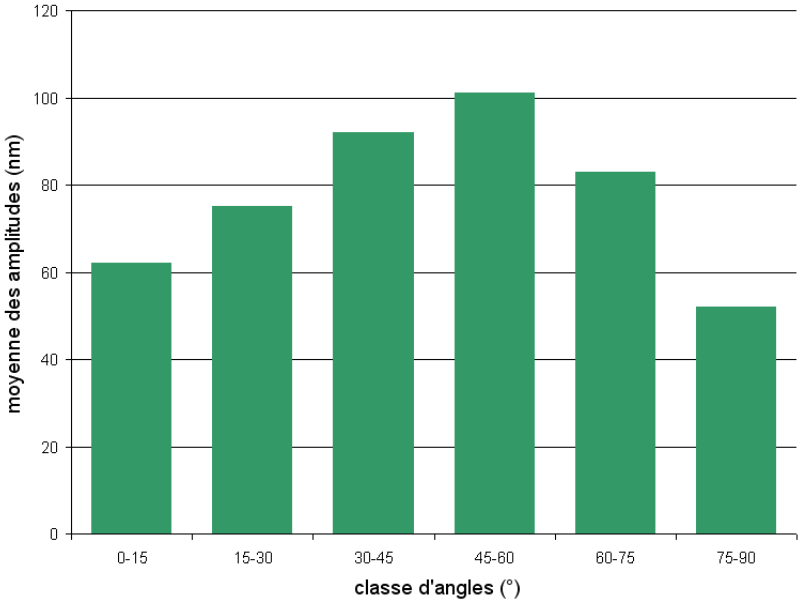

FIGURE 3.36 – Répartition par classes d'angles des moyennes d'amplitude de glissement intergranulaire sur l'éprouvette B-2 (σ=100 MPa et e/L=3).

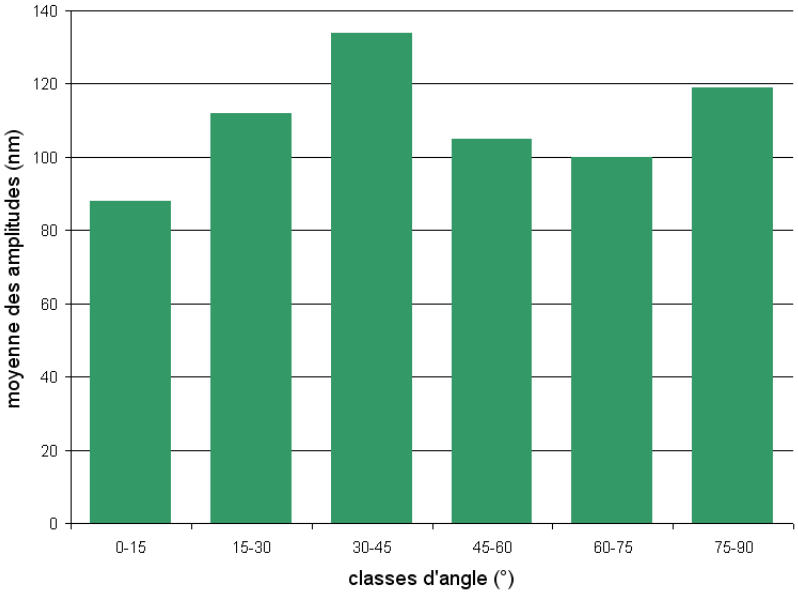

FIGURE 3.37 – Répartition par classes d'angles des moyennes d'amplitude de glissement intergranulaire sur l'éprouvette B-6 ($\sigma = 100MPa$ et e/L=0,4).

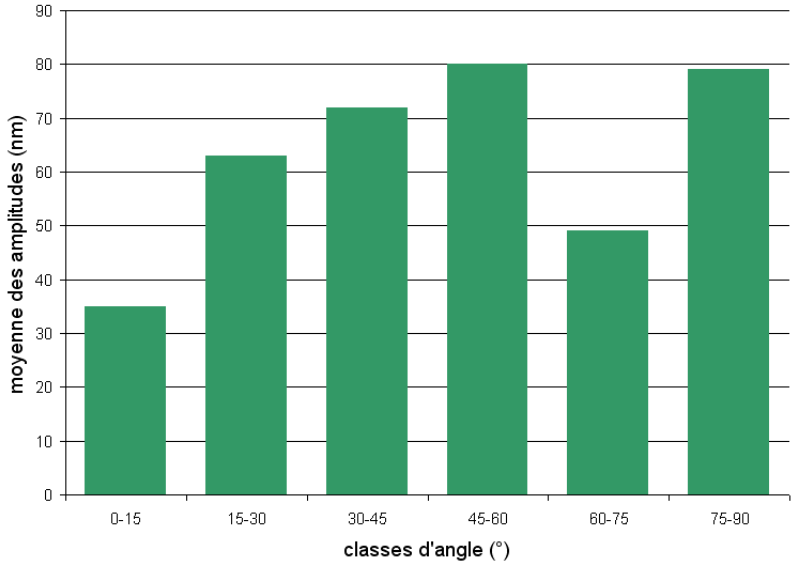

FIGURE 3.38 – Répartition par classes d'angles des moyennes d'amplitude de glissement intergranulaire sur l'éprouvette B-3 ($\sigma = 55MPa$ et e/L=3,5).

d'angle 75°-90° présente des amplitudes de glissement intergranulaire nettement plus importantes à 55 MPa qu'à 100 MPa (comparaison B-2 - B-3). La figure 3.39 donne la répartition des amplitudes par classe d'amplitude pour ces deux éprouvettes.

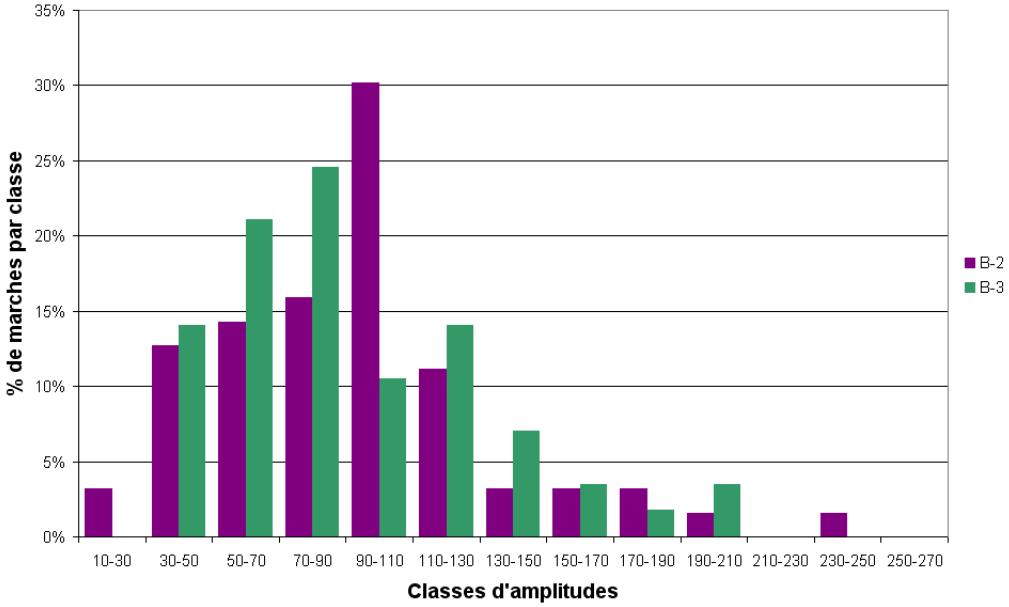

FIGURE 3.39 – Répartition par classes d'amplitudes des marches mesurées pour les éprouvettes B-2 et B-3

La diminution de l'épaisseur induit une homogénéisation de la répartition des amplitudes moyennes par classe d'angle (comparaison B-2 - B-6). La figure 3.40 donne la répartition par classe d'amplitude pour ces deux éprouvettes.

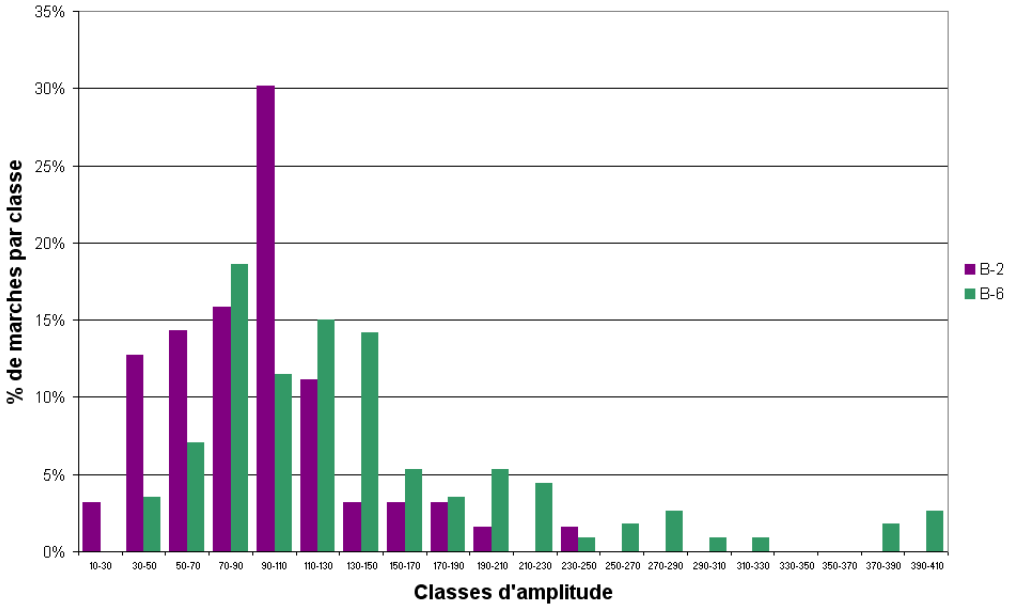

FIGURE 3.40 – Répartition par classes d'amplitudes des marches mesurées pour les éprouvettes B-2 et B-6

3.3.5 Glissement intergranulaire et désorientation initale des joints

La structure des joints est une propriété qui influe sur le glissement intergranulaire. Nous avons vérifié cela sur l'Inox-A et sur l'alliage X-750, en réalisant une analyse EBSD sur une zone d'une éprouvette plate avant essai. Nous indiquons à titre d'exemple la démarche suivie pour l'éprouvette A-6, puis les résultats obtenus sur les éprouvettes A-6 et X-2.

Caractérisation de la plage d'analyse en EBSD

Pour obtenir le meilleur taux d'indexation possible en EBSD, nous avons ajouté une étape de polissage à la gamme habituelle. L'échantillon a été poli sur un plateau vibrant Vibromet, avec de la silice colloïdale basique (pH 9) diluée dans 4 volumes d'eau. Le pas de l'acquisition est de 10 µm. La cartographie ainsi obtenue de l'éprouvette A-6 est représentée figure 3.41

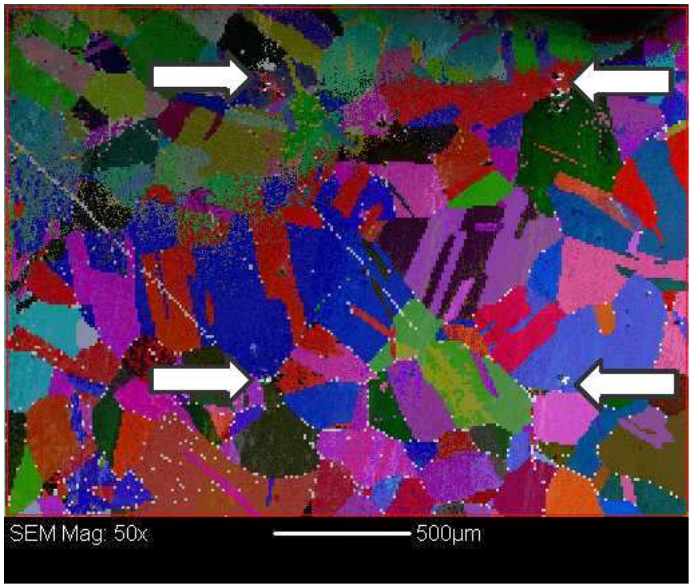

FIGURE 3.41 – Cartographie EBSD réalisée sur l'éprouvette A-6.

On distingue en noir des empreintes de microduretés qui nous permettront de repérer aisément les zones d'analyses des étapes suivantes. L'analyse des désorientations est représentée figure 3.42.

Sont ainsi révélés les joints de macle (en vert), les sous-joints (en rouge), les joints de grains quelconques (en noir) et les joints de coïncidence (autres couleurs).

Essai à charge imposé et amplitudes de glissement intergranulaire mesurées

Nous avons réalisé sur l'éprouvette ainsi caractérisée un essai à charge imposée, à 680 °C, 35 MPa, pendant 7h. Nous avons ensuite réalisé des cartographies autour de joints de grains inclus dans la zone d'analyse EBSD. Les zones hachurées sur la figrue 3.43 sont celles qui ont été couvertes par les plages analysées par AFM.

Certains joints ont glissé, d'autres non. La moyenne des amplitudes, en tenant compte des tous les joints est de 16 nm, pour 68 joints analysés. Si on ne tient compte que des joints présentant une marche, la moyenne est de 39 nm, pour 29 joints ayant glissé.

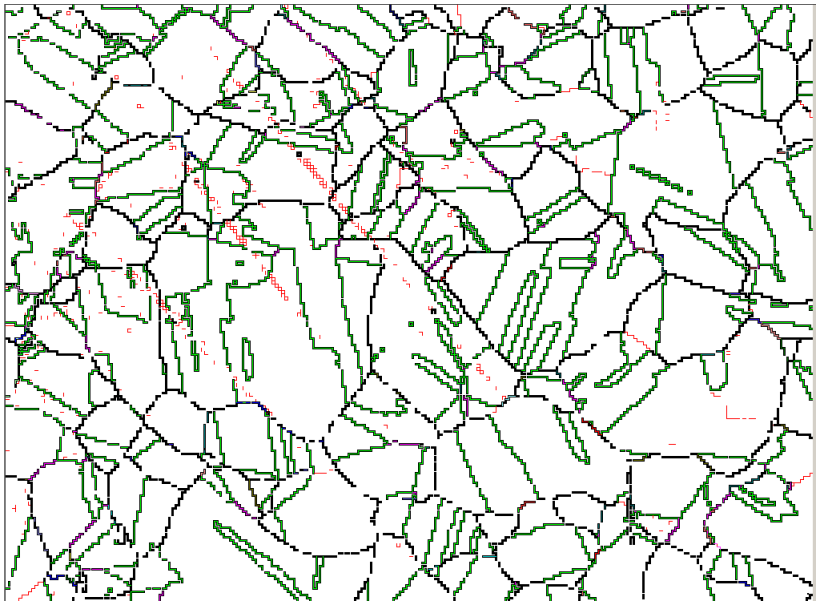

FIGURE 3.42 – Nature des joints analysée : joints quelconques en noir, joints de coïncidence en couleur, joints de macle en vert, sous joints en rouge.

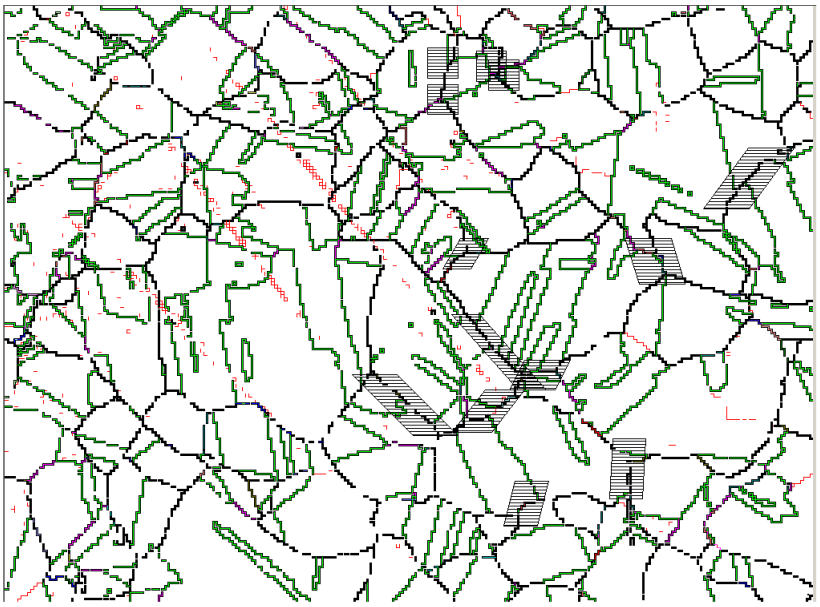

FIGURE 3.43 – Les zones hachurées sont celles qui ont été couvertes par les plages AFM

Corrélation entre la désorientation et l'amplitude de glissement intergranulaire

Nous traçons figure 3.44 et 3.45, le couple (désorientation ; amplitude du glissement intergranulaire), pour chacun des joints analysés, pour l'éprouvette A-6 et l'éprouvette X-2 respectivement.

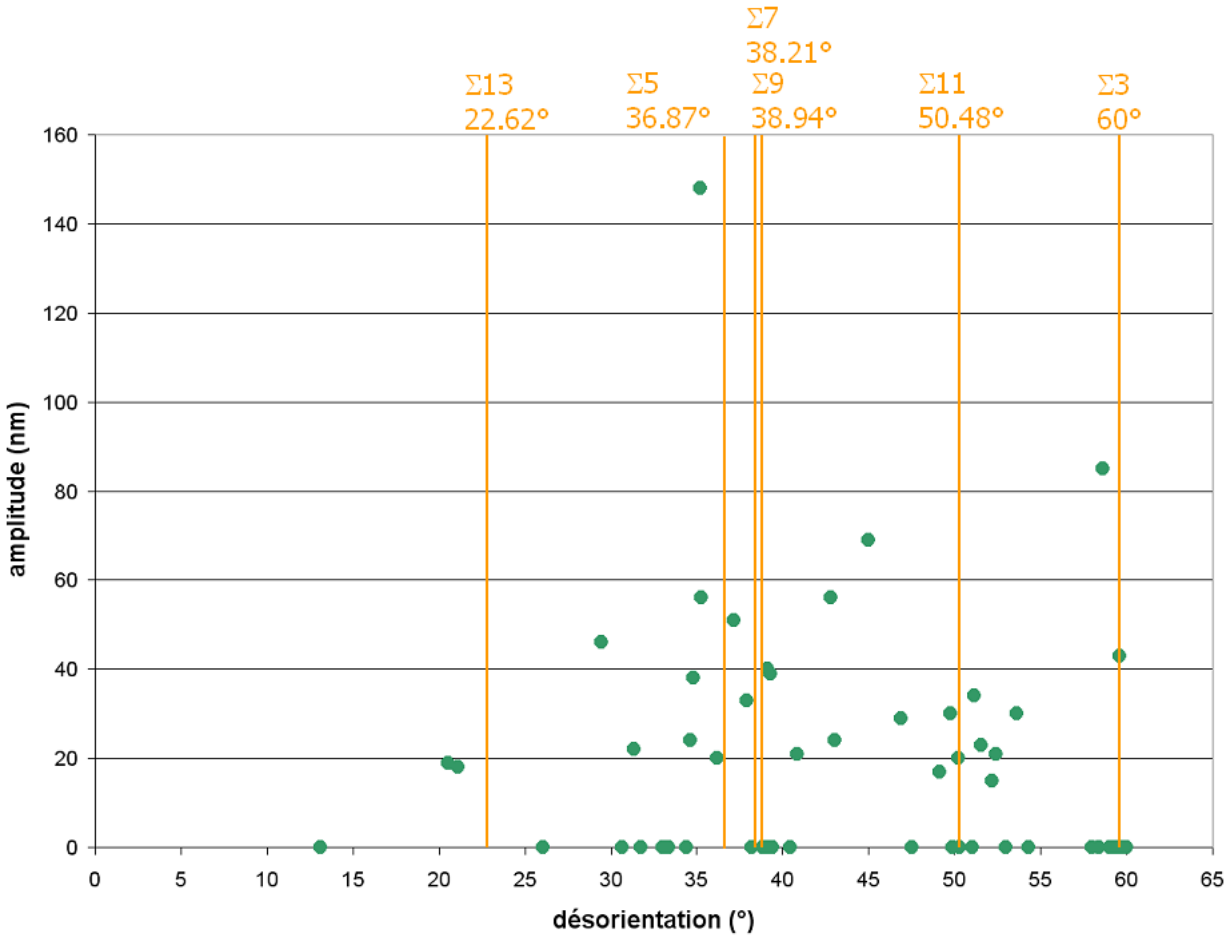

FIGURE 3.44 – Amplitude du glissement intergranulaire mesuré en AFM, en fonction de la désorientation du joint concerné, pour l'éprouvette A-6.

Nous y avons ajouté les indications des angles correspondant aux coïncidences comprises entre Σ3 et Σ13. Les valeurs nulles de glissement intergranulaire recoupent partiellement les domaines de désorientation proches des angles correspondant aux coïncidences Σ 3 (mâcle), 7, 9 et 11.

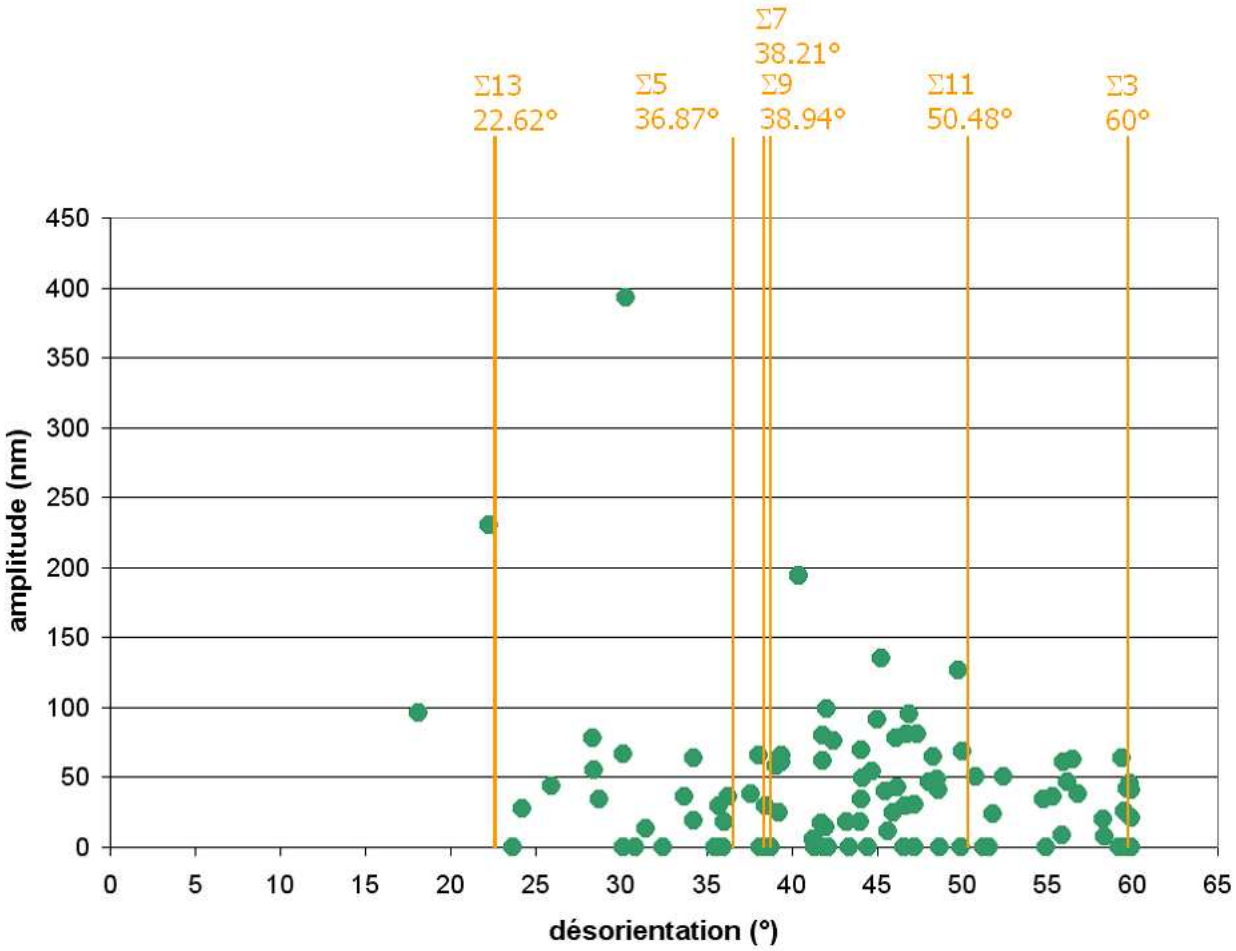

FIGURE 3.45 – Amplitude du glissement intergranulaire mesuré en AFM, en fonction de la désorientation du joint concerné, pour l'éprouvette X-2.

3.4 Ségrégation aux interfaces et fragilisation

La ségrégation aux interfaces est un mécanisme pouvant contribuer significativement à la fragilisation à haute température. Nous avons mis en œuvre une méthode expérimentale permettant de l'étudier à l'échelle mésoscopique. Pour l'Inox-B et l'alliage X-750 nous avons réalisé des essais de traction lente à haute température, interrompus juste avant la rupture. De ces éprouvettes de traction ont été découpés des quarts de cylindres entaillés qui ont été rompus « in situ » dans le spectromètre Auger. Nous détaillons ici les étapes de la méthode, appliquée aux deux nuances, puis les principaux résultats d'analyse Auger ainsi obtenus.

3.4.1 Nuance Inox B

Essais de traction à chaud et préparation de l'éprouvette Auger

Nous avons réalisé deux essais de traction lente à $3.10^{-6}s^{-1}$ et 680 °C sur des éprouvettes cylindriques d'Inox-B. Le premier a été mené jusqu'à rupture. Le second a été interrompu juste avant la rupture. Les deux courbes de traction correspondantes sont représentées figure 3.46.

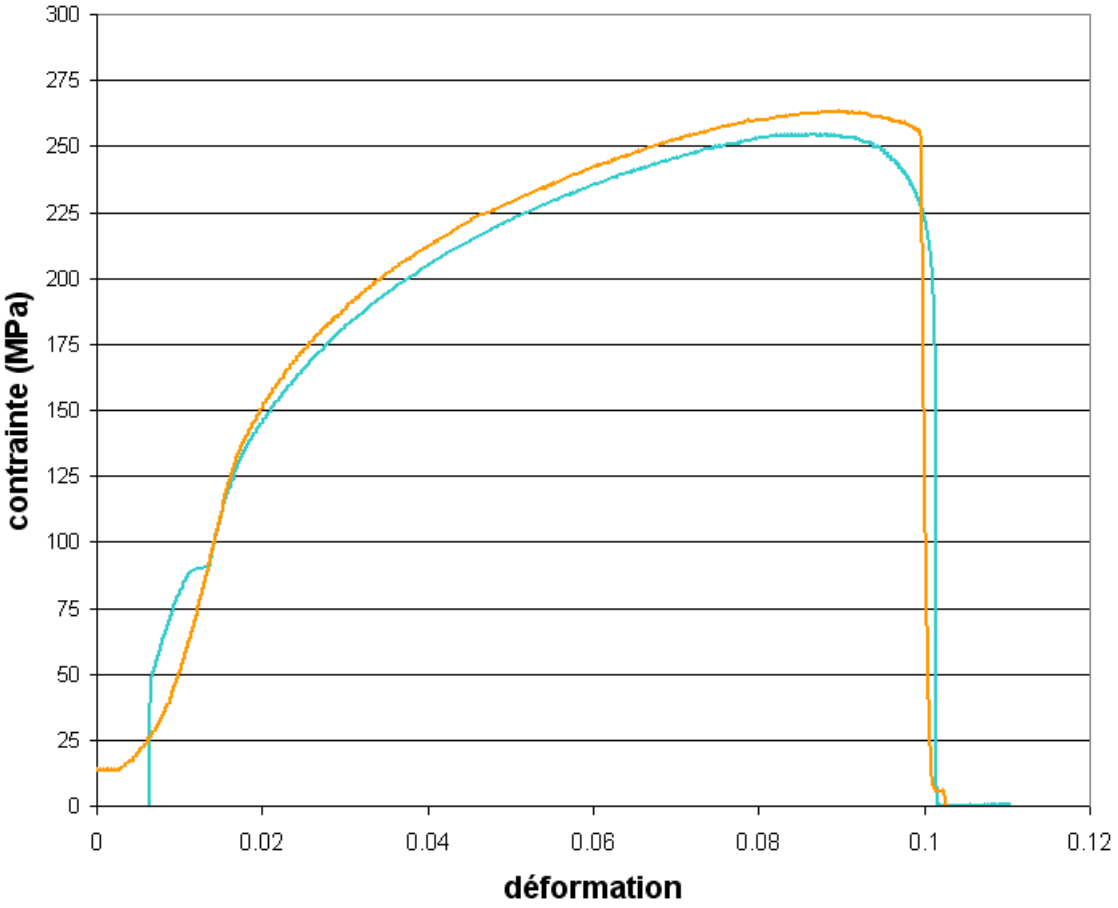

FIGURE 3.46 – Les deux courbes de traction obtenues sur l'Inox-B à $3.10^{-6}s^{-1}$ et 680 °C. En bleu, la courbe de la traction menée jusqu'à rupture. En orange la courbe de la traction interrompue.

La figure 3.47 illustre le type de faciès de rupture observée sur l'éprouvette rompue. La rupture est majoritairement intergranulaire, avec quelques ligaments ductiles.

Sur le demi-fût de l'essai interrompu, figure 3.48, nous avons observé la fissuration en microscopie optique. Celle-ci est nettement localisée dans la partie supérieure du fût. Ceci nous permet de définir précisément la zone à entailler sur l'éprouvette à rompre « in situ » dans le spectromètre. Lors des essais ultérieurs, nous avons ajusté la position relative du

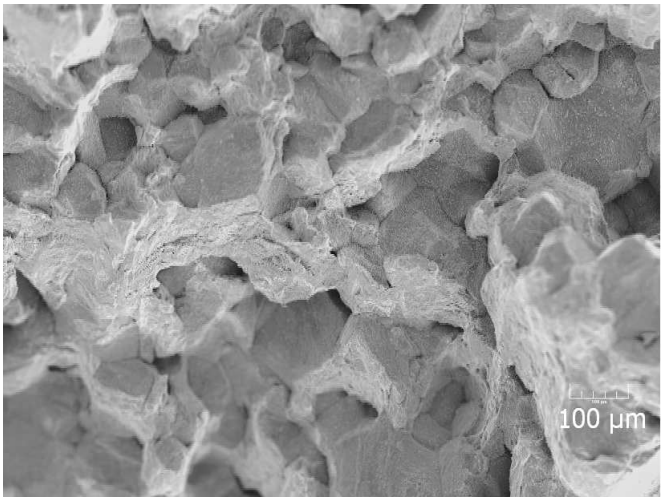

FIGURE 3.47 – Faciès de rupture observé sur l'Inox-B, suite à l'essai de traction lente à $3.10^{-6}s^{-1}$ et 680 °C.

four et de l'éprouvette, de telle sorte que la zone de fissuration maximale se trouve dans la partie centrale de l'éprouvette (notée ici : milieu).

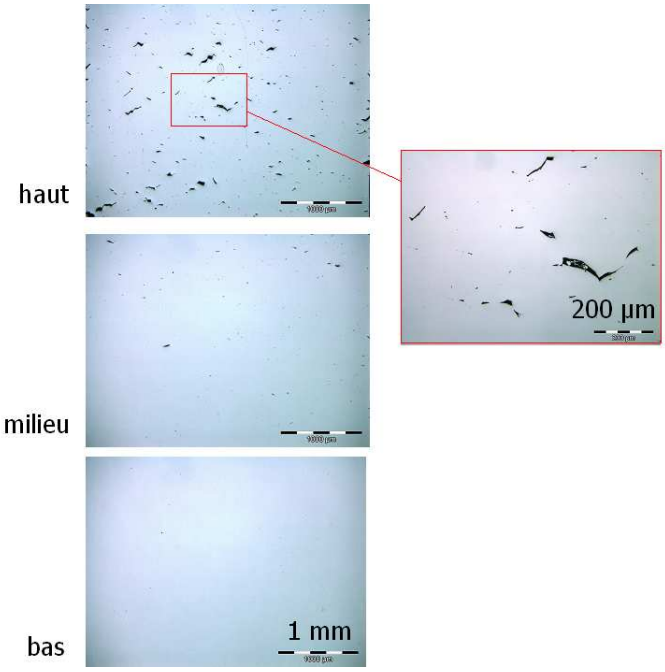

FIGURE 3.48 – Localisation de la fissuration sur le demi-fût de l'épouvette d'Inox-B ayant subi un essai de traction interrompu.

Analyses Auger

Après la rupture dans le spectromètre nous distinguons clairement (cf. figure 3.49) les grains et nous avons accès à plusieurs facettes. Nous nous sommes focalisés sur la facette représentée figure 3.50.

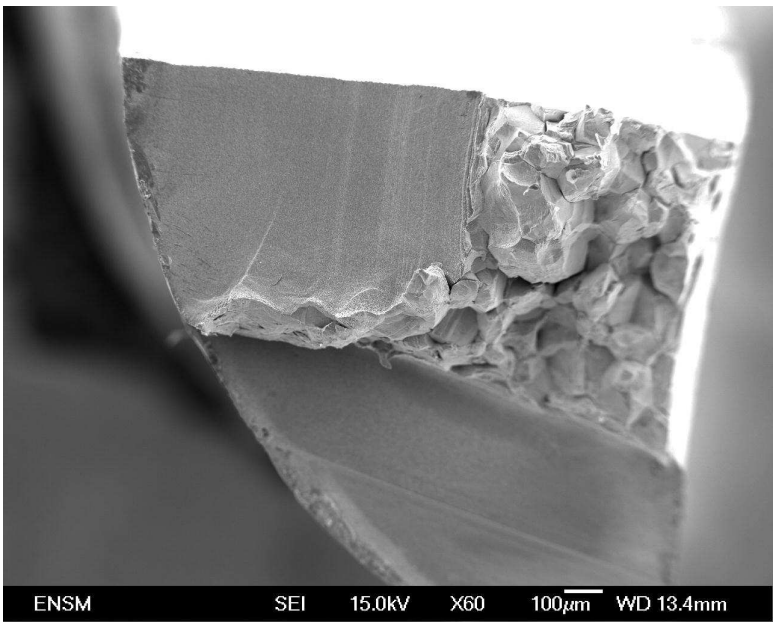

FIGURE 3.49 – Surface de rupture de l'éprouvette d'Inox-B rompue « in situ ». Nous distinguons les zones entaillées de la zone intergranulaire partiellement ouverte en traction lente à 680 °C et rompue dans le spectromètre.

Nous nous sommes intéressés à la ségrégation de S et P en surface et à l'éventuelle variation de leur quantité d'une zone de la facette à une autre. Les spectres ont donc été acquis sur une gamme d'énergie de 50 à 300 eV. Dans cette gamme sont compris les pics LMM de P à 119 eV, LMM de S à 151 eV et KLL de C à 273 eV. La figure 3.51 montre un exemple de spectre obtenu (point 28).

Ces acquisitions ponctuelles, illustrées figure 3.52, nous permettent effectivement d'observer des variations de teneur en S et P.

Le tableau 3.9 donne les valeurs des hauteurs de pic normalisées par la hauteur du fond continu, pour les pics des éléments S et P, en chaque point d'acquisition.

N° de point	10	11	12	13	14	15	16	17	18
S h_{pic}/h_{fond}	0,20	0,07	0,04	0,06	0,04	0,06	0,12	0,13	0,09
P h_{pic}/h_{fond}	0,12	⊘	⊘	⊘	⊘	0,02	⊘	⊘	⊘
N° de point	20	21	22	23	24	25	26	27	28
S h_{pic}/h_{fond}	0,17	0,13	0,09	0,02	0,18	0,05	0,19	0,16	0,23
P h_{pic}/h_{fond}	0,01	0,02	0,01	⊘	0,04	0,005	0,07	0,02	0,03

TABLE 3.9 – Hauteurs de pics normalisées par la hauteur du fond continu pour les pics de S et P en chaque point

Hormis dans le voisinage des points 10 et 15, le pic de P n'apparait clairement que pour les points situés aux bords de la facette. Les pics de S sont globalement plus intenses sur les spectres des points situés aux bords (points 26 et 28) que pour les points situés au centre (points 15 et 17).

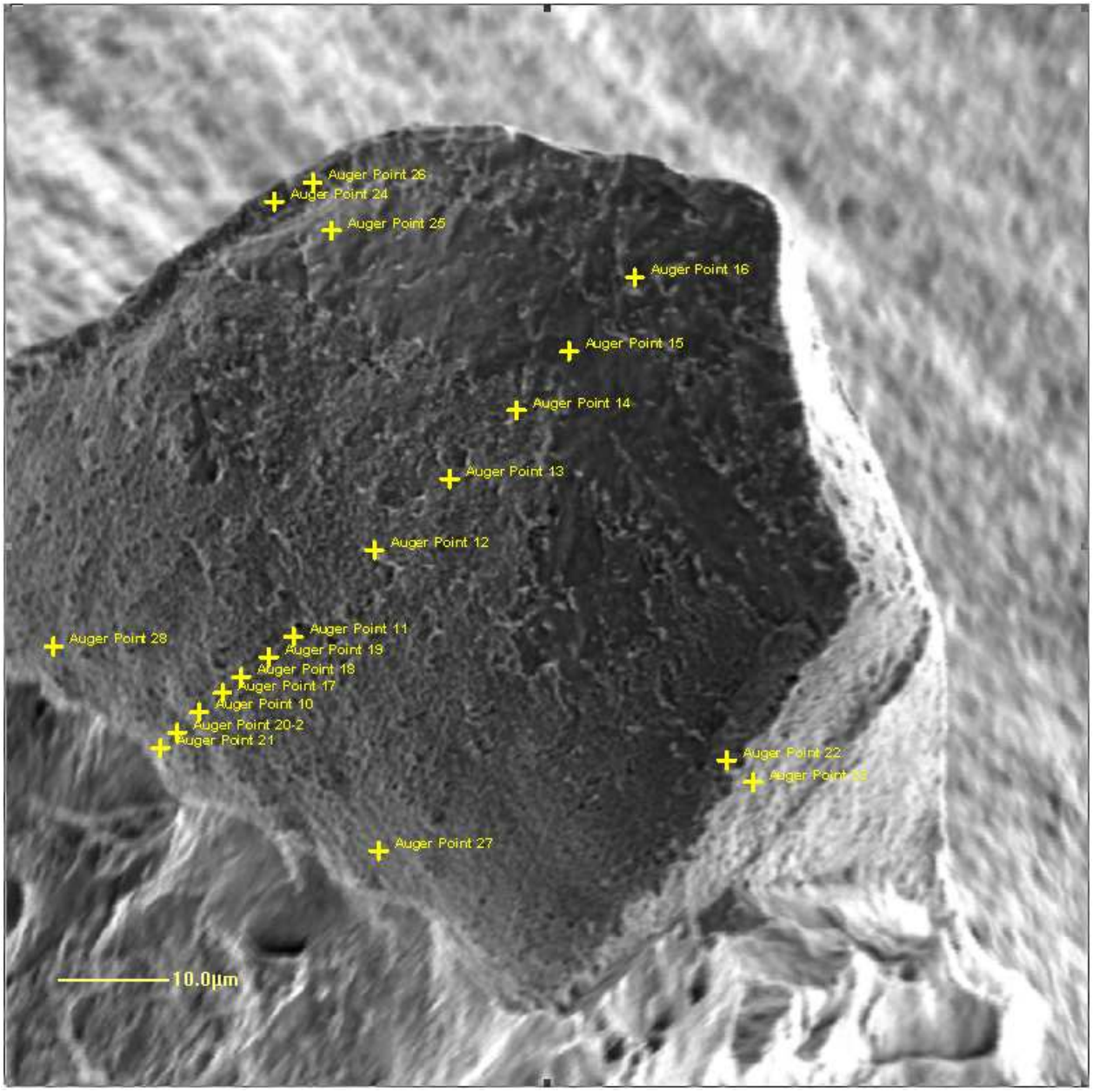

FIGURE 3.50 – Facette de l'Inox-B analysée en Auger. Les croix indiquent le zones d'analyse ponctuelle.

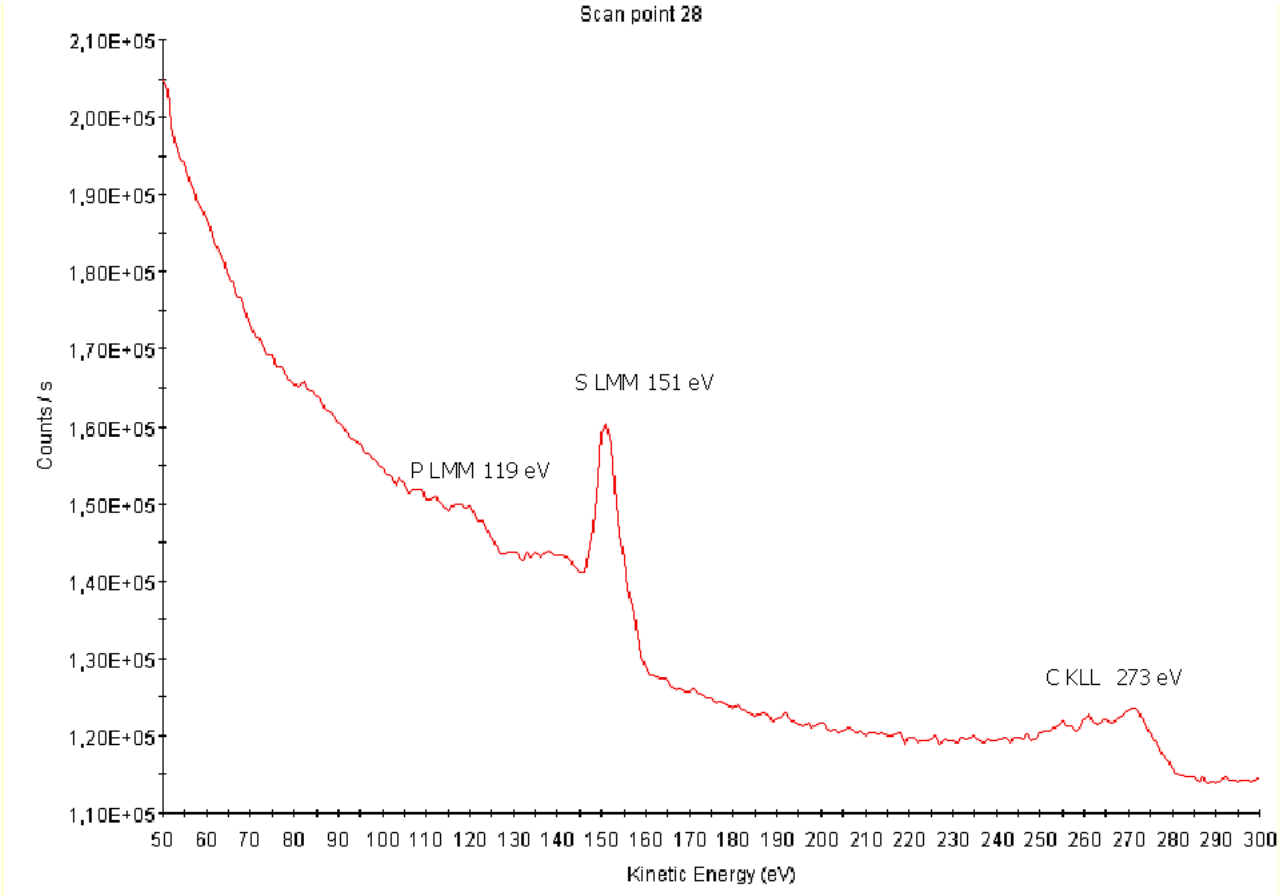

FIGURE 3.51 – Exemple de spectre obtenu entre 50 et 300 eV sur une analyse ponctuelle (point 28) de la facette de l'éprouvette d'Inox-B. Les pics de P, S et C sont visibles sur ce spectre.

Cet essai met en évidence l'hétérogénéité de la répartition des espèces ségrégées à l'échelle d'une facette. Il est donc pertinent d'étudier à cette échelle la ségrégation d'espèces fragilisantes à haute température : S et P. Nous avons étendu cette approche pour l'étude de la fragilisation de la nuance X-750.

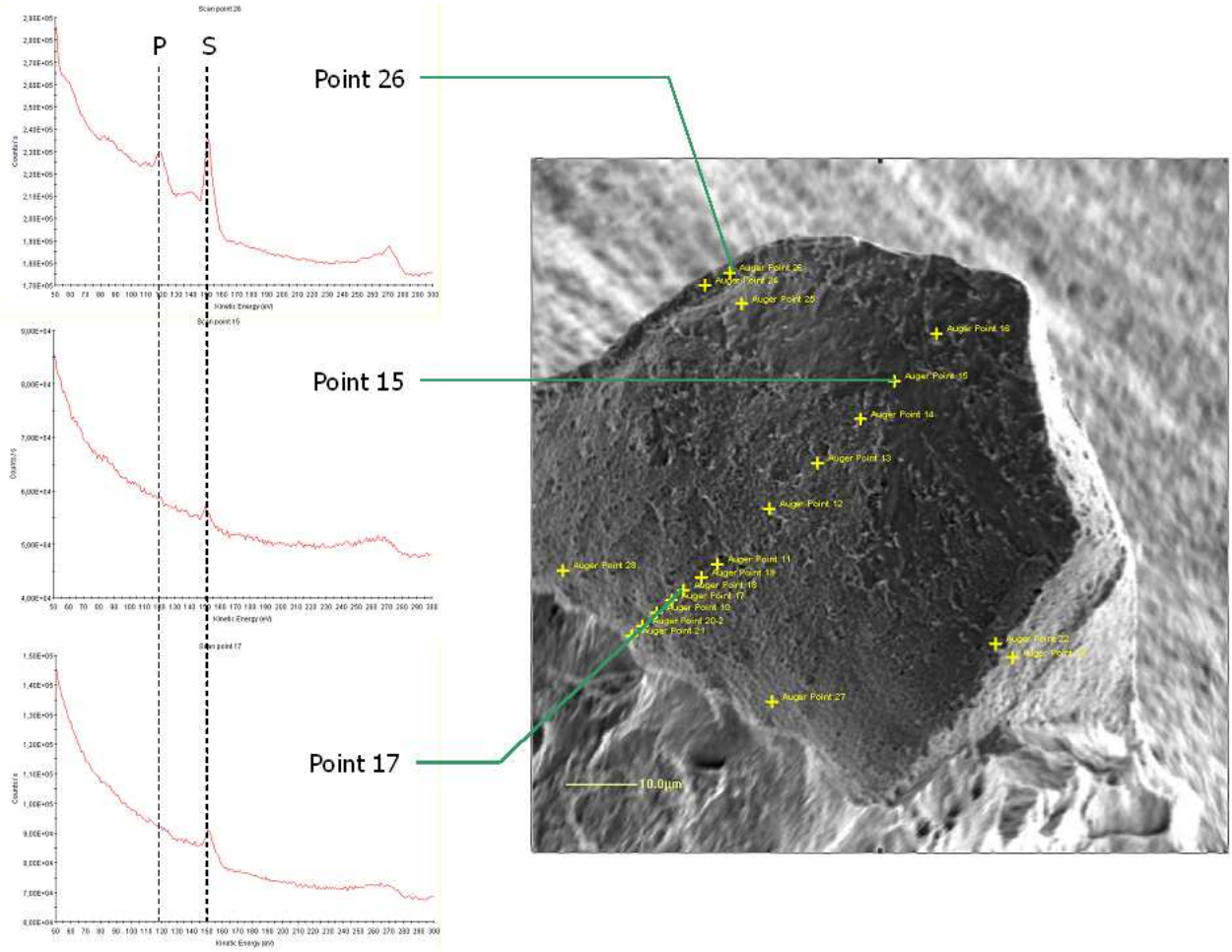

FIGURE 3.52 – Exemple de spectres obtenus au bords de la facette (point 26) et à l'intérieur de la facette (points 15 et 17) de l'éprouvette d'Inox-B.

3.4.2 Nuance X-750

Essais de traction à chaud et préparation de l'éprouvette Auger

Nous avons réalisé plusieurs essais de traction lente à $3.10^{-6}s^{-1}$ et 750 °C sur des éprouvettes cylindriques de la nuance X-750. La figure 3.53 représente les courbes de traction correspondantes. Seule la dernière (courbe orange) nous a permis de préparer une éprouvette exploitable pour une rupture dans le spectromètre.

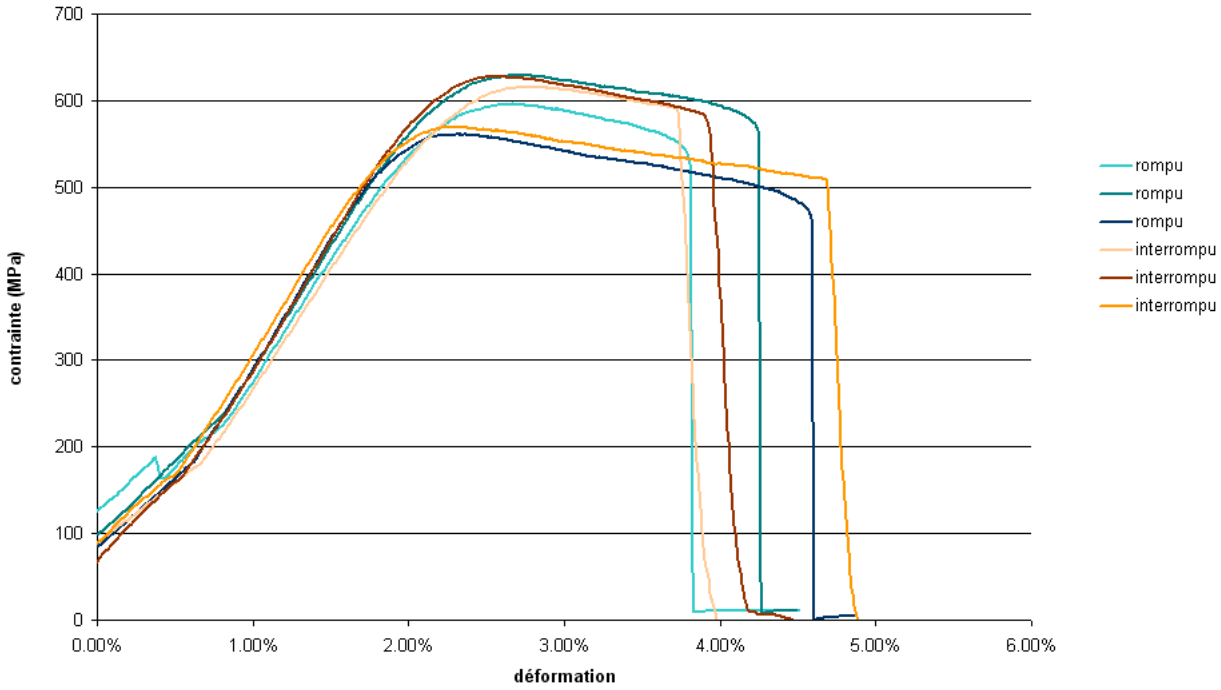

FIGURE 3.53 – Courbes de traction obtenues à $3.10^{-6}s^{-1}$ et 750 °C sur des éprouvettes cylindriques de la nuance X-750. La dernière éprouvette obtenue suite à un essai interrompu (courbe orange) nous a permis de réaliser la rupture « in situ » dans le spectromètre.

Nous avons observé la répartition des fissures sur le demi-fût de l'éprouvette concernée par la rupture « in situ » (figure 3.54). Celles-ci sont moins nombreuses que celles observées sur l'Inox-B. Les plus nombreuses sont localisées autour du milieu du fût. Nous avons donc choisi cette zone pour réaliser l'entaille.

Choix d'une facette et analyse le long d'une ligne

Après rupture dans le spectromètre, nous avons observé une surface de rupture intergranulaire présentant des facettes de grain microductiles (figure 3.55) .

Nous avons choisi de concentrer nos analyses sur une facette d'une taille de 20 µm, représentée figure 3.56.

Nous avons dans un premier temps réalisé des analyses ponctuelles le long de la ligne représentée sur la facette, figure 3.56. Cette série d'analyses nous permet de tracer l'évolution des spectres Auger le long de cette ligne et donc de la teneur en éléments ségrégés. La figure 3.57 représente les spectres obtenus le long de cette ligne.

Nous constatons une nette évolution de l'aire des pics de S (à 150 eV) et de P (à 120 eV) le long de la ligne. A partir des spectres dérivés nous avons calculé les taux de recouvrement des éléments S, P et O le long de la ligne, selon la méthode suivante.
Nous faisons l'hypothèse que les atomes ségrégés à la surface (S et P), ou adsorbés après rupture « in situ » (O résiduel), se répartissent dans une épaisseur d'une monocouche

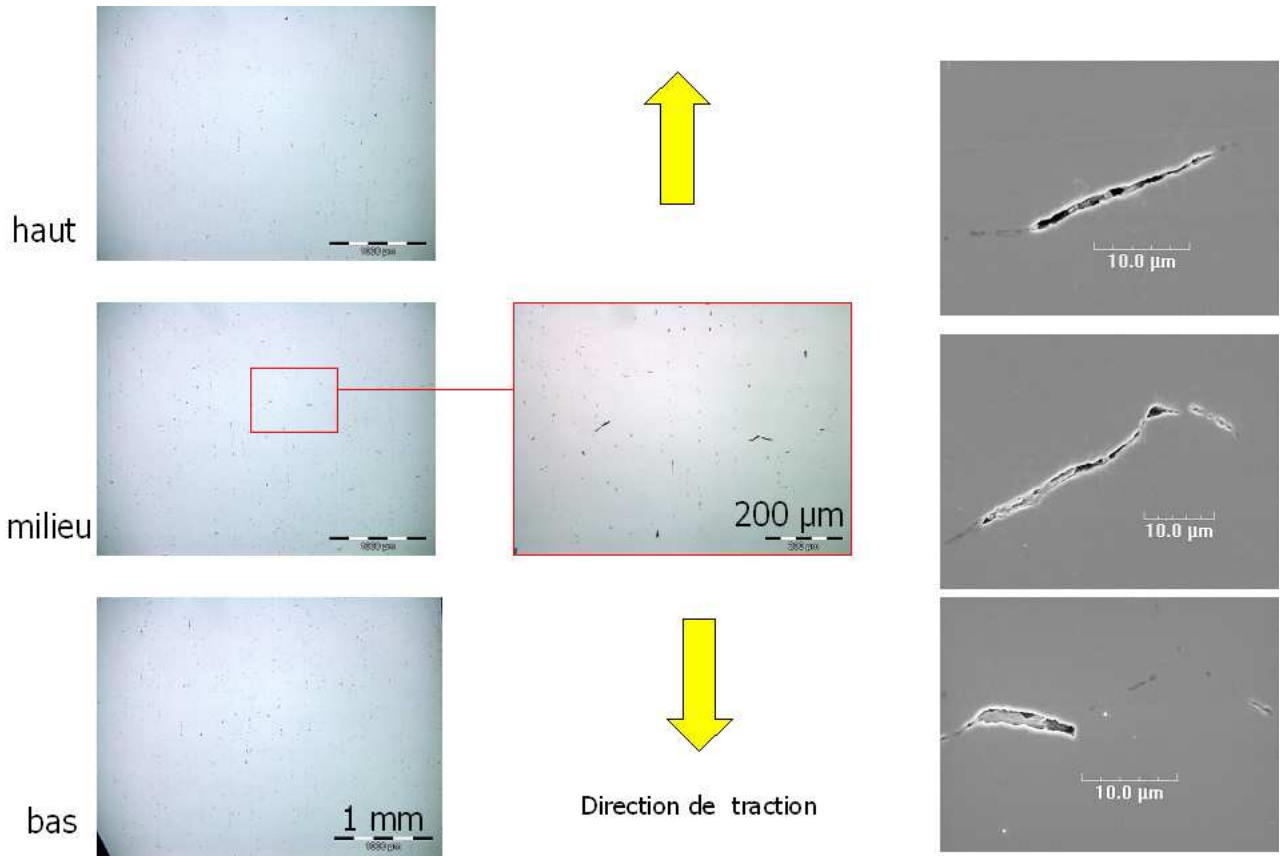

FIGURE 3.54 – Observations optiques et en MEB des fissures formées au cours de l'essai interrompu de traction lente à $3.10^{-6}s^{-1}$ et 750 °C sur la nuance X-750.

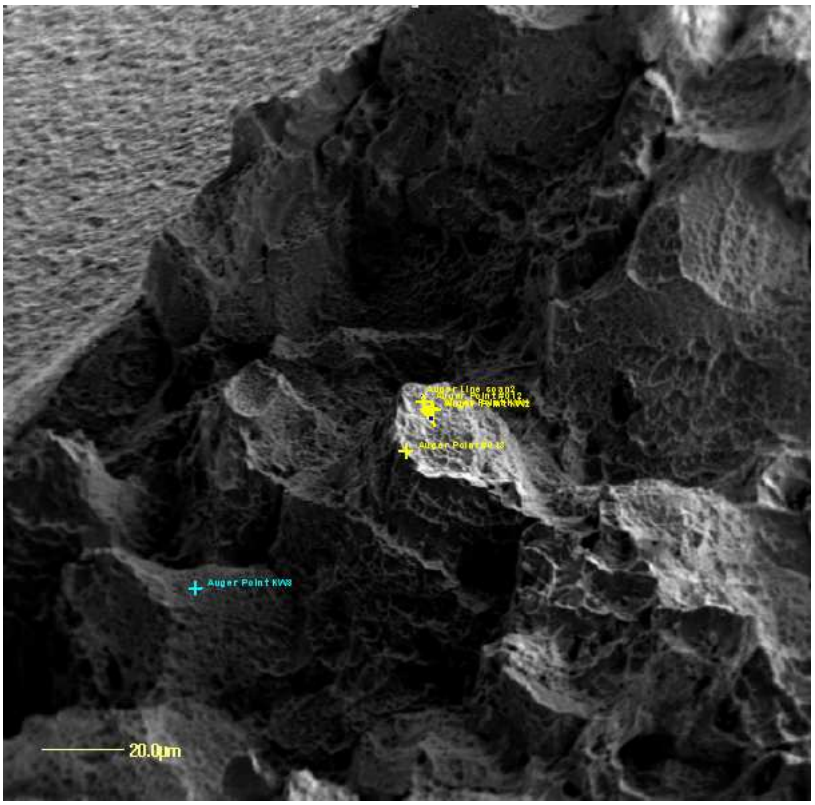

FIGURE 3.55 – Surface de rupture de l'éprouvette de X-750 rompue dans le spectromètre.

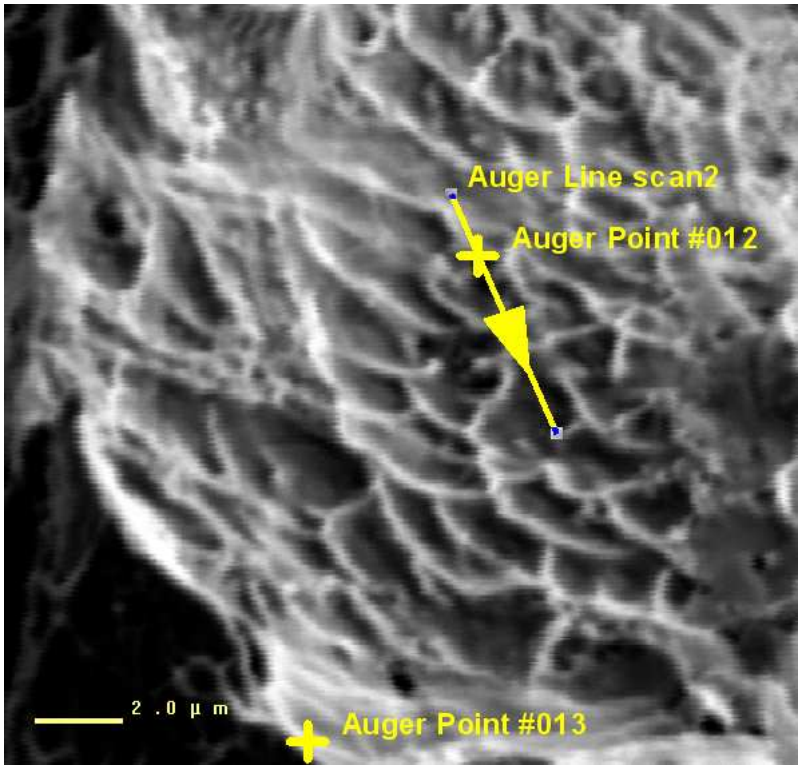

FIGURE 3.56 – Vue de la facette analysée sur l'éprouvette de X-750, acquise en électrons secondaires sur le dispositif d'acquisition du spectromètre Auger.

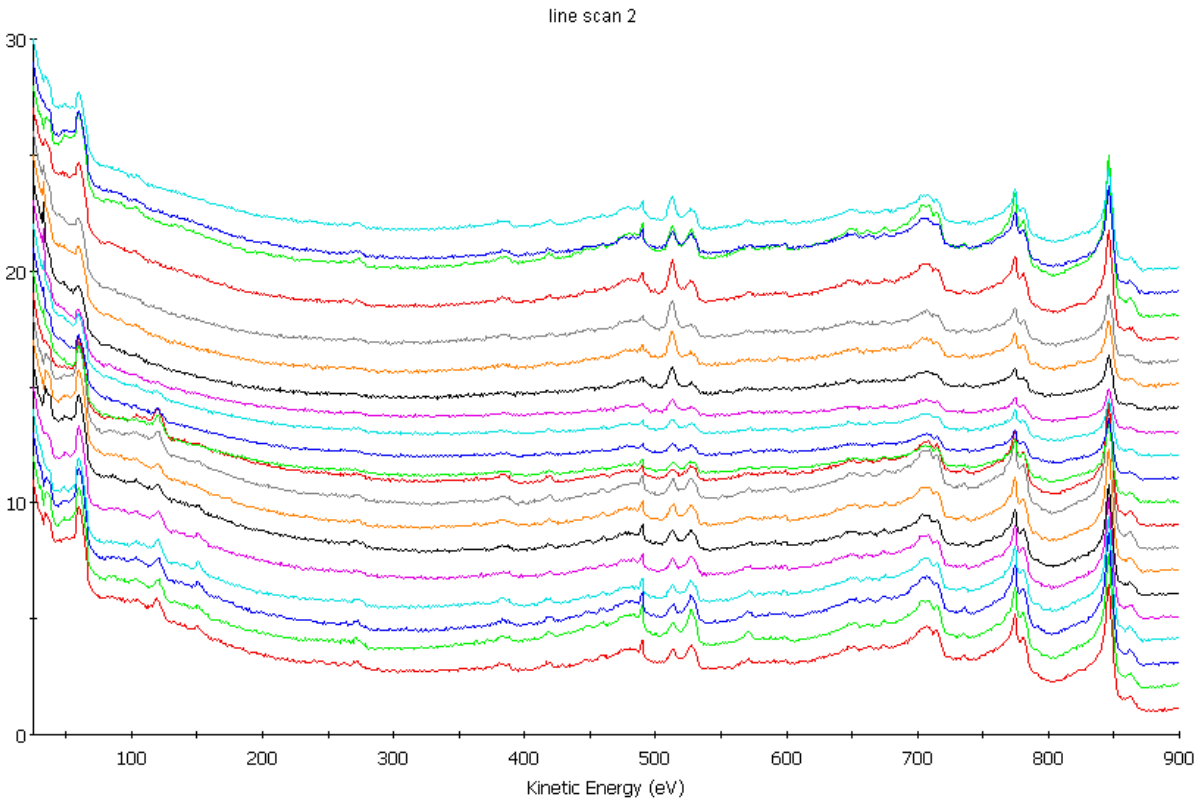

FIGURE 3.57 – Représentation des spectres directs obtenus le long la ligne d'analyse. En abscisse, l'énergie des électrons captés ; en ordonnée, le nombre de coups, mais dilatés sur une échelle arbitraire permettant de représenter distinctement tous les spectres sur un même graphique.

atomique. L'adsorption de O s'explique par la teneur élevée en Cr de l'alliage, qui induit à la surface fraîchement rompue une réactivité suffisament forte pour favoriser l'adsorption des atomes de l'O résiduel. Nous nous plaçons dans le cadre du modèle monocouche, avec le remplissage incomplet par S, P et O (figure 3.58). L'alliage est considéré comme homogène.

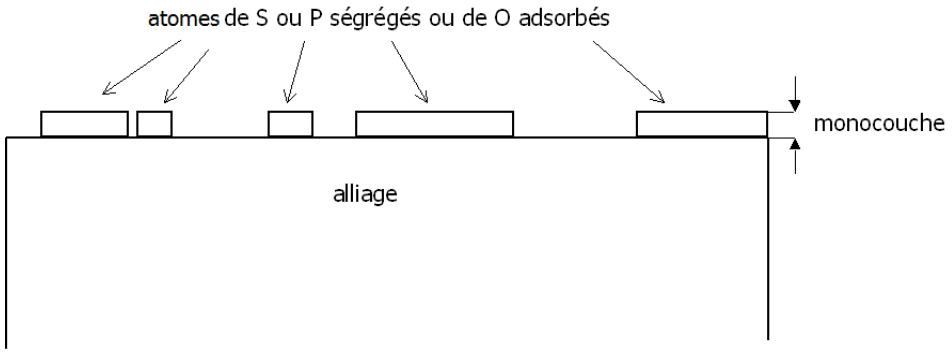

FIGURE 3.58 – Représentation schématique d'éléments ségrégés et adsorbés sur la surface analysée.

Les intensités des pics des éléments S, P et O suivent pour chacun une loi de la forme de l'équation 3.2, où « i » réfère à l'élément.

$$I_i = f_i \frac{1}{F_i} \cos\theta_{emis} \left[1 - \exp\left(-\frac{a_i}{\lambda_{i-i} \cos\theta_{emis}} \right) \right] \tag{3.2}$$

L'intensité des pics de Ni suit la loi donnée par l'équation 3.3, où « i » réfère à S, P et O.

$$I_{Ni} = c_{Ni} \frac{1}{F_{Ni}} \cos\theta_{emis} \left[(1 - f_P - f_O - f_S) + \sum_i f_i \exp\left(-\frac{a_i}{\lambda_{Ni-i} \cos\theta_{emis}} \right) \right] \tag{3.3}$$

En faisant une première approximation, nous attribuont un même terme d'atténuation pour tous les éléments, on pose : c_i=I_i/I.
Les λ_{Ni-Ni} et $\lambda_{Ni-alliage}$ sont calculés avec la méthode TPP2M. Les autres λ_{i-i} sont calculés avec la méthode de Seah et Deuch.
En exprimant les rapports I_{Ni}/I_P, I_{Ni}/I_S et I_{Ni}/I_O, nous obtenons un système de trois équations à trois inconnues : f_P, f_S et f_O. Ce système nous permet de calculer les taux de recouvrement des éléments P, S et O en chaque point de la ligne d'analyse.
La figure 3.59 montre l'évolution des taux de recouvrement des trois éléments P, S et O.

Le taux de recouvrement de S décroit le long de cette ligne d'un taux proche de 0,1 à un taux nul. Les variations de taux de recouvrement de O et P évoluent en sens inverses.

Cartographies de S et P

L'hétérogénité des taux de recouvrement de S et P le long d'une même ligne incitent à élargir l'analyse sur une plage plus importante de la facette. Nous nous sommes focalisés sur deux gammes d'énergie incluant les pics caractéristiques de S et P. Cette acquisition a été menée sur la plage reproduite figure 3.60.

Le pas de l'acquisition est de 200 nm, ce qui est proche de la limite de résolution du spectromètre qui est de 95 nm. Pour chaque point nous avons donc accès aux spectres autour des pics de S et de P. Nous pouvons traiter ces spectres de plusieurs façons. La première méthode consiste à calculer l'aire sous le pic, dont les bornes sont fixées a priori et communes à tous les points.

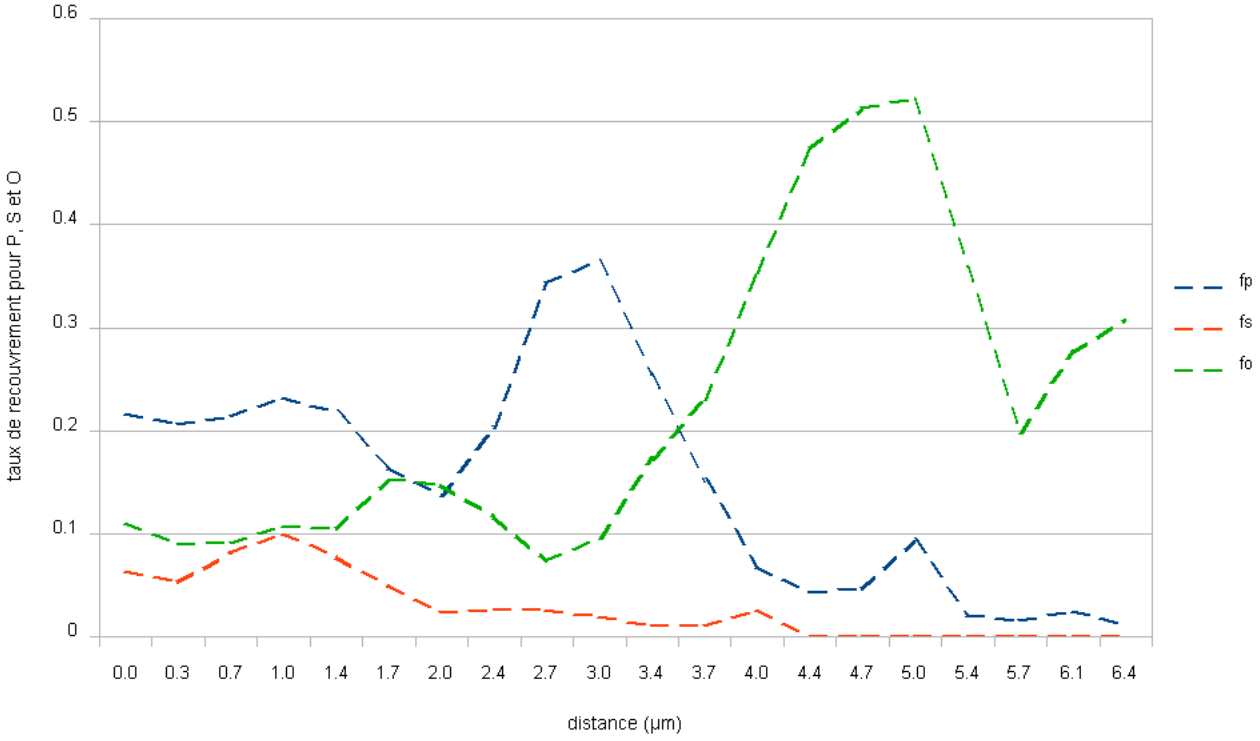

FIGURE 3.59 – Evolution du taux de recouvrement le long de la ligne représentée figure 3.56, pour les éléments S (rouge), P (bleu) et O (vert).

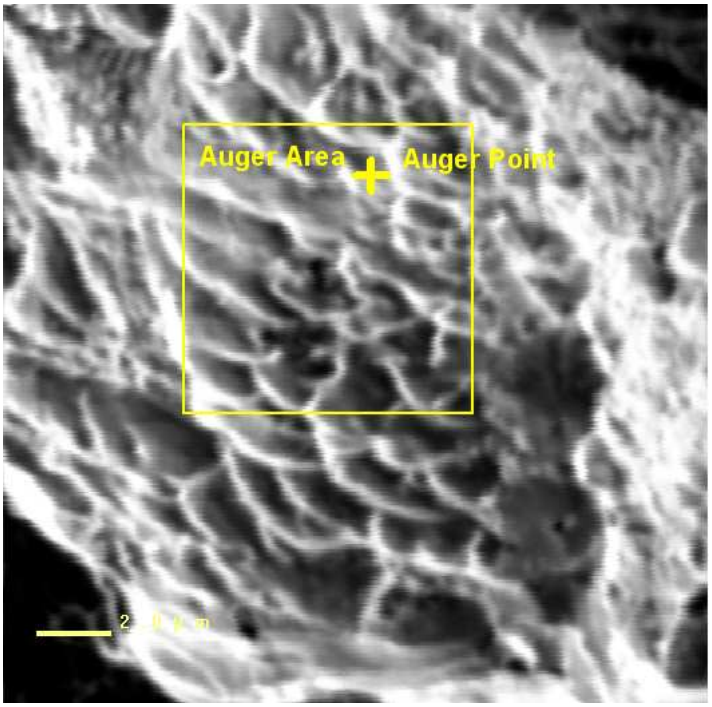

FIGURE 3.60 – Plage de la cartographie réalisée autour des pics de S et P.

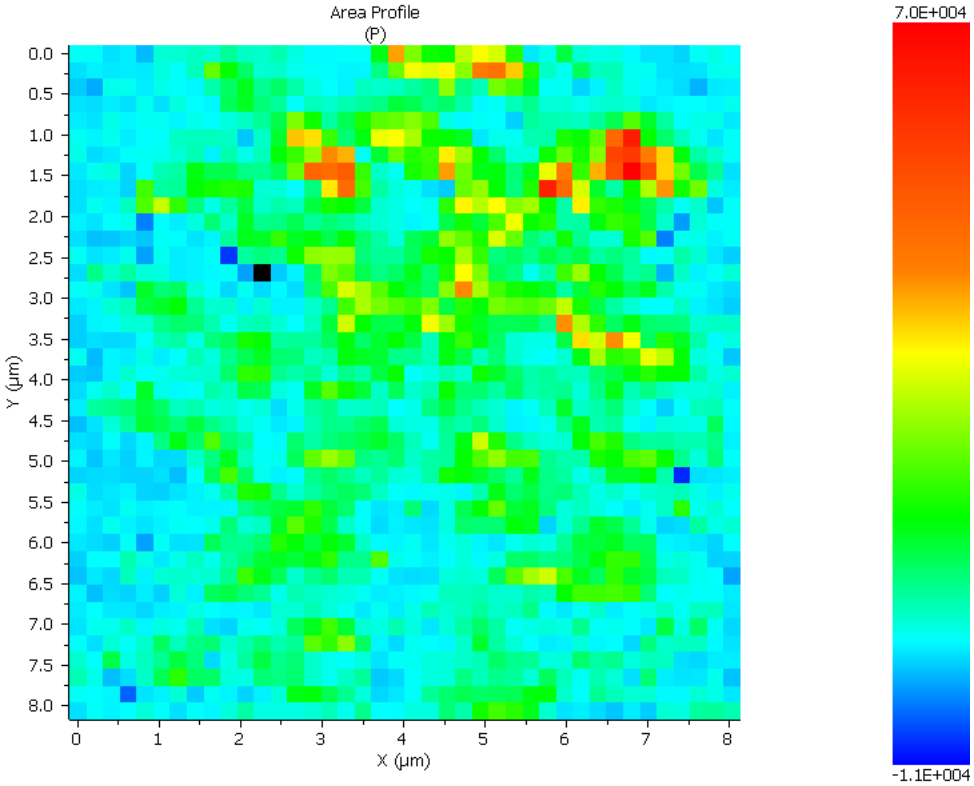

FIGURE 3.61 – Cartographie des aires sous les pics de P.

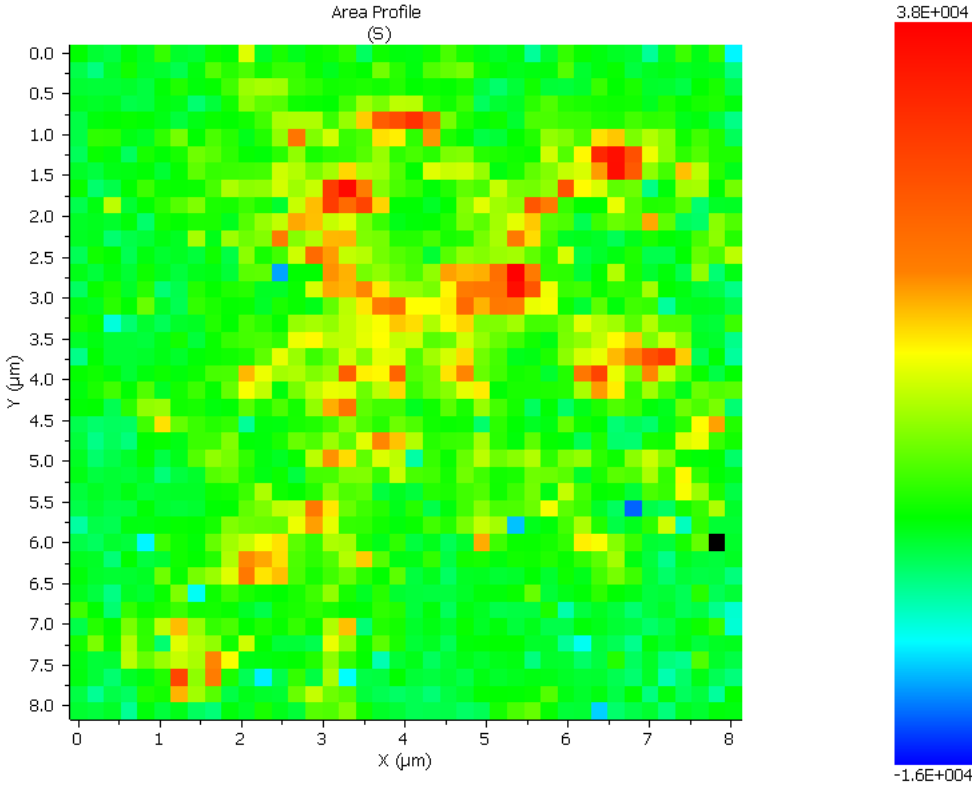

FIGURE 3.62 – Cartographie des aires sous les pics de S.

Une telle méthode nous donne les cartographies représentées figure 3.61 et 3.62, mais elle ne tient pas compte des effets topographiques. Dans l'expression de l'intensité d'un pic, cet effet topographique ($\cos\theta_{emis}$) se retrouve dans le terme exponentiel et joue fortement sur la hauteur du pic. On peut corriger cet effet par une méthode de traitement des spectres. Cette méthode de traitement des spectres acquis consiste à représenter pour chaque pic la valeur du nombre $(h_{pic} - h_{fond})/h_{fond}$. h_{pic} est la hauteur du pic au niveau d'énergie théorique de formation du pic Auger de l'élément. h_{fond} est la hauteur du fond continu, à définir au niveau d'énergie approprié, i.e. pour des énergies supérieures à celle donnant h_{pic}. Un tel traitement nous donne les cartographies représentées figure 3.63 et 3.64.

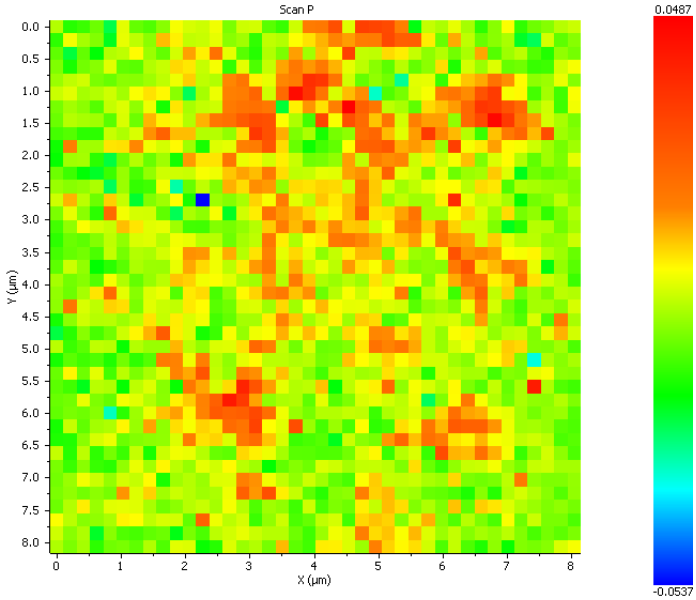

FIGURE 3.63 – Cartographie des valeurs de $(h_{pic} - h_{fond})/h_{fond}$ pour le pic de P à 119 eV.

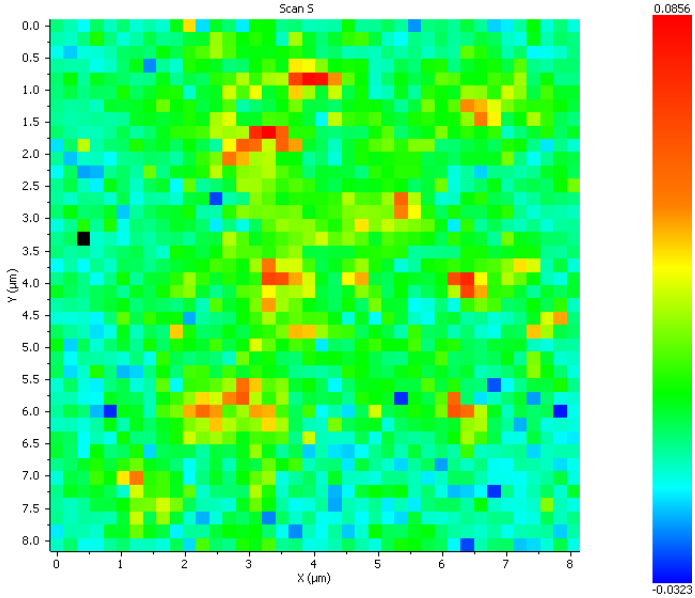

FIGURE 3.64 – Cartographie des valeurs de $(h_{pic} - h_{fond})/h_{fond}$ pour le pic de P à 151 eV.

Comparaison avec la morphologie de la facette

L'évolution du taux de recouvrement le long de la ligne d'analyse (figure 3.59) montre des variations significatives pour les éléments S et P connus pour être potentiellement

fragilisants à haute température. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de fragilisation, il est nécessaire de mettre en relation les données acquises en analyses Auger avec la morphologie de la facette étudiée. Nous avons réalisé des images au MEB-FEG sur les zones d'intérêts. Nous présentons dans cette partie ce que nous retenons de cette comparaison.
La facette, figure 3.65, présente plusieurs types de zones.

D'une part, sur la gauche, se trouve une zone fortement déformée, probablement déchirée lors la rupture « in situ ». D'autre part, sur la droite, se trouve une zone plane présentant des cupules d'une taille de l'ordre de plusieurs µm. Une observation plus fine de cette seconde zone, représentée figure 3.65 (en bas), nous montre les plans de glissement émergeant au fond des cupules.

La figure 3.66 représente la morphologie de la facette autour de la ligne d'analyse, en relation avec l'évolution des taux de recouvrement des trois éléments S, P et O.

A partir de la compétition supposée entre O et P pour occuper les sites, on peut émettre l'hypothèse que la cupule comprise entre les abscisses 4,4 et 6.4 µm a été ouverte principalement à froid et se situe hors du plan du joint de grain. Cette hypothèse serait ainsi cohérente avec le faible taux de P et un fort taux de recouvrement de l'oxygène adsorbé au cours de l'analyse. Avec un raisonnement comparable, symétriquement, la cupule comprise entre 1 et 3,4 µm aurait été ouverte au cours de la traction lente à haute température. C'est dans cette zone que le taux de recouvrement de S est le plus élevé et où, par ailleurs, nous observons plusieurs précipités.
Pour élargir ces observations, nous comparons les cartographies en hauteurs de pics normalisées, de P et S, avec les observations au MEB-FEG correspondantes. Les figures 3.67 et 3.68 montrent chacune quatres images de la plage d'acquisition. En haut à droite, telle qu'elle est délimitée à partir de l'image en électrons secondaires du système d'acquisition du spectromètre Auger. Les cartographies de cette plage, obtenues en aires de pic (en haut à gauche) et en hauteurs de pic normalisées (en bas à gauche). Enfin, en bas à droite, est reproduite une image obtenue au MEB-FEG après avoir acquis toutes les analyses Auger.

Les cartographies en P montrent une corrélation entre certaines cupules et les zones représentant une teneur significative en P, que ce soit en terme d'aire sous le pic qu'en terme de hauteur de pic normalisée. Cette corrélation n'est toutefois valide que pour une partie des cupules analysées.
Les maximum de teneur en S correspondent aux zones contenant des précipités. La quantification donnant des taux de recouvrement de S inférieurs à 10 %, il s'agit bien de S ségrégé et non pas de S dû à la présence éventuelle de sulfures. Une preuve définitive pourrait être obtenue par une abrasion ionique, suivie d'une analyse Auger des précipités observés dans les zones présentant une teneur intiale en S significative.

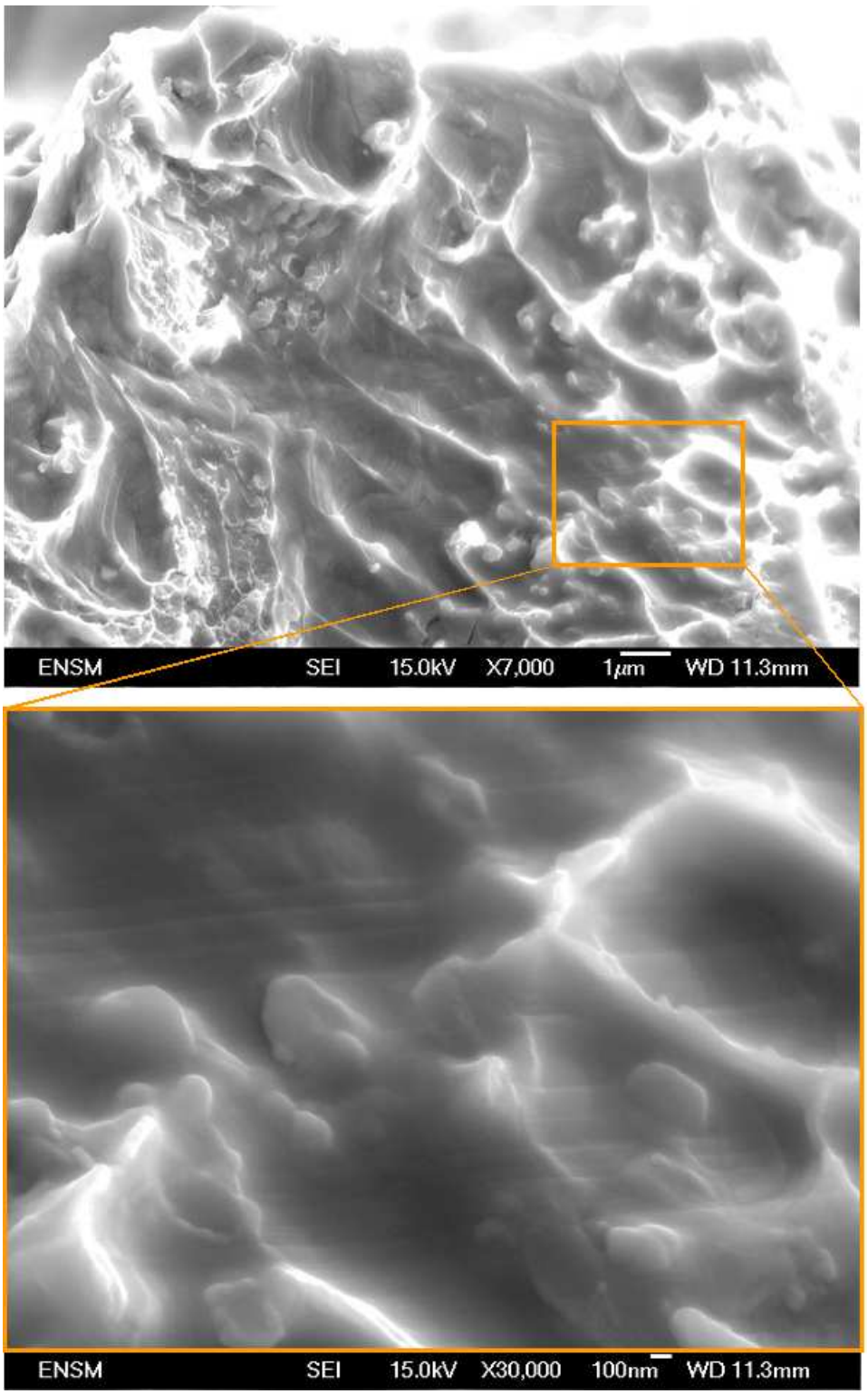

FIGURE 3.65 – Plusieurs types de morphologies observées autour des zones analysées en spectrométrie Auger (en haut). Zoom sur une zone montrant des lignes de glissement au fond des cupules, dans la zone d'intérêt de l'analyse en spectrométrie Auger (en bas).

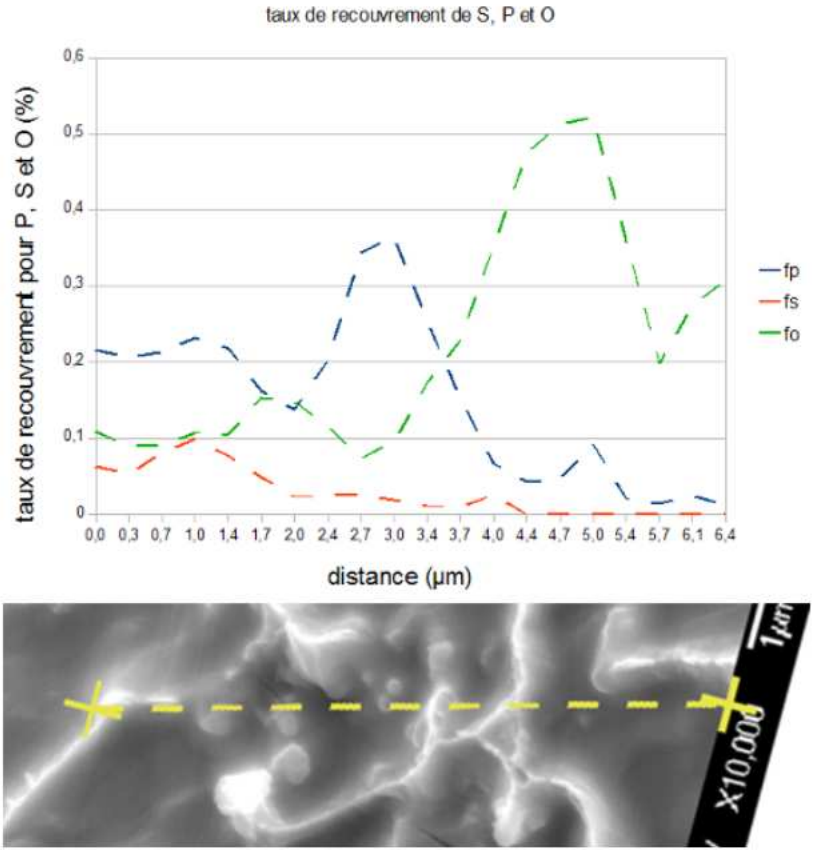

FIGURE 3.66 – Comparaison entre l'évolution du taux de recouvrement de S, P et O, le long de la ligne d'anlayse, avec la morphologie de la facette au niveau de cette ligne d'analyse.

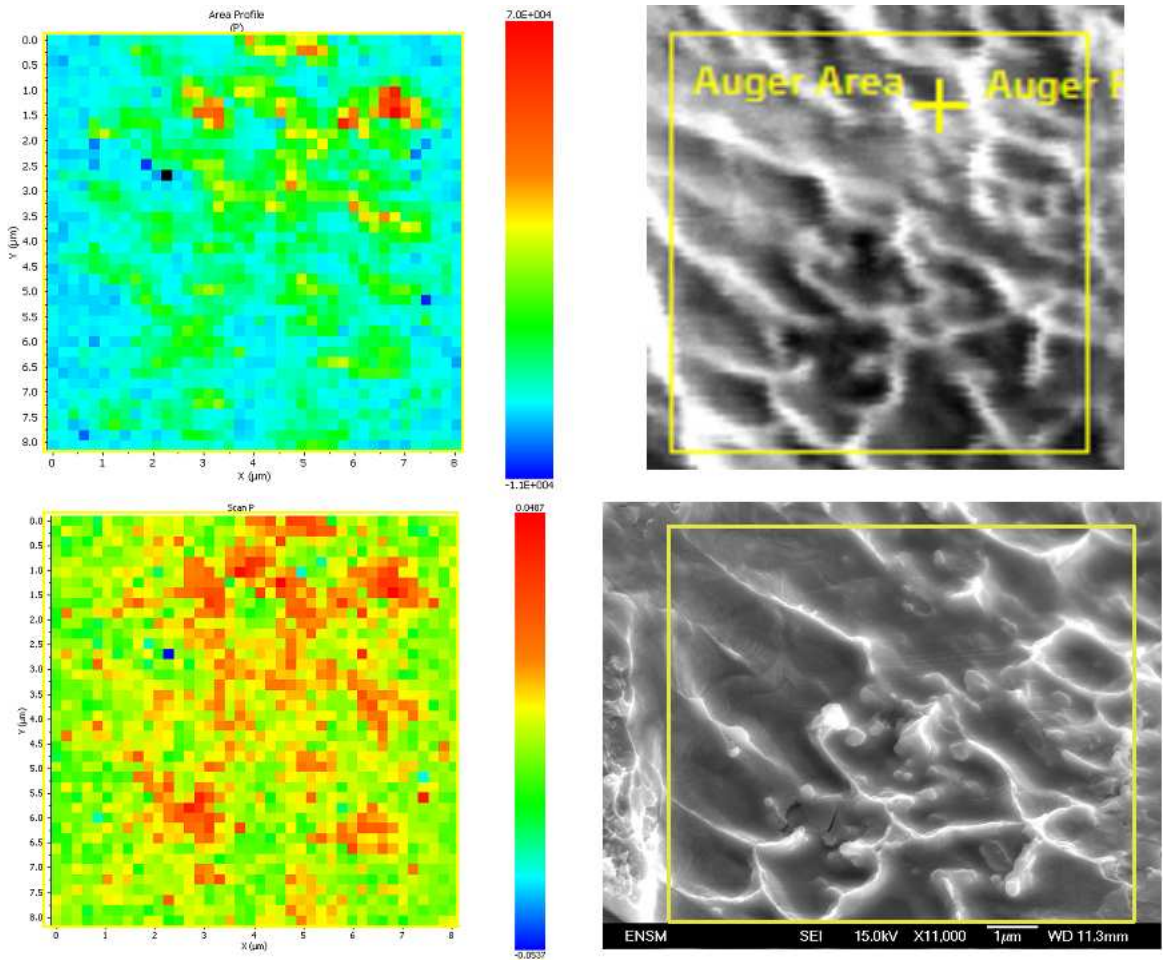

FIGURE 3.67 – Comparaison entre la cartographie en P et la morphologie de la plage correspondante. En haut, à droite, la vue de la plage cartographiée obtenue par le logiciel d'acquisition du spectromètre. En bas, à gauche, cette même plage en cartographie des hauteurs de pics de P normalisées. En haut, à gauche, la même cartographie en aire sous du pic de P. En bas, à droite, la vue de la plage cartographiée, obtenues dans un second temps au MEB-FEG.

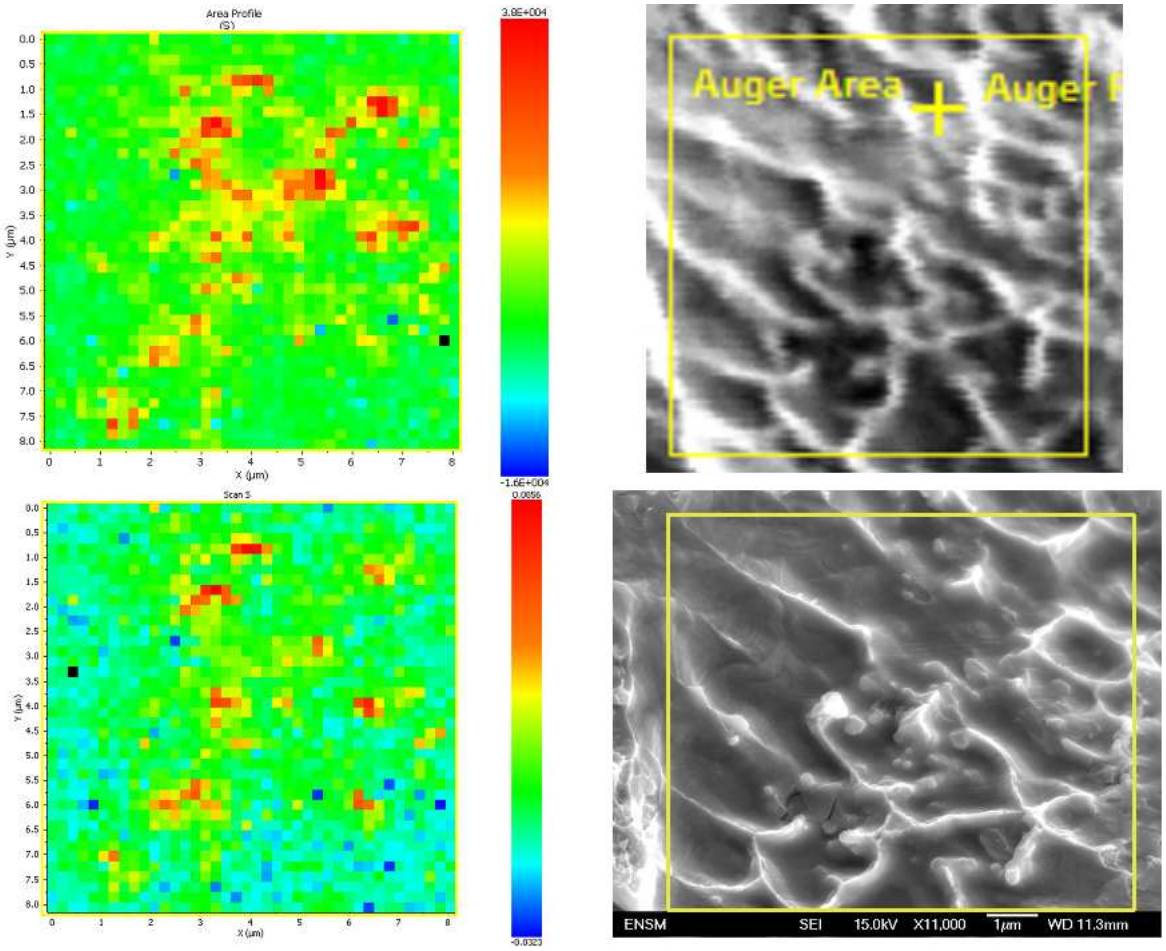

FIGURE 3.68 – Comparaison entre la cartographie en S et la morphologie de la plage correspondante. En haut, à doite, la vue de la plage cartographiée obtenue par le logiciel d'acquisition du spectromètre. En bas, à gauche, cette même plage en cartographie des hauteurs de pics de S normalisées. En haut, à gauche, la même cartographie en aire sous du pic de S. En bas, à droite, la vue de la plage cartographiée, obtenues dans un second temps au MEB-FEG.

Chapitre 4

Analyse des résultats et discussion

4.1 Analyse quantitative du glissement intergranulaire

Nous examinons dans cette partie les résultats obtenus sur la mesure du glissement intergranulaire, aussi bien en terme d'amplitude que d'influence des facteurs étudiés expérimentalement.

4.1.1 Interprétation des mesures de glissement intergranulaire

Nous avons effectué des mesures de l'amplitude de la composante v du glissement intergranulaire sur plusieurs alliages. Dans un premier temps nous détaillons quels types d'informations nous pouvons extraire de ces mesures, puis nous en discuterons les résultats.

De la mesure de la composante v à l'évaluation de la contribution du glissement intergranulaire à la déformation totale

Les trois composantes u, v et w (Figure 4.1) du glissement intergranulaire sont liées par la relation 4.1.

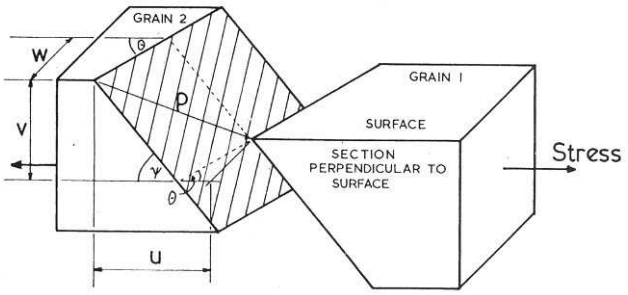

FIGURE 4.1 – Les trois composantes u, v et w du glissement intergranulaire [GS74].

$$u = \frac{v}{\tan\varphi} + \frac{w}{\tan\theta} \tag{4.1}$$

La composante u est l'accroissement longitudinal dû à ce glissement. Chacun des deux termes exprime la part longitudinale du déplacement, en fonction des déplacements dans le plan perpendiculaire à la direction de traction, et des angles définissant l'orientation du joint de grain. Avec la moyenne des valeurs mesurées pour N joints interceptés par unité de longueur sur une ligne longitudinale, le déplacement associé à ces N joints vaut $N\left[\left(\frac{v}{\tan\psi}\right)_{moy} + \left(\frac{w}{\tan\theta}\right)_{moy}\right]$. On exprime ainsi la part de la déformation due au glissement intergranulaire par l'équation 4.2.

$$\epsilon_{gbs} = (1+\epsilon)N\left[\left(\frac{v}{\tan\psi}\right)_{moy} + \left(\frac{w}{\tan\theta}\right)_{moy}\right] \tag{4.2}$$

Dans une approche classique on utilise des grilles déposées en surface de l'échantillon ou des rayures parallèles à l'axe de traction. Dans ces conditions, seule la mesure du décalage w au niveau des joints ayant glissé est possible et l'accroissement longitudinal associé vaut $\frac{w}{\tan\theta}$ (cf.figure 4.2).

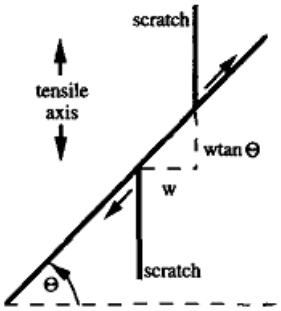

FIGURE 4.2 – Représentation schématique [AW94] d'une mesure individuelle du glissement intergranulaire, à partir du décalage au niveau du joint d'une rayure tracée sur la surface avant essai. L'accroissement de longueur associé vaut $\frac{w}{\tan\theta}$.

La mesure de l'angle θ est possible et une approche statistique conduit à $\left(\frac{w}{\tan\theta}\right)_{moy}$. Cependant, la contribution $\left(\frac{v}{\tan\psi}\right)_{moy}$ ne pouvant être mesurée, on fait couramment l'hypothèse [H1] (cf. par exemple [AW94]) que $\left(\frac{v}{\tan\psi}\right)_{moy} \approx \left(\frac{w}{\tan\theta}\right)_{moy}$ et on évalue la déformation due au glissement intergranulaire à partir de la formule simplifiée 4.3.

$$\epsilon_{gbs} = (1+\epsilon)N.2\left(\frac{w}{\tan\theta}\right)_{moy} \tag{4.3}$$

Cette approche présente l'avantage de pouvoir accéder à θ, mais son inconvénient majeur est la faible précision de la mesure de w, principalement à cause de la largeur intrinsèque des lignes des grilles et/ou des rayures. Elle est en pratique au mieux de l'ordre de quelques dizaines de nm et fonction de la qualité du MEB utilisé.
Dans le cas de notre approche, non seulement le dépot de grilles ou de rayures n'est pas nécessaire, mais nous disposons en plus d'une précision sur la détermination de v de l'ordre de quelques nm, ici fonction de l'état de surface. Notre approche repose sur l'hypothèse [H1], ce qui conduit à la relation 4.4.

$$\epsilon_{gbs} = (1+\epsilon)N.2\left(\frac{v}{\tan\psi}\right)_{moy} \tag{4.4}$$

Compte tenu de l'impossibilité de mesurer les angles ψ, nous adoptons une démarche statistique [Lan72] qui conduit à la relation 4.5.

$$\epsilon_{gbs} = k_v N\overline{v} \tag{4.5}$$

Cette méthode nécessite bien sûr de mesurer un nombre suffisament élevé de composantes v du glissement intergranulaire, ce qui donnera leur valeur moyenne $\overline{v}$, mais permet de gagner un ordre de grandeur sur la précision de ϵ_{gbs} et ne nécessite pas de dépot de grilles.
Le facteur k_v dépend de la déformation et de la configuration des joints de grains à la surface de l'échantillon testé. En effet, les joints émergeants à la surface ne sont pas toujours représentatifs des joints en volume du matériau en terme d'orientation par rapport

à la surface de l'échantillon. Sous l'effet d'une activation thermique, ils peuvent migrer jusqu'à atteindre la position correspondant à un minimum d'énergie, soit perpendiculaire à la surface de l'échantillon.
Lorsque ce phénomène est négligeable, on considère que la répartition de ces orientations géométriques des joints en surface sont représentatives de celles en volume. Le facteur k_v vaut 1,1 pour cette seconde configuration.
Lorsque l'orientation des joints perpendiculaire à la surface est favorisée, il y a moins de joints orientés pour un cisaillement maximal selon la direction v. En moyenne, la composante du glissement intergranulaire dans la direction v sera donc minorée par rapport aux deux autres. On doit donc utiliser un facteur k_v plus élevé, pour rendre compte le plus exactement possible de la contribution globale du glissement intergranulaire à la déformation totale. Pour des surfaces recuites, où les joints sont majoritairement orientés perpendiculairement à la surface de l'échantillon, k_v vaut 1,4 [Lan72].
Les deux valeurs sus-citées de k_v donnent un premier encadrement des valeurs possibles prises par ce facteur. Idéalement, le facteur k_v devrait être déterminé expérimentalement pour chaque matériau [GS74]. La question de la migration des joints en surface des éprouvettes testées au cours de notre étude ne se pose que pour les migrations éventuelles au cours d'essais. En effet, la migration se produit en surface typiquement lors de traitements thermiques à haute température. Or, nos éprouvettes ont toutes été prélevées au coeur de barreaux ayant préalablement subi d'éventuels traitements thermiques. De plus, elles ont toutes été polies sur une épaisseur de l'ordre d'un grain. Si les joints en surface devaient migrer pour atteindre la position d'équilibre (la perpendiculaire à la surface) ce serait lors des essais. Les températures d'essai sont comprises dans sur une gamme de température de 360 °C à 750 °C. Par rapport aux températures de fusion des matériaux concernés, la gamme des températures d'essai est comprise entre $0{,}4T_f$ et $0{,}6T_f$. Aux températures les plus élevées de cette gamme, les aciers inoxydables austénitiques sont susceptibles de subir une préciptation intergranulaire forte. Nous considérons donc que la migration des joints pour atteindre la position d'équilibre est négligeable pour nos essais. La valeur de k_v est donc proche de 1,1.
L'autre paramètre de l'équation 4.5 à évaluer est le nombre N. N est défini comme le nombre de joints par unité de longueur interceptés par une ligne longitudinale, après fluage. Pour chaque nuance nous calculons le nombre N à partir des micrographies obtenues par préparation métallographique, ainsi que par des cartographies EBSD. Le tableau 4.1 résume les résultats obtenus. On notera que pour la nuance X-750, la répartition des zones à petits grains et des zones à grands grains est de 50±5 %. Nous appliquons donc pour le paramètre N de cette nuance une loi des mélanges $N_{X-750}=(14{,}5+26{,}5)/2=20{,}5$.

Nuance	Inox-A	Inox-B	X-750 gros grains	X-750 petits grains	X-750
N en mm^{-1}	4,5	15	14,5	26,5	20,5

TABLE 4.1 – Valeur du paramètre N, mesuré pour chaque nuance

Il n'est pas acquis que tous les joints soient détectés de façon certaine, en particulier si la composante v du glissement intergranulaire est inférieure à quelques nm. Il faut donc considérer le nombre total de joints contenus dans l'intégralité des plages d'analyse AFM, et vérifier son accord avec le nombre de joints comptés à partir des acquisitions en AFM. Nous calculons ce nombre de la manière suivante :
Pour chaque éprouvette nous avons acquis un nombre de plages qui recouvrent au total une certaine surface. En considérant que l'aire des grains est de l'ordre de L^2, on peut évaluer le nombre de grains couverts par la surface totale d'analyse. En faisant hypothèse que le nombre moyen de joints par grain est compris entre 5 et 6, nous calculons un encadrement du nombre de joints compris dans les plages d'analyse. Un calcul de ce type a été fait sur

huit éprouvettes. Sur ces huit éprouvettes, lors du dépouillement des acquisitions AFM nous avons comptablisé à la fois le nombre total de joints et le nombre de joints ayant glissé. Le tableau 4.2 récapitule ce comptage et l'encadrement obtenu à partir du calcul.

Eprouvette	A-1	A-2	A-3	B-1
Nombre total de joints comptés	46	77	62	124
Encadrement du nombre de joints calculé	38-45	35-42	48-57	130-156
Eprouvette	B-2	B-3	B-4	B-5
Nombre de joints comptés	102	114	139	233
Encadrement du nombre de joints calculé	95-114	112-134	112-134	138-166

TABLE 4.2 – Comparaison entre d'une part le nombre total de joints comptés sur les plages AFM et d'autre part le calcul du nombre de joints sur une surface équivalente au total des aires des plages AFM.

Pour des faibles déformations, comme dans notre cas, sur des surfaces polies mais non attaquées de façon à révéler la microstructure, nous courons le risque de ne pas détecter tous les joints. En effet, il est théoriqument possible qu'un joint de grains ne présente ni marche, ni éléments distinctifs permettant de le voir. De ce fait, un des principaux biais à éviter, aurait été de sous estimer le nombre total de joints.
La comparaison entre les deux méthodes (comptage et calcul) nous donne une bonne corrélation ou un écart raisonnable pour six des huit éprouvettes. Les deux éprouvettes pour lesquelles l'écart est grand (éprouvettes A-2 et B-5) montrent une sous-évaluation du nombre de joints calculés par rapport au nombre de joints comptés. Avec cette comparaison nous avons ainsi vérifié que le nombre de joints comptés est a priori exact, étant donné que ce nombre est supérieur à ou proche de l'intervalle calculé, mais jamais nettement inférieur. Nous concluons donc que les valeurs moyennes de la composante v du glissement intergranulaire mesurées sont bien celles de la totalité de la population des joints de grains couverts par les plages d'analyse. Ces plages représentent entre 2% et 2,5% de la surface totale de la partie utile des éprouvettes.

Commentaire sur k_v et la mesure des autres composantes du glissement intergranulaire

D'après Langdon [Lan72], le rapport de $\overline{v}$ avec $\overline{w}$ permet de connaitre la valeur de k_v, les deux composantes étant liées par la relation 4.6.

$$k_v \left(\frac{\overline{v}}{\overline{w}} \right) \approx 1,4 \tag{4.6}$$

Cette dépendance est représentée graphiquement figure 4.3. Cette relation a été établie pour plusieurs matériaux et plusieurs structures cristallines. On pourrait donc théoriquement affiner l'évaluation expérimentale de la déformation due au glissement intergranulaire en mesurant deux composantes au lieu d'une. Cependant, cette démarche n'a pas été adoptée puisque nous nous intéressons aux premiers stades du glissement intergranulaire, où la composante v est mesurable par AFM mais w ne le serait pas, même en utilisant des grilles.

Contribution du glissement intergranulaire à la déformation

Nous pouvons donc évaluer la déformation de la partie utile de l'éprouvette par glissement intergranulaire, en appliquant la formule 4.5. Les données numériques sont extraites

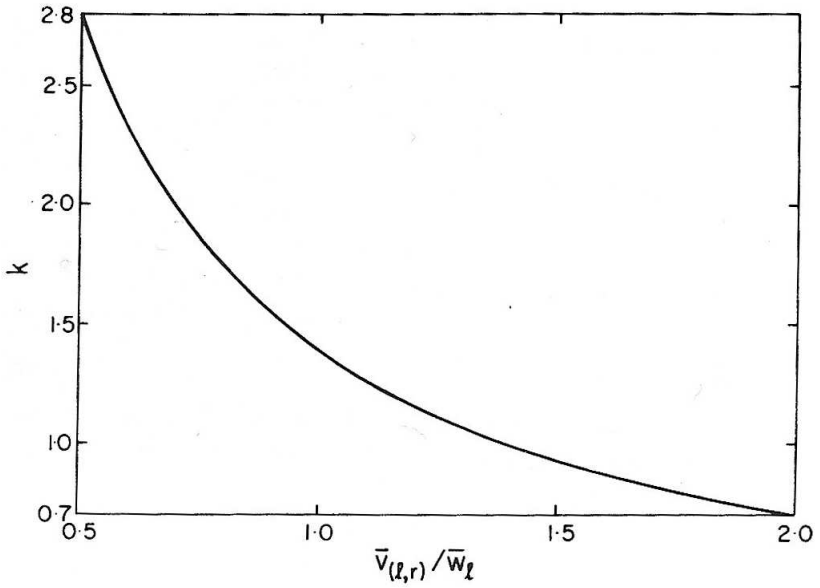

FIGURE 4.3 – Relation entre la constante k_v (ici k) et le rapport $\overline{v}/\overline{w}$ [Lan72].

des tableaux 3.4 et 4.1. Le tableau 4.3 synthétise les résultats de ces calculs (exprimés en %).

Eprouvette	A-1	A-2	A-3	A-6	X-1	X-2
ϵ_{GBS} **(en %)**	0,03	0,02	0,02	0,02	0,09	0,12
Allongement dû au GI (en µm)	0,9	0,6	0,6	0,6	2,7	3,6
Eprouvette	B-4	B-5	B6	B-1	B-2	B-3
ϵ_{GBS} **(en %)**	0,11	0,06	0,18	0,16	0,13	0,11
Allongement dû au GI (en µm)	3,3	1,8	5,4	4,8	3,9	3,3

TABLE 4.3 – Moyennes des taux de déformation dus au glissement intergranulaire, en %. Allongements correspondants (en µm)

Nous y avons ajouté à titre indicatif l'allongement (en µm) correspondant à chacun des taux de déformation du au glissement intergranulaire calculés. En première approximation la part de la déformation due au glissement intergranulaire est comprise théoriquement entre 10% et 50% de la déformation totale (cf. §1.2.1). Cet écart nous donne un ordre de grandeur de l'allongement total des éprouvettes concernées. Nous estimons les déformations totales des éprouvettes du tableau 4.3 comprises dans une gamme de 1 à 40 µm [1].

4.1.2 Influence de l'épaisseur sur l'amplitude du glissement intergranulaire

Epaisseur et glissement intergranulaire

A travers les résultats présentés paragraphe 3.3.3, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur des éprouvettes sur le glissement intergranulaire pour les deux nuances Inox-A et

1. Plusieurs des ces essais ont été réalisés avant la mise au point de la ligne de mesure de déformation par capteurs LVDT déportés. De plus, cette mesure est extrêmement sensible à toute fluctuation de température dans le laboratoire en cours d'essai ; ce qui ne nous a pas permis de donner systématiquement les valeurs de ϵ_{totale}.

Inox-B. Les résultats pour ces deux nuances donnent les tendances suivantes :

- l'amplitude moyenne des glissements intergranulaires augmente lorsque l'épaisseur diminue,
- cette variation d'amplitude moyenne se situe dans des ordes de grandeur comparables pour une même nuance,
- l'augmentation de l'amplitude est associée à l'augmentation du nombre d'amplitudes parmi les classes d'amplitudes les plus élevées (figure 3.32 et 3.33),
- la variation d'épaisseur n'influe pas sur la proportion de joints ayant glissé.

Ces constats vérifient en partie notre hypothèse de départ de l'amplification du glissement intergranulaire sur des éprouvettes ayant une épaisseur inférieure ou égale à la taille de grains. Cependant cette amplification est relativement modérée, de l'ordre de quelques dizaines de %. Les deux nuances considérées ici sont des aciers inoxydables austénitiques 304H, ayant subi des essais à charge imposée à la même température de 680 °C, pour des durées de quelques heures. La seule variation significative est la contrainte imposée, qui est de 45 MPa pour les essais sur l'Inox-A et de 100 MPa pour les essais sur l'Inox-B discutés ici. Notre hypothèse initiale sur l'effet de l'épaisseur repose sur l'idée que les grains dans le volume de l'éprouvette limitent l'amplitude du glissement intergranulaire des joints émergeant en surface, selon la composante v. En considérant que cet effet est supprimé de la même façon pour une éprouvette d'une épaisseur 0,3 grain que pour une éprouvette d'une épaisseur 0,5 grain, nous comparons, figure 4.4, pour les deux nuances simultanément, la variation d'amplitude mesurée en fonction du nombre de grains dans l'épaisseur.

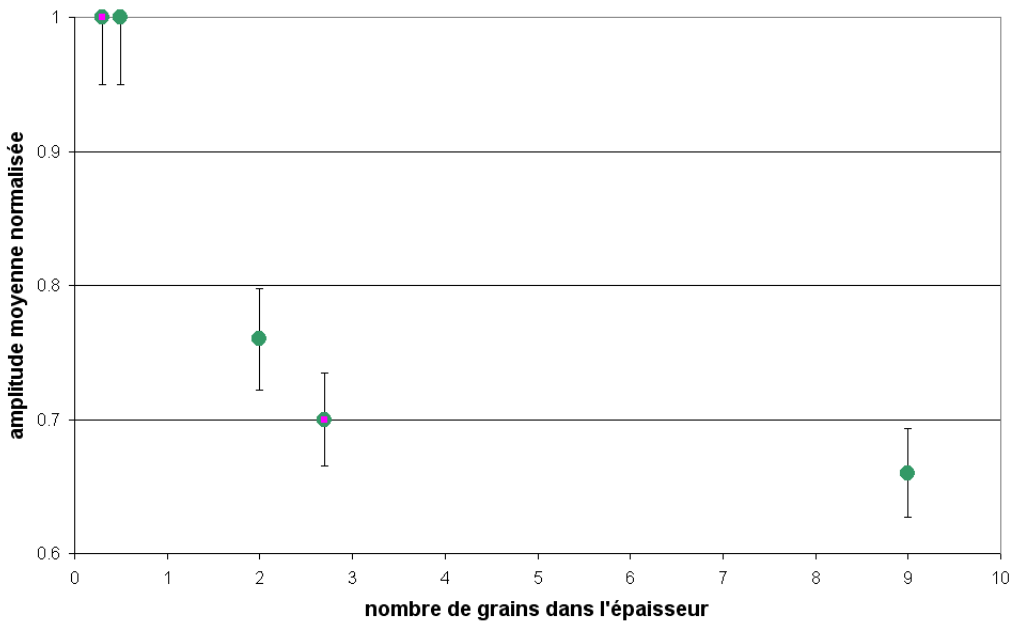

FIGURE 4.4 – Variation des amplitudes moyennes, normalisées par rapport à l'amplitude obtenue pour les éprouvettes d'épaisseur inférieure à la taille de grain, en fonction du nombre de grains dans l'épaisseur des éprouvettes. Eprouvettes A-1, A-2, A-3, B-2, B-6.

Afin d'éliminer des effets de la contrainte et de l'utilisation de nuances différentes de 304H, nous avons normalisé toutes les amplitudes moyennes par l'amplitude moyenne obtenue sur l'éprouvette d'épaisseur inférieure à la taille de grain de la nuance correspondante. Cette réprésentation montre que l'effet de l'épaisseur est certes marqué pour les éprouvettes d'une épaisseur de l'ordre de la taille de grain, mais semble également significatif pour les éprouvettes d'une épaisseur intermédiaire de 2-3 grains. Nous n'avons qu'un seul point (épaisseur de l'ordre de 10 grains) pour les épaisseurs qui se rapprochent d'une éprouvette massive. Il est probable que pour ce rapport e/L la saturation ait été atteinte.

Gifkins *et al* [GGBL68] ont étudié l'évolution des amplitudes de glissement intergranulaire selon les composantes v et w, pour quatre alliages (Aluminium de haute pureté, Pb-2% Tl, un laiton et un Mg-0,78% Al) soumis à des essais de fluage à 0,5T_f. Ils ont remarqué une diminution du rapport $\overline{v}/\overline{w}$ lorsque l'épaisseur diminuait sur des éprouvettes de laiton. Ils attribuent cette variation au fait que l'origine du déplacement selon v a deux composantes. L'une qui dépend de la contrainte résolue de cisaillement subie par le joint et l'autre qui serait due au mouvement des grains des couches inférieures.
L'effet de la contrainte de cisaillement est indépendant de la localisation en volume ou à la surface de l'éprouvette, pour toutes les composantes. Pour les composantes u et w, l'effet du mouvement des grains voisins devrait être le même en surface et en volume.
Selon ce raisonnement, une augmentation du rapport $\overline{v}/\overline{w}$ devrait donc être attribué uniquement à l'augmentation de l'amplitude du glissement intergranulaire selon v, due à la contribution de la seconde composante, ayant pour origine le mouvement des grains des couches inférieures.
Les résultats de Gifkins *et al* montrent une diminution du rapport $\overline{v}/\overline{w}$ lorsque l'épaisseur diminue. Ils l'attribuent au fait que la composante v est amplifiée par le déplacement des grains dans les couches inférieures. Leur proposition est en contradiction avec notre hypothèse de départ et avec nos résultats. Nous observons en effet, de façon nette, une augmentation de l'amplitude moyenne du glissement intergranulaire lorsque l'épaisseur diminue, en particulier pour les éprouvettes d'épaisseur inférieure à la taille de grains.

Effets d'épaisseur, glissement intergranulaire et propriétés mécaniques

Effets macroscopiques. Nous avons mis en évidence un effet de l'épaisseur, ou plus exactement du rapport e/L, sur l'amplitude du glissement intergranulaire. Le rapport e/L sur le comportement mécanique des différents matériaux a fait l'objet d'études dans deux types de travaux. Nous les décrivons succintement pour mettre en perspectives nos résultats, bien que les différences de température et de vitesse de déformation soient significatives.
Les premiers portent sur les conditions d'activation du fluage Harper-Dorn, qui est associé en général à des températures élevées (autour de 0,9 T_f) (cf. § 1.1.2). Les seconds portent sur les propriétés mécaniques et les mécanismes de durcissement lors de sollicitation mécanique à température ambiante et à des vitesses de déformation de l'ordre de $10^{-4}s^{-1}$.
Nous indiquons ci-dessous les éléments de ces deux types d'étude qui alimentent notre discussion :

- d'une part plusieurs auteurs ont étudié l'influence des paramètres L et e/L sur l'activation du mécanisme de Harper-Dorn [LY82, YML82] [Raj87, RR85]. Raman et Raj ont par exemple mis en évidence une relation phénoménologique entre le rapport e/L et le niveau de contrainte où l'on observe la transition entre le fluage dislocation et le fluage Harper-Dorn, pour une gamme large de température sur différents matériaux. Raj a approfondi cette démarche en montrant que la vitesse de déformation en fluage Harper-Dorn ne dépendait de la taille de grain que lorsque le rapport e/L était supérieur à 4. Lorsque ce rapport est inférieur à 4, la vitesse de déformation est indépendante de la taille de grain et le polycristal mince à un comportement proche de celui d'un monocristal.
- d'autre part plusieurs travaux [HV05, JdKG06, KHC09, MSF79, RRKH08], expérimentaux ou de simulation, portent sur l'influence du rapport e/L sur le comportement mécanique, notamment en traction à vitesse moyenne (de l'ordre de $10^{-4}s^{-1}$) et à température ambiante, sur différents alliages. Il en ressort en particulier une modification des propriétés mécaniques en deça d'une valeur seuil du rapport e/L. Nous pouvons par exemple citer les travaux de Miyazaki *et al* [MSF79] qui montrent une diminution de la contrainte d'écoulement sur plusieurs métaux et alliages, lorsque

l'éprouvette testée a un rapport e/L inférieur à 4 environ ; ainsi que ceux de Keller *et al* [KHC09] qui ont mis en évidence l'apparition d'un stade de durcissement linéaire sur du nickel pur, lorsque le rapport e/L est inférieur à 5.

Nous relevons donc pour les deux types de conditions - de couple $(\dot{\epsilon}; T)$ - citées ici, qu'un effet du rapport e/L se manifeste lorsque celui-ci descend en dessous d'une valeur seuil qui est de l'ordre de 4. Dans les deux cas les propriétés mécaniques sont siginificativement modifiées et, dans le cas des vitesses rapides, deviennent dépendantes du rapport e/L. De plus des éléments montrent que le comportement du polycristal mince se rapproche de celui de monocristaux.
En revenant à notre étude, l'effet du rapport e/L a été mis en évidence sur l'amplitude moyenne du glissement intergranulaire (cf. figure 4.4) et sur la répartition par classes d'amplitude (cf figure 3.32). Enrichir la figure 4.4 de plusieurs points expérimentaux permettrait de vérifier la tendance qui s'y dessine ; à savoir, une augmentation de l'amplitude moyenne de glissement intergranulaire lorsque le rapport e/L diminue, pour des valeurs de e/L inférieures à 4 environ.

Déformation à l'échelle mésoscopique. Intéressons nous maintenant aux mécanismes de déformation. Deux types de représentations du joint de grains dans le contexte du glissement intergranulaire coexistent dans la littérature. En effet, une famille de travaux distingue le joint de grains du reste du matériau. Le joint de grains se comporte alors par exemple comme une zone autonome visqueuse [CA75] [Mit97]. Une autre représente l'ensemble (grain + joint de grain) de façon continue [Gat73, WYSK79], le glissement intergranulaire résultant d'une interaction entre le joint de grains et des dislocations intragranulaires intégrées au joint puis éventuellement dissociées dans le joint.
Dans le premier cas, illustré figure 4.5, l'amplification du glissement intergranulaire s'explique simplement par la supression de l'effet limitant des couches de grains en volume. La déformation de la bande visqueuse constituant le joint de grains n'est alors dépendante que de sa propre loi de comportement et du maintien de la continuité du polycristal.

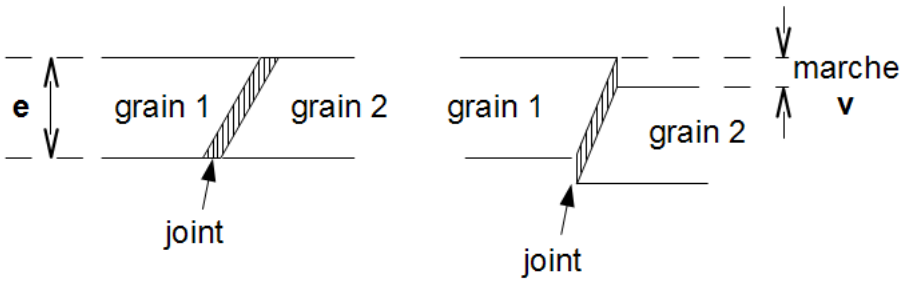

FIGURE 4.5 – Représentation schématique en 2D du glissement intergranulaire sur un échantillon mince, d'épaisseur de l'ordre de la taille de grain, avec le joint considéré comme une zone indépendante. A gauche, un joint (bande grise) entre deux grains avant glissement intergranulaire. A droite, le même groupe après glissement intergranulaire. Le joint de grains a sa propre loi de comportement.

Dans ce premier mode de représentation, il est raisonnable d'estimer que pour un échantillon mince la bande de matière constituant le joint de grains aura tendance à se déformer plus librement que pour un échantillon massif.
Dans le second mode de représentation, nous envisageons un effet de surface libre, de façon comparable à celui décrit par Janssen *et al* [JdKG06] pour des feuilles d'aluminium pur, de rapport $e/L \approx 1$ et déformées à température ambiante en traction à $10^{-3}\mathrm{s}^{-1}$. Les mécanismes de déformations sont différents de ceux de nos conditions d'essais. Ils impliquent un mouvement de dislocation et à l'échelle d'un grain, nous pouvons distinguer deux zones, illustrées figure 4.6 :

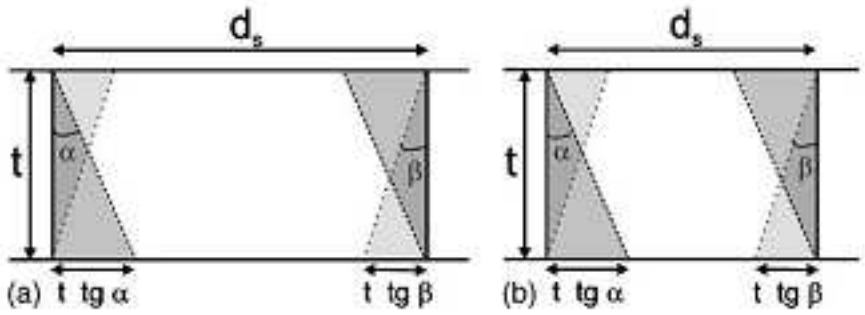

FIGURE 4.6 – Représentation schématique des deux zones d'un grain d'une éprouvette mince. En blanc le coeur du grain. Dans cette zone, les dislocations s'éliminent aux surfaces libres des deux côtés de l'éprouvette. En grisé les zones proches d'un joint de grains. Ces zones affectent le processus d'élimination aux surfaces libres. t est l'épaisseur de l'éprouvette, d_s est la taille de grains. Les angles α et β correspondent à ceux formés par deux systèmes de glissement différents avec les joints de grains.

- le coeur du grain (zone blanche de la figure 4.6), où les dislocations s'échappent aux surfaces libres sur les deux faces du grain,
- le bord du grain (zone grise de la figure 4.6), où les joints de grain jouent un rôle de barrière au mouvement des dislocations. Celles-ci s'accumulent dans cette zone.

Il en résulte une plus forte densité de dislocations sur les bords des grains qu'au cœur du grain. Cette accumulation de dislocations à proximité des joints de grains serait alors favorable à l'intégration puis la dissociation de dislocations extrinsèques dans les joints de grains, provoquant alors le glissement intergranulaire. Une étude approfondie en microscopie électronique à transmission pourrait permettre, d'une part de confirmer cette structuration en deux zones pour les échantillons minces sollicités dans nos conditions d'essais, d'autre part de vérifier si cette structuration induit effectivement une plus forte densité de dislocations autour des joints de grains pour des échantillons minces que pour des échantillons massifs.

4.1.3 Elements d'une loi de comportement du glissement intergranulaire

En faisant l'hypothèse que le glissement intergranulaire suit une loi de comportement du type de l'équation 4.7 (cf. § 1.2.2), nous déterminons l'exposant de dépendance à la contrainte macroscopique de la vitesse de glissement intergranulaire pour l'Inox-A et l'Inox-B.

$$\dot{\epsilon}_{gbs} = \frac{AD_j\mu b}{kT}\left(\frac{b}{L}\right)^p\left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^{n_j} \tag{4.7}$$

Pour cela nous calculons la vitesse de déformation due au glissement intergranulaire, éventuellement corrigée de l'effet de l'épaisseur (cf. § 4.1.2) pour les éprouvettes A-2, A-4, B-1, B-2, B-3, B-4, B-5 et B-6. Le tracé de $\log(\dot{\epsilon}_{gbs})$ en fonction de $\log(\sigma)$, figure 4.7 et 4.8, nous permet de déterminer un exposant n_j pour chacune des nuances, mais dans des gammes de contraintes différentes.

L'exposant n_j calculé par cette méthode ne rend pas compte du comportement individuel d'un joint de grains, mais d'une population de joints de grains. En effet, nous n'avons accès, d'une part qu'à la contrainte macroscopique, et non pas à la contrainte résolue subie par chaque joint, d'autre part nous avons calculé les vitesses de déformation par glissement intergranulaire à partir de la déformation moyenne par glissement intergranulaire (cf. tableau 4.3) et de la durée totale des essais.
A partir des points correspondant aux éprouvettes A-2 et A-4, nous obtenons un exposant

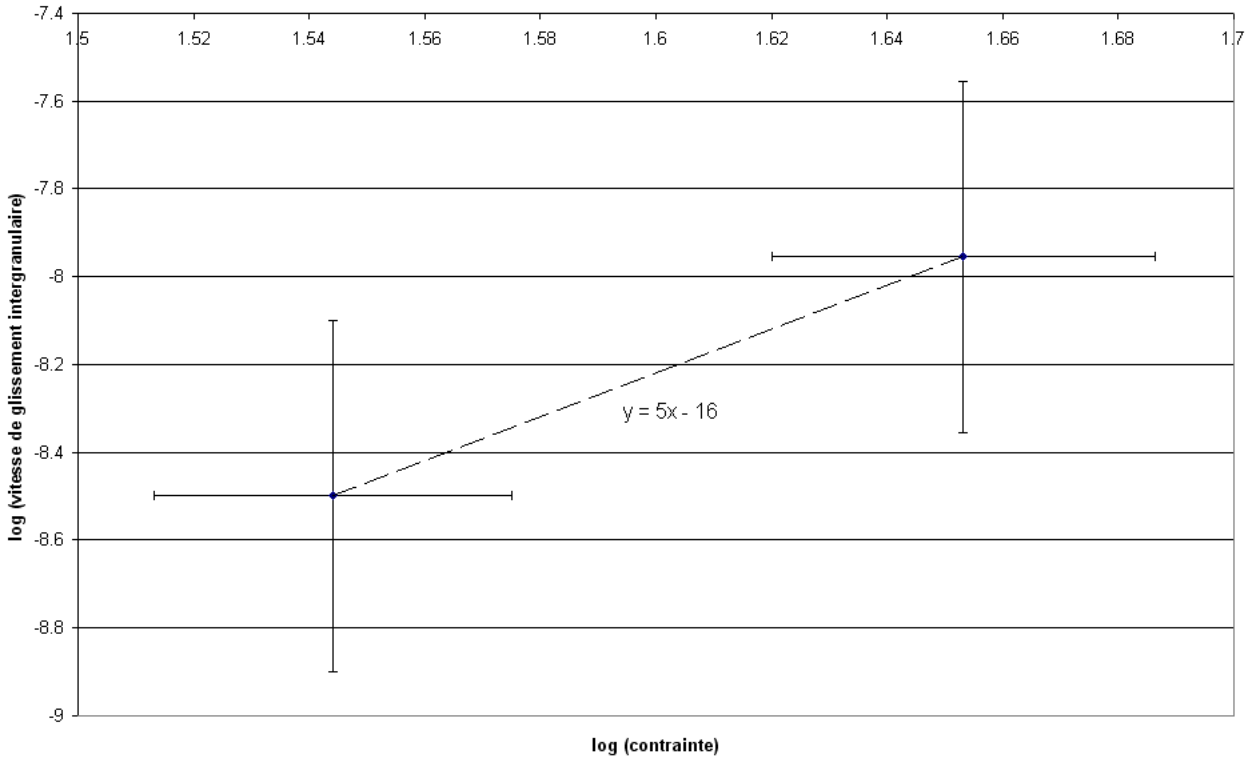

FIGURE 4.7 – Tracé de $\log(\dot{\epsilon}_{gbs})$ en fonction de $\log(\sigma)$ pour A-2 et A-4.

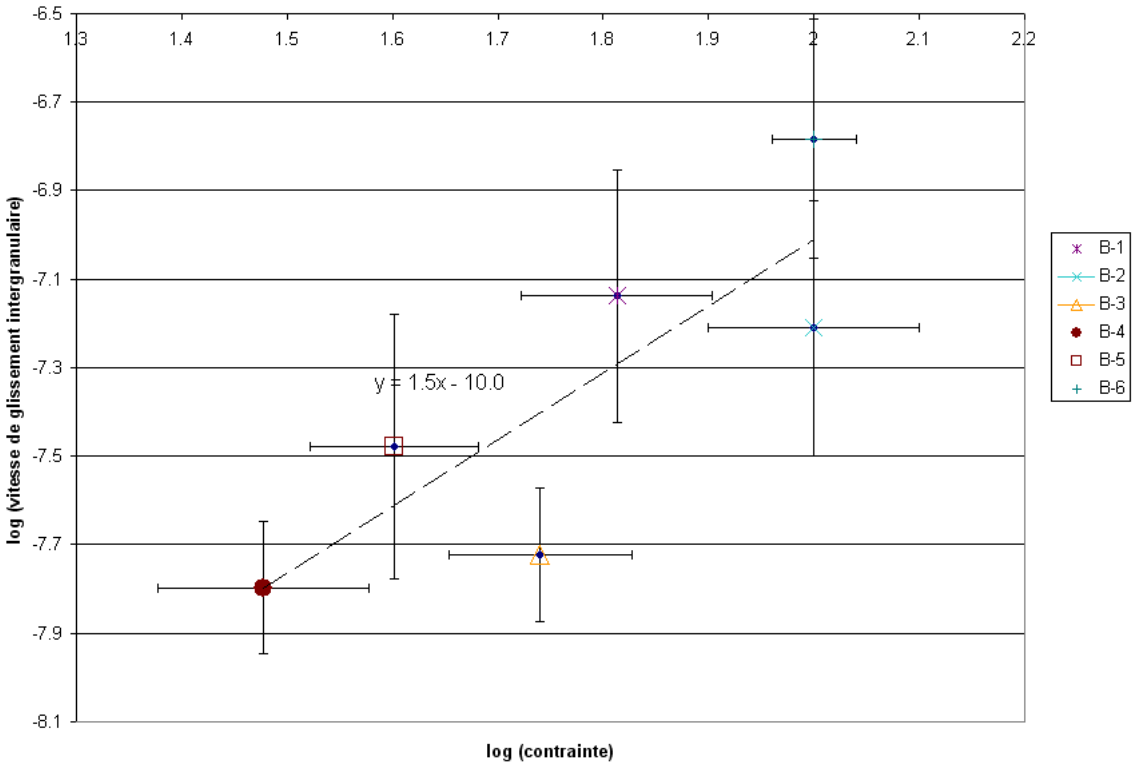

FIGURE 4.8 – Tracé de $\log(\dot{\epsilon}_{gbs})$ en fonction de $\log(\sigma)$ pour B-1, B-2, B-3, B-4, B-5 et B-6.

de 5±3 pour l'Inox-A. De même que pour l'étude de l'exposant n, nous ne disposons ici que d'un nombre faible de points, avec une incertitude associée élevée. Sur cette seule base, nous ne pouvons indiquer que l'exposant n_j serait compris entre 2 et 8, ce qui n'est pas significatif. Nous pouvons toutefois remarquer que ces valeurs sont relativement élevées, mais restent cohérente avec des résultats obtenus sur d'autre aciers inoxydables austénitiques (nuance AISI 316, cf. tableau 1.2, § 1.2.6).
L'exposant de 1,5 ±0,7 obtenu pour l'Inox-B a été calculé pour un plus grand nombre de points que pour l'Inox-A. Il correspond aux valeurs téhoriques (cf. § 1.2.2) d'exposant n_j de dépendance de la vitesse de déformation à la contrainte.

4.1.4 Influence de la contrainte sur l'amplitude du glissement intergranulaire

Nous avons étudié (cf. § 3.3.4) l'influence de la contrainte appliquée sur l'amplitude du glissement intergranulaire de l'Inox-B à 680 °C. Nous avons indiqué au paragraphe 3.3.4 les valeurs d'amplitudes moyennes de glissement intergranulaire retenues pour étudier l'influence de la contrainte appliquée. Cependant ces trois éprouvettes présentent des différences significatives d'épaisseurs. Pour affiner les résultats présentés tableau 3.7, nous ramenons les moyennes d'amplitudes de glissement intergranulaire à celles que nous aurions obtenues sur une éprouvette massive, à partir de la courbe représentée figure 4.4. Ainsi, nous n'étudions que l'effet de la contrainte macroscopique appliquée, en excluant le biais induit par l'effet de l'épaisseur. Les résultats correspondants sont résumés tableau 4.4.

référence	**B-5**	**B-1**	**B-2**
contrainte appliquée	40	65	100
amplitude moyenne corrigée (en nm)	40	92	67
amplitude moyenne initiale (en nm)	40	98	78
déformation due au g.i. (en %)	0,06	0,16	0,13

TABLE 4.4 – Valeurs initiales et valeurs corrigées de l'effet d'épaisseur, des moyennes d'amplitudes du glissement intergranulaire pour trois niveaux de contraintes sur l'Inox-B

Les valeurs corrigées montrent la même tendance que les résultats initiaux. Entre 40 MPa et 65 MPa, l'amplitude moyenne augmente lorsque la contrainte augmente. Entre 65 MPa et 100 MPa elle diminue. De façon générale, la part du glissement intergranulaire augmente lorsque la contrainte diminue (cf § 1.2.1). Elle passe typiquement de quelques dizaines de %, à des contraintes faibles, où le fluage diffusion domine, à quelques % à des contraintes plus élevées où le fluage-dislocations gouverne la déformation. Or les trois niveaux de contraintes étudiés couvrent une gamme large.
En effet, en faisant l'hypothèse que l'exposant de dépendance de la vitesse de déformation à la contrainte est de l'ordre de 5, nous évaluons, à partir des données du tableau 3.3 [2], la vitesse de déformation à 100 MPa à $6.10^{-8}s^{-1}$.
Même si nous n'avons pas pu le vérifier expérimentalement, il est probable que la vitesse de déformation à 40 MPa soit de l'ordre de $10^{-9}s^{-1}$, voire inférieure. L'exposant de dépendance de la vitesse de déformation à la contrainte est inférieur à 5 dans cette gamme de contrainte et de vitesse de déformation. Nous nous approchons a priori de la gamme

2. Comme $\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$, nous calculons la vitesse inconnue par $\dot{\epsilon}_1 = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^n \times \dot{\epsilon}_2$ - ici n=5, le couple 2 vaut (110 MPa ; $1.10^{-7}s^{-1}$) et le couple 1 vaut (100 MPa ; x)

de vitesse de déformation correspondant au fluage diffusionnel. Dans ce mode de déformation la part du glissement intergranulaire dans la déformation totale diminue lorsque la contrainte augmente.
Les durées d'essais sont les mêmes pour les trois éprouvettes comparées ici. Nous attribuons donc la diminution de la moyenne des amplitudes de glissement intergranulaire, lorsque la contrainte diminue de 65 MPa à 40 MPa, à une diminution significative de la vitesse de déformation, accompagnée d'un changement de mécanisme de déformation dominant.
Nous vérifions ce changement de mécanisme dominant par les observations de bandes de glissement sur les plages AFM acquises. Des exemples de plages représentatives des trois éprouvettes sont reproduites figure 4.9.

Les lignes de glissement ne sont pas visibles pour les plages de B-5, la déformation semble concentrée autour des joints de grains. Les lignes de glissement sont en revanche clairement visibles sur les plages de B-1 et B-2. Pour ces deux éprouvettes, la déformation est répartie entre l'intérieur des grains et les zones à proximité des joints de grains. La déformation intragranulaire se manifeste sur ces plages d'acquisition AFM par l'émergence, dans certains grains, de bandes de glissement, selon un seul système, plus rarement selon deux systèmes. La moyenne des hauteurs moyennes des bandes pour l'éprouvette B-1 est de 30 nm. La moyenne des hauteurs moyennes des bandes pour l'éprouvette B-2 est de 35 nm.

Nous synthétisons figure 4.10 notre discussion sur le comportement et sur les mécanismes de déformation de l'Inox-B à différents niveaux de contraintes.

Nous n'avons pas d'éléments supplémentaires nous indiquant le niveau de contrainte correspondant à la transition du fluage gouverné par le mouvement des dislocations (ligne continue avec n=5, figure 4.10) vers le fluage gouverné par la diffusion (une des trois lignes en pointillés avec n proche de 1). Par rapport aux possibilités (a), (b) et (c) indiquées sur la figure, nous pouvons seulement dire que cette transition ne correspond pas au cas (a), où les mécanismes de déformation de l'éprouvette B-1 seraient purement difffusionnels. Nous ne pouvons en revanche pas trancher entre le cas (b), où la transition est proche de 65 MPa et le cas (c) où elle en est nettement éloignée.

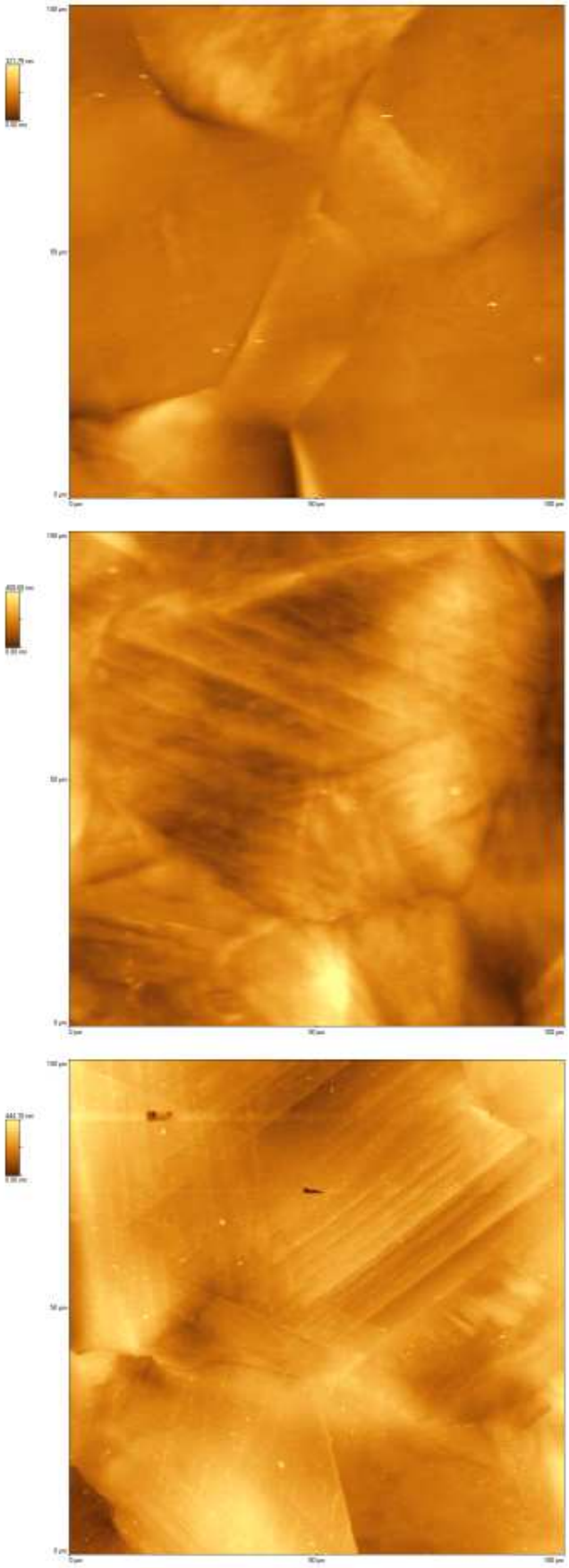

FIGURE 4.9 – Exemples de cartographies obtenues sur les éprouvettes B-5 (σ= 40 MPa - en haut), B-1 (σ= 65 MPa - au milieu), B-2 (σ= 100 MPa - en bas).

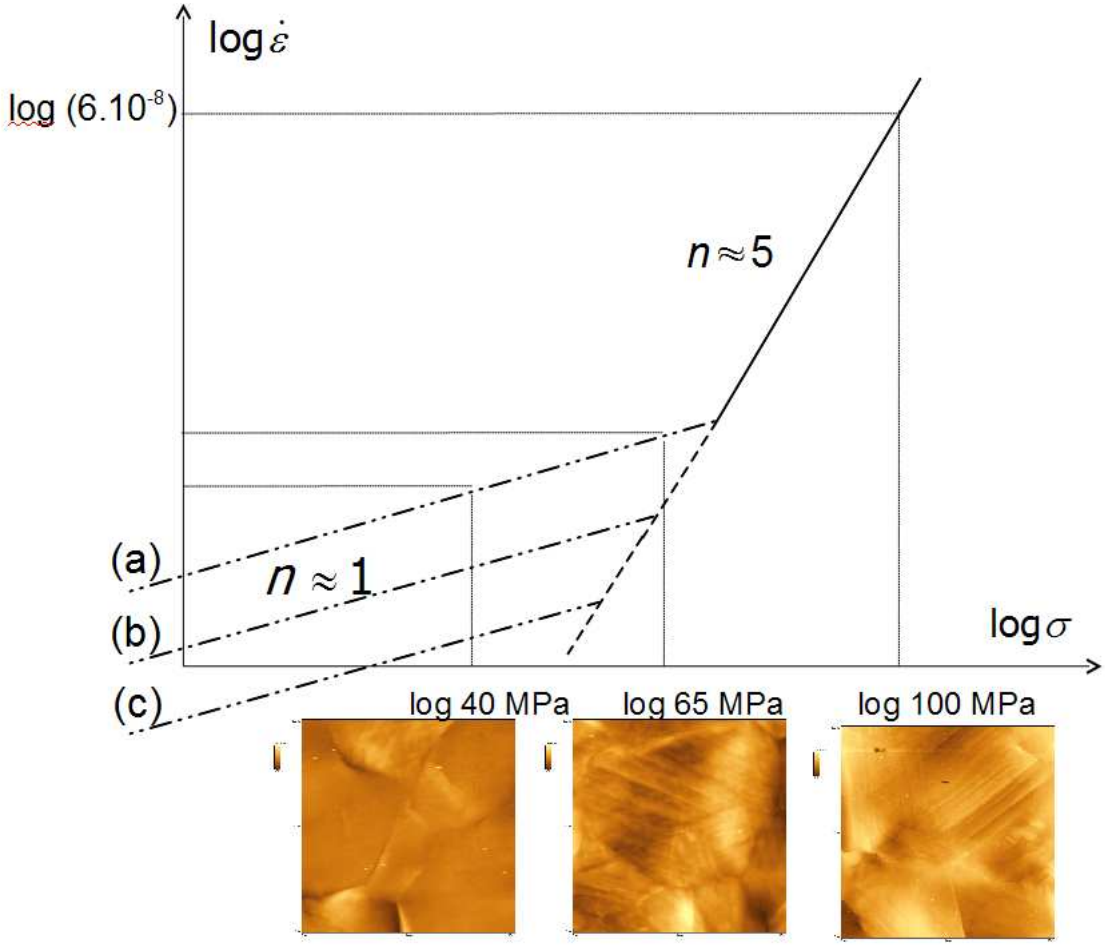

FIGURE 4.10 – Représentation schématique des variations de $\log \dot{\epsilon}$ en fonction de $\log \sigma$ pour l'Inox-B, à partir des informations sur les lois de comportement et des images AFM obtenus à différents niveaux de contrainte.

4.1.5 Influence de l'orientation du joint par rapport à la direction de sollicitation

Aigeltinger et Gifkins [AG75] (cf. § 1.2.3) ont étudié la varation de la composante v en fonction de l'angle du joint par rapport à la direction de sollicitation représentée figure 4.11.

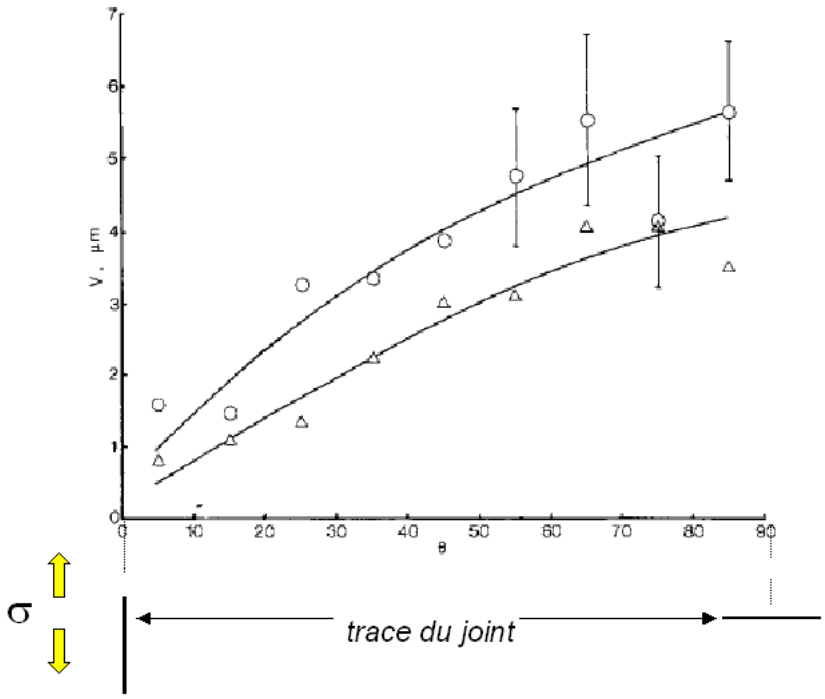

FIGURE 4.11 – Amplitude de la composante v du glissement intergranulaire pour un alliage Mg0,55%Zr, déformé en fluage à 450 °C (0,78T_f), pour une vitesse de 3,19.$10^{-6}s^{-1}$ (triangles) et 3,54.$10^{-7}s^{-1}$ (cercles) [AG75].

Sur les alliages que nous avons étudiés, dans nos conditions d'essai, la composante v du glissement intergranulaire suit une distribution par classe d'angles nettement différente. D'autres résultats expérimentaux de Gifkins *et al* [GGBL68], réprésentés figure 4.12, montrent pour plusieurs alliages deux comportements différents pour la composante w et la composante v.

La figure 4.12 représente également une proposition de modèle (les traits) de variation des composantes v et w avec l'angle du joint par rappport à la direction de sollicitation. Ce modèle repose sur l'hypothèse que la vitesse de glissement intergranulaire varie linéairement avec la contrainte de cisaillement subie par le joint à la puissance n_j. De cette dépendance, ils en déduisent une expression des composantes du glissement intergranulaire en fonction de la contrainte appliquée au polycristal et des facteurs géométriques définissant la position du joint. L'équation 4.8 donne l'expression corrrepondante pour la composante v, avec les notations de la figure 4.1.

$$v = K(n_j) sin\psi \left[\frac{\sigma cos\psi}{(1 + \cot^2\theta + \cot^2\psi)^{1/2}} \right]^{n_j} \tag{4.8}$$

En faisant des hypothèses sur la distribution de ψ dans la population de joints de grains étudiés, les auteurs obtiennent les tracés de la figure 4.12.
La variation de la composante w atteint un maximum lorsque le joint fait un angle approximatif de 45 ° par rapport à la direction de sollicitation, correspondant à un maximum de contrainte de cisaillement. Leurs résultats expérimentaux correspondent aux prédictions de leur modèle.

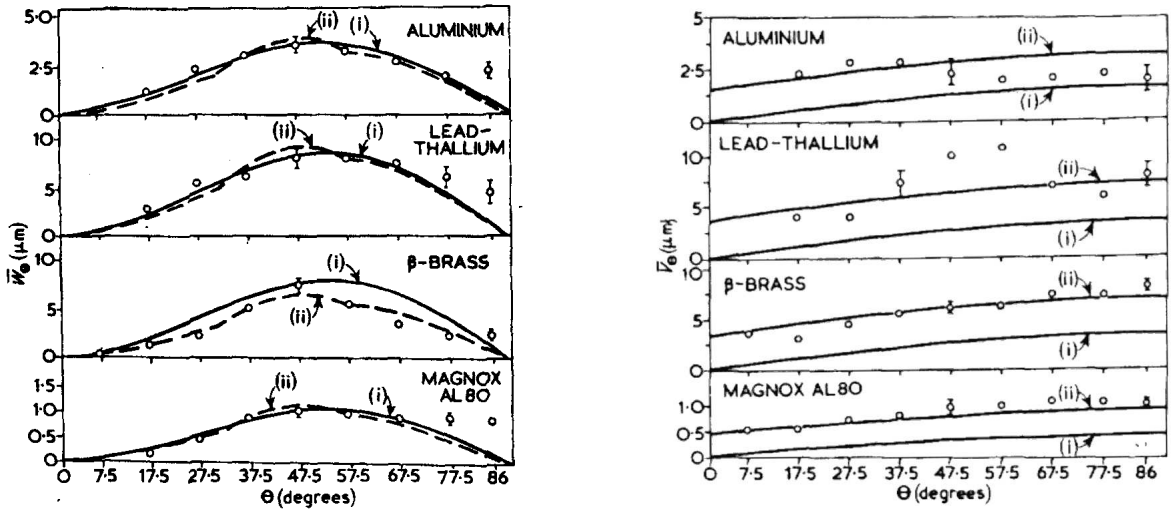

FIGURE 4.12 – Résultats expérimentaux (cercles) et modèles (traits) de Gifkins *et al* pour quatres alliages. Variation des composantes w (à gauche) et v (à droite) du glissement intergranulaire, en fonction de l'orientation du joint de grain par rapport à la direction de sollicitation. L'angle est ici défini de la même façon que la figure 4.11. Il est nul quand le joint est parallèle à la direction de sollicitation et vaut 90 ° lorsque le joint est perpendiculaire à la direction de sollicitation.

Selon le modèle, la composante v augmente linéairement avec l'angle par rapport à la direction de sollicitation. Nos résultats, représentés figure 3.36, 3.37 3.38, sont sensiblement différents. La composante v atteint un maximum autour d'un angle de 45 ° , dans un comportement similaire à celui décrit figure 4.12 pour la composante w. Il faut toutefois remarquer que l'adéquation entre le modèle de Gifkins *et al* et leurs résultats expérimentaux pour la composante v est moins satisfaisante que pour la composante w. Les données expérimentales obtenues sur l'aluminium et l'alliage Pb-Tl montrent notamment une nette divergence entre la théorie et l'expérience.
Nos essais sont relativement courts, et les amplitudes de glissement intergranulaire mesurées sont pour la plupart inférieures à 150 nm. Les moyennes des amplitudes mesurées pour obtenir les distributions des figures 4.11 et 4.12 sont comprises dans une gamme de 1 à 10 µm. Nous avons de plus remarqué que le comportement décrit par la figure 4.11 n'est pas généralisable à tous les matériaux, comme le montre la figure 4.12.
Les trois éprouvettes sur lesquelles nous avons étudié l'effet de l'orientation des joints par rapport à la direction de sollicitation présentent entre elles des différences de comportement. La distribution est symétrique pour l'éprouvette B-2 (figure 3.36). Pour l'éprouvette B-3 (figure 3.38), les amplitudes moyennes sont plus élevées pour la classe d'angle proche de 90 ° (0 ° selon la définition de Gifkins *et al*) par rapport à la classe d'angle proche de 0 ° (90 ° selon la définition de Gifkins *et al*). Ce résultat est surprenant. En effet, si la contrainte de cisaillement subie par le joint de grain détermine l'amplitude de glissement intergranulaire, un joint orienté parallèlement à l'axe de sollicitation devrait a priori ne pas subir de glissement intergranulaire. Or, non seulement nous en observons, mais leur amplitude moyenne est une des plus élevées de la distribution.
Pour l'éprouvette B-6 (figure 3.37), la répartition par classes d'angle présente un nivellement par rapport à celles de B-2 et B-3. Nous pouvons attribuer cette relative homogénéité de la répartition par classe à un effet d'épaisseur ou à la courte durée de l'essai.
Dans le cas d'une éprouvette mince (d'épaisseur inférieure ou égale à la taille de grains), l'amplitude moyenne est plus élevée que celle d'éprouvettes plus massives. Le maximum d'amplitude est nettement plus élevé pour les éprouvettes minces.
Si cet effet d'épaisseur, d'une part est indépendant de l'orientation du joint de grains par rapport à le direction de sollicitation, d'autre part contribue à l'augmentation de l'amplitude du glissement intergranulaire de façon significative, au regard de l'amplitude

moyenne obtenue sans effet d'épaisseur, alors les amplitudes moyennes devraient être augmentées d'une même quantité pour toutes les classes d'angles.
Le nivellement de la répartition, observé pour l'éprouvette B-6, peut également avoir pour origine la durée relativement courte de l'essai, ou plutôt le faible taux de déformation atteint au cours de cet essai. Dans ce cas, nous supposons que l'effet de l'orientation du joint de grains n'est visible qu'après avoir atteint un taux de déformation suffisament élevé. Dans les premiers temps de la déformation, le glissement intergranulaire suivrait un comportement plus stochastique, moins déterminé par certains paramètres, dont l'orientation du joint de grains.

4.1.6 Influence de la désorientation des joints de grains

Le glissement intergranulaire dépend de façon significative de la structure du joint de grains (cf. § 1.2.4 [Bis82] [LB75] [KWK81] [Wat84]). Sur la figure 3.44, paragraphe 3.3.5, nous avons inclus à titre indicatif les valeurs des désorientations correspondant aux premières coïncidences ($\Sigma 3$ à 13). L'analyse EBSD nous donne accès à la désorientation entre les réseaux des deux grains constituant le joint de grains. Nous n'avons cependant pas accès à l'orientation du plan du joint. Or, cette seconde information est décisive pour déterminer complètement le caractère « spécial » d'un joint de grains [Ran98].
Cependant, sur l'Inox-A, après un essai de 7h, à 680 °C, sous une contrainte de 35 MPa, nous avons pu mettre en évidence une première relation entre l'amplitude de glissement intergranulaire et la désorientation. En effet les joints dont l'amplitude de glissement intergranulaire est nulle ont, pour la plupart, une désorientation proche des angles correspondant aux coïncidences $\Sigma 3$ (mâcle), 7, 9 et 11. Un groupe d'amplitudes nulles (pour une désorientation comprise entre 31 ° et 33 °) ne correspond pas à une coïncidence de faible valeur de Σ, mais est proche de la désorientation correspondant aux coïncidences Σ 27a et 27b (macles multiples). Inversement, à l'angle correspondant à la coïncidence $\Sigma 5$ ne correspond aucune valeur nulle d'amplitude.
Nous nous proposons d'étudier le glissement intergranulaire au regard de critères de coïncidence. Le fait qu'un joint de grains soit considéré ou non comme un joint de coïncidence dépend de la définition de l'écart à l'angle de coïncidence considéré. Le critère classique de Brandon est donné par l'équation 4.9 (angles en °).

$$\delta\phi \leq 15\Sigma^{-1/2} \tag{4.9}$$

Ce critère est moins restrictif que celui introduit plus récemment par Palumbo et Aust [PA90], dont l'expression est donnée équation 4.10.

$$\delta\phi \leq 15\Sigma^{-5/6} \tag{4.10}$$

Palumbo et Aust ont initialement introduit ce critère dans le contexte de la corrosion intergranulaire du nickel pur. Ils ont observé une nette corrélation entre la propension à la corrosion intergranulaire et la coïncidence définie par leur critère, plutôt que par celui de Brandon.
En comparant les amplitudes de glissement intergranulaire mesurées sur l'Inox-A, en rapport avec la coïncidence, nous obtenons les résultats résumés tableau 4.5. Un tel traitement a également été appliqué aux résultats de l'éprouvette X-2. Celle-ci a été sollicitée à 300MPa pendant 5 min. Nous en reproduisons la synthèse tableau 4.6.

Pour les deux critères, nous confirmons que les joints quelconques ont nettement tendance à glisser. Cependant, le critère de Palumbo et Aust est clairement plus pertinent pour déterminer si un joint sera susceptible de glisser ou pas. Nous n'avons mesuré une marche due au glissement intergranulaire que sur 1 seul des 28 joints de coïncidence étudiés sur l'éprouvette A-6. Il faut toutefois remarquer le caractère restrictif du critère de

Σ	3	9	11	13	15	19	25	27	R
Nbre de joints (Brandon)	28	3	1	1	1	1	2	1	40
dont amplitudes non nulles	2	2	1	0	1	0	1	0	22
Nbre de joints (Palumbo et Aust)	26	1	0	0	0	0	0	1	50
dont amplitudes non nulles	1	0	0	0	0	0	0	0	28

TABLE 4.5 – Comparaison pour l'éprouvette A-6, selon les deux critères de coïncidence, de la répartition des amplitudes de glissement intergranulaire. Pour chacune des valeurs de Σ, nous indiquons le nombre de joints correspondant carcatérisés à l'EBSD et, parmis ceux-ci, le nombre de joints ayant glissés. R indique la classe des joints quelconques.

Σ	3	5	9	11	15	21	23	27	R
Nbre de joints (Brandon)	15	4	5	1	1	1	1	4	70
dont amplitudes non nulles	8	1	3	1	0	1	1	3	54
Nbre de joints (Palumbo et Aust)	13	0	4	1	0	0	0	1	83
dont amplitudes non nulles	7	0	2	1	0	0	0	1	61

TABLE 4.6 – Comparaison pour l'éprouvette X-2, selon les deux critères de coïncidence, de la répartition des amplitudes de glissement intergranulaire. Pour chacune des valeurs de Σ, nous indiquons le nombre de joints correspondant carcatérisés à l'EBSD et, parmis ceux-ci, le nombre de joints ayant glissés. R indique la classe des joints quelconques.

Palumbo et Aust. Nous avons en effet, selon ce critère et sur la population de joints étudiés ici, seulement des coïncidences correspondant à des macles simples ou multiples. Sur l'éprouvette X-2, nous n'avons mesuré des marches dues au glissement intergranulaire que pour 60% des joints de coïcidence. L'éprouvette X-2 ayant une microstructure complexe et, de plus, ayant été sollicitée de façon particulière (pendant quelques minutes), nous devons rester prudent sur la généralisation de ce résultats.
Malgré ces réserves, nous pouvons conclure que le critère de Palumbo et Aust est pertinent pour détecter, sur les deux nuances analysées, la propension au glissement intergranulaire des joints analysés. La désorientation est donc un facteur majeur à prendre en compte dans l'étude du glissement intergranulaire, y compris pour des essais courts comme les notres.

4.1.7 Synthèse sur le mécanisme de glissement intergranulaire

L'étude du glissement intergranulaire selon notre démarche expérimentale nous donne des informations sur ce mode de déformation. Nous avons étudié le glissement intergranulaire sous l'angle de plusieurs paramètres : en premier lieu l'épaisseur de l'éprouvette, mais également l'orientation du joint de grains par rapport à la direction de sollicitation, la désorientation des joints de grains et la contrainte macroscopique appliquée.
Nous relevons ici les faits suivants :

- l'éprouvette X-2, sollicitée pendant 5 minutes, présente des marches d'une hauteur moyenne de l'ordre de 50 nm. Ce qui est considérable, compte tenu de la durée d'essai.
- le critère de la désorientation correspondant à une coïcidence, selon Palumbo et Aust, permet de délimiter une population de joints n'ayant pas glissé, pour l'Inox-A. Cette délimitation est moins nette pour l'éprouvette de X-750 testée pendant 5

minutes.
- l'effet de l'orientation par rapport à la direction de sollicitation de la trace du joint de grains, montre des amplitudes significatives pour toutes les classes d'angles ainsi qu'un léger maximum d'amplitude moyenne, pour la composante v, se situant plutôt autour de 45 ° pour les trois éprouvettes étudiées.

Ces trois éléments recoupent partiellement ou vont à l'inverse d'éléments connus de la bibliographie. En effet, classiquement, le glissement intergranulaire est un mode de déformation prépondérant du stade secondaire, qui est défavorisé pour les joints de coïncidence et les joints orientés perpendiculairement à la direction de sollicitation.

Afin d'expliquer les particularités de nos résultats, nous resituons la nature des essais réalisés. Parmi les différentes nuances étudiées, nous avons travaillé dans des gammes de température et de contrainte que l'on qualifie parfois d'intermédiaires dans le contexte du fluage. Dans ces gammes, le mode de déformation privilégié est celui du fluage-dislocations, éventuellement aux limites de l'activation du fluage Coble.

De plus, nos essais ont été relativement courts, voire très brefs. Nous avons donc au mieux atteint les débuts du fluage stationnaire et souvent nous nous sommes arrêtés au cours du stade primaire de fluage.

Enfin, nous avons mesuré le glissement intergranulaire à une résolution rarement utilisée dans les études de la littérature.

Nous nous sommes donc, de fait, focalisés sur les premiers temps de la déformation et du glissement intergranulaire. D'une part, nous confirmons que le glissement intergranulaire est susceptible d'être activé dès la mise en charge (cf. éprouvette X-2). D'autre part sa manifestation suit des propriétés différentes de celles attribuées classiquement au glissement intergranulaire, caractérisées pour des durées d'essais nettement plus importantes. En effet, aux faibles gammes d'amplitudes concernées, certains joints dont la désorientation correspond à une coïncidence présentent un glissement intergranulaire mesurable, d'amplitude située dans la moyenne des amplitudes mesurées sur tout l'échantillon. Si un effet de l'orientation par rapport à la direction de sollicitation devait être révélée par nos résultats, il menerait a priori à une distribution classique d'amplitudes moyennes par classes d'angle, avec un maximum pour les joints perpendiculaires à la direction de sollicitation.

Nous émettons l'hypothèse que de telles propriétés définissent ce que nous appellerons un stade primaire de glissement intergranulaire. Celui-ci serait alors intimement lié aux premiers temps de la déformation (déformation instantanée + stade primaire) au cours desquels, en fluage, le matériau subit des déformations qui peuvent être localement assez élevées. D'un point de vue global, la microstructure n'est pas stabilisée, le polycristal se déforme de façon désordonnée. Le glissement intergranulaire est alors un des modes possibles de déformation. Ses caractéristiques sont soumises prinicpalement à la compatibilité avec la déformation intragranulaire, elle même instable.

Lorsque la déformation s'approche du stade stationnaire, la microstructure se stabilise et la vitesse de déformation diminue. Sur des temps longs, des paramètres propres aux joints, tels que la désorientation ou l'angle de la trace du joint avec la direction de sollicitation, devraient influer de façon significative sur les amplitudes individuelles de glissement intergranulaire.

On situe ici tout l'intérêt pour une étude cinétique du glissement intergranulaire, que nous proposons dans les perspectives de cette étude.

4.2 Endommagement à haute température

4.2.1 Ségrégation aux interfaces et fragilisation

Pour un alliage donné, dans des conditions données (sollicitation mécanique, environnement, température), une étude fine des mécanismes à l'échelle mésoscopique est a priori nécessaire pour se prononcer sur les mécanismes d'endommagement concernés. Nous avons réalisé des analyses Auger sur deux alliages rompus « in situ » dans le spectromètre Auger, après un essai interrompu de traction lente à haute température. Nous développons ici des éléments de discussion des mécanismes d'endommagement.

Endommagement de l'alliage modèle Inox-B

Nos travaux sur l'Inox-B constituent une suite des travaux réalisés dans notre laboratoire, sur la ségrégation intergranulaire de P et S en traction lente à haute température. Les compositions d'alliages, les vitesses de déformation ($3.10^{-7}s^{-1}$ / $3.10^{-6}s^{-1}$) et les températures d'essai (610 °et 680 °C) sont proches. Les facies de ruptures sont intergranulaires dans les deux cas, avec des facettes relativement lisses (cf. figures 4.13 et 4.14).

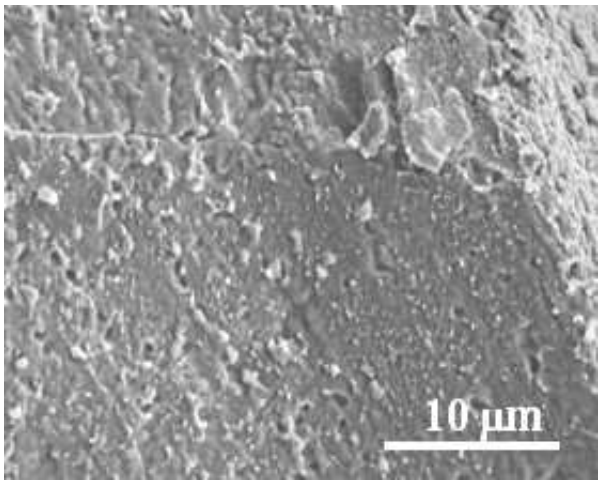

FIGURE 4.13 – Morphologie observée sur l'acier 304H modèle contenant 50 ppm de S et 200 ppm de P, rompu en traction lente à $3.10^{-7}s^{-1}$ et 610 °C [WHB03].

Le modèle de fragilisation évoqué dans la littérature (« fragilisation dynamique » de McMahon [BMJ95] [MJ99]) qui serait cohérent avec les résultats obtenus dans ce type de conditions, repose sur l'hypothèse que dans des gammes de températures et de contraintes intermédiaires entre le fluage gouverné par le mouvement des dislocations et le fluage purement diffusionnel, des espèces fragilisantes diffusent le long des joints de grains soumis à une contrainte. Les fissures se propagent alors de façon continue ou discontinue, le long des joints de grains qui sont enrichis localement en espèces fragilisantes (cf figure 4.15), sur une longueur de l'ordre de quelques nm à 100 nm.

Concernant les aciers inoxydables austénitiques 304H étudiés ici, une des principales conséquences de l'application de ce modèle de fragilisation est que la ségrégation de P se produit sur les joints non fissurés, alors que celle de S se produit sur les surfaces libres des cavités et fissures ouvertes à haute température ou en amont de fissures se propageant.
Nos analyses ponctuelles sur l'Inox-B montrent d'une part une ségrégation de S et P sur la facette étudiée, et d'autre part une forte intensité des pics de S sur les bords de la facette par rapport au centre de la facette, ainsi qu'une détection de P presque exclusivement aux bords de la facette. Les zones ainsi définies ont une taille de l'ordre de quelques µm. Les bords de la facette constituent des points triples. L'Inox-B présente à 680 °C du glissement intergranulaire pour des vitesses de déformation de l'ordre de $10^{-6}s^{-1}$. Or

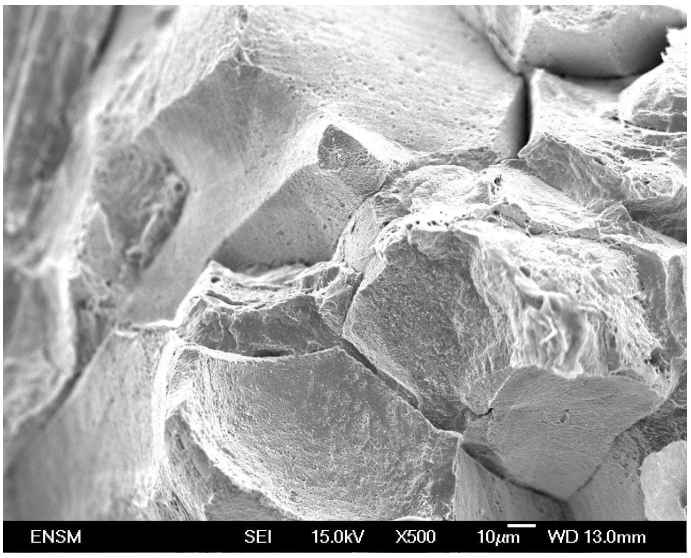

FIGURE 4.14 – Facettes de la surface de rupture de l'éprouvettes d'Inox-B rompue « in situ » dans le spectromètre Auger/XPS (T=20°C, $\dot{epsilon}$=$1.10^{-4}s^{-1}$), suite à une traction lente interrompue, à 680 °C, à une vitesse de déformation de $3.10^{-6}s^{-1}$. Les facettes visibles sur cette micrographie ont vraisemblablement été ouvertes lors de la traction à chaud.

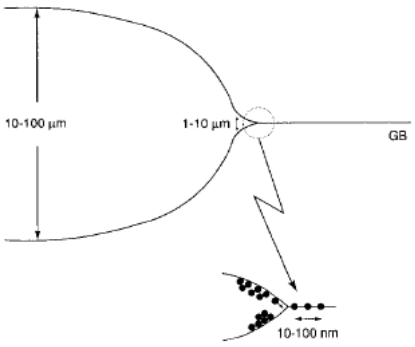

FIGURE 4.15 – Représentation schématique de l'avancée d'une fissure intergranulaire selon le modèle de « fragilisation dynamique », avec une indication des échelles caractéristiques des cavités et des mécanismes de la propagation [BMJ95].

le glissement intergranulaire induit des concentrations de contraintes aux points triples, pouvant éventuellement mener à l'ouverture de cavités de type « wedges ».
Nous examinons dans quelle mesure le mécanisme de « fragilisation dynamique » peut donner des clefs d'explication de la présence marquée aux points triples des éléments P et S.
Le mécanisme physique élémentaire en jeu dans le modèle de « fragilisation dynamique » est la modification du potentiel chimique atomique, μ, sur un élément de matière soumis à une contrainte, selon une loi du type de l'équation 4.11.

$$\nabla\mu = -\Omega\nabla\sigma \tag{4.11}$$

Dans le cas de la « fragilisation dynamique », l'élement de matière considéré est une partie d'un joint de grains sur lequel une fissure se propage. En amont de la fissure se produit une modification de la contrainte subie par le joint. Cette modification atteint un maximum à une certaine distance de la pointe de la fissure.
Dans le cas du glissement intergranulaire, aux points triples où sont connectés des joints glissants, avant même l'endommagement, des concentrations de contraintes sont atteintes le long des joints adjacents.
Evaluons d'abord l'amplitude de la concentration de contrainte due au glissement intergranulaire et sa localisation. D'après Yoo et Trinkaus [YT83], qui avaient réalisé une synthèse des modèles de fissuration à l'échelle mésoscopique, le maximum de contrainte le long d'un joint horizontal connecté en un point triple à des joints glissants (cf. figure 4.16), lors d'un fluage gouverné par le mouvement de dislocations, est atteint à une distance du point triple exprimée par l'équation 4.12 [YT83].

$$\Lambda_{pt} = \left(\frac{D_j\delta\Omega\sigma}{kT\dot{\epsilon}}\right)^{1/3} \tag{4.12}$$

Appliquons cette formule à nos conditions d'essais : le produit $D_j.\delta$=4.10^{-16}cm^{2}s^{-1} ; Ω=1,2.10$^-$29 m^3 ; σ=250 MPa ; T=953 K ; $\dot{\epsilon}$=3.10^{-6}s^{-1}

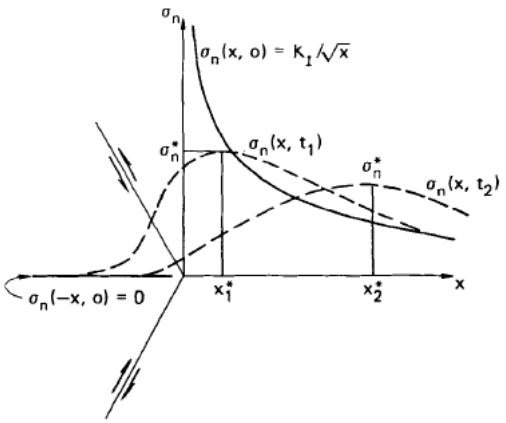

FIGURE 4.16 – Représentation schématique de l'évolution de la contrainte normale subie par un joint de grain connecté à deux joints à 45 ° présentant un glissement intergranulaire. Cette contrainte normale dépend de la position le long du joint et du temps.

Un tel calcul dans notre cas, en considérant que l'ont peut appliquer la formule pour notre essai de traction lente, donne une valeur de Λ_{pt} de 3 µm. Ce qui est un ordre de grandeur supérieur à la longueur caractéristique de la zone enrichie en espèces fragilisantes, selon le modèle de « fragilisation dynamique ».
Cependant, Bika et McMahon ont donné une estimation de l'amplification maximum de la contrainte, permettant l'activation du mécanisme de « fragilisation dynamique », dû

au soufre dans un acier ferritique sollicité en fluage à 550 °C. L'équation 4.13 donne l'expression de cette contrainte maximum.

$$\sigma_{max} = 5\sigma_y - \sigma \tag{4.13}$$

Par ailleurs, la contrainte maximum correspondant au modèle de l'équation 4.12 donne une contrainte maximum 2 à 5 supérieure à la contrainte appliquée, pour du Fe-γ en fluage à 700 °C avec $\sigma \approx$100 MPa [YT83]. Nous sommes en vitesse de déformation imposée, relativement élevée, et les niveaux de contrainte atteints sont nettement supérieurs à 100 MPa. Nous estimons donc que la relaxation des contraintes locales est dans notre cas moins aisée que dans les conditions décrites par Yoo et Trinkaus et ainsi que les concentrations de contraintes sont plus élevées, dans le cas où le glissement intergranulaire est activé.
D'une part, le modèle de « fragilisation dynamique » nous donne des ordres de grandeur de contrainte maximale, de l'ordre de quelque fois la limite d'élasticité, et de distance à la pointe de la fissure concernée, de l'ordre de 10 à 100 nm. D'autre part, dans nos conditions de sollicitations, le glissement intergranulaire et susceptible de provoquer des concentration de contrainte au minimum de l'ordre de 5 fois la contrainte appliquée.
Dans l'application du modèle de « fragilisation dynamique » indiquée ici, le potentiel chimique est suffisament diminué pour que la diffusion de S vers la zone de contrainte maximale soit significative.
Nous faisons l'hypothèse que la modification locale du potentiel chimique de P, à quelques µm des points triples dans l'Inox-B, induit des conséquences sur sa diffusion intergranulaire, de façon similaire à la diffusion de S vers les zones de contrainte maximale en « fragilisation dynamique ». Dans le cas de l'Inox-B, avec un niveau de contrainte maximale comparable, nous pouvons donc nous attendre potentiellement à une teneur supérieure en P dans une zone de quelques microns autour des points triples.
Cette hypothèse serait compatible avec nos observations sur la localisation de la ségrégation de P sur la facette d'Inox-B caractérisée en spectrométrie Auger. Cependant, si les ordres de grandeur de contraintes et de distances obtenus par nos calculs sont cohérents avec les observations expérimentales, nous ne disposons pas d'information sur les aspects cinétiques. En effet, l'amplitude et la localisation du maximum de contrainte, induit sur un joint par le glissement intergranulaire de joints adjacent, varie avec le temps.
De plus, nous ne savons pas comment le glissement intergranulaire se produit dans notre cas : de façon progressive et quasi-continue, de façon séquentielle périodique, avec des sauts de glissement, et donc de contrainte induite sur les joints voisins ou bien encore de façon aléatoire. De ces caractéristiques du glissement intergranulaire dépend la possibilité que les concentrations de contrainte induites aboutissent ou non à la diffusion d'espèces ségrégées vers les zones de contrainte maximale.
Il est également probable que la décohésion ou la cavitation intergranulaire se produise près des points triples, principalement par l'effet de la concentration de contrainte due au glissement intergranulaire, éventuellement assistée par d'autres ingrédients (irrégularité du joint, précipitation). Une fois les cavités ou les fissures ainsi ouvertes, le soufre aurait ségrégé à la surface libre formée. Si les cavités sont ouvertes en premier lieu au niveau des points triples, sur une zone de dimension de quelques µm, alors le soufre commence à ségréger dans ces zones proches des points triples.
Notre conclusion sur le mécanisme d'endommagement de l'Inox-B pourrait être affinée par des observations quantitatives en imagerie, de surfaces de rupture obtenues sur un essai mené jusqu'à son terme, sous un environnement moins aggressif que le vide secondaire. Nous pourrions ainsi déterminer sans ambiguité le caractère lisse ou non des facettes intergranulaires obtenues à haute température. Dans le prolongement, il faudrait reproduire la démarche suivie ici pour corréler à l'échelle spatiale la plus fine, la morphologie des facettes et la ségrégation intergranulaire d'espèces fragilisantes. En particulier, il faudrait

caractériser les localisations de S et P ségrégés, sur les cavités ou dans le plan des joints, dans l'esprit des travaux de White *et al* [WPS81], portant sur un acier inoxydable austénitique 304 particulier présentant un fragilité en fluage. Ils ont notamment montré une très forte teneur en S dans le fond d'une cavité (ratio de hauteur de pics S/Fe=0,39), formée en fluage à 593 °C sous 207 MPa, interrompu dans le stade tertiaire, par rapport à la teneur sur une facette non cavitée ou sur un ligament entre cavités (S/Fe=0,01 dans les deux cas).
Une telle démarche pourrait également permettre de contribuer aux travaux portant sur la validation ou l'application du modèle de « fragilisation dynamique » [KM04][Kru06] comme mécanisme possible de fragilisation à haute température ($0{,}3T_f<T<0{,}7T_f$).

Endommagement de l'alliage X-750 et ségrégation aux interfaces

L'alliage X-750 présente une microstructure et une composition plus complexe que l'Inox-B. La facette présentée et analysée au paragraphe 3.4.2 a une taille de l'ordre de 20 µm. Elle se trouve donc a priori dans une zone riche en précipités (cf. § 2.1.3). Le facies de rupture obtenu en traction lente sous ultra vide à 750 °C présente des facettes intergranulaires microductiles. Cette morphologie est incompatible avec le mécanisme de « fragilisation dynamique », auquel correspondent des facettes intergranulaires lisses ou striées. Si ce mécanisme est actif, il est masqué par le comportement microductile. Un autre mécanisme d'endommagement est donc à envisager. Les cartographies en P et S donnent des indications générales des zones de ségrégation. L'élement P se retrouve dans le fond de plusieurs cupules analysées. Toutefois certaines cupules ne présentent pas de P. L'élement S est présent essentiellement dans les zones présentant des précipités, comme illustré figure 4.17.

Au regard des ces informations, nous envisageons un mécanisme d'endommagement par nucléation de cavités aux joints de grains, autour de précipités intergranulaires, assistée par la ségrégation de S aux interfaces alliage/précipité. Le soufre pourrait également avoir ségrégé aux surfaces libres formées lors de la nucléation et de la croissance de cavités autour des préciptés. White *et al* [WSP83] ont montré sur des alliages Ni-Sb modèles, fragiles à haute température, que S ségrégeait sur les cavités formées aux joints de grains lors d'essais de fluage à 600 °C. Un résultat comparable a été obtenu par Franzoni *et al* [FMS85] (cf. figure 1.46, § 1.3.3) à partir d'essais longs de fluage à 820 °C sur deux superalliages 20Cr Al-Ti, sous une contrainte comprise entre 50 et 200 MPa. Dans les deux études ont été réalisées des cartographies Auger de S sur des surfaces de rupture « in situ », à partir d'éprouvettes précédemment endommagées à haute température.

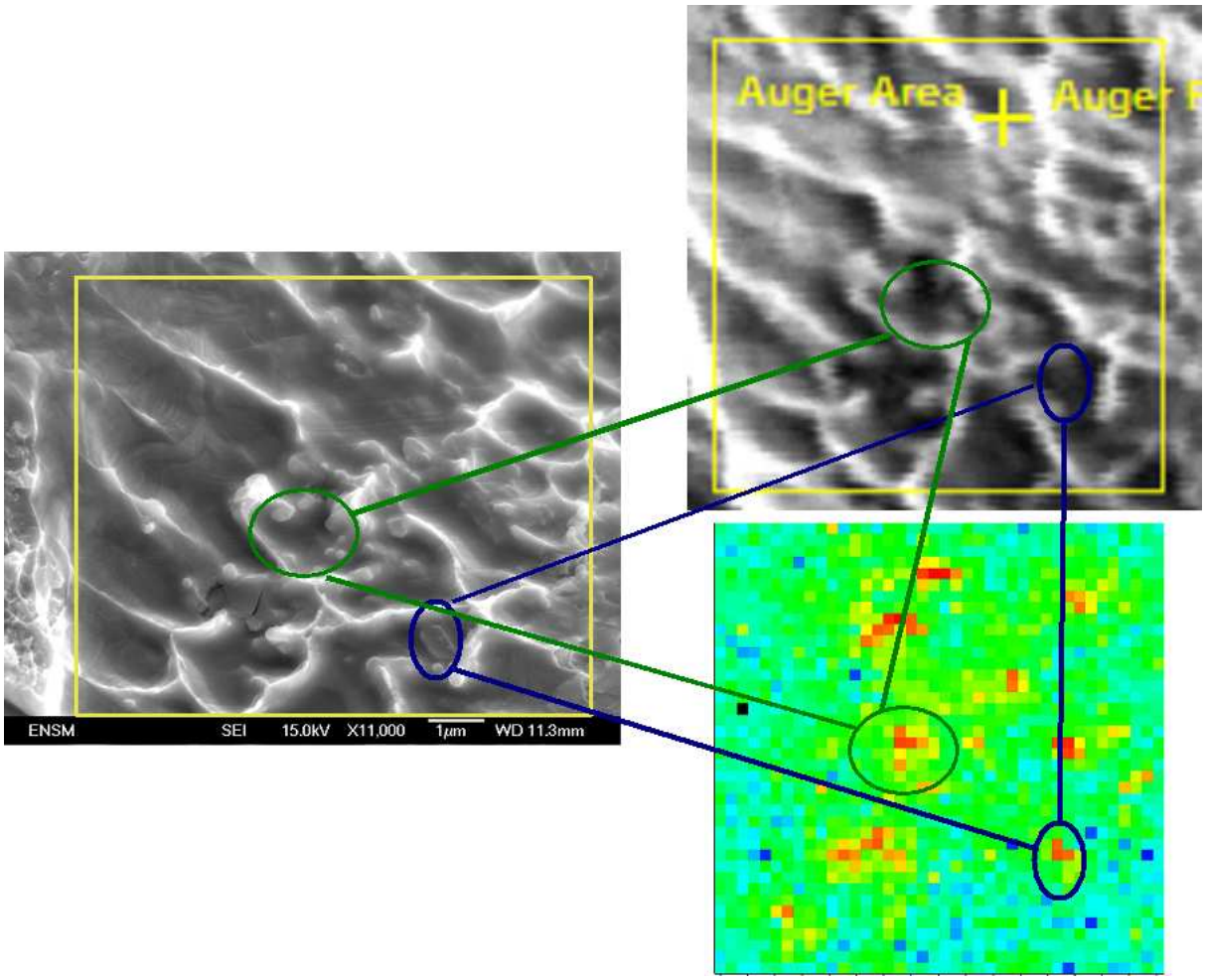

FIGURE 4.17 – Comparaison entre l'image MEB-FEG de la zone cartographiée (à gauche) avec la cartographie en S (en bas à droite) et l'image en électrons secondaires du spectromètre (en haut à droite). A titre d'exemples, deux zones présentant une ségrégation de S et des précipités sont mises en évidence.

4.2.2 Glissement intergranulaire et endommagement

Nous souhaitions étudier le glissement intergranulaire et développer une méthode applicable dans les contextes de l'endommagement d'alliages sous effets d'environnement, comme par exemple les problèmes de la corrosion sous contrainte d'alliages 600 et 690 en milieux PWR.

Rôle de la désorientation

Le critère de Brandon a été appliqué par Crawford et Was [CW92] pour l'étude de la fissuration intergranulaire d'alliages Ni-16Cr-9Fe à 360 °C, sous argon et en eau pressurisée, en traction lente interrompue après avoir atteint la contrainte maximum. Ils ont montré l'effet bénéfique de l'augmentation de la part de joints de coïncidence sur la résistance à la fissuration intergranulaire. Cependant, certains joints de coïncidence montrent tout de même une fissuration.
Alexandreanu *et al* [ACW01] ont confirmé l'amélioration de la résistance à la corrosion sous contrainte pour des alliages présentant un taux élevé de joints de coïncidence. Ces travaux montrent également un effet bénéfique du faible taux de carbone en solution et d'une précipitation intergranulaire dense. Plus récemment, les auteurs [AW06] ont montré une corrélation forte entre la capacité des joints de grains à glisser et leur tendance à fissurer en condition en milieu PWR simulé.
Thaveeprungsriporn et Was [TW96] avaient déjà montré, à partir d'essais de traction lente ($8.10^{-8}s^{-1}$) à 360°C sous argon, pour des alliages Ni-16Cr-9Fe, que l'augmentation de la densité de joints de coïncidence augmente les niveaux de contraintes atteints d'un facteur de l'ordre de 1,25. Cette augmentation du niveau de contrainte est associé à l'augmentation de la densité de dislocations extrinsèques dans les joints de grains, aussi bien pour les joints de coïncidence que pour les joints quelconques.
Pan *et al* [PAOP96] ont utilisé le critère de Palumbo et Aust pour l'étude de la corrosion sous contrainte d'un alliage X-750. La caractérisation de la désorientation a été réalisée sur des éprouvettes CT, après rupture, sur plusieurs couches de grains, autour d'une fissure de corrosion sous contrainte. Ils ont, en particulier, étudié le chemin suivi par la fissuration de point triple en point triple. D'une part, ils ont montré que les macles ($\Sigma 3$) ne fissuraient pas. D'autre part, concernant les autres valeurs de Σ, parmi les joints fissurés, 42 sont des joints de coïncidence, selon le critère de Brandon, et parmis ces derniers, seulement 3 le sont selon le critère de Palumbo et Aust.
Notre analyse de l'amplitude du glissement intergranulaire, selon la composante v, en fonction de la désorientation, est donc cohérente avec les résultats de plusieurs travaux concernant l'endommagement en conditions de corrosion sous contrainte d'alliages base nickel. D'une part, les joints de coïncidence résistent mieux à la corrosion sous contrainte et ont moins tendance à subir le glissement intergranulaire. D'autre part l'application du critère de Palumbo et Aust permet de délimiter de façon nette une population de joints de grains à la fois non susceptible de fissurer (les joints de coïncidence selon ce critère) et non susceptible de subir le glissement intergranulaire.
Ces premiers résultats, sur deux nuances différentes, confirment l'intérêt d'un approndissement d'une étude couplée de la désorientation et du glissement intergranulaire, aussi bien en terme de nuance testée (Alliage 600, Inox-B, ...) qu'en terme de conditions d'essais (température, charge, durée).

Le glissement intergranulaire indicateur de l'endommagement

Nous avons mis en œuvre une méthode permettant de détecter des marches aux joints de grains et mesurer leur amplitude, dès les premières minutes d'un essai à charge imposée. Nous avons mis en évidence plusieurs caractéristiques spécifiques aux instants initiaux de

glissement intergranulaire. Celles-ci sont différentes de celles obtenues classiquement sur du glissement intergranulaire mesuré après des essais longs où le stade stationnaire a été largement atteint.
De ce point de vue, avec notre méthode, on s'attend à ce que le lien entre le glissement intergranulaire et les mécanismes d'endommagement du type corossion sous contrainte puisse concerner non seulement la propagation mais aussi l'amorçage de fissures, voire l'incubation.
Nous remarquons que la désorientation des joints est un facteur décisif aussi bien pour le glissement intergranulaire au temps courts (notre méthode) et aux temps longs (les études classiques - cf. § 1.2.4) que pour la propagation en CSC [PAOP96] [AW06]. Nous ne disposons pas d'élements pour l'amorçage et l'incubation.
Mithieux [Mit97] a établi une corrélation entre la propension au glissement intergranulaire et l'amorçage en CSC des alliages 600 ainsi que la propagation en CSC des alliages 600 et 690. Ces corrélations sont le résultat d'une étude expérimentale approfondie de la question du lien entre le glissement intergranulaire et la corrosion sous contrainte. Sur la base des ces résultats nous nous proposons de discuter la pertinence de la prise en compte des premiers stades du glissement intergranulaire sur l'amorçage en corrosion sous contrainte.
Dans ces travaux, la composante u du glissement intergranulaire a été mesurée à l'aide de micro-grilles, pour des valeurs moyennes d'amplitudes comprises entre 68 nm à 1196 nm, et des proportions de joints ayant glissé comprises entre 3 et 36 %. Les vitesses de déformations de fluage correspondant à ces esssais sont de l'ordre de $10^{-10}s^{-1}$.
Les durées d'essais sont comprises entre 500 et 4000 h. Avec la vitesse de $10^{-10}s^{-1}$, un calcul de déformation totale correspondant donne un taux de déformation compris entre 0,002% et 0,02% [3]. Pour une valeur de N_v comprise entre 30 et 100, et une part de la déformation totale due au glissement intergranulaire comprise entre 20 % et 50%, cela nous donne une amplitude moyenne de glissement intergranulaire selon sa composante $\overline{v}$ comprise entre 2Å et 3 nm, en tenant compte de tous les joints de grains. La proportion de joints ayant glissé étant comprise entre 0,03 et 0,36, la valeur moyenne des mesures individuelles de glissement intergranulaire est donc comprise entre 1 nm et 100 nm.
Nous venons donc de calculer un encadrement de la moyenne des amplitudes estimées, uniquement sur la base de la vitesse de déformation stationnaire et de la durée totale des essais considérée. Nous constatons un écart significatif entre la borne supérieure de cet encadrement et les valeurs moyennes d'amplitudes mesurées par Mithieux à l'issue de ses essais de fluage, qui sont nettement plus élevés. Cet écart pourrait être expliqué par le fait qu'une part significative du glissement intergranulaire se produit dans le premier temps de la déformation : au stade primaire et éventuellement à la mise en charge. Ce dernier point a été vérifié par les auteurs [VMdB+99], cependant, les amplitudes considérées sont aux limites de résolution de la méthode employée (microgrilles + FEG pour mesure de la composante u du glissement intergranulaire). Nous ne pouvons donc pas exclure totalement que le glissement intergranulaire ait été amorcé à la mise en charge, puis significativement amplifié lors du stade primaire de fluage.
Les éléments discutés ici sont en phases avec des résultats de Watanabe cités au paragraphe 1.2.4 et reproduits une nouvelle fois figure 4.18.

Nous observons nettement une évolution de la vitesse de glissement intergranulaire sur une déformation de seulement 6h. Pour les joints quelconques, la vitesse diminue au delà de 1h d'essai mais reste importante. Pour les joints de coïncidence, la déformation atteint un palier au bout d'1h d'essai. Outre la confirmation de la différence de comportement selon que le joint est de coïncidence ou non, ces résultats confirment les notres et la nécessité de prendre en compte ce qui se déroule dans les premiers temps de la déformation lorsque l'on souhaite analyser le glissement intergranulaire sur des essais courts. Nous en concluons que l'étude fine du glissement intergranulaire par AFM dans les premiers instants du fluage

3. ici $\epsilon = \dot{\epsilon} \times t$ et $\overline{v} \approx \epsilon / N_v$.

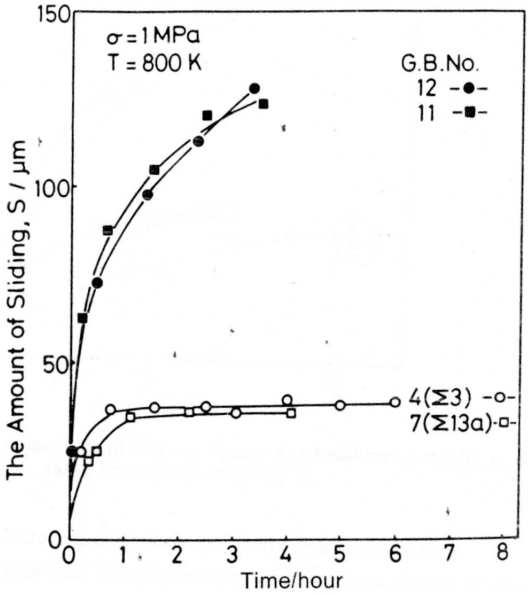

FIGURE 4.18 – Amplitudes de glissement intergranulaire en fonction du temps, lors du fluage d'un polycristal d'aluminium pur. Deux types de joints de grains sont représentés : quelconques (joints indiqués 11 et 12) et de coïncidence (joints indiqués 4 et 7) [KWK81].

(mise en charge et stade primaire), par exemple dans l'objectif d'affiner le lien entre le glissement intergranulaire et les mécanismes de corrosion sous contrainte, nécessite une compréhension plus approfondi de ce premier stade de glissement intergranulaire. Il est en particulier nécessaire de définir ses caractéristiques et leurs liens avec celles du glissement intergranaulaire obtenu sur des essais longs.

4.3 Perspectives : vers une méthode d'analyse de l'endommagement intergranulaire

A l'issue de ces travaux nous avons développé les moyens expérimentaux permettant de caractériser le glissement intergranulaire lors d'un essai mécanique court, à haute température, sous vide.
Nous avons également montré l'intérêt de cette méthode pour approfondir la compréhension du lien entre le glissement intergranulaire et les mécanismes d'endommagement en corrosion sous contrainte. Pour cela il faudrait au préalable vérifier notre hypothèse d'une activation forte du mécanisme de glissement intergranulaire dans les premiers temps de l'essai à charge imposée. Ensuite il faudrait corréler les résultats obtenus dans cet objectif avec les nombreux résultats de la littérature.
Nous allons decrire les étapes d'une étude expérimentale à réaliser dans cet esprit sur l'alliage 600 ; ce qui nous permet également, à travers cet exemple, de rappeler de façon synthétique les principes de la démarche expérimentale développée pendant nos travaux.

4.3.1 Choix du matériau et préparation avant essai

Nous travaillons sur l'alliage 600 WF-675, connu pour être sensible à la corrosion sous contrainte. La préparation des éprouvettes suit le mode opératoire décrit au paragraphe 2.3.1, pour obtenir une face polie à 6 µm et une autre, d'étude, polie à la silice colloïdale. Nous avons vu (cf. § 4.1.2) que jouer sur l'épaisseur du matériau, en visant une épaisseur proche de la taille de grains, ne pouvait nous faire espérer qu'un accroissement modeste (+50% environ) des marches formées aux joints de grains. De plus, une telle géométrie pourrait rendre plus complexe l'interprétation des résultats, en influant sur les mécanismes élémentaires de déformation. Cette conclusion générale sur l'intérêt d'étudier des échantillons minces, s'applique d'autant plus pour notre l'alliage 600. En effet la taille de grain est relativement faible ; ce qui nécessiterait de viser des épaisseurs d'éprouvette situées aux limites des possibilités de la méthode de préparation. Nous travaillerons donc sur un échantillon épais, mais nous conservons la géométrie plane, idéale pour l'étude par AFM. La surface d'étude est contrôlée en AFM pour vérifier son état initial, en particulier l'absence de relief au niveau des joints de grains. Une plage de cette face est caractérisée en EBSD, afin d'une part de délimiter les grains et d'autre part de connaitre la désorientation correspondant à chaque joint.

4.3.2 Essais à charge imposée

Compte tenu des gammes de contraintes déjà étudiées dans la littérature, nous visons une contrainte appliquée de 650 MPa. Nous envisageons une série d'essais à cette contrainte et à la température de 360 °C. Chaque essai nécessite un temps de stabilisation de la température au préalable de la mise en charge. Une même population de joints de grains préalablement caractérisés en EBSD est analysée en AFM après chaque essai. Les essais suivants sont envisagés :

- un premier essai de mise en charge suivi immédiatement d'une décharge. Contrôle de la surface en AFM, éventuellement mesure et localisation des marches formées lors de la déformation instantanée. A cette étape, il peut être judicieux de repolir légèrement l'éprouvette pour supprimer le relief lié à la mise en charge, afin par la suite de ne s'intéresser qu'aux stades primaires et secondaires du fluage.
- un second essai de mise en charge suivi immédiatement d'une décharge. Vérification de l'état de surface et que les marches ont peu évolué par rapport à l'état caractérisé après le premier essai
- un essai d'une durée de 2 heures.

- un essai d'une durée de 2 jours.
- un essai d'une durée de 1 mois.

Nous pourrions ainsi obtenir des informations quantitatives fines sur l'évolution du glissement intergranulaire entre la mise en charge et une durée d'essai de l'ordre de celles des essais de Mithieux. Cette évolution pourrait de plus être corrélé à l'influence de deux paramètres : la désorientation et l'orientation de la trace du joint par rapport à la direction de sollicitation.

Une telle méthode permettrait de vérifier ou infirmer les hypothèses suivantes :

- Une quantité significative du glissement intergranulaire est produit aux premiers stades de la déformation et peut être détectée en AFM. Un des enjeux consisterait à déterminer une relation quantitative entre cet état atteint dans les premiers temps de l'essai et les caractéristiques du glissement intergranulaire sur des temps longs.
- La population de joints de grains présentant des marches dans les premiers temps de la déformation ne recoupe pas exactement celle qui présentera des marches plus importantes après des essais plus longs.
- En particulier, sur des temps longs l'effet de l'orientation de la trace du joint par rapport à la direction de sollicitation devient un facteur prépondérant sur l'amplification du glissement intergranulaire.
- La désorientation et le caractère « special » d'un joint de grains constituent des paramètres déterminants sur la propension au glissement intergranulaire à tous les stades de la déformation.
- un couplage de ces analyses avec des observations au MEB-FEG de l'endommagement intergranulaire, permettrait de corréler ces données à la problématique de l'endommagement en fluage.

Ce type d'essais pourrait également constituer une base pour approfondir l'étude du lien entre le glissement intergranulaire observé suite à un essai de fluage et la sensibilité à la corrosion sous contrainte, notamment à travers l'étude de nuances dont la sensibilté à la corrosion sous contrainte est connue. On peut également envisager des essais sur échantillons prélévés sur des installations en service. Le comportement de telles éprouvettes vis à vis du glissement intergranulaire pourrait donner une indication indirecte de son niveau d'endommagement lié au vieillissement en service (irradiation, vieillissement thermique, ...).

Conclusion Générale

Synthèse

Notre but a été de contribuer à l'étude du glissement intergranulaire comme ingrédient des mécanismes d'endommagement à haute température ou en corrosion sous contrainte. L'obtention de résultats nouveaux sur les premiers stades du glissement intergranulaire a été précédé par la développement et la mise au point de deux méthodes expérimentales originales, à savoir :

- la mesure par microscopie à force atomique (AFM) du glissement intergranulaire à l'issue d'essais à charge imposée ou de traction lente, à haute température, sous ultravide, sur produits plats et minces,
- l'analyse par spectrométrie Auger de la ségrégation intergranulaire, suite à des essais de traction lente à haute température.

La première méthode a été développée dans le but d'analyser le glissement intergranulaire par AFM, sur des éprouvettes déformées en traction lente ou à charge imposée. Pour atteindre cet objectif nous avons opté pour des éprouvettes plates et minces et mis au point une méthode de préparation permettant de contrôler leurs épaissseurs et leurs états de surface finaux. Ces éprouvettes ont été testées sur un banc d'essai mécanique développé dans le cadre de cette thèse. Il permet de réaliser des essais à charge imposée et des essais de traction lente à haute température (la gamme balayée pour nos travaux est de 360°C à 700°C). La propreté de la surface des éprouvettes testées est garantie par la réalisation des essais dans une enceinte ultravide (de 5.10^{-8} à 2.10^{-7} mbar). Ainsi, nous avons pu ensuite mesurer le glissement intergranulaire dès son émergence selon sa composante perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La limite de détection en terme de hauteur de marches intergranulaires est de l'ordre de 10 nm. Elle est moins bonne que la résolution théorique de l'AFM de l'ordre du nm, ceci du fait de l'oxydation en surface, mais en même temps nettement meilleure que la limite de détection de méthodes classiques, basées sur l'utilisation des microgrilles.
Notre méthode nous a permis d'évaluer l'influence de paramètres géométriques (rapport de l'épaisseur de l'éprouvette sur la taille de grains) et matériaux (orientation des joints par rapport à la direction de sollicitation et désorientation). Les paramètres en question ont été étudiés au regard des amplitudes de glissement intergranulaire mesurées et, dans une moindre mesure, de la proportion de joints de grains présentant un glissement intergranulaire. Nous avons choisi de travailler essentiellement à partir de populations de joints de grains (typiquement de 70 à 200 joints), répartis sur toute la surface utile des éprouvettes testées. Ceci, afin de déterminer un comportement moyen du matériau vis à vis du glissement intergranulaire.
Des résultats obtenus dans ce domaine nous retenons les éléments suivants :

- des marches intergranulaires d'une hauteur de l'ordre de quelques dizaines de nm ont été systématiquement observées dans nos essais, y compris immédiatement après la mise en charge, ce qui dans ce dernier cas pourrait constituer une indication indirecte de l'incorporation et de la dissociation de dislocations intragranulaires dans le joint

de grains.
- la mesure des marches par AFM nous permet également de déterminer la présence de bandes de glissement. En présence de celles-ci la déformation des éprouvettes est attribuée à un fluage dislocation. En l'absence de celles-ci, la déformation des éprouvettes et le glissement intergranulaire sont dus à des processus diffusionnels.
- l'orientation de la trace du joint de grains influe peu sur l'amplitude initiale du glissement intergranulaire. Sur une distribution par classe d'angles de 15 degrés, si nous observons des variations de moyennes d'amplitudes correspondantes, celles-ci restent modestes (de l'ordre de 50 %) et décorrélées du paramètre usuellement retenu pour expliquer des variations : la contrainte résolue subie par le joint de grains.
- la désorientation joue un rôle majeur sur la propension des joints à glisser. Les joints ayant une désorientation correspondant à une coïncidence auront une faible probabilité de glissement. Le critère de Palumbo et Aust est pertinent pour déterminer la propension de chaque joint au glissement intergranulaire.

Par rapport aux propriétés du glissement intergranulaire couramment admises pour des durées d'essais plus longues, certains facteurs jouent donc un rôle mineur. C'est le cas par exemple de l'orientation de la trace de joints par rapport à la direction de sollicitation. A contrario, la désorientation reste un paramètre décisif sur la propension à glisser, y compris dans les premiers temps de la déformation. L'ensemble des résultats obtenus nous permet de proposer l'existence d'un stade instantané du glissement intergranulaire qui précède les stades primaire et secondaire de fluage et du glissement intergranulaire associé. Au cours de ce premier stade, le glissement intergranulaire est activé, notamment pour accomoder les déformations locales dues à la déformation instantanée (si celle-ci est significative) ou aux réarrangements microstructuraux des premiers instants du stade primaire.

Nous avons également examiné en détail une de nos hypothèses initiales portant sur l'augmentation de l'amplitude du glissement intergranulaire, selon sa composante perpendiculaire à la surface, pour des échantillons d'une épaisseur de l'ordre de la taille de grains, par rapport à des échantillons plus massifs. Celle-ci est vérifiée, dans le sens où l'amplitude moyenne pour les deux nuances testées tend à augmenter, pour des échantillons d'épaisseur inférieure à 3 à 4 tailles de grains. Cette augmentation est de l'ordre de 50 % pour les éprouvettes d'une épaisseur de l'ordre la taille de grains. Cependant, compte tenu de la difficulté de préparation et d'une modification potentielle des mécanismes de déformation et certainement d'accomodation, un tel gain est insuffisant pour encourager l'utilisation de produits minces. Pour autant, cette géométrie - plate et mince - pour laquelle l'AFM donne accès au glissement intergranulaire et à la déformation intragranulaire, potentiellement des deux côtés, semble une candidate idéale à la réalisation d'essais en vue d'une comparaison avec des résultats de simulations de plasticité cristalline.

Nous nous sommes également intéressés aux aspects physico-chimiques de l'endommagement, à l'aide de la spectrométrie Auger qui permet l'étude de la ségrégation intergranulaire fragilisante activée lors d'essais de traction lente à haute température. Ce phénomène est en effet un des mécanismes majeurs de la fragilisation à haute température. Si le principe de la méthode utilisée était connu initialement, nous l'avons mise en œuvre et validée pour les dispositifs existant au laboratoire, aussi bien pour la réalisation d'essais interrompus de traction lente à haute température, que pour la préparation d'éprouvettes adaptées au dispositif de rupture « in situ » du spectromètre Auger et exploitables pour l'analyse. Les résultats ainsi obtenus sur un acier inoxydable austénitique 304H modèle et un superalliage X-750, nous ont permis d'analyser la ségrégation aux joints de grains des espèces S et P, à une résolution compatible avec l'échelle des mécanismes d'endommagement à

haute température. Concernant l'acier inoxydable austénitique 304H modèle, nous avons montré que la ségrégation des éléments S et P est favorisée à proximité des points triples. La ségrégation de P dans l'alliage X-750 est localisée essentiellement sur le fond des microcupules des facettes de grains microductiles. Dans cet alliage, la ségrégation de S est localisée dans les zones des facettes de grains riches en précipités, ce qui correspond à une ségrégation à l'interface matrice-précipité favorisant la cavitation.

Perspectives

Nos travaux ont été centrés sur le développement de nouvelles méthodes d'analyse de l'endommagement. Les résultats déjà acquis permettent d'envisager au moins trois nouveaux axes.

Etude de la cinétique du glissement intergranulaire

Nous avons en effet déterminé des spécificités du glissement intergranulaire aux premiers stades de la déformation. Celles-ci sont partiellement distinctes de celles communément admises pour le glissement intergranulaire. Une comparaison avec le comportement sur des essais longs est donc indispensable, d'une part pour confirmer les premiers éléments apportés par notre travail, d'autre part dans l'ambition de déterminer une relation entre les différents stades du glissement intergranulaire. Dans ce but, des études de cinétiques du glissement intergranulaire sont nécessaires. Cela passe par sa quantification après chacune des étapes d'une série d'essais interrompus, sur une même éprouvette. Avec une déformation totale permettant d'atteindre une durée nettement supérieure à celle de l'obtention du fluage stationnaire, nous pourrions ainsi décrire de façon complète le glisssement intergranulaire de l'étape de la mise en charge jusqu'à la rupture.
Une telle démarche devrait avoir pour but d'atteindre les objectifs suivants :

- donner une cinétique du glissement intergranulaire en terme de moyennes d'amplitudes mesurées.
- à chaque étape, cette moyenne devrait être comparée à la déformation totale de l'éprouvette, afin de déterminer l'évolution de la part du glissement intergranulaire dans la déformation totale. Un tel objectif nécessite le développement de moyens expérimentaux complémentaires permettant une mesure précise de la déformation totale à tous les stades de la déformation.
- délimiter à chaque étape les populations de joints de grains concernés par le glissement intergranulaire, en fonction de plusieurs paramètres (orientation de la trace du joint de grains par rapport à la direction de sollicitation, désorientation, caractéristiques des joints voisins, ...).

Ainsi, nous pourrions déterminer dans quelle mesure une quantification du glissement intergranulaire après des essais courts donne une information fiable sur le comportement d'alliages se déformant à de faibles vitesses de déformation, avec une possibilité d'évaluer les déformations intergranulaires et intragranulaires.

Etude du couplage entre glissement intergranulaire et ségrégations fragilisantes

La méthode mise en place pour étudier la ségrégation activée lors d'essais de traction lente à haute température ouvre un large champ d'applications, pour l'étude de la ségrégation comme facteur concomitant du glissement intergranulaire dans l'endommagement. Elle permet d'évaluer notamment l'influence de la température, de la vitesse de déformation, de la teneur en éléments d'alliage par l'utilisation d'alliages modèles .... De plus, une telle méthode pourrait permettre de contribuer à la compréhension du mécanisme de

« fragilisation dynamique », appliquée à des alliages dont la morphologie de facettes des fissures intergranulaires à haute température et faible vitesse de déformation est différente de la morphologie des ruptures à température ambiante.
Enfin, en réalisant des essais de fluage de longue durée, nous nous attendons à la formation de cavités et de microfissures au sein du matériau. Celles-ci seront le lieu d'une ségrégation de surface que nous pourrons caractériser par spectrométrie Auger, selon la méthode précédemement décrite. Cette démarche, couplée à la quantification du glissement intergranulaire sur ces mêmes éprouvettes, avant analyse Auger, nous permettrait d'étudier quantitativement le couplage entre le glissement intergranulaire et la ségrégation intergranulaire.

Contribution à l'évaluation du rôle du glissement intergranulaire en corrosion sous contrainte

Notre méthode de caractérisation du glissement intergranaulaire peut contribuer à l'étude du lien entre ce mode de déformation et l'endommagement par corrosion sous contrainte. En effet, la démarche d'étude de la cinétique du glissement intergranulaire (indiquée précédement) pourrait être appliquée à différentes nuances sensibles ou non à la corrosion sous contrainte. Nous avons proposé comme perspective immédiate l'application de cette méthode à la nuance d'alliage 600 WF675, sensible à la corrosion sous contrainte. Nous devrions ainsi vérifier si nous reproduisons dans ce cas les résultats de Mithieux sur la propension au glissement intergranulaire de nuances sensibles.
De plus, la caractérisation fine du glissement intergranulaire sur des essais courts nous permet d'envisager une étude de ce mode de déformation comme ingrédient de l'amorçage en corrosion sous contrainte. Compte tenu des épaisseurs d'oxyde en milieu REP, typiquement de l'ordre de 50 nm pour quelques centaines d'heures à 360 °C (cf. figure 4.19, à gauche), cette méthode est applicable pour l'analyse d'une éventuelle émergence des marches de glissement intergranulaire suite aux essais de corrosion sous contrainte en milieu PWR. L'image figure 4.19, à droite, montre une telle marche à l'échelle de la pointe de l'AFM. La rugosité de la couche externe de l'oxyde nous permet d'envisager une limite de détection de l'ordre de 20 nm, compatible avec la notion d'amorçage, voire d'incubation de fissures en corrosion sous contrainte.

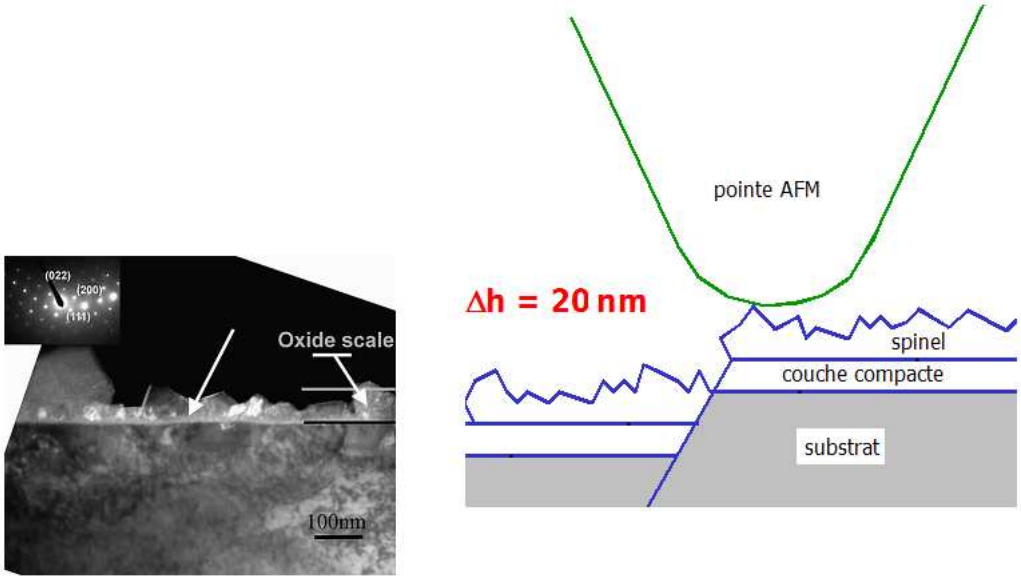

FIGURE 4.19 – A gauche, image MET de la couche d'oxyde formée sur un alliage 600 en milieu PWR d'après Panter *et al* [PVC+06]. A droite, représentation schématique d'une mesure par AFM d'une marche à un joint de grains d'un alliage ayant subit une telle sollicitation.

Bibliographie

[ACN71] W.D. Ahlquist C.N.and Nix. The measurement of internal stresses during creep of al and al-mg alloys. *Acta Metallurgica*, 19 :373–385, 1971.

[ACW01] Bogdan Alexandreanu, Brent Capell, and Gary S. Was. Combined effect of special grain boundaries and grain boundary carbides on igscc of ni-16cr-9fe-xc alloys. *Materials Science and Engineering A*, 300(1-2) :94 – 104, 2001.

[Afs86] Saied Afshar. *Cavitation produite par le glissement intergranulaire, lors du fluage de bicristaux de cuivre.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1986.

[AG75] E.H. Aigeltinger and R.C. Gifkins. Grain-boundary sliding during diffusional creep. *Journal ou Materials Science*, 10 :1889–1903, 1975.

[APG98] E. Andrieu, B. Pieraggi, and A. F. Gourgues. Role of metal-oxide interfacial reactions on the interactions between oxidation and deformation. *Scripta Materialia*, 39(4-5) :597 – 601, 1998.

[APW95] T.M. Angeliu, D.J. Paraventi, and G.S. Was. Creep and intergranular cracking behavior of nickel-chromium-iron-carbon alloys in 360oc water. *Corrosion*, 51-11 :837–848, 1995.

[Arn87] Jean-Claude Arnaud. *Etude de l'endommagement par fluage des aciers inoxydables austénitiques entre 550 °C et 650 °C.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1987.

[AT81] A.S. Argon and S. Takeuchi. Internal stresses in power-law creep. *Acta Metallurgica*, 29 :1877–1884, 1981.

[AW94] Thomas M. Angeliu and Gary S. Was. Creep and ig cracking of ni-cr-fe-c in 360°Cargon. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25A :1169–1183, 06-1994 1994.

[AW03] B. Alexandreanu and G.S. Was. Grain boundary deformation-induced intergranular stress corrosion cracking of ni-16cr-9fe in 360 °Cwater. *Corrosion*, 59, n°8 :705–720, 2003.

[AW06] B. Alexandreanu and G.S. Was. The role of stress in the efficacy of coincident site lattice boundaries in improving creep and stress corrosion cracking. *Scripta Materialia*, 54 :1047–1052, 2006.

[BD02] Holger Brehm and Glenn S. Daehn. A framework for modeling creep in pure metals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 :363–371, 2002.

[BDV95] J.M. Boursier, D. Desjardins, and F. Vaillant. The influence of the strain-rate on the stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature primary water. *Corrosion Science*, 37 :493–508, 1995.

[BEB02] W. Blum, P. Eisenlohr, and F. Breutinger. Understanding creep - a review. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A :291–303, 2002.

[Bis82] M. Biscondi. Structure et propriétés mécaniques des joints de grains. *Le Journal de Physique Colloques*, 43 :C6–293–C6–310, dec 1982.

[Blu01] W. Blum. Creep of crystalline materials : experimental basis, mechanisms and models. *Materials Science and Engineering A*, 319-321 :8 – 15, 2001.

[BMJ95] D. Bika, C.J. McMahon, and Jr. A model for dynamic embrittlement. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(5) :1909 – 1916, 1995.

[Bra66] D. G. Brandon. The structure of high-angle grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 14 :1479–1484, 1966.

[BS78] W. Beere and M.V. Speight. Creep cavitation by vacancy diffusion in plastically deforming solid. *Metal Science*, 12 :172–176, 1978.

[CA75] F. W. Crossman and M. F. Ashby. The non-uniform flow of polycristals by grain-boundary sliding accomodated by power-law creep. *Acta Metallurgica*, 23 :425–440, 1975.

[CA81] I-W. Chen and A.S. Argon. Creep cavitation in 304 stainless steel. *Acta Metallurgica*, 29(7) :1321 – 1333, 1981.

[CAGHM01] G. Calvarin-Amiri, A. F. Gourgues, A. M. Huntz, and R. Molins. Effect of environment on the mechanical behavior of ni-20cr thin strip. *Materials Science and Engineering A*, 298(1-2) :200 – 208, 2001.

[CBP+99] L. Clarisse, A. Bataille, Y. Pennec, J. Crampon, and R. Duclos. Investigation of grain boundary sliding during superplastic deformation of a fine-grained alumina by atomic force microscopy. *Ceramics International*, 25(4) :389 – 394, 1999.

[CLST83] F. Cosandey, D. Li, F. Sczerzenie, and J. K. Tien. The effect of cerium on high temperature tensile and creep behavior of a superalloy. *Metallurgical Transactions A*, 14A :611–621, 1983.

[CPCD00] L. Clarisse, F. Petit, J. Crampon, and R. Duclos. Characterization of grain boundary sliding in a fine-grained alumina-zirconia ceramic composite by atomic force microscopy. *Ceramics International*, 26(3) :295 – 302, 2000.

[CSF+05] P. Combrade, P.M. Scott, M. Foucault, E. Andrieu, and P. Marcus. Oxidation of ni base alloys in pwr water : Oxide layers and associated damage to the base metal. In *Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems XII*, 2005.

[CW92] D.C. Crawford and G.S. Was. The role of grain boundary misorientation in intergranualar cracking of ni-16cr-9fe in 360 °c and high-purity water. *Metallurgical Transactions A*, 23A :1195–1206, 1992.

[ddlMP85] Ecole d'été de la Métallurgie Physique. *Les joints de grains dans les matériaux*. Les Editions de Physique, 1985.

[Dys76] B.F. Dyson. Constraints on diffusional cavity growth rates. *Metal Science*, 10 :349–353, 1976.

[EG87] D.P. Pope E.P. George, P.L. Li. Creep cavitation in iron : impurity effects. In B. Wilshire and R.W. Evans, editors, *Creep and fracture of engineering materials and structures ; Swansea, UK*, pages 169–181, 5-10 April 1987.

[Eva71] H. E. Evans. The growth of creep cavities by grain boundary sliding. *Philosophical Magazine*, 23 :1101–1112, 1971. Dossier Biscondi.

[EW85] R.W. Evans and B. Wilshire. *Creep of metals and alloys*. David Brown Book Co, 1985.

[FA80] R.J. Fields and M.F. Ashby. Observation of wedge cavities in the s.e.m. *Scripta Metallurgica*, 14(7) :791 – 795, 1980.

[FMS85] U. Franzoni, F. Marchetti, and S. Sturlese. Effects of grain boundary segregation and precipitation on the creep behaviour of a 20cr, al—ti, ni-base superalloy. *Scripta Metallurgica*, 19(4) :511 – 516, 1985.

[GA03] A. F. Gourgues and E. Andrieu. High-temperature, oxidation-assisted intergranular cracking resistance of a solid-solution-strengthened nickel base alloy. *Materials Science and Engineering A*, 351(1-2) :39 – 55, 2003.

[Gat73] R.S Gates. The role of grain boundary dislocations in grain boundary sliding. *Acta Metallurgica*, 21(7) :855 – 864, 1973.

[GGBL68] R.C. Gifkins, A. Gittins, R.L. Bell, and T.G. Langdon. The dependence of grain-boundary sliding on shear stress. *Journal of Materials Science*, 3 :306–313, 1968.

[Gif56] R. D. Gifkins. A mechanism for the formation of intergranular cracks when grain boundary sliding occurs. *Acta Metallurgica*, 4 :98–99, 1956.

[Gif76] R.C. Gifkins. Grain-boundary sliding and its accomodation during creep and superplasticity. *Metallurgical Transactions A*, 7A :1225–1232, 1976.

[Gif94] R.C. Gifkins. Grain-boundary participation in high-temperature deformations : an historical review. *Materials Characterization*, 32 :59–77, 1994.

[GM93] Denis Garriga-Majo. *Etude métallurgique de la corrosion sous contrainte en milieux aqueux de l'alliage 600 (NC15Fe)*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay, 1993.

[GS74] R. S. Gates and R. N. Stevens. The measurement of grain boundary sliding in polycristals. *Metallurgical Transactions*, 5 :505–510, 1974.

[HR59] D. Hull and D. E. Rimmer. The growth of grain-boundary voids under stress. *Philosophical Magazine*, 4 :673–687, 1959.

[HSD58] J.G Harper, L.A Shepard, and J.E Dorn. Creep of aluminum under extremely small stresses. *Acta Metallurgica*, 6(7) :509 – 518, 1958.

[HV05] Mark Henning and Horst Vehoff. Local mechanical behavior and slip band formation within grains of thin sheets. *Acta Materialia*, 53(5) :1285 – 1292, 2005.

[JdKG06] P.J.M. Janssen, Th.H. de Keijser, and M.G.D. Geers. An experimental assessment of grain size effects in the uniaxial straining of thin al sheet with a few grains across the thickness. *Materials Science and Engineering : A*, 419(1-2) :238 – 248, 2006.

[JT70] T. Johannesson and A Thölen. On the influence of grain boundaries on mechanical properties. *Philosophical Magazine*, 21 :1223–1228, 1970.

[JT72] T. Johannesson and A Thölen. The role of grain boundaries in creep deformation. *Metal Science Journal*, 6 :189–194, 1972.

[Kas04] M. E. Kassner. Taylor hardening in five-power-law creep of metals and class m alloys. *Acta Materialia*, 52(1) :1 – 9, 2004.

[KC07] R.S. Kottada and A.H. Chokshi. Grain boundary sliding during diffusion and dislocation creep in a mg-0.7 pct al alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38-8 :1743–1749, 2007.

[Ker96] J.-F. Kergaravat. *Influence de la microstructure sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte des alliages 600 et 690 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression*. PhD thesis, INPG, 1996.

[KHC09] C. Keller, E. Hug, and D. Chateigner. On the origin of the stress decrease for nickel polycrystals with few grains across the thickness. *Materials Science and Engineering : A*, 500(1-2) :207 – 215, 2009.

[KHM05] B.-N. Kim, K. Hiraga, and K. Morita. Viscous grain-boundary sliding and grain rotation accommodated by grain-boundary diffusion. *Acta Materialia*, 53(6) :1791 – 1798, 2005.

[KM04] U. Krupp and C. J. McMahon. Dynamic embrittlement-time-dependent brittle fracture. *Journal of Alloys and Compounds*, 378(1-2) :79 – 84, 2004. Proceedings of the 9th International Symposium on Physics of Materials (ISPMA 9).

[KME91] HO-Kyung Kim, F. A. Mohamed, and J. C. Earthman. High-temperature rupture of microstructurally unstable 304 stainless steel under uniaxial and triaxial stress states. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 22A :2629–2636, 1991.

[Kru06] Ulrich Krupp. Dynamic embrittlement - diffusion-induced intergranular cracking. *Defect and Diffusion Forum*, 258 - 260 Diffusion in Solids and Liquids :192–198, 2006.

[KWK81] H. Kokawa, T. Watanabe, and S. Karashima. Sliding behaviour and dislocation structure in aluminium grain boundaries. *Philosophical Magazine A*, 44 :1239–1254, 1981.

[Lan72] T. R. Langdon. The effect of surface configuration on grain boundary sliding. *Metallurgical Transactions*, 3 :797–801, 1972.

[Lan91] Terence G. Langdon. The physics of superplastic deformation. *Materials Science and Engineering : A*, 137 :1 – 11, 1991. Fifth International Symposium on Plasticity of Metals and Alloys.

[Lan93] Terence G. Langdon. The role of grain boundaries in high temperature deformation. *Materials Science and Engineering : A*, 166(1-2) :67 – 79, 1993.

[Lan06] T.G. Langdon. Grain boundary sliding revisited : Developments in sliding over four decades. *Journal of Materials Science*, 41 (3) :597–609, 2006.

[LB75] P. Lagarde and M. Biscondi. Fluage intergranulaire de bicristaux d'aluminium et de cuivre : étude expérimentale et interprétation par des dislocations intergranulaires calculées par ordinateur. *Journal de Physique Colloques*, 36 :297–308, 1975.

[LBB90] P. Lacombe, B. Baroux, and G. Beranger. *Les aciers inoxydables.* Les éditions de la Physique, 1990.

[LY82] Terence G. Langdon and Parviz Yavari. An investigation of harper-dorn creep–ii. the flow process. *Acta Metallurgica*, 30(4) :881 – 887, 1982.

[McL57] D. McLean. *Grain boundaries in metals.* Clarendon Press, 1957.

[McL70a] D. McLean. Grain boundary dislocations : their effect on vacancies and sliding. *Philosophical Magazine*, 23 :467–472, 1970.

[McL70b] D. McLean. Grain-boundary sliding : a finite but unbounded limit. *Metal Science Journal*, 4 :144–146, 1970.

[MDB05] K. Linga Murty, Glenn Dentel, and Jeff Britt. Effect of temperature on transitions in creep mechanisms in class-a alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 410-411 :28 – 31, 2005. The Langdon Symposium : Flow and forming of Crystalline Materials.

[Mit97] J.D. Mithieux. *Influence de la teneur en chrome et de la structure des alliages de nickel sur leur comportement en corrosion sous contrainte en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée.* PhD thesis, INPG, 1997.

[MJ99] C.J. McMahon Jr. Editorial. *Materials Science and Engineering : A*, 260(1-2) :VII – X, 1999.

[ML74] F.A. Mohamed and T.G. Langdon. The transition from dislocation climb to viscous glide in creep of solid solution alloys. *Acta Metallurgica*, 22 :779–788, 1974.

[ML80] David A. Miller and Terence G. Langdon. Independent and sequential cavity growth mechanisms. *Scripta Metallurgica*, 14(1) :143 – 148, 1980.

[MSF79] Shuichi Miyazaki, Kenji Shibata, and Hiroshi Fujita. Effect of specimen thickness on mechanical properties of polycrystalline aggregates with various grain sizes. *Acta Metallurgica*, 27(5) :855 – 862, 1979.

[MSS06] Paul C. Millett, R. Panneer Selvam, and Ashok Saxena. Improving grain boundary sliding resistance with segregated dopants. *Materials Science and Engineering : A*, 431(1-2) :92 – 99, 2006.

[Nab06] F.R.N. Nabarro. Creep in commercially pure metals. *Acta Materialia*, 54 :263–295, 2006.

[Nix83] W. D. Nix. Introduction to the viewpoint set on creep cavitation. *Scripta Metallurgica*, 17 :1–4, 1983.

[NPHC04] J. A. Nychka, C. Pullen, M. Y. He, and D. R. Clarke. Surface oxide cracking associated with oxidation-induced grain boundary sliding in the underlying alloy. *Acta Materialia*, 52(5) :1097 – 1105, 2004.

[NR80] A. Needleman and J.R. Rice. Plastic creep flow effects in the diffusive cavitation of grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 28 :1315–1332, 1980.

[NYW83] W. D. Nix, K. S. Yu, and J. S. Wang. The effects of segregation on the kinetics of intergranular cavity growth under creep conditions. *Metallurgical Transactions A*, 14A :563–570, 04 1983 1983.

[ODFV04] Ndubuisi G. Orji, Ronald G. Dixson, Joseph Fu, and Theodore V. Vorburger. Traceable pico-meter level step height metrology. *Wear*, 257(12) :1264 – 1269, 2004. 9th International Conference on Metrology and Properties of Engoneering Surfaces.

[Ort92] C. A. Ortner, S. R.and Hippsley. High temperature brittle intergranular failure in austenitic stainless steels. *Materials science and technology*, 8 :883–895, 1992.

[PA90] G. Palumbo and K.T. Aust. Structure-dependence of intergranular corrosion in high purity nickel. *Acta Metallurgica and Materialia*, 38-11 :2343–2352, 1990.

[PAOP96] Y. Pan, B. L. Adams, T. Olson, and N. Panayotou. Grain-boundary structure effects on intergranular stress corrosion cracking of alloy x-750. *Acta Materialia*, 44(12) :4685–4695, 12 1996.

[PR] Henri Paqueton and Jacky Ruste. Microscopie électronique à balayage - images, applications et développements.

[PVC+06] J. Panter, B. Viguier, J.-M. Cloué, M. Foucault, P. Combrade, and E. Andrieu. Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600. *Journal of Nuclear Materials*, 348(1-2) :213 – 221, 2006.

[RA71] R. Raj and M.F. Ashby. On grain boundary sliding and diffusional creep. *Metallurgical Transactions*, 2 :1113–1127, 1971.

[Raj78] R. Raj. Nucleation of cavities at second phase particles in grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 26 :995–1006, 1978.

[Raj87] S.V. Raj. On the grain size dependence of harper-dorn creep. *Materials Science and Engineering*, 96 :57 – 64, 1987.

[Ran98] V. Randle. Overview no. 127the role of the grain boundary plane in cubic polycrystals. *Acta Materialia*, 46(5) :1459 – 1480, 1998.

[Rem93] Luc Remy. Oxidation effects in high temperature creep and fatigue of engineering alloys. In T. Magnin et J.M. Gras, editor, *Corrosion-Deformation Interaction CDI'92*, pages 425–459. les Éditions de Physique, 1993.

[Ric81] J.R. Rice. Constraints on the diffusive cavitation of isolated grain boundary facets in creeping polycrystals. *Acta Metallurgica*, 29(4) :675 – 681, 1981.

[RR85] V. Raman and S.V. Raj. An analysis of harper-dorn creep based on specimen size effects. *Scripta Metallurgica*, 19(5) :629 – 634, 1985.

[RRKH08] Mathieu Rudloff, Marion Risbet, Clement Keller, and Eric Hug. Influence of the size effect on work hardening behaviour in stage ii of ni20wt. *Materials Letters*, 62(20) :3591 – 3593, 2008.

[SA] F. Saint-Antonin. Essais de fluage.

[Sav07] Marylène Savoie. *Influence de la localisation de la déformation sur la corrosion sous contrainte de l'acier inoxydable austénitique A-286 en milieu primaire des REP.* PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.

[SCEP03] S. Spigarelli, M. Cabibbo, E. Evangelista, and G. Palumbo. Analysis of the creep strength of a low-carbon aisi 304 steel with low-Î£ grain boundaries. *Materials Science and Engineering*, A352 :93–99, 2003.

[SlC02] Guy Saindrenan, René leGall, and Frédéric Christien. *Forces motrices de la ségrégation interfaciale*, pages 67–70. Ellipses, 2002.

[SN79] J.R. Spingarn and W.D. Nix. A model for creep based on the climb of dislocations at grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 27(2) :171 – 177, 1979.

[SPC76] R.C. Scarberry, S.C. Pearman, and J.R. Crum. Precipitation reactions in inconel alloy 600 and their effect on corrosion behavior. *Corrosion*, 32-10 :401–406, 1976.

[SRB+08] A. Soula, Y. Renollet, D. Boivin, J.-L. Pouchou, D. Locq, P. Caron, and Y. Bréchet. Analysis of high-temperature creep deformation in a polycrystalline nickel-base superalloy. *Materials Science and Engineering : A*, In Press, Corrected Proof :–, 2008.

[SSA69] R.L. Stegman, P. Shahinian, and M.R. Achter. The weakening effect of oxygen on nickel in creep rupture. *Transaction of the metallurgical society of AIME*, 245 :1759–1763, 1969.

[SSK83] R. W. Swindeman, V. K. Sikka, and R. L. Klueh. Residual and trace element effects on the high-temperature creep strength of austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*, 14A :581–593, 1983.

[Tin06] Jean-Philippe Tinnes. *Fragilisation et processus anodiques en Corrosion Sous Contrainte : étude des paramètres micro-mécaniques influents.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.

[TT09] Laurent Ton-That. *Interactions dissolution - plasticité dans les alliages cubiques à faces centrées - Fluage du cuivre mono et polycristallin assisté par la dissolution anodique.* PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009.

[TW96] V. Thaveeprungsriporn and G. S. Was. Grain boundary properties of ni-16cr-9fe at 360 °c. *Scripta Materialia*, 35(1) :1 – 8, 1996.

[TY84] H. Trinkaus and M.H. Yoo. On cavity nucleation under time-dependent stress concentration and solute segregation. *Scripta Metallurgica*, 18(10) :1165 – 1169, 1984.

[VMdB+99] F. Vaillant, J-D Mithieux, O de Bouvier, D Vançon, G. Zacharie, Y. Brechet, and F. Louchet. Influence of chromium content and microstructure on creep and pwscc resistance of nickel base alloys. In *9th Environmental Degradation Conference, Newport Beach (CA)*, 1999.

[Wat83] T. Watanabe. Grain boundary sliding and stress concentration during creep. *Metallurgical Transactions*, 14A :531–545, 04-1983 1983.

[Wat84] T. Watanabe. An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals. *Res Mechanica*, 11 :47–84, 1984.

[WBB05] B. Wilshire, H. Burt, and A.J. Battenbough. Grain and grain boundary zone contributions to strain accumulation during creep of polycrystalline copper. *Materials Science and engineering A*, 410-411 :16–19, 2005.

[WD78] T. Watanabe and P. Davies. Grain boundary sliding and intergranular fracture behaviour of copper bicrystals. *Philosophical Magazine*, 37-5 :649–681, 1978.

[Wee60] J. Weertman. Creep of indium, lead and some of their alloys with various metals. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 218 :207–218, 1960.

[Wee68] J. Weertman. Dislocation climb theory of steady-state creep. *Transactions of the ASM*, 61 :681–694, 1968.

[WHB03] K. Wolski, A. Harabasz, and M. Biscondi. High temperature intergranular fracture of 304h austenitic stainless steel : contribution of tests on uhp fe-ni-cr alloys selectively doped with c, p and s. *Matériaux & Techniques*, HS - dec :75–80, 2003.

[Wil02] B. Wilshire. Observations, theories, and predictions of high-temperature creep behavior. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A :241–248, 2002.

[WPS81] C.L. White, R.A. Padgett, and R.W. Swindeman. Sulfur and phosphorus segregation to creep cavities and grain boundaries in 304 ss. *Scripta Metallurgica*, 15(7) :777 – 782, 1981.

[WSA92] G.S. Was, J.K. Sung, and T.M. Angeliu. Effects of grain boundary chemistry on the intergranular cracking behavior of ni-16cr-9fe in high-temperature water. *Metallurgical transactions A*, 23A :3343–3359, 1992.

[WSP83] C. L. White, J. H. Schneibel, and R. A. Padgett. High temperature embrittlement of ni and ni-cr alloys by trace elements. *Metallurgical Transactions A*, 14A :595–609, 1983.

[WTKY05] T. Watanabe, S. Tsurekawa, S. Kobayashi, and S. Yamaura. Structure-dependent grain boundary deformation and fracture at high temperatures. *Materials science and engineering A*, 410 :140–147, 2005.

[WYSK79] T. Watanabe, M. Yamada, S. Shima, and S. Karashima. Misorientation dependence of grain boundary sliding in $<10\bar{1}0>$ tilt zinc bicristal. *Philosophical Magazine*, 40 :667–683, 1979.

[XXAJ99] S. Xu, Wu X.J., Koul A.K., and Dickson J.I. Intergranular creep crack growth model based on grain boundary sliding. *Metallurgical and materials transactions A*, 30A :1039–1045, 1999.

[YML82] Parviz Yavari, David A Miller, and Terence G Langdon. An investigation of harper-dorn creep–i. mechanical and microstructural characteristics. *Acta Metallurgica*, 30(4) :871 – 879, 1982.

[YN84] K. S. Yu and W. D. Nix. On the relation between creep cavitation and grain boundary orientation. *Scripta Metallurgica*, 18 :173–178, 1984.

[YT83] M. H. Yoo and H. Trinkaus. Crack and cavity nucleation at interfaces during creep. *Metallurgical Transactions A*, 14A :547–561, 1983.

[YWT83] M.H. Yoo, C.L. White, and H. Trinkaus. Interfacial segregation and fracture. In *ASM Materials Science Seminar on flow and fracture at elevated Temperature*, 1983.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 542 SGM

Matthieu LENCI

Grain boundary sliding quantification by atomic force microscopy : contribution to high temperature embrittlement analyses.

Speciality : Materials Sciences and Engineering

Keywords : grain boundary sliding, atomic force microscopy (AFM), high temperature embrittlement, Auger electron spectroscopy (AES), creep, stress corrosion cracking.

Abstract :

We developed an original experimental method for measuring grain boundary sliding by atomic force microscopy. The analysed alloys were previously tested at high temperatures and low strain rates, for short time tests. We measured grain boundary sliding along his perpendicular component to the sample surface. The detection limit is of 10 nm. Thin and flat austenitic stainless steels and superalloys samples were tested at high temperature (360°C to 750°C), under ultra high vacuum atmosphere, with slow rate tensile tests and constant load tests. After short times tests, AFM characterization showed that grain boundary sliding could be activated at the loading, within amplitudes of several tens of nm. Furthermore, after short time tests, grain boundary sliding amplitudes are independent of the geometrical orientation of the boundary trace compared with loading direction. On the other hand crystallographic misorientation has a strong influence on boundaries propensity to slide. Intergranular segregation was also analyzed by AES for two alloys (304H austenitic stainless steel and X-750 nickel-base alloy), previously submitted to high temperature slow strain rate tensile tests. AES analysis showed preferential segregation of S and P near 304H triple junctions. Whereas, AES analysis on X-750 alloy showed P segregation at the bottom of microvoids distributed on a microductile grain facet and a strong segregation of S at the location of grain boundary precipitate. Our experimental methods allows the study of the correlation between two main phenomena contributing to high temperature embrittlement: grain boundary sliding and intergranular segregation embrittlement. Determining grain boundary sliding kinetics should confirm our method of step measure by AFM as a way to indicate high temperature embrittlement sensitivity of alloys in service conditions and also give information about the contribution of grain boundary sliding to stress corrosion cracking initiation and propagation.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 542 SGM

Matthieu LENCI

Quantification du glissement intergranulaire par microscopie à force atomique : contribution à l'analyse de l'endommagement intergranulaire à haute température.

Spécialité: Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : glissement intergranulaire, microscopie à force atomique (AFM), endommagement à haute température, spectrométrie Auger, fluage, corrosion sous contrainte.

Résumé :

Nous avons développé une méthode originale de mesure par microscopie à force atomique (AFM) du glissement intergranulaire, sur des alliages sollicités à haute température et à de faibles vitesses de déformation, pour des essais de courte durée. Nous avons pu mesurer le glissement intergranulaire, selon sa composante hors-plan de la surface de l'éprouvette. La limite de détection du glissement intergranulaire est alors de 10 nm. Des essais de traction lente ou à charge imposée, à haute température (360°C à 700°C) et sous ultravide, ont été réalisés sur des éprouvettes plates et minces d'aciers inoxydables austénitiques et de superalliages base nickel. A l'issue de ces essais, la caractérisation du glissement intergranulaire par AFM montre que le glissement intergranulaire peut être activé dès la mise en charge, sur des amplitudes de plusieurs dizaines de nm. De plus, sur des essais courts, l'amplitude du glissement intergranulaire ne dépend pas de l'orientation de la trace du joint par rapport à la direction de sollicitation. En revanche, la désorientation est un paramètre déterminant sur la propension des joints à glisser. Nous avons également analysé par spectrométrie Auger la ségrégation intergranulaire sur deux alliages (un acier inoxydable austénitique 304H et un alliage base nickel X-750), préalablement sollicités en traction lente à haute température. Pour le 304 H, les ségrégations de S et P sont favorisées au voisinage des points triples. Pour l'alliage X-750, P ségrège en fond de cupules des facettes de grains microductiles, alors que S ségrège dans les zones riches en précipités. Les méthodes développées permettent d'étudier la corrélation entre deux ingrédients majeurs de l'endommagement à haute température : le glissement intergranulaire et la ségrégation fragilisante aux joints de grains. En particulier, une étude de la cinétique du glissement intergranulaire devrait permettre de valider comme indicateur de la sensibilité à l'endommagement à haute température en service, la mesure de marches de glissement intergranulaire suite à des essais courts. Cette méthode permet également d'envisager l'étude du rôle du glissement intergranulaire dans l'amorçage et la propagation des fissures de corrosion sous contrainte en milieu REP.