



HAL
open science

Études structurales de l'acier cryogénique 9 % Ni utilisant les méthodes avancées sur les grands instruments

Sara Hany

► **To cite this version:**

Sara Hany. Études structurales de l'acier cryogénique 9 % Ni utilisant les méthodes avancées sur les grands instruments. Matériaux. Université du Littoral Côte d'Opale, 2015. Français. NNT : 2015DUNK0382 . tel-01298514

HAL Id: tel-01298514

<https://theses.hal.science/tel-01298514>

Submitted on 6 Apr 2016

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.



Etudes structurales de l'acier cryogénique 9% Ni utilisant les méthodes avancées sur les grands instruments

THESE

Présentée

Devant l'Université de Lille Nord de France / Université du Littoral Côte d'Opale

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université

Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX

par

Sara HANY

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant
Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère

Soutenu le 13 Mai 2015

A. POULON
D. LE COQ
J.B. VOGT
D. CARROUGE
R. LORANGE
E. ABI AAD
E. BYCHKOV

Maitre de conférences, HDR
Maitre de conférences, HDR
Professeur
Ingénieur-DR
Ingénieur
Professeur
Professeur

Université de Bordeaux
Université de Rennes
Université de Lille 1
Air Liquid Welding
INNOCOLD
Université du Littoral Côte d'Opale
Université du Littoral Côte d'Opale

Rapportrice
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Membre Invité
Directeur de thèse
Directeur de thèse

*Je dédie cette thèse
A mon père Farhan
A ma mère Amira*

Remerciements

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincue que c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme. En effet, la présente étude n'aurait pas été possible sans le bienveillant soutien de certaines personnes. Et je ne suis pas non plus capable de dire dans les mots qui conviennent, le rôle qu'elles ont pu jouer à mes côtés pour en arriver là. Cependant, je voudrais les prier d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude qui viennent du fond de mon cœur, en acceptant mes remerciements.

En Premier lieu, je tiens à remercier les deux laboratoires de recherche qui m'ont accueilli durant ces trois ans : l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) et le Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère (LPCA) ainsi que leurs directeurs Pr. Dominique Courcot et Pr. Hervé Delbare.

En deuxième lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Pr. Edmond Abi Aad, qui m'a accompagné tout au long de ces 3 ans. Merci de m'avoir permis de la réaliser dans les meilleures conditions. J'ai été extrêmement sensible à vos qualités humaines d'écoute et de compréhension, à vos encouragements, à votre confiance tout au long de ce travail doctoral. Malgré toutes vos occupations vous étiez toujours disponible, toujours présent pour m'aider à s'affranchir les obstacles que j'ai rencontrés durant la thèse. C'était vraiment un grand plaisir de faire votre connaissance et de travailler avec vous.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Pr. Eugène Bychkov, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de diriger ce travail doctoral. Sa disponibilité et ses généreux secours au cours de certains de mes moments difficiles ont été d'une très grande qualité, et d'un immense réconfort. Merci de m'avoir transmis beaucoup de connaissances dans le domaine des études structurales et des grands instruments. J'ai beaucoup appris à vos côtés.

Je remercie les membres du jury qui m'ont prodigué d'utiles conseils qui m'ont aidé à bien structurer mon étude.

J'adresse mes vifs remerciements à M. Robert Lorange, pour son aide, sa disponibilité, son support, sa gentillesse. Merci pour les différentes discussions enrichissantes

qui m'ont permis de garnir mes connaissances dans le domaine de la métallurgie et du soudage.

Je tiens à remercier Christophe Poupin et Benoit Duponchel pour leurs aides, leurs écoutes et leurs conseils.

Je remercie les membres d'INNOCOLD ainsi que les différents partenaires industriels (Dunkerque LNG, Entrepouse Contracting, Air Liquide Welding, Fluxys, UIMM Côte d'Opale, Europipe, BSL, TS LNG, Sofregaz) qui ont financé et suivi ce travail.

Un très grand merci, du fond du cœur à Pr. Antoine Abou Kaïs, pour son aide, ses conseils, son soutien moral, sa gentillesse, ses qualités humaines. Merci pour les discussions scientifiques riches, qui m'ont permis d'enrichir mes connaissances. Je suis ravie d'avoir fait sa connaissance. Pr. Antoine, vous n'êtes pas juste un professeur, vous êtes un père.

Je tiens à remercier Dr Madona Labaki qui par son intermédiaire j'ai postulé à cette thèse. Grand merci pour sa gentillesse, ses conseils et surtout ses écoutes. Merci également à Dr Samer Aouad qui m'a appris à utiliser la machine de RPE, merci pour sa bienveillance, sa bonne humeur et ses conseils.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire pour la très bonne ambiance qui ont assuré. Je commence par remercier les Professeurs et les Maîtres de conférences, Pr Stéphane Siffert, Dr Cédric Gennequin, Dr Lucette Gennequin, Dr Fred Ledoux, Dr Renaud Cousin. Mais surtout un grand merci qui vient du cœur aux amis et collègues avec lesquels j'ai partagé des moments inoubliables et qui étaient aussi là durant mes moments les plus difficiles. Je les cite par ordre alphabétique, Adib, Anthony Verdin, Aziz, Carole, Cloé, Doris, Dima, Eddy, Eléonore, Eliane, Eric Genty, Eric Fertein, Isabelle, Jihane, Joseph, Julien Brunet, Julien Ratynski, Margueritta, Mira Nawfal, Mira Skaf, Mireille, Miriana, Pamela, Rabih, Raya, Rémi, Romain, Siréna, Sohayb, Sophie, Trang, Wadad, Yann, ... Merci d'avoir été toujours présents, chacun à sa façon, durant les moments difficiles. Merci pour les agréables moments que nous avons passés ensemble.

Je remercie Wadad, pour le stage parfait qu'elle a effectué avec nous sur ce projet. Merci pour ton intelligence, ta gentillesse, ta politesse et ton courage. J'espère que c'était une bonne expérience pour toi aussi et je te souhaite tout le succès que tu mérites.

Je remercie Samar et Sébastien, qui m'ont soutenu depuis mon arrivée en France. Sans eux les jours passés à Toulouse durant mon stage étaient trop difficiles. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi et tout ce que vous êtes en train de faire. Un grand merci à Soha, qui malgré les distances nous sommes toujours les meilleures amies du monde. Je te remercie pour tous les agréables moments qu'on passe ensemble, merci pour ta bonne humeur, tes blagues qui me consolent, et surtout merci pour ton soutien moral.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, à mon frère Assaad et mes sœurs Leyla, Samar, Najwa et Wafaa et en particulier à mon père Farhan et ma mère Amira. Malgré mon éloignement depuis de nombreuses années, leur soutien, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Je vous aime.

*« On ne fait pas de grandes choses, mais seulement
des petites avec un amour immense »
Mère Teresa*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE	5
I.1. Le Gaz Naturel Liquéfié un moyen moderne de transport du gaz naturel.....	5
I.2. Terminal méthanier structure et fonctions	8
I.3. Sécurité sur un terminal méthanier	16
I.4. Terminal méthanier de Dunkerque	17
I.5. Caractérisations structurales des matériaux cryogéniques	19
I.5.1. Les alliages Fe - C	21
I.5.2. Les alliages Fe - Ni.....	25
I.5.3. Aciers Fe - 9% Ni cryogéniques	32
I.5.4. Alliages Fe-Ni dans les météorites métalliques	34
I.5.5. Transformation martensitique	39
I.5.6. Composés intermétalliques et composés de Hägg dans les alliages cryogéniques ...	42
I.6. Traitement thermique	45
I.7. Diffusion un processus principal du soudage des aciers	48
I.8. Soudage des aciers 9% Ni (réservoirs GNL).....	54
I.9. Propriétés mécaniques des aciers cryogéniques.....	56
I.10. Conclusion	58
CHAPITRE II. METHODES EXPERIMENTALES.....	61
II.1. Méthodes de caractérisations chimiques.....	61
II.1.1. Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES).....	61
a) Principe de la méthode	61
b) Préparation des échantillons	63

c) Avantages	63
d) Inconvénients.....	63
II.1.2. Spectrométrie de Fluorescence X (FX).....	64
a) Principe de la méthode	64
b) Avantages	65
c) Inconvénients.....	65
II.1.3. Analyse instrumentale des gaz.....	65
a) Principe du doseur spécifique (C, S) LECO CS-444.....	67
b) Principe du doseur spécifique (H, O, N) LECO TC 436.....	67
II.2. Méthodes structurales.....	67
II.2.1. Méthodes structurales de laboratoire	68
II.2.1.1. Spectroscopie Mössbauer sur ⁵⁷ Fe	68
II.2.1.2. Diffraction des rayons X	75
II.2.2. Synchrotrons et sources de neutrons.....	79
II.2.2.1. Diffraction des rayons X-haute énergie	80
II.2.2.1.1. Rayonnement synchrotron.....	80
II.2.2.1.2. Instruments utilisés	86
a) Diffractomètre 6-ID-D	86
b) Diffractomètre BL04B2	87
II.2.2.2. Sources de neutrons.....	88
II.2.2.2.1. Réacteurs nucléaires	89
Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)	90
II.2.2.2.2. Sources de spallation de neutrons.....	100
Diffraction des neutrons	100
II.3. Conclusion.....	106
CHAPITRE III. CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES ALLIAGES METALLIQUES CRYOGENIQUES	107
III.1. Acier 9% Ni métal de base	107
III.1.1. DRX classique du laboratoire	108
III.1.2. DRX Haute Energie	112
III.1.3. Diffraction des neutrons.....	116

III.1.4. Diffusion des neutrons aux petits angles.....	122
III.1.5. Spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷ Fe de l'acier 9% Ni MB	128
III.2. Effets de la fatigue mécanique sur la structure de l'acier 9% Ni	135
III.2.1. Caractérisations structurales de l'acier 9% Ni testé par SPT.....	135
III.2.1.1. DRX-HE à SPring 8 (Japon).....	135
III.2.1.2. Diffraction des neutrons.....	139
III.2.1.3. DRX HE à APS (Etats Unis)	140
III.2.1.4. Etudes des changements mésoscopiques après SPT par DNPA	145
III.2.2. Caractérisation structurale de l'acier 9% Ni après fatigue mécanique et traction à -196°C – DRX HE (APS)	150
III.3. Evolution de la structure de l'acier 9% Ni durant le soudage	154
III.3.1. Mesures à haute résolution spatiale des échantillons soudés par SMAW (Shielded Metal Arc Welding).....	154
III.3.2. Diffusion du Nickel et pénétration dans la zone affectée thermiquement.....	160
III.3.2.1. Profils de pénétration du nickel	161
III.3.2.2. Diffusion du nickel dans le métal de base 9% Ni	164
III.3.2.3. Comparaison des résultats avec les études bibliographiques sur la diffusion..	167
III.3.3. Changements dans la composition de la phase de basse symétrie.....	172
III.3.4. Etudes structurales du joint soudé SMAW	175
III.3.5. Etudes structurales des soudures FCAW et SAW de l'acier 9% Ni - des aciers inoxydables 316L MB et des joints soudés correspondants	177
III.3.6. Spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷ Fe des soudures SMAW, FCAW et SAW de l'acier 9% Ni - des aciers inoxydables 316L MB et des joints soudés correspondants.....	181
III.4. Conclusion	184
CONCLUSION.....	187
PERSPECTIVES.....	191
REFERENCES	195

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation de la consommation d'énergie, les risques liés à l'énergie nucléaire et à la virulence des opposants à ce type d'énergie, ainsi que la raréfaction du pétrole et l'augmentation des coûts d'extraction, incitent les industriels à trouver de nouvelles sources d'énergie, le gaz naturel liquéfié (GNL) pouvant se substituer au pétrole est l'une d'entre elles. Ainsi l'utilisation du GNL comme source d'énergie et l'installation des terminaux méthaniers connaissent un intérêt croissant, d'où un marché en forte expansion avec de nombreux projets d'installation de terminaux méthaniers. Le GNL représente la solution idéale pour acheminer le gaz naturel issu des gisements éloignés vers les marchés gaziers lorsqu'il n'est pas possible de construire un gazoduc. Le GNL contribue ainsi à la diversification et à la sécurisation des approvisionnements de gaz naturel. Le GNL présente plusieurs avantages : c'est une énergie relativement propre, il n'est ni toxique ni corrosif, c'est une source d'énergie bon marché, en phase liquide, il est environ deux fois plus léger que l'eau. La réduction de volume apportée par le GNL est utilisée pour transporter l'énergie en liquéfiant le gaz naturel à proximité de la source, en transportant le produit ainsi obtenu par voie maritime jusqu'à un terminal situé près des zones de consommation dans lesquels le GNL est regazéifié et injecté dans le réseau de gaz naturel. Les caractéristiques du GNL ont rendu nécessaire la mise en œuvre de matériaux spécifiques dits cryogéniques utilisés dans la construction de terminaux méthaniers.

Les alliages Fe-Ni sont utilisés depuis longtemps. Ils font l'objet de nombreuses études tant fondamentales qu'appliquées en raison de leurs propriétés chimiques et physiques particulières. Plusieurs types d'alliages offrent une excellente résistance aux très basses températures et sont qualifiés d'aciers cryogéniques tel que : l'acier 9% Ni (utilisé dans la construction des réservoirs de stockage de GNL) et les aciers inoxydables types 304/304L et 316/316L (utilisés dans la construction des tuyauteries et des bras de chargement/déchargement d'un terminal méthanier).

Les aciers cryogéniques doivent présenter une bonne ductilité (matériaux capables de se déformer plastiquement sans se rompre), une bonne ténacité (matériaux capable de résister à la propagation d'une fissure), une bonne résistance à la fissuration et une bonne aptitude au

soudage sans risque de rupture fragile. Les tuyauteries de GNL doivent en plus présenter une excellente résistance à la corrosion à cause de leur contact direct avec le milieu extérieur.

Les propriétés remarquables des alliages Fe-Ni offrent plusieurs domaines d'application dans l'industrie (les cuves méthaniers, les parois intérieures des bacs des réservoirs de gaz, les matériaux pour le transport des hydrocarbures, les matériaux de blindage des chars, les navires de guerre, les pièces de machines pour les turbines et les réacteurs pour les avions ...).

L'étude structurale approfondie des alliages ainsi que la compréhension des diagrammes de phases a commencé avec l'apparition de la technique de diffraction des rayons-X. L'étude des diagrammes de phase des solutions solides des métaux permet de prévoir leur structure, leur composition et la distribution des phases en équilibre.

En profitant de la réalisation du projet de construction d'un terminal méthanier à Dunkerque, et en se basant sur les conditions de service d'un terminal méthanier, ce projet de recherche et de développement permet d'évaluer l'effet de la déformation mécanique à température cryogénique ainsi que l'effet du soudage sur les propriétés structurales des matériaux métalliques utilisés dans les terminaux méthaniers. Les ouvrages concernés sont les grands réservoirs de stockage cryogénique en acier 9% Ni. Pour ces ouvrages le matériau de base ainsi que les joints soudés correspondant sont analysés.

La caractérisation des changements de phases est essentielle pour comprendre et prévoir la formation des microstructures dans un matériau. Des études structurales avancées sur les grands instruments sont appliquées dans le but de comparer l'état des matériaux cryogéniques ayant subi des contraintes mécaniques à basse température par rapport à leur état initial. Un grand nombre de techniques est utilisé pour accéder à ces données telles que la diffraction des rayons X, la diffraction des neutrons, la diffusion des neutrons aux petits angles et la spectroscopie Mössbauer.

L'étude est structurée en trois chapitres.

Le premier chapitre présentera une synthèse bibliographique réalisée sur l'état de l'art. Cette étude présente quelques généralités concernant le GNL, décrit le fonctionnement d'un terminal méthanier, et expose les caractéristiques des différents alliages métalliques utilisés dans ce cadre d'applications cryogéniques : composition chimique, propriétés mécaniques, propriétés structurales..., et les dégradations mécaniques rencontrées.

Dans le deuxième chapitre nous décrirons les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour déterminer respectivement la composition chimique des matériaux métalliques et leurs propriétés structurales. Le principe, les applications ainsi que les avantages et les inconvénients des différentes techniques sont exposés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré aux résultats des études structurales avancées sur les grands instruments des alliages métalliques cryogéniques. Ce chapitre nous permet d'évaluer le comportement structural de l'acier 9% Ni métal de base utilisé dans la construction du réservoir interne de stockage du GNL et du joint soudé type SMAW et d'exposer l'effet des contraintes mécaniques aux températures cryogéniques sur les propriétés structurales des matériaux métalliques. Des études approfondies sur la diffusion du nickel au sein de l'acier 9% Ni durant le processus de soudage seront présentées.

Chaque chapitre sera suivi par des conclusions.

Nous clôturerons ce manuscrit par une conclusion générale et nous proposerons des perspectives en vue d'approfondir notre étude.

Chapitre I. Bibliographie

Ce premier chapitre présente une synthèse bibliographique réalisée sur l'état des connaissances actuelles qui concernent :

- Le Gaz Naturel Liquéfié (GNL)
- Le fonctionnement d'un terminal méthanier
- La sécurité sur un terminal méthanier
- Les caractérisations structurales des matériaux cryogéniques
- Les traitements thermiques appliqués
- Le soudage des aciers
- La diffusion des atomes durant le processus de soudage des aciers
- Les propriétés mécaniques des aciers cryogéniques

I.1. Le Gaz Naturel Liquéfié un moyen moderne de transport du gaz naturel

Différentes sources d'énergie sont utilisées à l'heure actuelle pour la production de l'énergie tel que : le pétrole, le charbon, le gaz naturel, les bio-carburants, la réaction nucléaire, le solaire, l'éolien et l'hydraulique. L'augmentation de la consommation d'énergie a incité les industriels à chercher de nouvelles sources d'énergie telles que les bio-carburants, le solaire et l'éolien. La figure I.1 montre l'évolution de la consommation mondiale d'énergie primaire depuis 1980 avec une projection jusqu'en 2035.

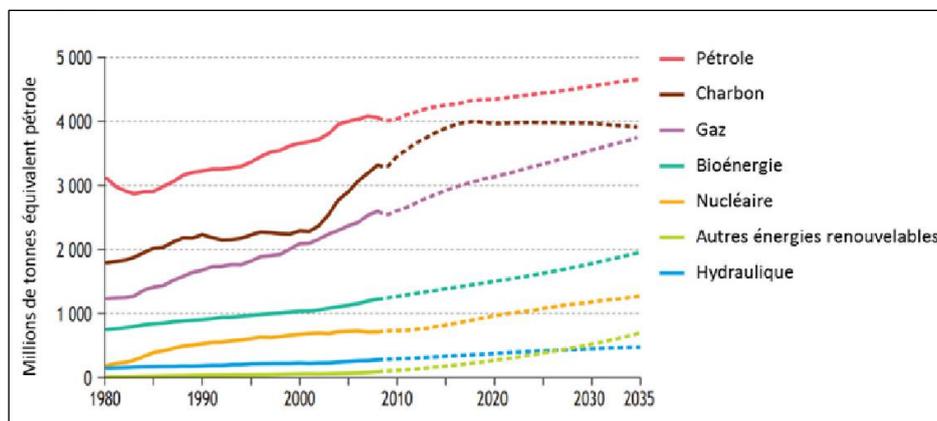


Figure I.1. Consommation mondiale d'énergie primaire¹.

¹ <http://www.celtique-ain-jura.fr/lenergie-dans-le-monde>

A l'heure actuelle le pétrole reste la source d'énergie la plus utilisée dans le monde, suivie du charbon et du gaz naturel. Parmi ces trois combustibles, le gaz naturel est le moins polluant étant donné que sa combustion émet moins de particules polluantes et de dioxyde de carbone (CO₂). La figure I.2 montre que le gaz naturel émet 48% de CO₂ par KWh électrique, tandis que le pétrole émet 86% et le charbon 100%. Ce qui permet de présenter le gaz naturel comme une alternative écologique. Ses points forts résident dans sa non toxicité et sa non corrosivité. Mais tout cela ne doit pas faire oublier que le gaz naturel reste une source d'énergie fossile.

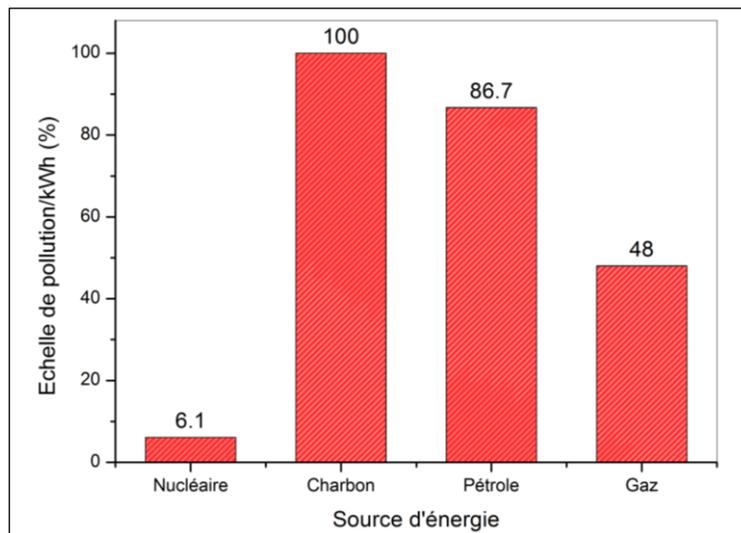


Figure I.2. Emissions de CO₂ par KWh électrique².

Le gaz naturel est un gaz composé principalement de méthane (au minimum 85 % de CH₄). Il contient de faibles quantités de gaz lourds (éthane C₂H₆, propane C₃H₈, etc.), d'azote, de dioxyde de carbone (CO₂), de composés sulfurés et d'eau. Sa composition est variable selon sa provenance.

Le gaz naturel est transporté des gisements vers les lieux de consommation par deux moyens différents, soit :

- sous forme gazeuse par gazoducs ;
- sous forme liquide (GNL) par voie maritime pour le transport à très longues distances ou encore si les conditions de pose des gazoducs sont très difficiles, ou bien évidemment dans les deux cas³.

² <http://www.rte-france.com/fr/developpement-durable>

La liquéfaction du gaz naturel se réalise à une température $\sim -163^{\circ}\text{C}$ et à la pression atmosphérique. Le liquide obtenu est clair, transparent, inodore, non visqueux, non corrosif et non toxique. Il subit une réduction du volume original d'environ 1/600. Cette réduction de volume est utilisée pour transporter le GNL jusqu'à un terminal situé près des zones de consommation où le GNL est regazéifié et injecté dans le réseau de gaz naturel [1].

Le GNL représente un moyen moderne de transport de gaz naturel qui peut remplacer le pétrole et le charbon. Suite à la demande croissante du GNL (Figure I.1), la construction des terminaux méthaniers connaît un intérêt croissant (Figure I.3).

En 2012, 57 terminaux méthaniers d'importation et d'exportation sont en service dans le monde, dont 22 en Europe et trois en France (Montoir de-Bretagne et 2 à Fos-sur-Mer).

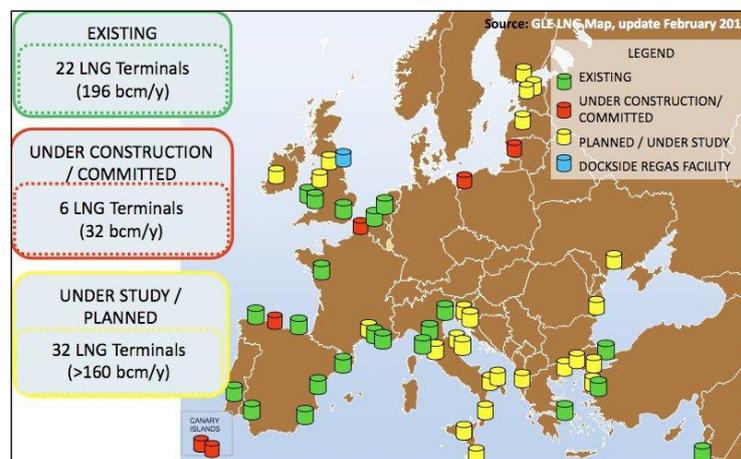


Figure I.3. Terminaux méthaniers en Europe⁴.

Le GNL jouera un rôle de plus en plus important dans l'énergie mondiale, étant donné que les réserves mondiales de gaz naturel sont abondantes et sa liquéfaction rend possible son transport sur de longues distances par voies maritimes. Le GNL contribue ainsi à la diversification et à la sécurisation des approvisionnements du gaz naturel.

Le gaz naturel dispose aussi de quelques avantages pratiques et économiques qui expliquent son utilisation massive. Néanmoins, l'exploitation du GNL présente plusieurs dangers tels que :

- la basse température du GNL ;

³ <http://www.elengy.com/fr/le-marche-du-gnl.html>

⁴ <http://theenergycollective.com/jared-anderson/454226/ukraine-crisis-wake-geopolitics-and-case-european-lng-import-terminals>.

- une vaporisation brutale du GNL au contact de l'eau ;
- le caractère inflammable du GNL ;
- danger lié à l'explosion d'un mélange air-gaz en milieu confiné ;
- la fragilisation des matériaux classiques en cas de contact avec le GNL ;
- les contractions et les dilatations des matériaux utilisés à son contact. ;

L'utilisation du GNL exige :

- l'utilisation des matériaux spécifiques dits cryogéniques ;
- la mise au point de procédés de liquéfactions ;
- la mise au point de technologies pour le transport du GNL ;
- la mise au point de procédés de stockage et de regazéification.

L'intégration de ces différentes technologies, exige la construction des terminaux méthaniers.

I.2. Terminal méthanier structure et fonctions

Le terminal méthanier est une installation portuaire assurant une fonction principale dans la chaîne du GNL. Le schéma de la chaîne du GNL est présenté sur la figure I.4 :

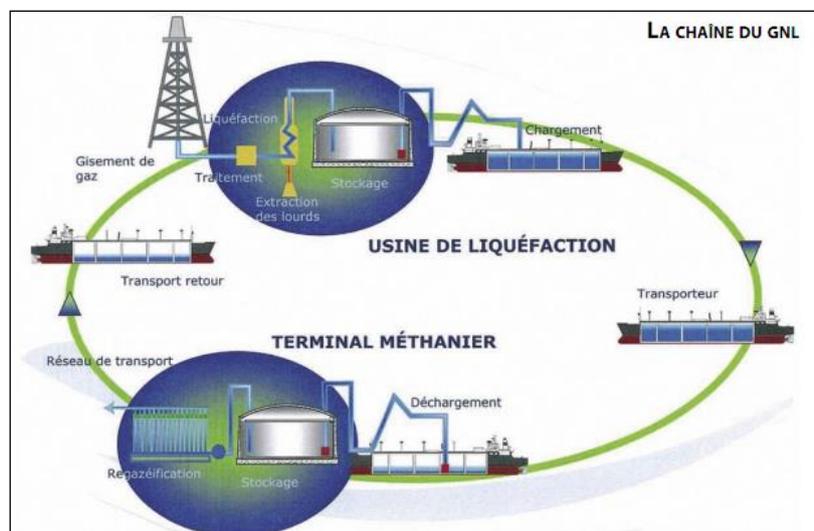


Figure I.4. La chaîne du GNL⁵.

Les deux principales installations composant la chaîne du GNL sont l'usine de liquéfaction et le terminal méthanier. Dans ces deux installations, le GNL est stocké dans des réservoirs de stockage temporaire.

⁵ http://www.dunkerqueng.com/fichiers/fckeditor/Commun/dunkerque_lng/medias/Synth_MO_vf.pdf

Il existe deux types de terminaux méthaniers :

- terminal méthanier d'exportation (installation portuaire de liquéfaction du gaz naturel) ;
- terminal méthanier d'importation (installation portuaire de regazéification du GNL par réchauffement).

La figure I.4 met en évidence l'existence de navires spécialisés dans le transport de GNL (les méthaniers). Les méthaniers sont des navires à double coque, bien isolés et adaptés au transport du GNL en minimisant au maximum les pertes par évaporation⁶. Le GNL est transporté par les méthaniers à partir d'un terminal méthanier d'exportation jusqu'à un terminal méthanier d'importation. Les navires chargés de GNL, arrivent au quai de déchargement du terminal méthanier d'importation, pour stocker le GNL dans les réservoirs [2]. La figure I.5 montre le principe de fonctionnement d'un terminal méthanier d'importation.

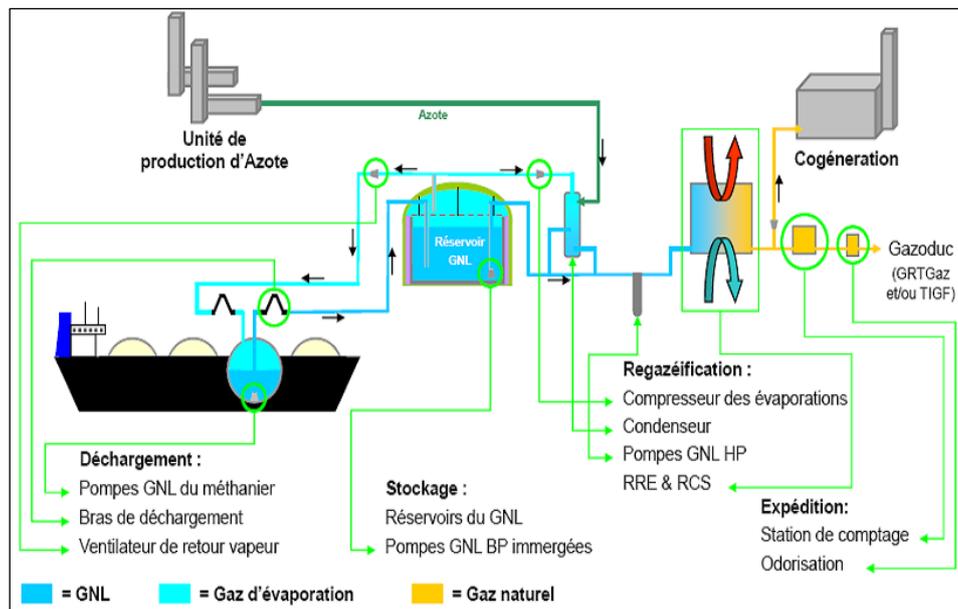


Figure I.5. Principe de fonctionnement d'un terminal méthanier d'importation⁷.

L'apportement de déchargement est équipé de plusieurs bras articulés permettant le transfert du GNL vers les réservoirs. Ces bras articulés sont équipés de systèmes de déconnexion automatique d'urgence. Ces coupleurs mécaniques peuvent couper la liaison avec le méthanier et arrêter l'écoulement du GNL dans le cas de mouvements inappropriés ou

⁶ <http://www.gasinfocus.com/indicator/evolution-de-la-flotte-mondiale-des-methaniers/>

⁷ <http://selectra.info/GNL.html>

trop dangereux. Durant le déchargement, une zone d'exclusion totale s'étend sur un rayon de 200 m autour du navire. La figure I.6 présente les bras de chargement/déchargement du GNL.



Figure I.6. Bras de terminal méthanier permettant le chargement/déchargement du GNL⁸.

Après avoir été déchargé du navire, le GNL est stocké dans les réservoirs. Ce stockage est temporaire puisque le GNL est par la suite vaporisé, avant d'être distribué par gazoduc. Le réservoir de stockage de GNL est constitué de deux cuves l'une contenue dans l'autre. Le réservoir intérieur est en acier à 9% Ni «Cryogénique». Le réservoir extérieur en béton précontraint est composé :

- d'un radier en béton armé ;
- d'une robe en béton armé précontraint d'environ un mètre d'épaisseur ;
- d'un dôme en béton armé.

Les réservoirs sont conçus pour résister à tout risque envisageable, soit en provenance du site, soit en provenance de l'extérieur du site : séisme, inondation, conditions atmosphériques extrêmes, explosion, feu, etc...

Il existe trois types de conception de réservoirs (Figure I.7) :

⁸ <http://www.emcowheaton.com/marine-loading-arms/>

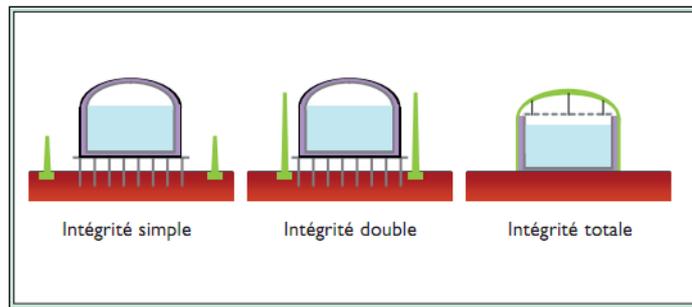


Figure I.7. Différents types de réservoirs.

- un réservoir à simple intégrité est conçu de telle sorte que seul le réservoir primaire puisse contenir la quantité de liquide stockée. A l'air libre il doit être doté d'une digue dans laquelle la totalité du GNL peut être récoltée en cas de fuite ;
- un réservoir à double intégrité est conçu de telle sorte que le réservoir externe est capable de récolter le liquide en cas de fuite. Toutefois, les vapeurs ne peuvent pas être captées dans ce réservoir externe ;
- un réservoir à intégrité totale est conçu de façon à ne permettre aucun rejet non contrôlé de liquide ou de vapeur dans l'atmosphère, même en cas de fuite sur le réservoir interne.

Le réservoir à intégrité totale est le plus sécurisé parmi les trois.

Les premiers réservoirs cryogéniques de GNL ont été construits fin des années 50.

Jusqu'au début des années 70, ils étaient constitués d'une double paroi métallique de capacités variant entre 11000 et 80000 m³ (Figure I.8). Les premiers réservoirs de 9% Ni ont été construits en Algérie en 1963 par CAMEL à ARZEW, ensuite en 1969 était construit le premier réservoir en Aluminium de capacité 35000 m³ par CMP pour GDF à Fos sur mer (France).

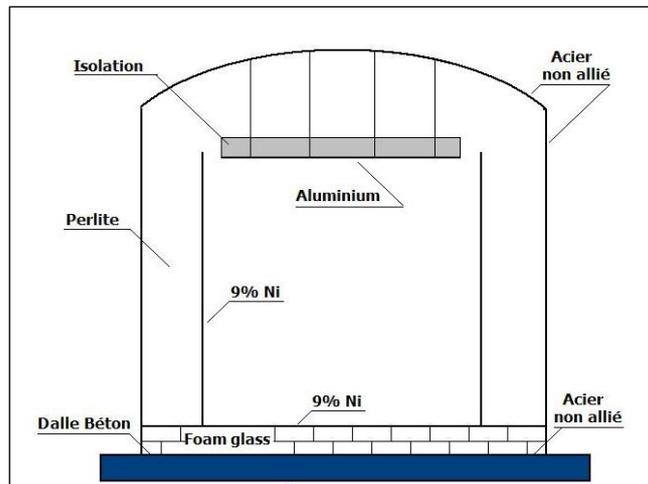


Figure I.8. Réservoir type jusqu'aux années 70 de capacité variant entre 11000 à 80000 m³.

De 1975 à la fin des années 90, les réservoirs étaient constitués par une enveloppe extérieure en béton de capacités variant entre 60000 à 120000 m³ (Figure I.9).

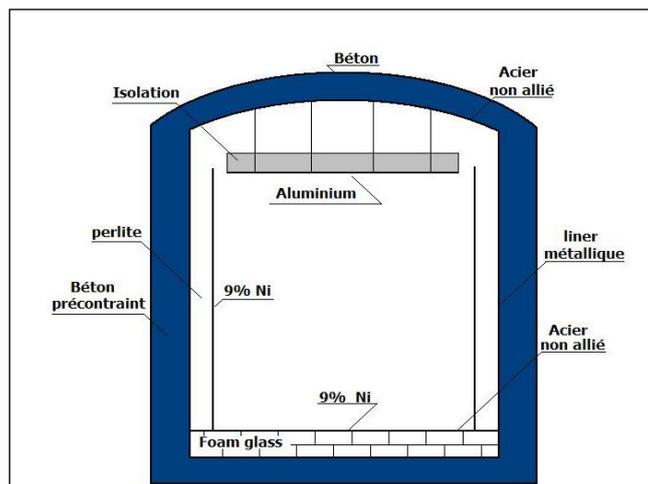


Figure I.9. Réservoir type de 1975 à 1990 de capacité variant entre 60000 à 120000 m³.

A partir des années 2000, les réservoirs sont constitués par une enveloppe extérieure en béton, et un corner de protection en 9% Ni de capacités variant entre 110000 et 190000 m³ (Figure I.10).

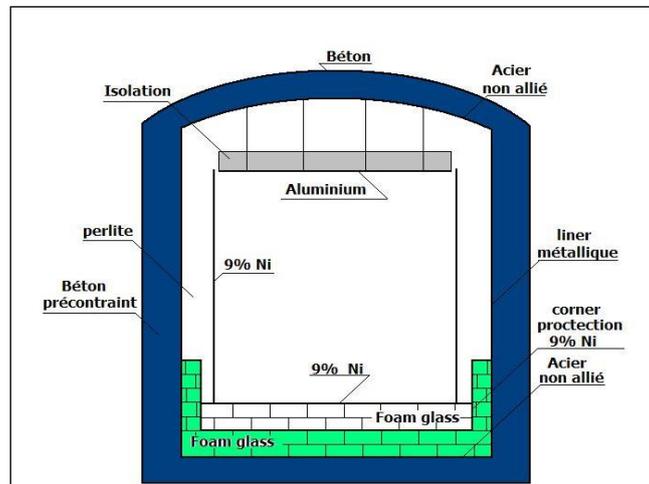


Figure I.10. Réservoir type à partir de l'année 2000 de capacité variant entre 110000 à 190000 m³.

La figure I.11 met en évidence le schéma d'un réservoir du stockage de GNL à -163°C. Il comprend un réservoir extérieur en béton armé. L'intérieur du réservoir extérieur est doublé d'un liner métallique en acier au carbone qui assure l'étanchéité au gaz contenu à l'intérieur, ainsi que l'étanchéité à l'humidité provenant de l'extérieur. Le réservoir interne est formé de tôles en acier cryogénique à 9% Ni soudées les unes aux autres (Figure I.11). La plupart des réservoirs actuels de stockage de GNL, comportent un troisième fond, appelé « corner protection », en acier à 9% Ni, ce fond remonte sur environ 5 m sur la paroi verticale. La fonction de ce fond est d'assurer l'étanchéité au liquide en cas de fuite accidentelle mineure de GNL et ainsi de protéger l'intégrité de la partie inférieure du réservoir extérieur en béton.

L'isolation thermique est assurée par:

- des blocs de «Foam Glass» disposés sous le fond ;
- de la perlite entre les 2 parois cylindriques des réservoirs intérieur et extérieur ;
- de la laine de verre supportée par le pont en aluminium suspendu au dôme.

Le réservoir de stockage de GNL du terminal méthanier de Dunkerque de capacité 190000 m³ est formé d'une cuve intérieure en 9% Ni de diamètre 89 m, de hauteur 34,490 m. et d'un réservoir extérieur en béton précontraint de diamètre 91 m, de hauteur 37,200 m. La hauteur au sommet du dôme est de 49,787 m.

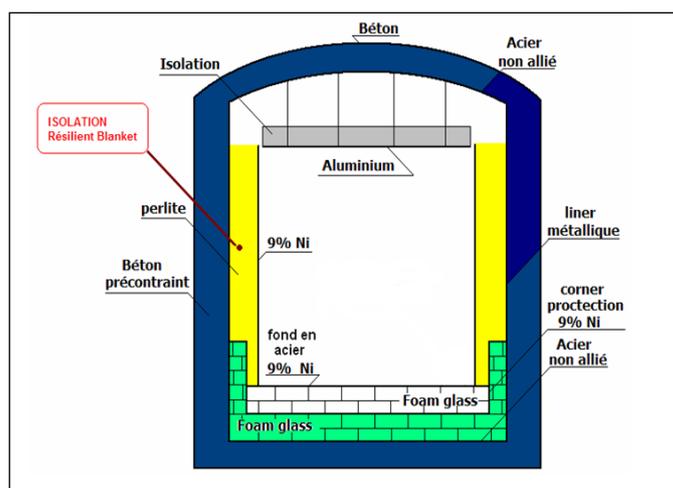


Figure I.11. Schéma d'un réservoir du stockage de GNL à -163 °C.

Comme nous l'avons déjà mentionné, un terminal méthanier d'importation est une installation portuaire de regazéification du GNL par réchauffement. Il effectue le processus inverse du terminal méthanier d'exportation afin de faire retrouver au GNL son état gazeux. Le gaz liquéfié est prélevé dans le réservoir, puis regazéifié dans des échangeurs thermiques. L'eau de mer est généralement utilisée pour réchauffer le gaz. Le terminal doit disposer de plusieurs éléments de regazéification qui assurent la vaporisation du GNL. Une fois regazéifié, le gaz naturel est injecté dans les gazoducs vers les réseaux de distribution.

Deux techniques de regazéification existent :

- regazéifieur à Ruissellement d'Eau (RRE) ;
- regazéifieur à Combustion Submergée (RCS).

Les RRE sont des échangeurs constitués de panneaux de tubes verticaux en aluminium, à l'intérieur desquels, le GNL circule de bas en haut. Il se vaporise sous l'effet de la chaleur de l'eau qui ruisselle sur la paroi extérieure des tubes, à l'air libre. Parfois l'eau de mer est trop froide, notamment en hiver. Dans ce cas une petite partie du gaz est brûlée pour augmenter la température de l'eau. En sortie des regazéifieurs, l'eau utilisée pour le réchauffement du GNL sera rejetée dans la mer. Cet échange calorifique refroidit l'eau pompée en mer de quelques degrés (7 °C normalement).

Les RCS sont des brûleurs de gaz naturel en continu. La combustion submergée permet le chauffage d'importantes quantités d'eau, en créant la combustion directement dans le liquide. Cette technologie est particulièrement efficace, puisqu'elle transfère toute l'énergie directement à l'eau permettant de regazéifier le GNL. Les brûleurs de gaz naturel produisent du CO₂ qui est rejeté dans l'atmosphère.

La solution de RRE est privilégiée en raison notamment de ses performances environnementales et énergétiques. Cette technique ne produit donc pas de CO₂ ou en très faible quantité durant l'hiver.

Le gaz naturel ne s'utilise jamais à l'état brut. Il subit différents traitements qui le font convenir aux exigences de la réglementation d'utilisation. Le gaz naturel est inodore et non toxique mais inflammable et même explosif dans certaines conditions. Donc c'est absolument obligatoire qu'il soit odorisé pour permettre de déceler toute fuite, même minime. Comme additif perceptible à très faible concentration est appliqué le tétra-hydro-thiophène (THT). Parfois s'impose aussi l'insuffisance du pouvoir calorifique qui peut être ajustée par modification des teneurs en azote, en butane ou en propane ou en mélange avec d'autres gaz. Une unité de production d'azote est nécessaire sur le site afin d'alimenter le gaz naturel en azote. L'azote est produit à partir d'air ambiant qui contient environ 79% de ce gaz.

L'évaporation de faibles quantités du gaz naturel dans les réservoirs est inévitable. Elle est provoquée par la différence de la température ambiante et celle du GNL (-163 °C). Un dispositif de contrôle et de sécurité est prévu pour collecter ces émanations et les réincorporer au GNL regazéifié. Une torche viendra compléter ces équipements de sécurité. Elle est destinée à brûler le gaz qui n'était pas réincorporé. Une unité d'allumage permet au gaz émis de s'enflammer. Cet allumage est automatique et ne dure que le temps nécessaire. La flamme ne brûle pas de façon permanente comme la torche d'une raffinerie. Si la torche s'allume, c'est que la sécurité fonctionne. Dans la conception du fonctionnement, la mise à feu de la torche est explicitement prévue dans des cas bien définis :

- pendant la mise en service initiale du terminal quand les systèmes sont refroidis, notamment les réservoirs de GNL, (au maximum trois jours consécutifs) ;
- pendant le dégazage de parties de lignes et des appareils pour leur entretien ;
- lorsque le gaz doit être évacué en toute sécurité.

Certains terminaux méthaniers incluent une unité de cogénération produisant l'électricité nécessaire pour son fonctionnement. Elle assure l'autonomie de fonctionnement du terminal, en utilisant une petite partie du gaz produit par le terminal. L'utilisation du GNL et la construction des terminaux méthaniers nécessitent l'application des règles de sécurité que nous allons détailler dans le paragraphe suivant.

I.3. Sécurité sur un terminal méthanier

Le méthane n'est pas toxique, mais il est extrêmement inflammable et peut former des composés explosifs avec l'air. Le méthane est violemment réactif avec les agents oxydants, tel que les halogènes et les composés contenant des halogènes. Il est également un asphyxiant et peut chasser l'oxygène dans un espace fermé [3].

Vu la dangerosité des produits transportés et stockés (dont le GNL composé essentiellement de méthane), l'American Petroleum Institute (API) et le Groupe International des Importateurs de GNL (GIIGNL) ont développé et proposé des normes et des codes environnementaux mais aussi des procédures et des protocoles d'utilisation du GNL [3].

Parmi les normes et les codes publics nationaux et européens nous citons:

- normes NF EN 1160 «Installations et équipements relatifs au gaz naturel liquéfié – Caractéristiques générales du gaz naturel liquéfié» (1996) ;
- EEMUA 147 «Recommendation for the design and construction of refrigerated liquefied storage tanks» (1986);
- NF EN 1473 «Installations et équipements de gaz naturel liquéfié-Conception des installations terrestres».

Les normes et les codes environnementaux ainsi que les procédures et les protocoles de travail peuvent être différents d'un terminal méthanier à l'autre. Dans la suite de ce paragraphe nous allons décrire les procédures et les protocoles de travail règlementés qui seront appliqués sur le terminal méthanier de Dunkerque situé sur le site du Clipon à 980 m du terminal ferry, à 3 300 m de la centrale nucléaire de Gravelines et à 2 500 m des premières habitations :

- le déchargement du GNL dans les réservoirs de stockage s'effectue par des bras automatisés qui réduisent les manipulations et limitent les fuites de GNL, en cas de déconnexion ;
- les réservoirs sont conçus pour éviter tout risque de fuite, résister aux catastrophes naturelles, aux accidents ou aux actes de malveillance ;
- des appareils de détection sont prévus aux différents points de passage et de stockage du GNL afin de détecter rapidement toute fuite et d'en limiter les conséquences ;

- la canalisation de gaz à la sortie du terminal sera enterrée à un mètre sous le niveau du sol. Elle doit être surveillée en permanence et elle est équipée d'un système d'alerte en surface ;
- le terminal méthanier de Dunkerque est classé site Seveso (site industriel présentant des risques d'accidents majeurs seuil haut). Ses installations font alors l'objet, comme toute installation industrielle de ce type, d'un plan d'urgence régulièrement testé lors d'exercices associant les secours extérieurs ;
- les zones d'effet pour le site du Clipon, sont entre 35 et 565 m en fonction des types d'incidents. Sur cette base, il appartiendra à l'administration de définir ou non une zone de protection éloignée ;

I.4. Terminal méthanier de Dunkerque

A partir de l'année 1990, la demande de gaz en Europe est en forte croissance. La figure I.12 montre que cette demande est la plus significative pour la production d'électricité. Celle du secteur domestique et industriel est du même ordre de grandeur, mais reste moins importante que la demande en gaz pour la production d'électricité.

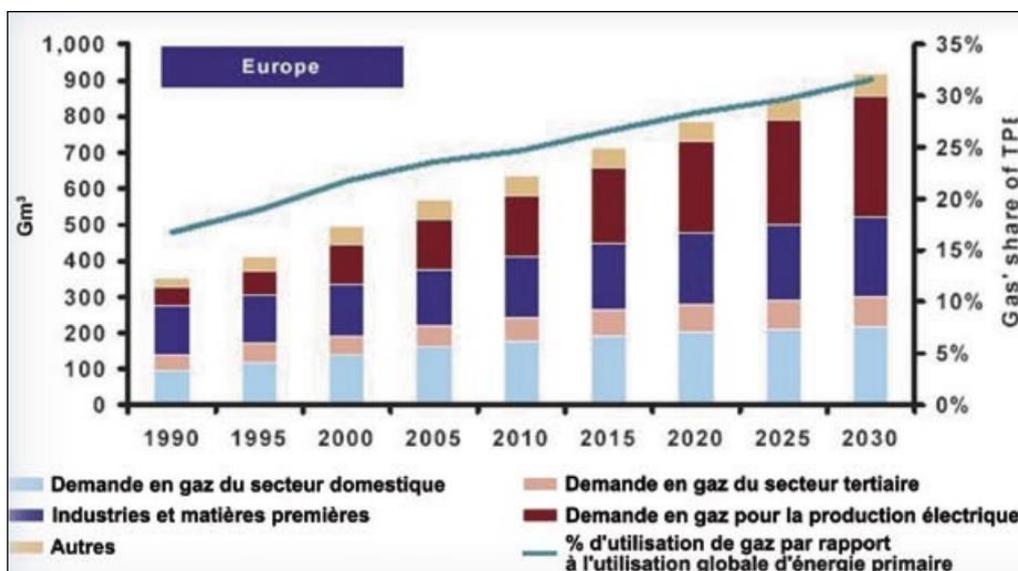


Figure I.12. Demande occidentale de gaz par secteur d'ici 2030.

La grande dépendance aux importations du gaz naturel par gazoduc peut provoquer des ruptures d'approvisionnement semblables à celles que l'Europe a connues au cours de l'hiver 2005-2006. C'est pourquoi en 2005, EDF a étudié les sites possibles pour implanter un

nouveau terminal méthanier en France. Parmi les sites étudiés, le site de Dunkerque est apparu comme la meilleure localisation grâce à :

- la qualité de son environnement portuaire (temps d'accès court; larges plages horaires; meilleures conditions de sécurité) ;
- sa capacité d'accueillir les plus grands méthaniers ;
- sa position géographique avec un bon accès aux réseaux de gaz français et européens ;
- la compétence de son territoire en matière de développement et d'exploitation de grandes installations industrielles.

En 2006, le Port Autonome de Dunkerque (aujourd'hui Grand Port Maritime de Dunkerque) a lancé un appel à projets pour l'implantation d'un terminal méthanier dans le Port Ouest. La société EDF a ensuite été choisie par le Port Autonome de Dunkerque en octobre 2006 afin d'étudier, pendant une période de trois ans, la faisabilité de cette implantation. Le montant de l'investissement global de ce projet d'envergure nationale et européenne s'élève à 1,5 milliard d'euros. Les responsabilités de construction sont partagées entre :

- le Grand Port Maritime de Dunkerque - en charge des infrastructures portuaires ;
- DK LNG (EDF, Fluxys, Total) - impliqué dans l'installation industrielle ;
- GRT gaz - raccordements sur les réseaux de transport de gaz.

EDF indique que grâce à ce terminal, «il pourra se constituer un portefeuille d'approvisionnement équilibré et diversifié en gaz naturel». Le groupe sera ainsi en mesure de mieux répondre à la demande de ses clients finaux en offres biénergie (électricité + gaz) et d'optimiser l'approvisionnement en gaz de ses centrales de production électrique. Par ailleurs, la localisation stratégique du terminal lui permettra de desservir tous les marchés d'Europe du Nord-Ouest.

Le terminal méthanier de Dunkerque se composera des installations suivantes :

- deux postes de réception qui peuvent accueillir environ 200 méthaniers avec une capacité jusqu'à 266 000 m³ chacun ;
- deux systèmes de déchargement du GNL ;
- trois réservoirs de stockage de GNL de 190 000 m³ chacun ;
- une unité de regazéification ;

- une prise d'eau de mer destinée au réchauffement du GNL ;
- un raccordement au réseau de transport.

Il doit être mis en service la fin de 2016. Sa capacité annuelle de regazéification est de 13 milliards de m³. Elle augmentera d'environ 20% les capacités d'importation de gaz naturel sur le territoire Français.

I.5. Caractérisations structurales des matériaux cryogéniques

La cryogénie est considérée comme la science et la technologie des températures inférieures à 120 K (-153°C) (« International Institute of Refrigeration », 1975) [4]. Elle est le résultat du progrès scientifique, avec le déploiement progressif de la thermodynamique au cours du XIXe siècle. Ce progrès scientifique s'est confondu avec un progrès technologique qui a été utilisé plus tard pour la liquéfaction des gaz.

Les installations de gaz naturel liquéfié ont la particularité de fonctionner à très basses températures, ce qui exige l'utilisation de matériaux particuliers présentant des caractéristiques adaptées aux températures extrêmes. Les aciers classiques ne répondent pas à ces caractéristiques. C'est pourquoi des aciers cryogéniques à 9% nickel (9% Ni) ont été développés afin d'être utilisés dans la construction des réservoirs pour le stockage des liquides cryogéniques [5] ainsi que des aciers inoxydables types 304/304L et 316/316L ont été développés pour la construction des bras de transfert du GNL. Les aciers alliés existent depuis des siècles, et de nouveaux alliages sont constamment développés pour accommoder les nouveaux besoins de l'industrie. Les propriétés des aciers varient en fonction :

- de leur structure ;
- de leur composition chimique ;
- des traitements thermiques ou mécaniques appliqués.

Tout changement dans la composition chimique des aciers ainsi que tout type de traitement thermique ou mécanique appliqué aux aciers provoque des modifications structurales dans ces matériaux. L'important est d'identifier le type de changement structural provoqué. La connaissance de la relation entre la composition chimique, les traitements thermiques ainsi que mécaniques appliqués et la structure des aciers permet de synthétiser des aciers avec des propriétés désirées.

Les alliages Fe-Ni sont utilisés depuis longtemps. Ils font l'objet de nombreuses études tant fondamentales qu'appliquées en raison de leurs propriétés chimiques et physiques particulières. Prenons l'exemple des alliages Fe-Ni de composition proches de Fe₆₅Ni₃₅, qui ont une dilatation thermique nulle autour de la température ambiante. Cette propriété a été découverte par Ch. E Guillaume en 1897 [6] et a permis d'utiliser cet acier dans la fabrication des méthaniers. Ces alliages sont connus sous le nom de l'invar [7]. Ils offrent une excellente résistance aux très basses températures et sont qualifiés d'aciers cryogéniques. D'autres types d'alliages sont qualifiés comme aciers cryogéniques : L'acier 9% Ni (utilisé dans la construction des réservoirs de stockage de GNL) et les aciers inoxydables types 304/304L et 316/316L (utilisés dans la construction des tuyauteries et des bras de chargement/déchargement d'un terminal méthanier).

Les aciers cryogéniques doivent présenter les caractéristiques suivantes [8] :

- bonne ductilité - matériaux capables de se déformer plastiquement sans se rompre ;
- bonne ténacité - matériaux capable de résister à la propagation d'une fissure ;
- bonne résistance à la fissuration ;
- bonne aptitude au soudage sans risque de rupture fragile.

Les tuyauteries de GNL doivent en plus présenter une excellente résistance à la corrosion à cause de leur contact direct avec le milieu extérieur.

Les propriétés remarquables des alliages Fe-Ni offrent plusieurs domaines d'application dans l'industrie (les cuves méthaniers, les parois intérieures des bacs des réservoirs de gaz, les matériaux pour le transport des hydrocarbures, les matériaux de blindage des chars, les navires de guerre, les pièces de machines pour les turbines et les réacteurs pour les avions,...).

L'étude structurale approfondie des alliages ainsi que la compréhension des diagrammes de phases a commencé avec l'apparition de la technique de diffraction des rayons-X. L'étude des diagrammes de phase des solutions solides des métaux permet de prévoir leur :

- structure ;
- composition ;
- distribution de phases en équilibre.

Pour un système binaire $N=2$ (nombre de composants), le diagramme de phases permet de dévoiler :

- les domaines de stabilité des phases ;
- les conditions d'équilibre des phases en fonction de la température (T) et de la composition chimique.

Les alliages de fer (Fe – C et Fe - Ni) sont décrits par la suite.

I.5.1. Les alliages Fe - C

Dans ce paragraphe sont présentés les alliages Fe-C où le fer est le composant principal. Ces alliages sont à la base du développement de différents types d'aciers. Environ trente diagrammes de phase du système binaire Fe-C ont été consultés [9-14]. Ces diagrammes sont construits à partir de données expérimentales ou par des calculs théoriques. Les conditions de réalisation des diagrammes expérimentaux sont variables (domaines de concentrations et de températures différents). Les figures I.13 et I.14 présentent deux diagrammes de phase expérimentaux réalisés dans des conditions différentes.

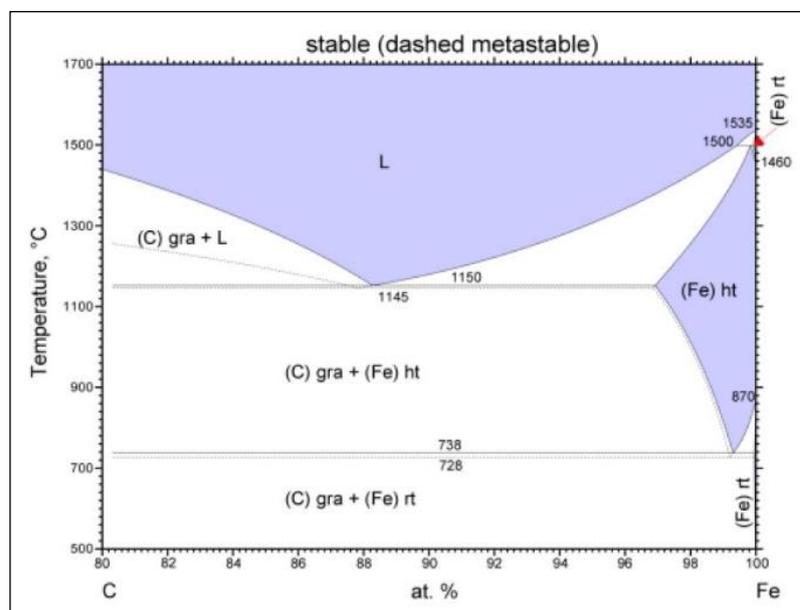


Figure I.13. Diagramme de phase expérimental du système binaire Fe-C en fonction de la température (500 °C-1700 °C) [15].

Le diagramme de phase du système binaire Fe-C présenté sur la figure I.13 est obtenu expérimentalement en 1961. Il est réalisé dans le domaine de concentration de 80 à 100% at.

Fe et dans la gamme de température 500 °C – 1700 °C. Il met en évidence la présence des phases révélées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Phases cristallines présentes dans les diagrammes de phase Fe-Ni.

Phase	T°C	Type de la structure	Symbole de Pearson	Remarques
(Fe) rt	<870 1460-1535	W	<i>cI2</i>	Ferrite- α (cc)
(Fe) ht	738-1500	Cu	<i>cF4</i>	Austénite- γ (cfc)
(C) gra	<1450	C-a	<i>hP4</i>	graphite hexagonal

Dans le tableau I.1 sont montrés les symboles de Pearson (les notations de Pearson) [16] qui sont utilisés pour la description de la structure d'un cristal. Le symbole est composé de deux lettres suivies d'un nombre. Les deux lettres en italique désignent le réseau de Bravais : la lettre minuscule désigne la classe du cristal et la lettre majuscule désigne le type de réseau. Le chiffre donne le nombre d'atomes dans une cellule. Les différentes classes du cristal ainsi que les différents types de réseau sont présentés dans les tableaux I.2 et I.3 respectivement.

Tableau I.2. Classe du cristal.

a	Triclinique
m	Monoclinique
o	Orthorhombique
t	Tétragonal
h	Hexagonal et rhomboédrique
c	cubique

Tableau I.3. Type du réseau.

C	Face latérale centrée
F	Toute face centrée
I	Corps centré
R	Rhomboédrique
P	Primitif

Le diagramme de phase (Figure I.13) et le tableau I.1 montrent l'existence de trois phases principales.

La première phase correspond au (Fe) rt ou ferrite- α . C'est une solution solide du carbone dans le Fe- α de maille élémentaire cubique centrée de structure type W (tungstène). Cette phase est stable à température ambiante, elle existe en dessous de 870 °C et à haute température entre 1460 °C et 1535 °C (Figure I.13).

La deuxième phase correspond au (Fe) ht ou austénite- γ . C'est une solution solide de carbone dans le Fe- γ de maille élémentaire cubique à faces centrées de structure type Cu (cuivre). Elle existe entre 738 °C et 1500 °C. Le domaine d'existence de la phase Fe- γ est plus

large que celui de la phase Fe- α (Figure I.13). Ceci est une indication d'une solubilité plus significative du carbone dans la phase Fe- γ . La dureté des aciers riches en carbone provient de cette différence de solubilité du carbone dans le Fe- α et le Fe- γ .

La troisième phase correspond au (C) gra ou graphite de structure hexagonale de type C-a. Elle existe dans la partie riche en carbone (concentration >2 %) et dans le domaine de température inférieur à 1450 °C. Pour des concentrations en carbone inférieures à 2 %, le carbone se dissout dans le fer et forme la cémentite (Fe₃C). La cémentite est une solution solide du carbone dans le fer de structure orthorhombique. C'est un composé très dur, très fragile et métastable. La vitesse de refroidissement est le facteur principal qui impose la formation du graphite ou de la cémentite. Pour une vitesse de refroidissement rapide, le carbone se dissout dans le Fe- γ et forme des carbures Fe₃C tandis que pour une vitesse de refroidissement assez lente, le carbone peut se rassembler et former du graphite.

Le deuxième diagramme de phase du système binaire Fe-C présenté sur la figure I.14 est construit expérimentalement en 1972. Il est réalisé dans le domaine de concentration de 60 à 100 % at. Fe et dans la gamme de température 0 °C – 3000 °C. Il met en évidence la présence des mêmes phases révélées dans le tableau I.1 mais avec de faibles variations dans les températures d'existence des phases.

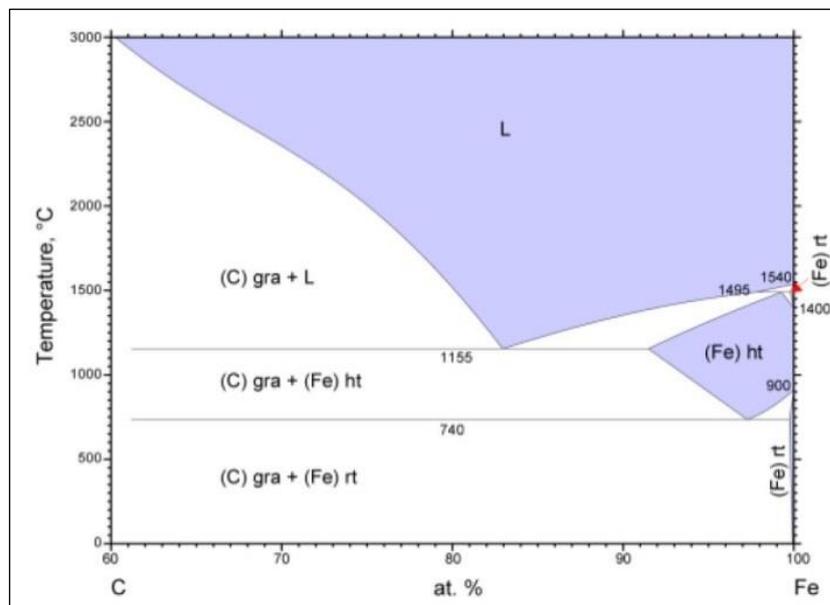


Figure I.14. Diagramme de phase expérimental du système binaire Fe-C en fonction de la température (0 °C-3000 °C) [17].

La première phase (Fe) rt existe en dessous de 900 °C et à haute température entre 1400 °C et 1540 °C. La deuxième phase (Fe) ht existe entre 740 °C et 1495 °C. La troisième phase (C) gra existe dans la partie riche en carbone et dans le domaine de température inférieur à 3000 °C (Figure I.14).

D'autres diagrammes de phase du même système ont été calculés théoriquement [13,14]. Un exemple de ces diagrammes est présenté sur la figure I.15. Ce diagramme obtenu en 1990 est réalisé dans le domaine de concentration 75 – 100 % at. Fe et dans la gamme de température 400 °C - 1600 °C. Il met en évidence la présence des mêmes phases exposées au tableau I.1 mais avec de faibles variations au niveau des températures de transformation des phases.

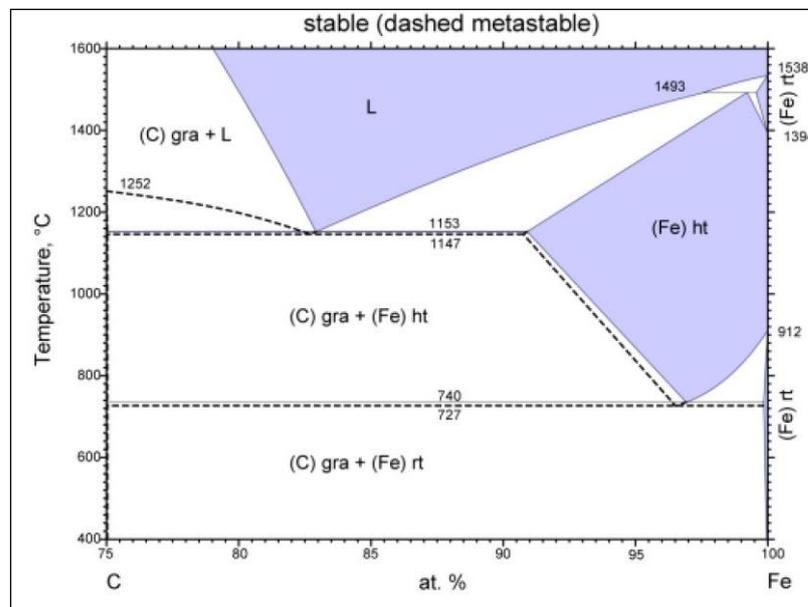


Figure I.15. Diagramme de phase théorique du système binaire Fe-C en fonction de la température (400 °C-1600 °C) [9].

La première phase (Fe) rt existe en dessous de 912 °C et à haute température entre 1394 °C et 1538 °C. La deuxième phase (Fe) ht existe entre 740 °C et 1493 °C. La troisième phase (C) gra existe dans la partie riche en carbone et dans le domaine de température inférieur à 1600 °C (Figure I.15).

Il faut noter que le carbone en haute teneur permet de :

- tremper l'acier et d'obtenir un acier ferritique d'un grain martensitique (très dur) ;
- nuire à la soudabilité des aciers ;
- piéger le chrome et gêner la formation de la couche passive de protection.

Le paragraphe suivant va être consacré à un autre type d'alliages de fer, les alliages Fe-Ni.

I.5.2. Les alliages Fe - Ni

Dans ce paragraphe sont présentés les alliages Fe-Ni où le fer est le composant principal. Le fer et le nickel appartiennent au huitième groupe (VIII) du système périodique de Mendeleïev. Le tableau I.4 expose les éléments de ce groupe.

Tableau I.4. Le Huitième groupe (VIII) du système périodique de Mendeleïev.

A. Groupe du Fer		
$_{26}\text{Fe}$	$_{27}\text{Co}$	$_{28}\text{Ni}$
B. Groupe de métaux de Platine		
$_{44}\text{Ru}$	$_{45}\text{Rh}$	$_{46}\text{Pd}$
$_{76}\text{Os}$	$_{77}\text{Ir}$	$_{78}\text{Pt}$

Les éléments du groupe VIII appartiennent à la famille des métaux de transition. L'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) définit les métaux de transition comme les éléments qui ont une sous-couche « *d* » incomplète ou qui peuvent donner un cation avec une sous-couche « *d* » incomplète. Ils sont moins réactifs que les métaux alcalins et alcalino-terreux. Ils sont capables de former des alliages avec d'autres métaux et se comportent comme des éléments réducteurs. En général les métaux de transition du groupe VIII sont ductiles, malléables, se caractérisent par une densité et par une température de fusion élevées. Les températures de fusion de ces éléments sont présentées dans le tableau I.5. Dans ce tableau, la température de fusion diminue horizontalement de gauche à droite, et augmente verticalement du haut en bas.

Tableau I.5. Températures de fusion des éléments du groupe VIII.

Fe 1528 °C	>	Co 1490 °C	>	Ni 1452 °C
^		^		^
Ru 2400 °C	>	Rh 1966 °C	>	Pd 1557 °C
^		^		^
Os 2700 °C	>	Ir 2454 °C	>	Pt 1774 °C

Dans le tableau I.6 sont exposées les structures cristallines des modifications stables du groupe VIII à la température ambiante. La plupart de ces éléments présentent une structure cubique à faces centrées (cfc) (Ni, Rh, Pd, Ir, Pt; $3,528 \text{ \AA} \leq a \leq 3,9239 \text{ \AA}$), d'autres présentent une structure hexagonale compact (hc) (Co, Ru, Os; $2,5063 \text{ \AA} \leq a \leq 2,7085 \text{ \AA}$), tandis que le fer est le seul élément présentant une structure cubique centrée (cc) ($a=2,8664 \text{ \AA}$).

Tableau I.6 . Structures cristallines des modifications des éléments du groupe VIII stables à température ambiante.

Fe Cubique centré (cc) $a=2,8664 \text{ \AA}$	Co Hexagonal compact (hc) $a= 2,5063 \text{ \AA}$ $c=4,795 \text{ \AA}$	Ni Cubique à faces centrées (cfc) $a=3,528 \text{ \AA}$
Ru Hexagonal compact (hc) $a= 2,5063 \text{ \AA}$ $c=4,795 \text{ \AA}$	Rh Cubique à faces centrées (cfc) $a=3,8044 \text{ \AA}$	Pd Cubique à faces centrées (cfc) $a=3,8907 \text{ \AA}$
Os Hexagonal compact (hc) $a= 2,7085 \text{ \AA}$ $c=4,3191 \text{ \AA}$	Ir Cubique à faces centrées (cfc) $a=3,8389 \text{ \AA}$	Pt Cubique à faces centrées (cfc) $a=3,9239 \text{ \AA}$

La suite de l'étude va être concentrée sur le fer, le nickel et leurs différents alliages.

Le Fe et le Ni sont ferromagnétiques. Les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ. Leurs alliages présentent aussi un comportement ferromagnétique.

Le fer est un métal qui, en fonction de la température, se présente sous plusieurs formes allotropiques [18]. L'allotropie c'est la possibilité de certains éléments chimiques d'exister sous deux ou plusieurs formes cristallines ou moléculaires au sein de la même phase (solide, liquide, gaz). Les formes allotropiques d'un élément chimique peuvent souvent avoir des propriétés physiques (couleur, dureté, point de fusion, conductivité électrique, conductivité thermique) et une réactivité chimique différentes, ainsi que des structures différentes bien qu'elles soient constituées d'atomes identiques. Les transformations d'une forme allotropique à une autre sont souvent induites par les changements de pression, de température ou même par une réaction chimique [19]. Le fer existe sous quatre variétés allotropiques. Elles sont présentées dans le tableau I.7 [20-23].

Tableau I.7. Différentes formes allotropiques du Fe [24].

Variétés allotropiques du Fe	Conditions (T°C, P GPa)	Structures	Paramètres de maille
Fe- α	T et P normales	cubique centré (cc)	a=2,87 Å
Fe- γ	T>912 °C	cubique faces centrées (cfc)	a=3,47 Å
Fe- δ	T>1394 °C	cubique centré (cc)	a=2,87 Å
Fe- ϵ	T _{amb} ; P= 10 GPa	hexagonal	a=2,13 Å c=3,37 Å

A l'air libre, en présence de l'humidité, le fer se corrode en formant la rouille. La rouille est un composé poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal et peut par la suite détruire la pièce en fer. À haute température, la diffusion des oxydants dans l'épaisseur du métal est plus significative et peut compliquer encore le problème. L'addition du Cr aux aciers permet de s'adapter au milieu spécifique et de minimiser la corrosion.

Le nickel est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme à cause de sa résistance à l'oxydation et à la corrosion. Il est connu comme un élément qui augmente la résistance à la rupture fragile. Il est en général accompagné de cobalt.

Une propriété très importante des alliages de fer est la capacité des éléments d'addition de stimuler la formation d'une phase bien définie. Ces éléments sont divisés en deux groupes :

- Alphagènes : sont les éléments qui favorisent la formation de la ferrite (Cr, Si, Mo, W et Al). La ferrite est une forme allotropique du fer de structure cubique centrée ;
- Gammagènes : sont les éléments qui favorisent la formation de l'austénite (C, Ni, Mn). L'austénite est une forme allotropique du fer de structure cubique à faces centrées (cfc).

La grande majorité des aciers inoxydables sont austénitiques, car ils combinent de bonnes résistances à la corrosion avec des propriétés mécaniques plus élevées que l'acier ferritique. Un exemple de ceci est l'acier au manganèse (13% Mn, 1,2% Cr et 1% C) où à la fois le Mn et le C participent à la stabilisation de l'austénite.

L'intérêt porté aux diagrammes de phase Fe-Ni était toujours très important. Les diagrammes de phase expérimentaux réalisés dans les mêmes conditions de températures et de concentration présentent certaines similitudes. Plus d'une trentaine de diagrammes du système

binaire Fe-Ni ont été examinés [25-28]. Les deux diagrammes de phase sélectionnés sont présentés sur les figures I.16 et I.17.

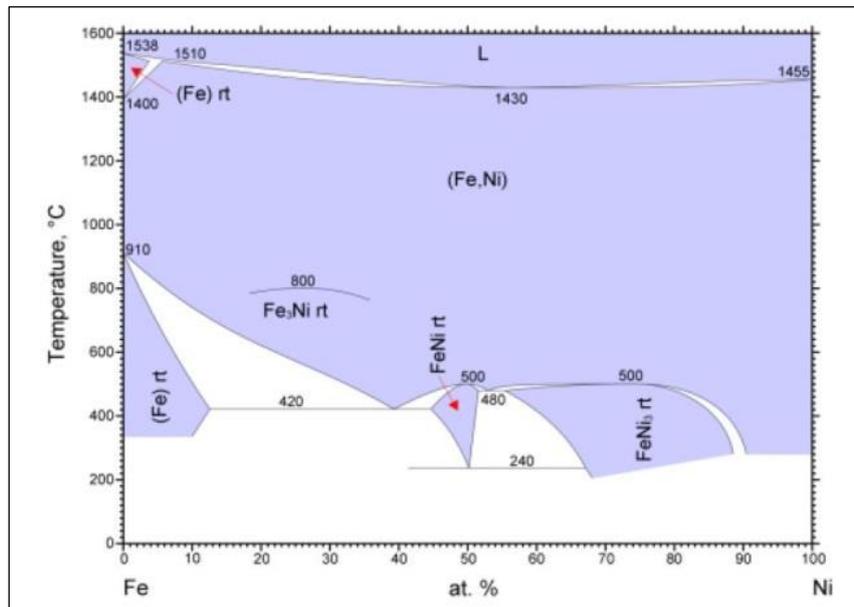


Figure I.16. Diagramme de phase expérimental du système binaire Fe-Ni en fonction de la température (0 °C-1600 °C) [25].

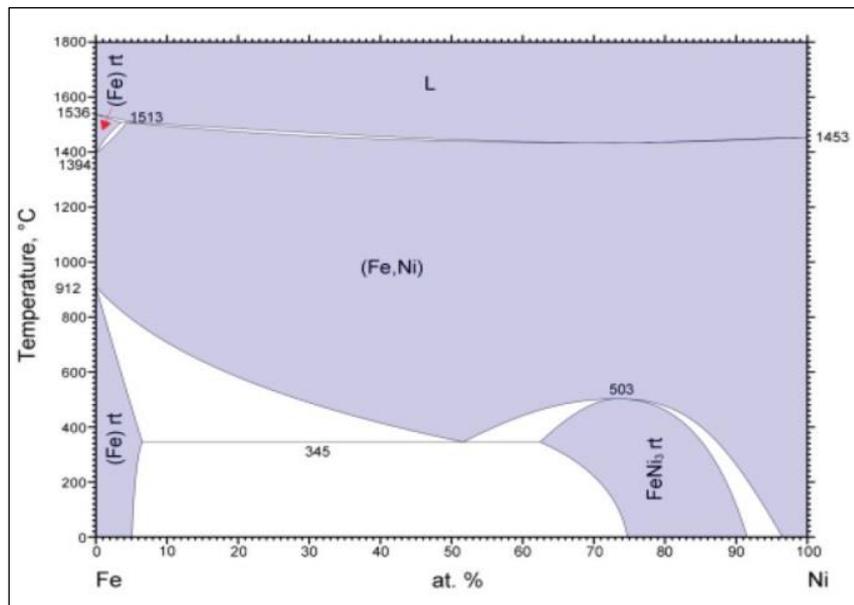


Figure I.17. Diagramme de phase expérimental du système binaire Fe-Ni en fonction de la température (0 °C-1800 °C) [26].

Les deux diagrammes sont expérimentaux. Ils sont obtenus en 1977 et 1981 et réalisés dans le domaine de concentration de 0 à 100% at. Fe et dans une large gamme de température (0 °C – 1600 °C Figure I.16) et (0 °C – 1800 °C Figure I.17). Les deux diagrammes mettent en évidence la présence des phases révélées dans le tableau I.8.

Tableau I.8. Phases cristallines présentes dans les diagrammes de phase Fe-Ni.

Phase	T°C Figure I.16	T°C Figure I.17	Type de la structure	Symbole de Pearson	Structure
(Fe,Ni) Fe ₃ Ni	910-1400 800	912-1400 -	Cu Cu ₃ Au	cF4 cP4	Austénite-γ (cfc) Structure ordonnée (cubique)
FeNi	<500	-	CuAu	-	Structure ordonnée (tetragonale)
(Fe-α) rt (Fe-δ) rt	<910 1400-1538	<912 1400-1536	W	cI2	Ferrite (cc)
FeNi ₃ rt	<500	<503	Cu ₃ Au	cP4	cubique Structure ordonnée

Les deux diagrammes de phase du système binaire Fe-Ni présentés ci-dessus sont similaires. Le liquidus a été obtenu dans toute la gamme de concentration (0-100% at.Fe). Il varie entre 1538 °C et 1455 °C (Figure I.16) et entre 1536 °C et 1453 °C (Figure I.17) respectivement pour le fer pur et le nickel pur. Le minimum de la courbe du liquidus est observé à 1430°C. Les diagrammes de phase et le tableau I.8 montrent l'existence de trois phases principales.

La première phase correspond à l'alliage austénitique (Fe, Ni). C'est une solution solide de type Cu de maille élémentaire cubique à faces centrées. Elle existe entre 910 °C et 1400 °C (Figure I.16) ou d'après (Figure I.17) entre 912 °C et 1400 °C.

La deuxième phase correspond au (Fe) rt ou (Fe-α). Elle existe à basse température, au-dessous de 910 °C (Figure I.16) et au-dessous de 912 °C d'après (Figure I.17). C'est une solution solide de maille élémentaire cubique centrée de type W. A haute température, cette phase devient (Fe-δ) de structure identique à (Fe-α). Elle existe entre 1400 °C et 1538 °C (Figure I.16) et entre 1400 °C et 1536 °C d'après (Figure I.17). La transition de phase Fe-γ→Fe-α dans le système binaire Fe-Ni s'effectue assez lentement, en raison de la diffusion lente du nickel. Le diagramme d'équilibre Fe-Ni, met en évidence l'augmentation de la stabilité de l'austénite avec le pourcentage de Ni.

La troisième phase correspond au composé intermétallique (FeNi₃ rt). Elle se forme en dessous de 500 °C (Figure I.16), et en-dessous de 503 °C d'après (Figure I.17). Cette phase présente une structure ordonnée (superstructure) de type Cu₃Au de maille élémentaire cubique.

La figure I.16 montre la présence de deux autres alliages Fe_3Ni et FeNi qui sont marqués dans le tableau I.8 par la couleur rouge. Ces deux alliages présentent une structure ordonnée qui a été dévoilée par un certain nombre d'études [21,22,25,29-31]. L'alliage ordonné Fe-Ni (50% - 50%) de structure L10 (Figure I.18) existe largement dans les taénites (météorites ferreuses). La structure ordonnée des taénites conduit à un changement de symétrie du cfc à tétragonale, sans observation de distorsion tétragonale du réseau [30]. La phase ordonnée est observée dans les domaines de dimensions $\approx 1000\text{\AA}$ tandis que la phase désordonnée est située entre deux domaines ordonnés. La phase FeNi ordonnée est tétragonale, avec une très faible tétragonalité ($c/a = 1,0036$) [22].

Plusieurs études existent sur la synthèse et la caractérisation de l'alliage ordonné Fe-Ni (50% - 50%) [21,22,25,29-31]. En 1964 Néel et ses collègues du Centre d'Etudes Nucléaires, Grenoble, France ont synthétisé un monocristal de Fe-Ni (50% - 50%), sous la forme d'un disque de 9,3 mm de diamètre et de 1,1 mm d'épaisseur, découpé dans le plan (011). Ils ont chauffé cet échantillon à 295 °C en présence d'un champ magnétique uniforme de 2500 Oe le long de la direction [100] du cristal et ils l'ont irradié, dans le réacteur de la piscine "Mélusine" par $1,5 \times 10^{20}$ neutrons / cm^2 dont $2,1 \times 10^{19}$ présentent une énergie supérieure à 1 MeV. L'étude aux rayons X de l'échantillon après le bombardement confirme l'apparition d'une structure ordonnée du type AuCu, sans aucune distorsion tétragonale sensible (moins de 5×10^{-4}) [29]. Gros et ses collègues du même laboratoire ont aussi préparé l'alliage Fe-Ni (50% - 50%) présentant une structure ordonnée à partir du fer et du nickel purifiés par fusion. L'échantillon polycristallin obtenu présente une structure cubique à faces centrées ($a=3,58 \text{\AA}$). L'alliage est irradié soit par des neutrons (flux $5 \times 10^{12} \text{ n x cm}^{-2} \text{ x s}^{-1}$; énergie > 1 MeV), soit par des électrons (énergie 2 MeV). Dans les deux cas, l'échantillon est placé dans un four à la température $\sim 295 \text{ °C}$, il est soumis à un champ magnétique et reçoit environ 10^{20} particules par cm^2 . Ces alliages irradiés, montrent une structure de type AuCu qui présente des plans alternés de fer et de nickel (Figure I.18). La température critique d'établissement de l'ordre est $t=320 \text{ °C}$. La mise en ordre de l'alliage s'effectue au-dessous de cette température en favorisant la diffusion des atomes par irradiation [31].

Danon et al. ont aussi synthétisé et étudié l'alliage Fe-Ni (50% - 50%) ordonné. Ils ont obtenu cette structure en irradiant l'alliage Fe-Ni désordonné par un flux de neutrons très puissant à 300°C en présence d'un champ magnétique [32].

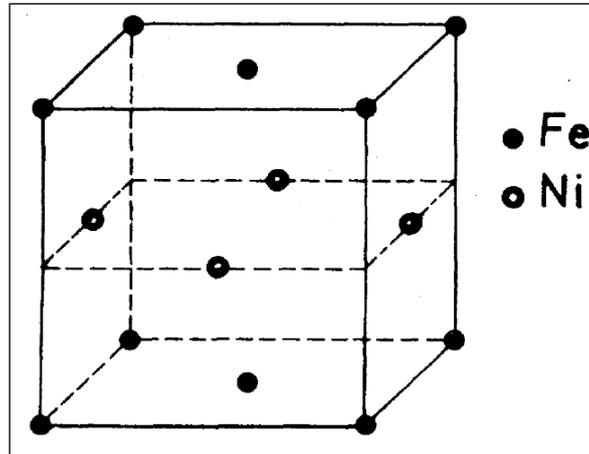


Figure I.18. La maille élémentaire de la phase ordonnée FeNi (50% - 50%), structure L10.

Plusieurs diagrammes expérimentaux du système binaire Fe-Ni ont été réalisés dans le domaine de concentration de 0 à 60 % at. Fe et dans une gamme de température plus restreinte (200°C – 950°C) [27,28]. Ces diagrammes incomplets de moindre importance par rapport aux diagrammes déjà présentés ne seront pas abordés dans cette étude.

D'autres diagrammes de phase du même système ont été calculés théoriquement [33,34]. Ces diagrammes montrent des résultats similaires aux diagrammes expérimentaux déjà présentés. La similarité entre les deux types de diagrammes est une bonne preuve que l'approche utilisée est correcte et que les résultats théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux. Un exemple de ces diagrammes est présenté sur la figure I.19. Il a été calculé en 1990 dans le domaine de concentration de 0 à 100 % at. Fe et dans l'intervalle de température (200°C - 1600°C). Il met en évidence la présence des mêmes phases de tableau I.8 mais avec une faible variation des températures de transformation.

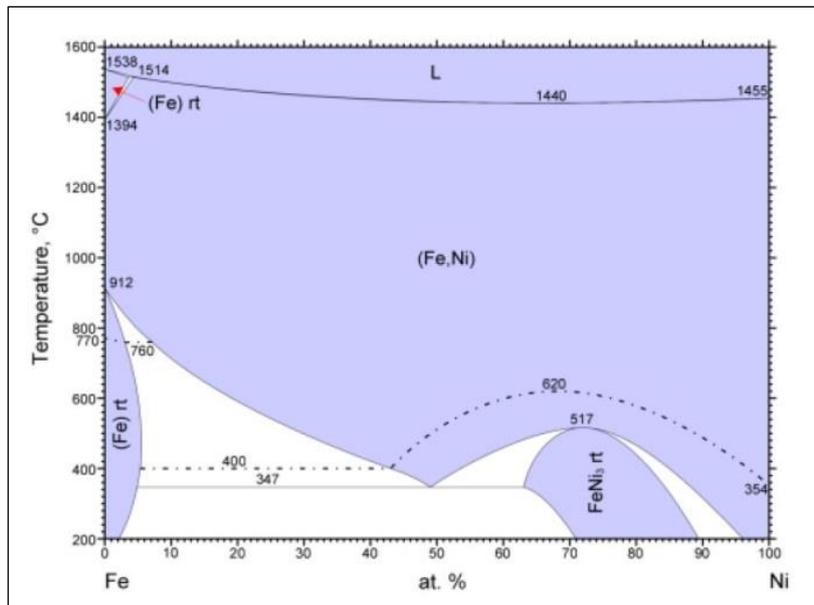


Figure I.19. Diagramme de phase théorique du système binaire Fe-Ni en fonction de la température (200 °C-1600 °C) [21].

Dans le paragraphe suivant l'étude sera concentrée sur les caractéristiques des alliages Fe - 9% Ni utilisés comme des aciers cryogéniques.

I.5.3. Aciers Fe - 9% Ni cryogéniques

Le développement des aciers 9% Ni a commencé depuis longtemps à "l'International Nickel Company Laboratories". Ces aciers utilisés dans le domaine de la cryogénie depuis 1954 sont produits conformément au code ASME (American Society of Mechanical Engineers). L'acier 9% Ni a été largement utilisé pour la construction des cuves des réservoirs de stockage du GNL à cause de sa forte résistance à la rupture à des températures cryogéniques (T d'ébullition du GNL -163 °C) [35]. C'est bien connu que les microstructures avec une dispersion homogène des éléments alliés donnent de meilleures propriétés mécaniques à l'alliage. L'addition du nickel augmente la compacité des aciers à cause de son effet de contraction et de rétrécissement, ainsi elle améliore la ténacité et la résistance aux chocs aux températures cryogéniques [36]. La combinaison d'une augmentation de la teneur en nickel avec un traitement thermique adéquat permet d'augmenter la ténacité et la résistance à la rupture et de réduire considérablement la température de transition ductile-fragile (Figure I.20) [37]. La présence de la phase ferritique d'un grain martensitique et de l'austénite dans les aciers 9% Ni, contribue à l'amélioration de leurs propriétés mécaniques. Cependant, l'addition d'une très grande quantité de Ni détériore les propriétés mécaniques notamment l'élongation, la fatigue et la résistance aux chocs [38]. L'ajout de 9% de Ni dans l'acier,

permet de diminuer les températures de début et de fin de la transformation martensitique et par la suite d'élargir le domaine de stabilité de la phase austénitique. Ainsi il attribue aux aciers, surtout aux basses températures, des meilleures propriétés mécaniques :

- meilleure ductilité ;
- meilleure dureté ;
- meilleure résistance aux chocs ;
- meilleure résistance à la fatigue.

Le Ni de structure cfc comme celle de l'austénite, peut donner avec l'austénite une série continue de solutions solides.

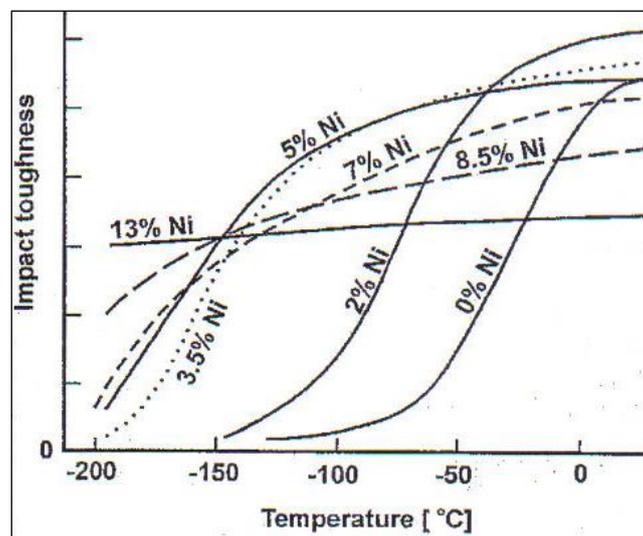


Figure I.20. Influence de la teneur en nickel dans un acier normalisé à bas carbone sur la température de transition ductile-fragile [39].

D'après la figure I.20, la température de transition ductile-fragile pour des aciers contenant des teneurs en nickel relativement proches est inférieure à -196 °C . Pour les aciers contenant plus de 13% de nickel, la transition ductile-fragile n'est pas notable quel que soit la température. Néanmoins, le meilleur rapport prix-efficacité a été établi autour de 9% du nickel. Cette teneur reste toujours à la base des aciers cryogéniques d'aujourd'hui utilisés pour la construction des réservoirs stockant le GNL. Pour les bras de transfert de GNL, cette teneur en nickel est légèrement supérieure et atteint les 10%.

Les excellentes propriétés mécaniques des aciers à 9% Ni, notamment leur résistance et leur ténacité à très basses températures découlent d'une composition chimique adéquate et d'une microstructure optimale. Leur microstructure qui est constituée de martensite (cc) en présence

d'austénite (cfc), avec une teneur élevée en nickel leur confère de caractéristiques exceptionnelles aux basses températures. La microstructure des aciers 9% Ni est très sensible au traitement thermique appliqué. Un traitement thermique dans la région $\alpha+\gamma$ (ferrite α + austénite γ) permet au nickel de stabiliser l'austénite. Dans la matrice martensitique, après le revenu, de petites quantités, de 5 à 10% volumique, d'austénite à hautes teneurs en carbone et nickel se sont formées et resteront stables aux températures cryogéniques (-196°C).

La figure I.21 montre une micrographie MEB d'un échantillon en acier 9% Ni trempé et revenu. Les particules d'austénite se présentent sous la forme de globules plus ou moins allongés.

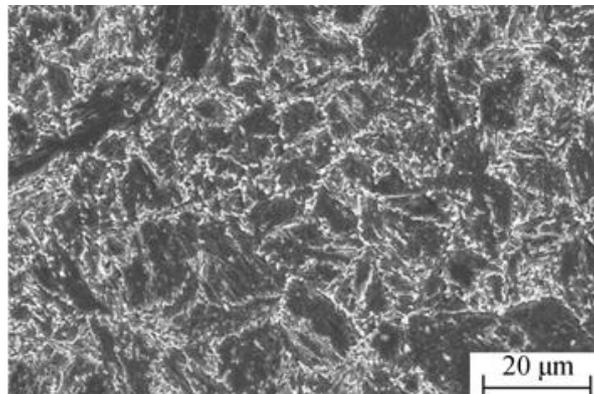


Figure I.21. Micrographie MEB d'un échantillon en acier 9% Ni trempé revenu [40].

Fultz et al ont étudié par spectroscopie Mössbauer et par microscopie électronique à transmission la composition chimique de l'austénite [41]. Ces deux techniques ont montré un enrichissement de l'austénite en Ni, Mn, Cr et Si.

I.5.4. Alliages Fe-Ni dans les météorites métalliques

Certains alliages Fe-Ni ont été précédemment identifiés comme des aciers cryogéniques. D'autres alliages Fe-Ni ont été observés dans les météorites métalliques, dont la structure de certains se présente sous forme d'une phase ordonnée Fe-Ni (50 % - 50 %). C'est pourquoi une partie de cette étude est consacrée aux météorites.

Les météorites sont des corps solides (roche, métal, mélange des deux), d'origine extraterrestre, qui ont résisté à la traversée de l'atmosphère et qui atteignent la surface de la terre ou d'un autre astre (planète, exo planète, satellite naturel, astéroïde), sans être complètement volatilisé lors de l'impact avec cette surface. La figure I.22 présente la photographie d'un météorite.

Les météorites ont été étudiées depuis très longtemps par les scientifiques. Ils sont divisés en trois groupes différents :

- météorites de roches - composés majoritairement de silicates ;
- météorites métalliques (météorites de fer) - composés majoritairement du Fe ;
- météorites intermédiaires (météorites mixtes) - mélange de métal et de silicates.



Figure I.21. Photo d'un météorite⁹.

Différentes théories ont été proposées sur la formation des météorites. Ces théories sont basées sur les faits communs suivants :

- ils sont dérivés d'un matériau parent commun ;
- ils partagent la même origine avec le système solaire ;
- ils ont environ $4,5 \times 10^9$ ans.

La connaissance des théories de formation des météorites permet de mieux comprendre leur structure. Les trois théories les plus appliquées sont présentées ci-dessous.

La première théorie a été établie par Ringwood en 1961 [42]. Son hypothèse porte sur la formation d'un grand corps avec de fortes pressions internes, qui est chauffé par sa propre radioactivité. Ce corps fondu partiellement est divisé en un noyau métallique et un manteau chondritique. Suite à ce processus, la collision de ce corps avec des corps différents permet sa déstructuration en petits fragments. Grâce à cette théorie la présence de cohénite $\{(Fe, Ni, Co)_3C\}$ obtenue à pression élevée (10^5 atm) a été expliquée. La cohénite a été trouvée dans les météorites Magura en Slovaquie [43]. Après refroidissement, les figures de

⁹ http://www.carionmineraux.com/reconnaitre_une_meteorite.htm

Widmanstätten (structures de Thomson) sont parues dans le noyau en Fe-Ni. Elles représentent de longs cristaux de Fe-Ni qui ont été trouvés dans les météorites de Fe octaédriques (Fe entouré par 6 voisins) et dans les pallasites. Les pallasites sont des météorites composées de cristaux d'olivine $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ qui sont inclus dans une matrice de Fe-Ni. Les figures de Widmanstätten sont essentiellement des alliages Fe-Ni contenant un petit pourcentage de cobalt, phosphore, soufre et carbone [44]. La nature des figures de Widmanstätten porte des informations sur la taille des météorites, sur la pression interne et sur leur histoire thermique parentale.

Les figures I.23 et I.24 montrent les structures de Widmanstätten pour deux différentes météorites.



Figure I.22. Coupe transversale d'une météorite qui montre les figures de Widmanstätten.

Ces figures varient d'une météorite à l'autre. Sur la figure I.24 sont présentées les figures de Widmanstätten dans la météorite Staunton.



Figure I.23. Les figures de Widmanstätten dans la météorite Staunton.

La deuxième théorie établie par Urey en 1959 [45] suppose la présence de deux générations de corps de météorites. Selon cette théorie, le corps d'origine de taille lunaire ou plus large s'est formé à basses températures. La division de ce corps, est due à l'échauffement provoqué par des réactions chimiques diverses. Suite à ce processus, la collision avec un autre corps, produit plusieurs corps astéroïdaux. Plusieurs objections s'opposent à cette théorie : ce processus est statistiquement peu probable, de plus, la destruction d'un corps avec si larges dimensions n'ayant pas subi de fusion est impossible.

La troisième théorie établie par Fish, Goles et Anders en 1960 [46], suppose que les corps astéroïdaux sont formés à basses températures. Ces corps sont par la suite fondus par une source d'énergie transitoire (la radioactivité diminuée suite à la désintégration). Cette théorie explique la formation de la cristobalite découverte dans les météorites de Fe et obtenue sous basse pression (inférieure à 5000 atm) [47]. Plusieurs objections s'opposent à cette théorie : les minéraux de haute pression comme le diamant et la cohénite sont thermodynamiquement instables à basse pression.

L'étude des météorites métalliques est très intéressante parce qu'ils présentent des structures spécifiques qui ne peuvent pas être reproduites et synthétisées au niveau du laboratoire dans les conditions normales (T ambiante et P atmosphérique). D'après les trois théories décrites ci-dessus, les conditions de formation des météorites sont exceptionnelles. Selon certaines théories, le refroidissement des météorites a été réalisé très lentement (pendant 10^9 années). Selon d'autres, les météorites sont formées à des températures et des pressions très élevées. Ces conditions exceptionnelles de formation des météorites, ont permis la formation de minéraux présentant des structures instables dans les conditions normales.

La composition chimique, est un facteur principal déterminant la structure des phases présentes dans un matériau. La concentration du nickel définit la structure des météorites ferreuses et influence la vitesse de diffusion et le taux de précipitation de la phase principale [44].

Le diagramme de phase théorique du système binaire Fe-Ni des météorites ferreuses est présenté sur la figure I.25. Ce diagramme montre les limites de formation des phases en fonction de la température et de la concentration du nickel.

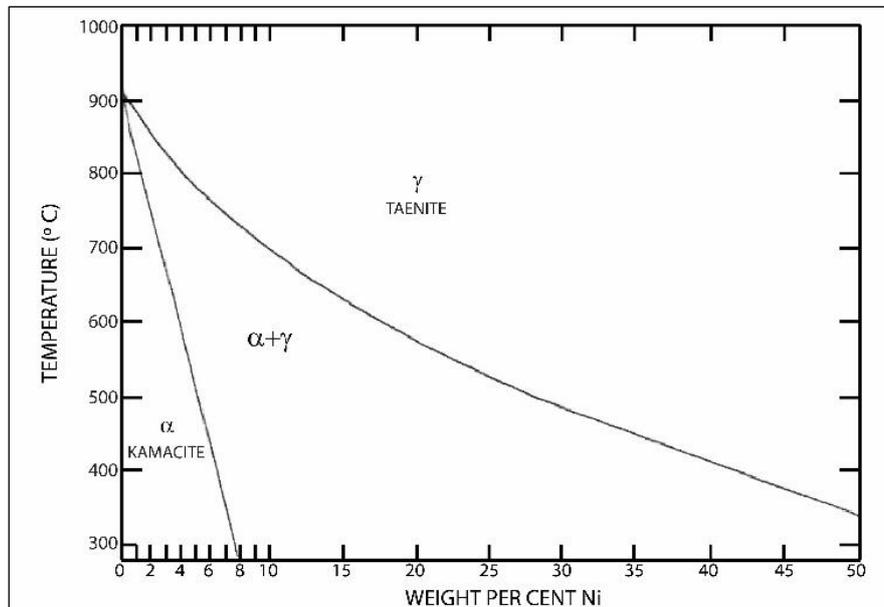


Figure I.24. Diagramme de phase théorique Fe-Ni des météorites ferreuses en fonction de la température (300 °C-1000 °C) [48].

Ce diagramme montre que les météorites composées de moins de 6% de nickel, présentent une seule phase kamacite - nommée hexahédrite. Les météorites composées de 6 à 27% de nickel, comportent 2 phases : kamacite et taénite. Ces phases sont divisées en deux groupes:

- octaédrites composées de 6 à 11% Ni et de 16% Ni ;
- ataxites composées de 11 à 16% Ni jusqu' à 27% Ni.

Les ataxites contenant plus que 27% Ni correspondent à la taénite. Après solidification, le noyau métallique des ataxites est constitué entièrement de taénite.

Pour un météorite à 10% Ni, la kamacite commence à se précipiter à une température inférieure à 700 °C. La phase alpha précipite préférentiellement selon les plans octaédriques de la taénite.

Pendant le refroidissement de la météorite, la quantité de kamacite et de taénite accroît avec l'augmentation de la concentration du nickel. A noter que la phase de kamacite se développe au détriment de la phase de taénite. La diffusion du Ni entre l'interface α/γ et la taénite, diminue en raison des faibles taux de diffusion. Par conséquent, le Ni s'accumule dans la phase de taénite, près de l'interface α/γ tandis que la composition au centre de la phase de taénite, reste la même. La croissance de la phase kamacite est empêchée par les faibles valeurs du coefficient de diffusion. En outre, le domaine d'existence de la kamacite diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni dans les météorites [44]. Le tableau I.9

représente les différentes phases du diagramme Fe-Ni des météorites ferreuses (Figure I.25) et leurs caractéristiques.

Tableau I.9. Les caractéristiques des phases du diagramme Fe-Ni des météorites ferreuses.

Phase	% Ni	Structure
Kamacite- α , hexahedrites	<6	cc
Taénite- γ	>27	cfc
Octaédriques $\alpha+\gamma$ Ataxites $\alpha+\gamma$	6 - 11 ; 16 11 - 16 ; 16 - 27	cc+cfc

I.5.5. Transformation martensitique

La martensite est une solution solide sursaturée en carbone dans le réseau du Fe- α . Elle est obtenue à la suite d'une transformation martensitique issue de la trempe de l'acier au carbone (à partir de la phase haute température). La phase haute température est nommée austénite et la phase basse température martensite. La sursaturation en carbone de la martensite entraîne une distorsion du réseau de la maille qui devient tétragonale, distorsion d'autant plus marquée que la teneur en carbone est élevée.

La martensite (Fe- α') est une phase métastable de l'acier. Elle tire son nom de Adolf Martens métallurgiste allemand. La martensite est une solution solide d'insertion sursaturée en carbone dans le Fe- α (ferrite). Elle est ferromagnétique, et présente une grande dureté et une fragilité notable. Dans les alliages binaires Fe-C, la martensite possède une structure tétragonale centrée (Figure I.26). Les atomes de carbone dans la martensite α' , sont distribués sur les sites interstitiels octaédriques en position $(0, 0, \frac{1}{2})$ (milieu des arêtes parallèles à l'axe c) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ (base de la maille). Les paramètres de maille de la martensite $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$ sont fonction de la teneur en éléments d'insertion et plus particulièrement en carbone. Cette dépendance a été vérifiée dans plusieurs études [49,50]. La dureté de la martensite augmente avec la teneur en carbone. De plus, la concentration en carbone dans l'austénite est un paramètre métallurgique gouvernant les mécanismes de transformation.

La martensite existe dans les aciers sous trois types de structures cristallines différentes :

- structure tétragonale centrée (TC) caractéristique de la martensite α' ;
- structure hexagonale compacte (HC) caractéristique de la martensite ϵ ;

- structure quadratique à faces centrées (TFC), cette martensite n'a été observée que dans les alliages Fe-Pd et Fe-Pt [51].

La forme stable à haute température (entre 911 °C et 1392 °C) de l'acier est l'austénite. Le nom d'austénite vient de William Chandler Roberts-Austen, métallurgiste connu pour ses recherches sur les propriétés physiques des métaux et de leurs alliages. C'est une solution solide d'insertion de carbone dans l'allotrope γ du fer de structure CFC. Le Fe- γ permet une grande solubilité du carbone (jusque 2,1% massique à 1147 °C). Il est paramagnétique (il quitte le domaine de ferromagnétisme du fer à basse température $T < T_c = 723$ °C et rentre dans le domaine paramagnétique). Les atomes de carbone sont situés sur les sites interstitiels octaédriques du type $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (centre de la maille) et $(0, 0, \frac{1}{2})$ (milieu de chaque arête) comme montré sur la figure I.26.

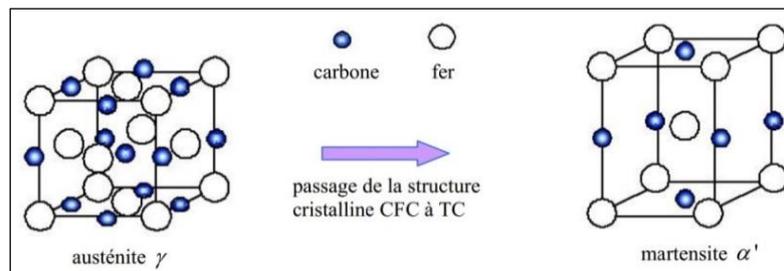


Figure I.26. Structures cristallines de l'austénite γ et de la martensite α' dans les aciers.

La transformation martensitique est une transformation de phase du premier ordre donc les deux phases coexistent avec une interface entre l'austénite et la martensite. Elle se manifeste par un changement de structure cristalline produite par un déplacement coordonné des atomes sur quelques distances interatomiques. C'est pourquoi la transformation martensitique est sans diffusion. L'absence de diffusion explique que la phase austénitique (phase mère) et la martensite ont la même composition chimique. En plus, la martensite hérite des défauts de la phase mère. C'est une transformation par cisaillement homogène, mettant en jeu deux phases différentes séparées par une interface. Cette interface commune est un plan invariant nommé plan d'habitat ou plan d'accolement. Le cisaillement s'opère parallèlement à ce plan d'habitat (Figure I.27). La martensite croît dans l'austénite sous forme de plaquette, appelées variantes. Ces variantes sont caractérisées par des plans d'habitat et des orientations différentes, équivalentes du point de vue cristallographique. Dans un monocristal d'austénite, il y a 24 possibilités d'orientations de ces variantes. Au cours du refroidissement, les variantes se forment de façon à compenser les déformations des autres variantes ce phénomène est nommé auto accommodation [52,53].

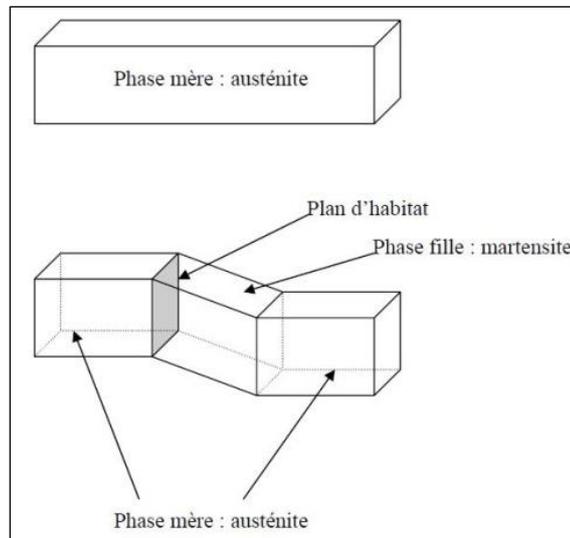


Figure I.27. Changement de forme et de volume associés à la transformation martensitique.

Durant la transformation martensitique, l'austénite de structure cubique à faces centrées se transforme en phase martensitique tétragonale- α' ou hexagonale- ϵ . Cette transformation de phase est provoquée par le chargement thermomécanique appliqué. Elle dépend de la composition de l'acier.

Suivant les valeurs de l'énergie de faute d'empilement, deux situations sont rencontrées:

- la forte énergie de faute d'empilement conduit à la formation directe de martensite α' par le mécanisme $\gamma \rightarrow \alpha'$;
- la faible énergie de faute d'empilement conduit à la formation de martensite ϵ . Aux intersections des variantes de martensite ϵ , germe la martensite α' . Ce mécanisme indirect de formation $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ a été observé dans les aciers inoxydables AISI304 à faible teneur en carbone [54]. Néanmoins la fraction volumique de la martensite ϵ ne dépasse pas 7 à 10%.

Suivant son degré de stabilité, fonction de sa composition chimique, l'austénite va se transformer partiellement en martensite α' lorsque le matériau est soumis à un écrouissage suffisant ou à un abaissement de la température. Ceci est dû à l'instabilité thermodynamique et mécanique de l'austénite, qui se transforme en martensite suite à un stress externe.

Comme la structure cubique centrée est incohérente à la structure cubique à faces centrées de l'austénite, la martensite induite par déformation devrait être capable d'augmenter la densité de dislocations. L'accumulation des mouvements des dislocations conduit en un réarrangement des dislocations, la concentration des contraintes est alors supprimée et l'initiation à la fissure est retardée [55,56].

I.5.6. Composés intermétalliques et composés de Hägg dans les alliages cryogéniques

L'austénite ou le Fe- γ de structure cubique à faces centrées, stable entre 911 °C et 1 392 °C peut donner naissance, pendant le refroidissement, à plusieurs phases comme :

- la ferrite ou Fe- α (structure cubique centrée) obtenue par transformation allotropique ;
- la cémentite Fe₃C (un composé intermétallique) ;
- la ferrite et la cémentite formés par transformation eutectoïde de l'austénite suivant la réaction suivante : $\text{Fe-}\gamma \rightarrow \text{Fe-}\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$.

Une transformation eutectoïde est une transformation de phase en phase solide qui se déroule à température constante. À la température eutectoïde plusieurs phases se forment ayant chacune une composition différente. Pour les aciers cette transformation a lieu à 727°C. L'austénite se transforme en cémentite (Fe₃C) et en ferrite. Les différents traitements thermiques appliqués aux aciers peuvent provoquer la naissance des composés intermétalliques ainsi que des composés de Hägg. C'est pourquoi dans ce paragraphe nous allons nous concentrer sur la structure de ces composés, qui sera utilisée dans les discussions de nos résultats.

L'alliage classique se caractérise par une distribution aléatoire des atomes de natures différentes dans les sites cristallographiques, tandis que les composés intermétalliques de composition chimique strictement définie, sont constitués par l'alternance périodique des atomes et sont synthétisés sous certaines conditions de température et de pression. Très souvent nous apercevons le terme « alliages intermétalliques », qui est incorrect car les alliages ne possèdent pas une stœchiométrie fixe, c'est ce qui les différencie des composés intermétalliques. Les deux composés sont formés de phases métalliques où un élément substitue au hasard un autre dans la structure cristalline formant des solutions solides dans une certaine gamme de composition, cependant, les composés intermétalliques présentent une structure ordonnée dans un environnement local distinct et pour une stœchiométrie bien définie, ce qui donnera à ces composés une structure de large maille élémentaire. Les composés intermétalliques ont été découverts par Schulze en 1967 [57]. Il admet l'existence non seulement de deux ou plusieurs éléments métalliques mais aussi d'un ou de plusieurs éléments non-métalliques au niveau de ces composés. D'après cette définition le groupe des composés intermétalliques inclut :

- composés électroniques de Hume-Rothery [58] ;
- les phases de Laves : composition AB_2 (Fritz Laves), $MgCu_2$ cubique (C15), $MgZn_2$ hexagonal (C14), et $MgNi_2$ hexagonal (C36). Ils présentent une conductivité électrique parfaite [59] ;
- les phases de Frank-Kasper [60] ;
- les phases de Nowotny [61];
- les phases de Zintl : produits de la réaction entre les métaux alcalins ou alcalino-terreux et les métaux de post-transition (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb) ou les métalloïdes (Si, Ge, As, Sb, Te), ont été découverts par Eduard Zintl. Les alliages homogènes sous forme de solutions solides des métaux ainsi que les composés interstitiels comme les carbures et les nitrures sont exclus de cette famille. Comme exemples de phases de Zintl nous citons : le NaSi et le Na_2Tl dont les poly-anions tétraédriques respectifs $(Si_4)^{4-}$ et $(Tl_4)^{8-}$ présentent une structure similaire à celle du phosphore P_4 [62-64]. La structure cristalline de NaSi et des tétraèdres de Si_4 est présentée sur la figure I.28.

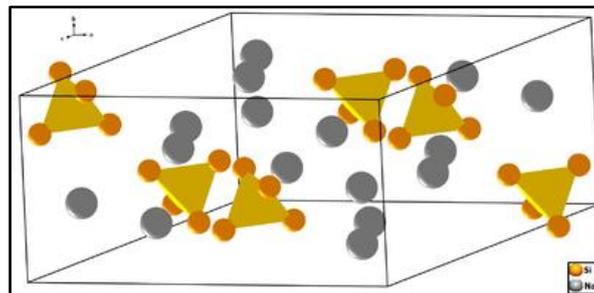


Figure I.28. La structure cristalline de NaSi avec les tétraèdres de Si_4 .

D'autres composés sont intéressants dans l'étude de l'aspect structural des aciers cryogéniques tel que les composés de Hägg. Ces composés n'appartiennent que partiellement aux composés intermétalliques, ils montrent un certain recouvrement. Hägg a formulé une série de règles permettant de déterminer la structure cristalline des métaux de transitions, carbures, borures, nitrures, hydrures. D'après Hägg la structure de ces derniers composés se détermine à partir du rapport $r = r_x / r_{Me}$ avec r_x = rayon de l'atome interstitiel et r_{Me} = rayon du métal de transition. Pour $r < 0,59$ la structure obtenue est très simple de type A_1 , A_2 , A_3 ($A_1 = cfc$; $A_2 = cc$; $A_3 = hc$) ou hexagonal simple. Au contraire pour $r > 0,59$ l'atome interstitiel et le métal de transition forment une structure plus sophistiquée. Le tableau I.10 présente les données du réseau métallique ainsi que les sites interstitiels permettant la

formation de la structure simple de Hägg. Le tableau I.11 dévoile les rapports des rayons des métaux de transitions.

Tableau I.10. Données du réseau métallique et des sites interstitiels permettant la formation de la structure simple de Hägg.

Metal structure	Metal atomic positions	Interstitial site	Interstitial atomic positions	Metal-nonmetal neighbors	Minimum r for occupancy	Maximum r for occupancy
fcc	$000, 0\frac{11}{22}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}$ $\frac{11}{22}, 0$	Octahedral	$\frac{111}{222}, \frac{1}{2}, 00$ $0, 0, 0, 0, \frac{1}{2}$	6	0.41	0.59
		Tetrahedral	$\pm\frac{113}{444}, \pm\frac{131}{444}$ $\frac{313}{444}, \pm\frac{333}{444}$	4	0.23	---
hcp	$000, \frac{121}{332}$	Octahedral	$\frac{211}{124}, \frac{213}{334}$	6	0.41	0.59
		Tetrahedral	$00\frac{3}{2}, \frac{127}{336}$ $\frac{6}{2}, \frac{121}{336}$ $00\frac{3}{2}, \frac{127}{336}$	4	0.23	---
bcc	$000, \frac{111}{222}$	Tetrahedral	$\pm 0\frac{11}{24}, \pm\frac{1}{2}, 0\frac{1}{4}$ $\pm\frac{11}{24}, 0, \pm 0\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $\pm\frac{1}{4}, 0\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{4}, 0$	4	0.29	---
Simple hexagonal c/a = 1	000	Trigonal prism	$\pm\frac{121}{222}$	6	0.53	0.59

Tableau I.11. Rapports des rayons des métaux de transitions.

Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Atomic radius	1.620	1.467	1.338	1.267	1.261	1.260	1.252	1.244
CN (12) Å								
C/Me radius ratio	0.467	0.526	0.576	0.609	0.611	0.612	0.616	0.620
N/Me radius ratio	0.457	0.504	0.553	0.584	0.587	0.587	0.591	0.595
Element	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Atomic radius	1.797	1.597	1.456	1.386	—	1.336	1.342	1.373
CN (12) Å								
C/Me radius ratio	0.429	0.483	0.530	0.556	—	0.577	0.574	0.561
N/Me radius ratio	0.418	0.463	0.508	0.534	—	0.554	0.551	0.539
Element	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Atomic radius	1.871	1.585	1.457	1.394	1.373	1.350	1.355	1.385
CN (12) Å								
C/Me radius ratio	0.412	0.486	0.529	0.553	0.561	0.571	0.569	0.557
N/Me radius ratio	0.396	0.467	0.508	0.531	0.539	0.548	0.546	0.534

* Pauling's atomic sizes are used (2, 2a, 5).

La structure des carbures et des nitrures dans les composés interstitiels est complètement différente de celle des solutions solides interstitielles de carbone et d'azote avec les métaux de transitions. Andrews et Hughes remarquent une corrélation intéressante entre la structure cristalline des métaux et de leurs carbures et nitrures :

- 1) L'élément de structure hc ne forme pas des carbures ou des nitrures de sous-structure hexagonale.

- 2) L'élément de structure cfc ne forme pas des carbures ou des nitrures de sous-structure cubique.
- 3) L'élément de structure cc ne possédant pas d'allotropes à empilement compact, forme des carbures ou des nitrures dans lesquels l'atome métallique donne les deux sous-structures (hexagonale et cubique). Le tableau I.12 illustre cette tendance.

Tableau I.12. Structure des métaux et des alliages interstitiels.

TABLE III					
METAL AND INTERSTITIAL ALLOY STRUCTURES*					
Group	Element	Metal structures		Cubic substructure for metal atoms in carbide and nitride	Hexagonal substructure for metal atoms in carbide and nitride
		bcc	hcp		
IV	Ti	E ^b	E	E	—
	Zr	E	E	E	—
	Hf	E	E	E	—
V	V	E	—	E	E
	Nb	E	—	E	E
	Ta	E	—	E ^c	E
VI	Cr	E	—	E	E
	Mo	E	—	E	E
	W	E	—	E	E

I.6. Traitement thermique

Les traitements thermiques sont constitués par un certain nombre d'opérations combinées de chauffage et de refroidissement ayant pour but de :

- augmenter la résistance à la rupture et la limite élastique ;
- augmenter la dureté, permettant à des pièces de mieux résister à l'usure ou aux chocs ;
- affiner les grains ;
- homogénéiser la structure ;
- supprimer les tensions internes (écrouissage) après une déformation plastique à froid.

Les propriétés mécaniques des aciers permettent leur utilisation dans différentes applications. Ces propriétés varient en fonction des éléments alliés et des traitements thermiques appliqués. Pour optimiser les caractéristiques des matériaux en fonction des applications visées, plusieurs traitements thermiques peuvent être successivement appliqués.

Les aciers cryogéniques à 9 % Ni destinés à la fabrication de réservoirs pour le stockage de GNL, nécessitent une microstructure constituée de martensite riche en nickel et d'austénite stable à haute teneur en carbone. Cette microstructure peut être obtenue par :

- quenching and tempering (Q+T) (trempe suivie d'un revenu) ;
- double-normalizing and tempering (NN+T).

Afin de distinguer les aciers utilisés pour les cuves GNL ayant subis le traitement thermique NN+T de ceux qui ont été traités par Q+T, ASTM (American Society for Testing and Materials) se réfère à des spécifications différentes :

- ASTM A 353/353M-93 (1999) : Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, 9% nickel, double normalised and tempered (NN+T);
- ASTM A 553/553M-95 (1999) : Standard Specification Vessel Plates, Alloy Steel, quenched and tempered (Q+T), 8 et 9% nickel (Type I = 9% Ni et Type II = 8% Ni).

En général, les aciers 9% Ni, trempés revenus (Q+T) présentent des valeurs de charge de rupture, de limite élastique, et de ténacité plus élevées à -196 °C que ceux qui ont subi le traitement thermique NN+T. C'est pourquoi les aciers Q+T sont utilisés pour les robes des cuves internes des réservoirs contenant le GNL ou pour les coques des navires. Pour les matériaux de structure ou pour les pièces qui sont soumis à des déformations, les aciers NN+T sont considérés comme étant les plus appropriés.

Les aciers 9% Ni caractérisés dans cette étude sont trempés revenus. Pour cette raison, seul le traitement thermique (Q+T) est détaillé par la suite.

Quenching and tempering (Q+T)

La trempe suivie d'un revenu, est le procédé de fabrication d'un matériau plus dur. Cette méthode est connue depuis des centaines d'années mais n'a été perfectionnée qu'au cours du siècle dernier. Les métaux ont une structure spécifique au niveau moléculaire, et les aciers ont une structure qui se répète dans tout le matériau. La structure des aciers diffère selon la température à laquelle ils sont chauffés. Ils représentent une structure cubique centrée lorsque l'acier est laissé refroidir à un rythme lent. Leur structure est cubique à faces centrées, lorsque la température de l'alliage de fer est supérieure à 760 °C.

La trempe consiste en un chauffage pour atteindre l'austénitisation, suivie d'un refroidissement rapide généralement à l'eau. Ce traitement thermique consiste à figer la structure cristalline obtenue à haute température en refroidissant l'acier très rapidement. Lors du refroidissement, la transformation martensitique commence durant la trempe de l'acier ordinaire au carbone, à partir de sa température de recuit. La martensite trempée est trop fragile et difficile à être utilisée comme un matériau d'outil [5]. L'inconvénient de cette méthode est que le métal devient cassant. Lors de la trempe, l'austénite, se transforme en martensite, ceci produit des phases de martensite-ferrite dans la structure de l'acier. La martensite est un composé hors équilibre thermodynamique du diagramme métastable Fe-C très dur et très fragile. Le rendement et la résistance à la traction, augmentent avec l'augmentation de la fraction volumique de martensite, mais au détriment de la ductilité [38].

Ce processus est alors suivi d'un revenu qui est un processus de chauffage à une température spécifique inférieure afin de soulager le matériau, diminuer les contraintes et minimiser le problème de fragilité. Le revenu, permet une meilleure rediffusion des atomes de carbone dans le matériau, il implique la précipitation des carbures, la diffusion des éléments, la réorganisation des atomes, l'élimination des dislocations, la décomposition de l'austénite conservée, la recristallisation de la structure ferritique d'un grain martensitique et lui confère une meilleure ductilité bien qu'il réduit la dureté du matériau [65]. La température choisie pour le revenu influence directement la dureté de la pièce. Plus la température de revenu augmente, plus la dureté diminue. Durant le revenu, les aciers sont réchauffés à une température supérieure à 800°C afin d'atteindre le domaine austénitique et sont laissés une certaine durée dans ce domaine afin d'obtenir 100% d'austénite qui est homogène en composition chimique. Suite à l'homogénéisation par austénitisation, le refroidissement très rapide peut avoir lieu, afin de figer l'austénite homogène et de conférer de meilleures propriétés mécaniques aux aciers.

Pour l'acier 9% Ni QT :

La norme Américaine ASTM A553, précise :

- Quenching : chauffage de 800 à 925 °C (austénitisation), temps de maintien suffisamment long pour obtenir une température uniforme dans toute l'épaisseur de la tôle, puis refroidissement rapide à l'eau.

- Tempering : chauffage de 565 à 635 °C, temps de maintien 1,2min / mm d'épaisseur avec un minimum de 15 min puis refroidissement à l'air à une vitesse minimale de 165 °C/h.

La norme Européenne EN 10028-4, précise :

- Quenching : chauffage de 770 à 830 °C (austénitisation), temps de maintien suffisamment long pour obtenir une température uniforme dans toute l'épaisseur de la tôle, puis refroidissement rapide à l'eau.
- Tempering : chauffage de 540 à 600 °C, temps de maintien suffisamment long pour obtenir une température uniforme dans toute l'épaisseur de la tôle, puis refroidissement à l'air.

Les avantages de la trempe suivie d'un revenu, est la restructuration de la nature cristalline du métal. L'excellente dureté aux températures cryogéniques est due à la transformation de la martensite en austénite durant le revenu. Les différentes recherches montrent que la présence d'austénite et sa stabilité affectent la dureté et la résistance de l'acier à 9% Ni aux températures cryogéniques [66]. Ex : Les aciers trempés et revenus sont utilisés pour des applications militaires, en raison de la dureté élevée, du haut rapport résistance/poids, et de l'excellente résistance [67].

I.7. Diffusion un processus principal du soudage des aciers

La diffusion désigne la tendance d'un système d'homogénéiser les concentrations des espèces (atome, ion, molécule...) dans un volume. Le déplacement des constituants est observé des zones de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations. La redistribution spatiale d'une espèce chimique peut se faire sous l'effet de gradients chimiques, électriques, thermiques, etc., afin d'atteindre un état d'équilibre.

Adolph Fick a développé deux lois pour expliquer le phénomène de diffusion.

La première loi de Fick montre que le flux des particules diffusées est proportionnel au gradient de concentration selon l'équation suivante :

$$J = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (\text{E-I.1})$$

J : le flux de diffusion, par unité de surface et par unité de temps ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ;

D : le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$: le gradient de concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$).

Cette relation exprime en régime permanent l'évolution d'un ensemble hétérogène d'espèces mal répartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable (ensemble homogène).

La deuxième loi montre l'effet de la diffusion sur le changement de la concentration avec le temps. Cette loi exprime non plus un régime permanent de diffusion, mais un régime transitoire où $\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \neq 0$.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (\text{E-I.2})$$

La combinaison des deux équations précédentes permet d'aboutir à la deuxième loi de Fick suivante :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{E-I.3})$$

$C(x,t)$ est la concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) qui dépend de la position x (m) et du temps t (s)

Les phénomènes de diffusion à l'état solide, correspondent à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal, sous l'effet de l'agitation thermique. Alors que les vitesses de migration des atomes dans le gaz ou les liquides sont pratiquement visibles à l'échelle macroscopique, il est rare sur un métal de voir le phénomène de diffusion à la température ambiante. Ce n'est qu'à haute température (entre T_f et $T_f/2$, avec T_f - température de fusion) que s'effectue la diffusion des atomes dans le réseau cristallin. La diffusion est un phénomène important qui est à la base de tous les traitements thermiques industriels conditionnant les propriétés structurales des matériaux en service [68].

Pour passer d'un site du réseau à l'autre, les atomes ont besoin d'énergie pour rompre les liaisons avec les voisins, et pour provoquer des distorsions du réseau nécessaires pendant le saut. Cette énergie provient de l'énergie thermique qui provoque les vibrations atomiques. L'énergie d'activation (E_{av}) doit être fournie à l'atome pour qu'il puisse rompre les liaisons interatomiques et se déplacer dans la nouvelle position. Cette énergie est proportionnelle à la température d'après la relation : $E_{av} \sim k_B T$ avec k_B constante de Boltzmann. La direction du

flux d'atomes est opposée à celle du flux de vacances. La représentation schématique de la diffusion d'un atome depuis sa position d'origine dans un site vacant du réseau est montrée sur la figure I.29.

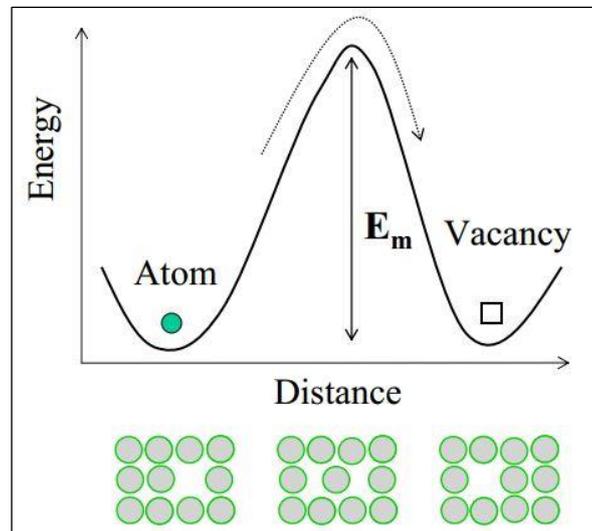


Figure I.29. Représentation schématique de la diffusion d'un atome depuis sa position d'origine dans un site vacant du réseau.

Plusieurs facteurs influencent la diffusion [69] :

- la nature et la structure du matériau hôte ;
- la nature et la structure des espèces diffusantes ;
- la température - est le paramètre le plus important dans le processus de diffusion. Une petite variation de température provoque un grand changement dans la cinétique du processus. La température augmente la mobilité des atomes et par la suite le coefficient de diffusion ;
- le mécanisme de diffusion - la diffusion interstitielle est plus rapide que la diffusion lacunaire ;
- la microstructure - la diffusion est plus rapide dans les matériaux polycristallins par rapport aux monocristaux à cause de la diffusion accélérée le long des joints de grains. Les coefficients de diffusion des espèces dépendent du chemin de diffusion. En général, la diffusivité est plus élevée à travers des régions structurellement moins contraignantes: joints de grains, noyaux de dislocation, surfaces externes. [70,71].

Les deux principaux types de diffusion existants sont :

- la diffusion en volume - diffusion intracristalline normale ;

- la diffusion intergranulaire - diffusion aux joints de grains. Les joints de grains constituent des voies de diffusion plus faciles que le réseau cristallin. Elles accélèrent le processus de diffusion et sont caractérisées par une énergie d'activation inférieure à celle de la diffusion en volume.

La diffusion en volume des atomes dans un cristal met en jeu les défauts lacunaires ou interstitiels avec l'agitation thermique comme cause de déplacement. Les principaux mécanismes de diffusion en volume sont alors [72,73] :

- mécanisme lacunaire, correspond à l'occupation d'une lacune ou vacance laissée par un atome du réseau cristallin qui peut, lui aussi se mouvoir en laissant des lacunes (Figure I.30) ;

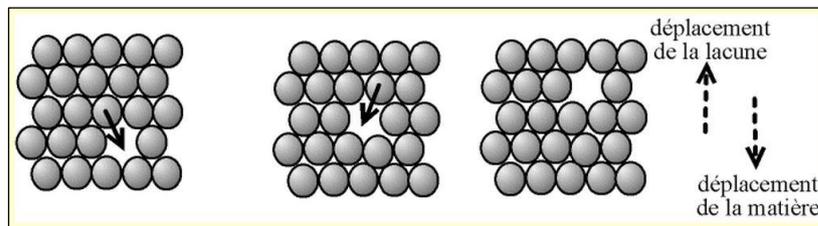


Figure I.30. Mécanisme de diffusion lacunaire.

- mécanisme interstitiel, correspond au déplacement des atomes entre les sites cristallins. Ce processus, nécessite de petits atomes (par exemple C, H, O) pour s'adapter dans les interstices de l'hôte (Figure I.31).

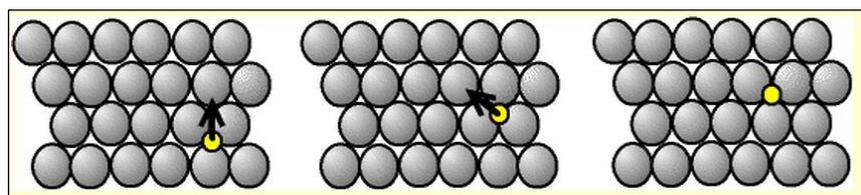


Figure I.31. Mécanisme de diffusion interstitiel.

La diffusion interstitielle est généralement plus rapide que la diffusion de vacance parce que la liaison des interstitiels avec les atomes environnants est généralement plus faible ainsi qu'il existe plus de sites interstitiels accessibles que de sites de vacance.

Le joint de grain est une zone perturbée avec une forte concentration de défauts (lacunes, dislocations). En conséquence le transport atomique se fait plus aisément. La zone intergranulaire se comporte comme un court-circuit de diffusion. La vitesse de diffusion

augmente lorsque la taille des grains diminue. Elle se produit dans les joints de grain des matériaux cristallisés [74]. Divinski et al [75] ont montré que le coefficient de diffusion intergranulaire pour la diffusion du bismuth dans le cuivre est supérieur de 5 ordres de grandeur environ au coefficient de diffusion volumique dans l'intervalle de température (300 °C ; 800 °C) (Figure I.32).

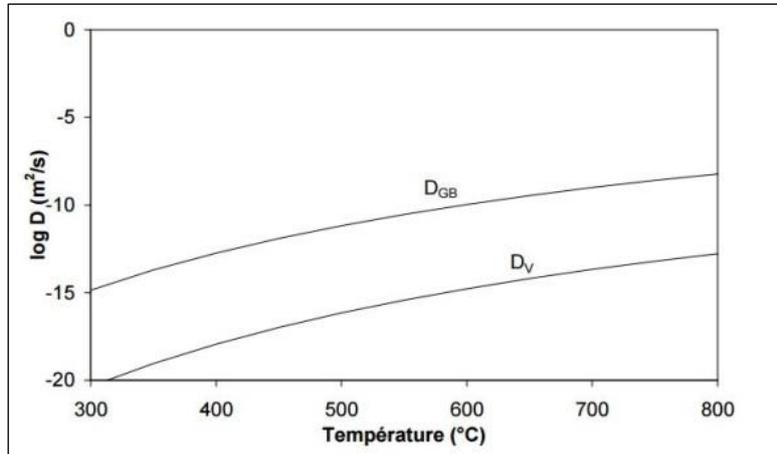


Figure I.32. Evolution des coefficients de diffusion inter granulaire D_{GB} et volumique D_V du bismuth dans le cuivre en fonction de la température [75].

Certains métaux liquides ont tendance à pénétrer dans les joints de grains d'autres métaux solides à haute température, même en l'absence de contrainte. Ce phénomène est connu sous la pénétration intergranulaire du métal par le métal liquide. Il peut en résulter une forte fragilité intergranulaire. Le transfert de masse des éléments métalliques peut se produire au cours de cette pénétration. En fonction de la valeur de l'énergie du joint γ_j par rapport à l'énergie interfaciale solide-liquide γ_{SL} deux phénomènes peuvent avoir lieu : phénomènes de diffusion pour $\gamma_j < 2 \gamma_{SL}$ et phénomènes de mouillage pour $\gamma_j \geq 2 \gamma_{SL}$ (Figure I.33).

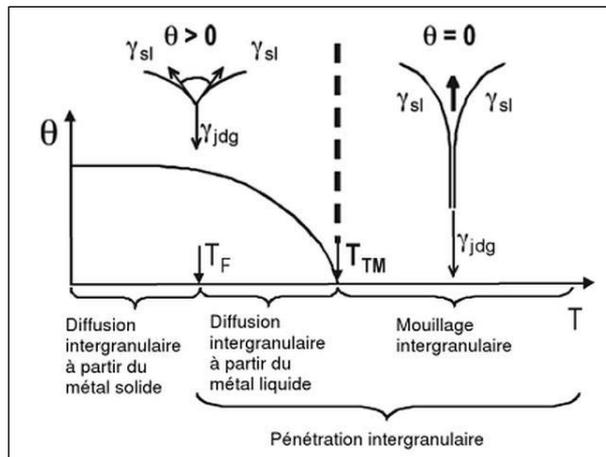


Figure I.33. Evolution de l'angle dièdre avec la température mettant en évidence une température de transition de mouillage qui sépare le domaine de diffusion intergranulaire de celui du mouillage intergranulaire. L'angle dièdre correspond à l'équilibre entre les tensions de surface solide/liquide et la tension associée au joint de grains [76].

La pénétration intergranulaire des métaux par les métaux liquides peut s'effectuer suivant trois mécanismes [77,78] :

- pénétration d'un film liquide par mouillage ;
- dissolution du métal solide dans le métal liquide ;
- diffusion intergranulaire.

La fragilisation par les métaux liquides est caractérisée par un abaissement de la ductilité et la ténacité des matériaux lorsqu'ils sont soumis sous tension au contact d'un métal liquide. Ceci n'apparaît que pour des couples métaux-métaux liquides bien spécifiques [78]. Les règles empiriques pour que la fragilisation se produise sont, que les deux métaux présentent une solution solide étendue ou forment un composé intermétallique.

Les différents mécanismes proposés pour expliquer la fragilisation sont basés sur les trois modèles suivants [79,80].

- réduction de l'énergie de surface par action du métal liquide ;
- dissolution du métal par le métal liquide ;
- réduction des forces de liaison par chimisorption du métal liquide sur le métal solide.

C'est le troisième mécanisme basé sur l'existence d'une adsorption chimique des atomes du métal liquide qui est le plus couramment appliqué.

Dans une opération de soudage, pour prévoir la diffusion, il faut tenir compte à la fois :

- du gradient de température ;
- du champ électrique ;
- des affinités chimiques ;
- des mouvements du métal liquide.

Le soudage est un moyen d'assemblage permanent permettant d'assurer la continuité de la matière. Dans le but de réaliser rapidement la continuité recherchée, il est nécessaire de faire intervenir une énergie d'activation. L'énergie thermique est utilisée pour faire fondre les bords à souder. Cette énergie accélère le processus de diffusion atomique à partir de la zone de fusion vers le métal de base. La figure I.34 met en évidence la diffusion entre une barre en fer pur soudée à une barre en acier contenant des atomes de carbone. L'énergie thermique du soudage permet la diffusion des atomes de carbone de la zone de forte concentration vers la zone de faible concentration.

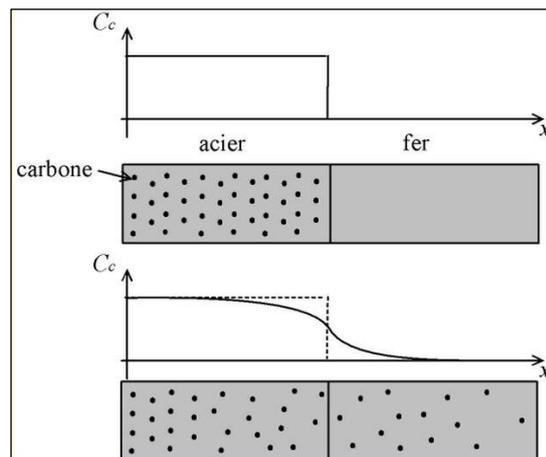


Figure I.34. Diffusion entre deux barres soudées, évolution de la concentration en carbone.

Les différents types de soudage des aciers cryogéniques seront détaillés dans le paragraphe suivant.

I.8. Soudage des aciers 9% Ni (réservoirs GNL)

Le soudage des aciers pour des applications cryogéniques détermine, pour une grande partie, l'intégrité de l'ensemble de la construction. Il est donc très important d'évaluer les procédés de soudage qui peuvent être appliqués ainsi que le type et la composition chimique des consommables. La combinaison optimale devrait fournir les meilleurs propriétés mécaniques et/ou chimiques afin d'assurer l'intégrité de la structure, en tenant compte du rapport coût/efficacité. Les exigences pour ces aciers employés aussi bien pour les réservoirs

GNL que pour les bras de transfert sont, de nos jours, très stricts, et ont augmentés au cours des dernières années dans le but d'utiliser de manière optimale la résistance de ces matériaux.

Les excellentes propriétés de résistance à la fissuration des aciers 9% Ni après traitement thermique doivent être attentivement reconsidérées en présence de soudures. Comme la ténacité d'un matériau est très sensible au changement de microstructure, les soudures peuvent sérieusement altérer les propriétés mécaniques du métal de base et ainsi occasionner des dégradations. Néanmoins, les problèmes de ténacité ne sont pas situés au niveau du métal de soudure où la microstructure austénitique assure un comportement ductile aux plus faibles températures, mais ils se situent dans la Zone Affectée Thermiquement (ZAT) au niveau de ces joints de soudures multi-passes [8,81,82]. D'un point de vue métallurgique, le problème est donc de s'assurer que les multiples cycles thermiques des soudures multi-passes ne réduisent pas les propriétés du métal de base. Cette évaluation est directement liée à la sensibilité d'un acier 9% Ni à la fragilité lors du revenu.

En ce qui concerne la ZAT, il est nécessaire de contrôler les conditions de soudage afin d'obtenir les vitesses de refroidissement adéquates et donc les microstructures les mieux adaptées. Par conséquent, le choix des consommables pour les soudures de ces aciers cryogéniques est très important pour apprécier les performances en matière de sécurité des réservoirs stockant le GNL. Pour éviter des contraintes résiduelles qui seront les plus importantes au niveau de la ZAT, l'élongation des produits consommables utilisés pour les soudures doit être supérieure à celle du matériau de base. Ainsi, les consommables doivent présenter une élongation supérieure à 30%.

Un autre point est à prendre en considération, la dilatation thermique : l'expansion et la contraction du réservoir GNL lorsqu'il est en service. En effet, ces réservoirs ainsi que tous les joints de soudures sont soumis à des cycles thermiques extrêmes. Lorsque la différence des coefficients de dilatation thermique entre le matériau de base (acier 9% Ni) et le métal déposé pour la soudure est trop importante, les concentrations de contraintes thermiques peuvent donner lieu à de la fatigue thermique et, par la suite, conduire à la défaillance du réservoir. Le coefficient de dilatation thermique doit donc être aussi faible que possible et celui du métal d'apport doit être aussi proche que possible du matériau de base. La figure I.35 présente le coefficient de dilatation thermique de l'acier 9% Ni (noté ASTM A 353 / A 553 Type I) en comparaison avec différents types de métal de soudure en fonction de la température. Ces consommables sont:

- E308L, acier inoxydable avec 19 Cr / 9 Ni ;
- ENiCrFe-2, alliage de nickel avec 70 Ni / 19 Cr ;
- ENiCrMo-6, alliage de nickel avec 68 Ni / 13 Cr /6 Mo.

D'après ce graphe (Figure I.35), ENiCrMo-6 est le consommable qui possède le coefficient de dilatation thermique le plus proche de celui du matériau de base, acier à 9% de nickel.

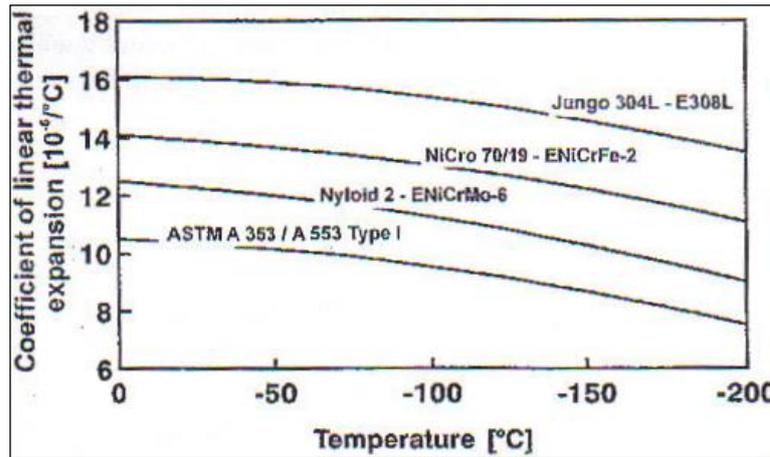


Figure I.35. Comparaison de coefficients thermiques de dilatation de l'acier 9% Ni et de différents consommables de soudure [83].

Tel qu'il vient d'être démontré, le choix le plus judicieux pour les consommables utilisés pour le soudage de l'acier 9% Ni porte sur des alliages à très haute teneur en nickel. En effet, tant pour les propriétés de ductilité/élongation et de dilatation thermique, les alliages au nickel sont les plus appropriés pour être utilisés comme consommables pour les soudures.

I.9. Propriétés mécaniques des aciers cryogéniques

Par ses fonctions (l'amarrage et le déchargement des navires, le stockage dans les réservoirs, et la regazéification), le terminal méthanier est un maillon de la chaîne dans le transport du gaz. Le stockage et le transport du gaz naturel liquéfié nécessite la mise en place de structures constituées de matériaux capables de résister à des températures cryogéniques.

Les réservoirs en acier 9% Ni, ainsi que les bras de transfert en aciers inoxydables 304/304L et 316/316L utilisés respectivement pour le stockage et le transport du gaz naturel liquéfié dans les terminaux méthaniers sont soumis à différentes contraintes mécaniques et thermiques. Ces contraintes peuvent altérer leurs propriétés mécaniques, entraîner le processus de fragilisation et conduire à l'apparition de fissures voire même à la rupture de ces

matériaux. L'accumulation de ces contraintes provoque des détériorations du comportement en fatigue mécanique et thermique.

Afin de construire de grands réservoirs de stockage de GNL, il est important d'étudier leurs propriétés mécaniques et structurales dans les conditions réelles. Généralement les matériaux métalliques sont fragiles à basse température. Par conséquent, il est utile de connaître le comportement au durcissement du matériau, y compris le durcissement dû à la basse température lorsqu'une charge d'impact est appliquée à ce matériau. Shin et al. ont réalisé des essais de traction par choc à la température ambiante et à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec des vitesses de déformation de 10^{-3} à $5 \times 10^2\text{ s}^{-1}$ afin de mettre en évidence le comportement en déformation de ces aciers 9% Ni. Les courbes contrainte/déformation, obtenus par traction à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ont montré une augmentation significative de la résistance à la rupture par rapport à l'ambiante. Ceci est dû à l'important durcissement qui s'opère à basse température [36].

Des études ont été réalisées pour estimer la ténacité, la résistance à la rupture des pièces soudées. Ces études montrent que les structures soudées sont moins résistantes à la fatigue que les métaux de base, en raison des contraintes résiduelles qui diminuent la limite élastique au niveau de ces soudures [84,85]. Le soudage peut sérieusement détériorer la métallurgie et les propriétés mécaniques des matériaux et généralement provoquer des dégradations des propriétés. La ténacité d'un matériau est très sensible aux changements de microstructure au sein de la Zone Affectée Thermiquement (ZAT) au niveau des joints de soudures multi-passes. Par conséquent l'évaluation correcte des caractéristiques de la fracture dans les ZAT des multi passes soudées des aciers à 9% Ni est très importante dans l'évaluation des performances de sécurité des réservoirs de stockage de GNL. L'intégrité des structures soudées, est considérablement réduite par la fatigue en présence des défauts dans les soudures métalliques comme par exemple une fusion incomplète, des porosités. Les microporosités présentes au niveau des soudures, qui n'ont pu être dépistées lors des opérations de contrôle non destructrices des soudures habituelles, se révèlent être le siège de concentration des contraintes lors des tests de fatigue, d'où un comportement en fatigue plus faible que celui des métaux de base notamment à basses températures [86]. De plus, les structures soudées sont moins résistantes à la fatigue que les métaux de base, quelle que soit la température, en raison des contraintes résiduelles qui diminuent la limite élastique au niveau de ces soudures [87]. Ces contraintes résiduelles sont induites au niveau des soudures lors de la contraction du matériau pendant son refroidissement [88]. En général, les sites d'initiation des fissures des métaux de soudure trouvent leurs origines au niveau des pores et des inclusions, et au niveau

des interfaces des soudures multi passes, là où les oxydes et les carbures ont précipité [89], [90]. Les pores ou inclusions facilitent l'amorce de fissure et diminuent ainsi les propriétés de résistance à la fatigue. Les facteurs importants pour la détermination de la résistance à la fatigue d'un assemblage soudé semblent être la nature des défauts internes contenus dans la soudure et la manière dont ces défauts interagissent sous contraintes dans et autour de la soudure au cours de la durée de vie en fatigue [91]. De nombreuses ruptures qui se produisent au niveau des joints de soudure impliquent des fissures de fatigue qui proviennent des défauts des soudures [92].

I.10. Conclusion

Face à l'augmentation générale de la consommation d'énergie, l'exploitation du GNL connaît un intérêt croissant, d'où un marché en forte expansion avec de nombreux projets d'installation de terminaux méthaniers.

La construction des réservoirs qui stockent le GNL à -163 °C et des bras de transfert nécessite des matériaux présentant d'excellentes propriétés mécaniques aux températures extrêmement basses. Les aciers cryogéniques à 9% de nickel et les aciers inoxydables austénitiques type 304/304L et 316/316L semblent répondre à ces exigences, puisqu'ils sont ductiles, tenaces, résistants à la fissuration, et présentent une résistance élevée et une bonne aptitude au soudage.

Les excellentes propriétés mécaniques de ces matériaux, notamment leur résistance aux chocs et leur ténacité à très basses températures découlent d'une composition chimique adéquate (faible teneur en carbone, 9 - 10% de nickel) et d'une microstructure optimale résultant d'un traitement thermique adapté.

Les réservoirs stockant le GNL sont en aciers cryogéniques à 9% de nickel, dont la microstructure est constituée d'une phase ferritique d'un grain martensitique en présence d'austénite, avec une teneur élevée en nickel.

Les bras de transfert, du fait qu'ils sont en contact direct avec le milieu extérieur, doivent également présenter une excellente tenue à la corrosion. Par conséquent, ces derniers sont construits en acier inoxydable austénitique type 316L.

Les tôles constituant les réservoirs comme les tuyaux des bras de transfert sont assemblés par soudage. La combinaison optimale procédés de soudage et composition chimique des

consommables fournissent des soudures qui conservent les propriétés mécaniques et/ou chimiques du matériau de base afin de satisfaire aux conditions de service qui lui sont imposées.

Néanmoins, ces matériaux, dans le cadre de ces applications cryogéniques, sont soumis à des sollicitations complexes : contraintes thermiques et mécaniques qui pourraient engendrer des dégradations des propriétés mécaniques de ces matériaux. L'exploitation d'un terminal méthanier s'étale sur plusieurs décennies, l'accumulation de ces contraintes provoque, par conséquent, des endommagements du comportement en fatigue thermique et mécanique qui peuvent conduire à la fragilisation des matériaux jusqu'à rupture.

La résistance en traction et la résistance à la fatigue de ces aciers en tant que métal de base et de soudure ont fait l'objet d'un certain nombre d'études [83,93]. Il a été démontré, au cours de ces études, que la résistance à la rupture de ces matériaux cryogéniques est améliorée aux basses températures, du fait de l'important durcissement qui s'opère à ces températures. Toutefois les structures soudées sont moins résistantes à la fatigue que les métaux de base, et généralement les ruptures qui se produisent au niveau des joints de soudure impliquent des fissures de fatigue qui proviennent des défauts de ces soudures.

Afin de garantir la fiabilité de ces structures exposées à de très basses températures et dans le but de prévenir une défaillance, il est indispensable d'évaluer les propriétés mécaniques et structurales de ces matériaux, y compris au niveau des soudures dans les conditions réelles d'exploitation.

Chapitre II. Méthodes expérimentales

Ce chapitre sera consacré aux techniques utilisées (principes et conditions opératoires) pour la réalisation des analyses chimiques et des caractérisations structurales des aciers cryogéniques et des joints soudés correspondants.

II.1. Méthodes de caractérisations chimiques

L'analyse de la composition chimique des échantillons a été réalisée par les méthodes suivantes :

- Spectrométrie d'émission atomique - Inductively coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES);
- Fluorescence X;
- Analyse instrumentale des gaz - Instrumental Gas Analysis (IGA).

II.1.1. Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)

a) Principe de la méthode

L'émission atomique est basée sur la propriété des atomes de passer d'un état excité à un état stable en émettant des raies de longueurs d'ondes caractéristiques de chaque atome. Cette technique repose sur la mesure de cette énergie émise sous forme d'un rayon lumineux à une longueur d'onde spécifique. La figure II.1 montre le principe de la méthode.

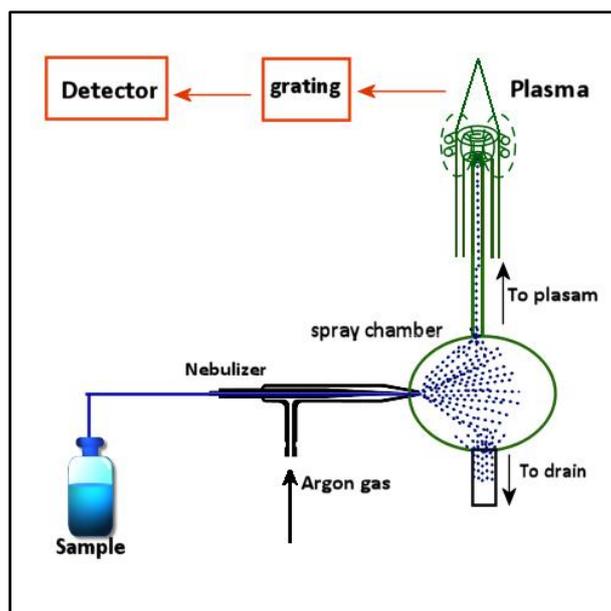


Figure II.1. Principe de la spectrométrie d'émission atomique (ICP AES).

L'excitation de l'échantillon se réalise au niveau d'une torche plasma. L'échantillon arrive à la torche sous forme de fines gouttelettes ne dépassant pas quelques microns de diamètre. Pour cela, un nébuliseur comportant deux arrivées est utilisé, l'une pour l'échantillon en solution et l'autre pour le gaz (argon, Ar). L'argon (Ar) sert à briser le liquide en gouttelettes et donc à générer l'aérosol primaire. Ce dernier sera transformé en microgouttelettes de quelques micromètres, après élimination des grosses gouttelettes par gravité, dans la chambre de nébulisation. L'aérosol ainsi formé est envoyé par le flux de gaz dans une torche à plasma d'argon à très haute température (6 000 °C - 10 000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier, et atomiser l'échantillon. Donc le plasma excite les atomes qui en revenant à leur état fondamental émettent des photons qui seront détectés par un détecteur spécifique. L'intensité des photons est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon. Le plasma est entretenu par un champ magnétique induit par une bobine. Les rayons émis sont détectés dans notre cas par un détecteur à injection de charge (CID = Charge Injection Device).

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'émission Thermo Fisher® iCAP série 6000. La mesure de l'émission des éléments étudiés a été effectuée prioritairement dans l'axe du plasma (mode axial) pour améliorer les limites de détection et augmenter la sensibilité. La présence d'éléments à des teneurs élevées (Fe, Ni par exemple) a nécessité d'effectuer la mesure de l'émission en visée radiale sur ces éléments de manière à ne pas saturer le détecteur.

Pour chaque élément, différentes raies d'émission correspondantes aux différentes longueurs d'onde sont disponibles. Ces raies ont été judicieusement choisies afin de pouvoir

analyser l'ensemble des éléments dans le même échantillon et minimiser les éventuels phénomènes d'interférence. L'appareil est calibré à partir d'une gamme étalon multi-élémentaires.

b) Préparation des échantillons

L'ICP-AES nécessite une mise en solution préalable des échantillons. Environ 0,1 g d'échantillon sous forme de copeaux sont pesés et déposés dans un récipient en PTFE (PolyTétraFluoroEthylène ou téflon). Ces échantillons sont solubilisés par un mélange de trois acides concentrés 5 ml d'acide chlorhydrique (HCl à 30%), 2 ml d'acide nitrique (HNO₃ à 63%) et 0,5 ml d'acide fluorhydrique (HF à 51%) pendant 30 min au microonde MDS 2000. Après refroidissement, la solution obtenue est ajustée à 50 ml d'eau ultra pure.

Avant mise en solution les copeaux sont dégraissés afin de retirer les matières exogènes provenant de l'usinage. La procédure de nettoyage inclue :

- traitement par l'acétone dans un bain d'ultrasons (15 min),
- rinçage à l'eau ultra pure ;
- élimination des oxydes de la surface par l'acide nitrique (25% - 1 min) ;
- rinçage à l'eau ultra pure ;
- séchage à l'étuve à 100 °C.

L'erreur de l'analyse estimée à 5%, provient de la précision de la balance, de l'erreur de dilution, de la précision de la pipette et de la précision de lecture.

c) Avantages

- analyse simultanée et rapide d'un grand nombre d'éléments ;
- grande plage de linéarité (du ppb à la centaine du ppm) ;
- limites de détection de l'ordre de quelques µg/l ;
- elle se révèle très efficace pour la quantification des macro-composants dans les aciers [94].

d) Inconvénients

Les limitations de cette technique sont essentiellement liées à des phénomènes d'interférences spectrales, c'est-à-dire à la superposition de raies d'émission atomique des

éléments différents. Les spectromètres sont conçus afin d'offrir la plus grande possibilité de séparation des longueurs d'onde, mais les interférences sur certaines raies ne peuvent être évitées. Donc pour chaque élément chimique il faut choisir les raies d'émission les moins sensibles à de possibles interférences.

II.1.2. Spectrométrie de Fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X (FX ou XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse élémentaire qui permet de qualifier et quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon.

a) Principe de la méthode

La Fluorescence X utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X).

Le principe de l'analyse est le suivant :

- excitation de l'échantillon avec un rayonnement standard (solicitation avec un tube à rayon X) ;
- analyse du rayonnement propre réémis par l'échantillon. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. L'analyse de ce spectre permet de déduire la composition élémentaire (les concentrations massiques en éléments).

Les analyses ont été effectuées avec un analyseur de métaux portable NITON XLT 793 : analyses rapides (quelques secondes), non destructrices et fiables. Les résultats obtenus par spectrométrie de fluorescence X correspondent à la moyenne de 10 analyses de 30 secondes chacune pour chaque matériau. Les échantillons étudiés se présentent sous forme d'une lame métallique rectangulaire.

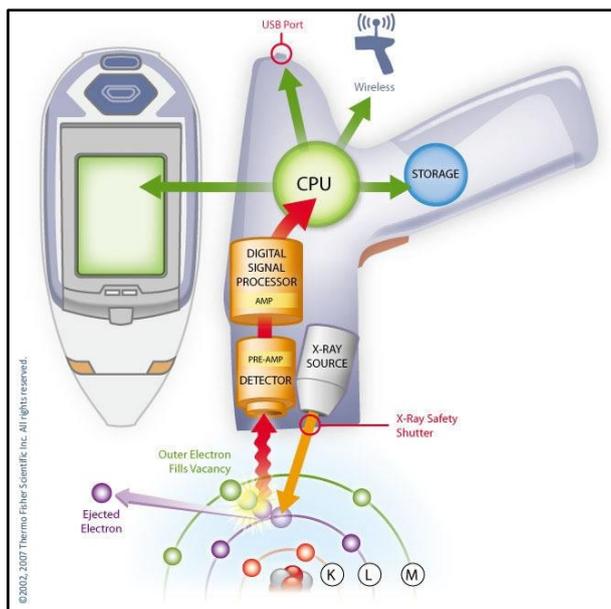


Figure II.2. Principe de la fluorescence X.

b) Avantages

C'est une méthode rapide, ne nécessite pas de préparation préalable de l'échantillon solide. Elle permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres....

c) Inconvénients

Elle ne peut pas mesurer les éléments légers (faible numéro atomique : Z) : les mesures de l'hydrogène H, du lithium Li et du Béryllium Be sont impossibles, celles du Bore B, du Carbone C, de l'azote N, de l'oxygène O et du Fluor sont délicates.

II.1.3. Analyse instrumentale des gaz

L'analyse instrumentale des gaz - Instrumental Gas Analysis (IGA) est une méthode traditionnelle de mesure des éléments qui forment des gaz (C, H, N, S, O) présents dans les matériaux solides. Un four à haute température est utilisé pour chauffer rapidement les échantillons et convertir ainsi certains éléments en formes volatiles pour les séparer et les mesurer. Comme méthodes de détection elle utilise l'absorption infrarouge ou la méthode de thermo conductivité. Elle s'applique largement à l'analyse des métaux et surtout des aciers [95]. Le principe de l'analyse instrumentale des gaz est présenté sur la figure II.3.

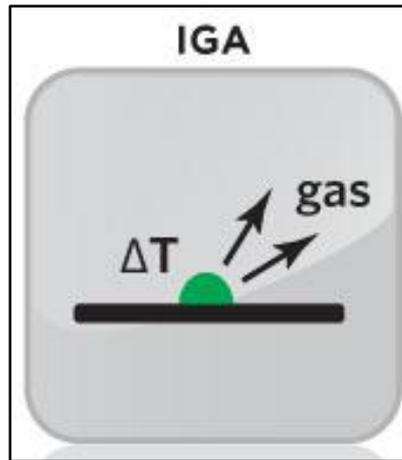


Figure II.3. Principe de l'analyse instrumentale des gaz.

Le carbone et le soufre se mesurent par détection infrarouge après combustion sous oxygène pur. La méthode analytique se fonde sur l'oxydation complète de l'échantillon solide par combustion dans un plasma d'oxygène (au-delà de 2000 °C). L'échantillon est placé dans le creuset en céramique d'un four à induction à haute fréquence, où il est chauffé. La combustion de l'échantillon libère divers gaz qui se mesurent par quatre détecteurs infrarouges. L'analyse du SO₂ détermine la teneur en soufre. L'analyse du CO et du CO₂ détermine la teneur en carbone. Un flux de gaz inerte transporte les gaz dégagés à partir de l'échantillon hors de la chambre de fusion. Les gaz de fusion sont séparés et transportés vers le détecteur. Les concentrations individuelles pour les gaz émis sont détectées par absorption dans l'infrarouge. Le carbone et le soufre ont été détectés par analyseur spécifique LECO CS 444 (pour C et S).

L'azote, l'oxygène et l'hydrogène se mesurent par la méthode de fusion sous gaz inerte. L'échantillon sous forme de copeaux est placé dans un creuset en graphite et introduit dans un four à électrodes. Après l'avoir purgé avec un gaz inerte (He ou Ar), un fort courant passe à travers le creuset, ce qui crée une augmentation de la température (au-dessus de 2500 °C). Tous les gaz produits dans le four (CO, CO₂, N₂ et H₂) se libèrent dans le flux de gaz inerte qui est dirigé vers le détecteur approprié : un détecteur à infrarouge pour mesurer O comme CO, ou un catharomètre qui mesure N et H par de conductivité thermique. Le calibrage des instruments est effectué en se servant de matériaux de référence certifiés. L'oxygène et l'azote ont été détectés par LECO TC 436.

Les appareils LECO TC 436 et CS 444 fonctionnent sur le principe de la fusion d'un gaz inerte qui est utilisé pour déterminer la teneur quantitative du gaz dans les matériaux ferreux et non ferreux. Les résultats quantitatifs pour la plupart des métaux et alliages peuvent être

obtenues dans la gamme des parties par million aux parties par milliard pour l'azote, l'hydrogène et l'oxygène. Un gramme de matériau est nécessaire pour la détermination de l'azote ou de l'oxygène. Les échantillons peuvent être des solides, sous forme de copeaux ou de poudres. La détermination de l'hydrogène nécessite généralement deux grammes d'un échantillon solide.

a) Principe du doseur spécifique (C, S) LECO CS-444

- oxydation de la matrice en présence de catalyseur dans un four à induction sous balayage d'oxygène ;
- détection du pic CO₂ par IR ;
- gamme d'utilisation : 0,01 % à 100 % ;
- incertitude relative : 1 à 5 %.

b) Principe du doseur spécifique (H, O, N) LECO TC 436

- fusion réductrice de la matrice sous balayage d'hélium (four à effet Joule) ;
- l'oxygène est détecté sous forme CO₂ (interaction avec le creuset en graphite) par IR ;
- l'azote est détecté par conductibilité thermique ;
- gamme d'utilisation : 0,0001 à 60 % ;
- incertitude relative : 1 à 10 %.

II.2. Méthodes structurales

L'étude structurale des matériaux est indispensable pour la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques et par la suite leur adaptation à des applications convenables. Dernièrement, nous constatons un fort intérêt pour les instruments développés sur les synchrotrons de troisièmes générations et les sources de neutrons. Ces techniques proposent plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles de laboratoire. Dans ce paragraphe nous exposerons d'abord les méthodes structurales traditionnelles de laboratoire et par la suite nous présenterons les méthodes utilisant les grands instruments.

II.2.1. Méthodes structurales de laboratoire

II.2.1.1. Spectroscopie Mössbauer sur ^{57}Fe

Un spectromètre Mössbauer comprend une source de rayons-gamma, qui se déplace avec une accélération constante. L'énergie du rayonnement-gamma est donc modifiée par effet Doppler. Le rayonnement-gamma est absorbé par un absorbeur stationnaire (échantillon). Le spectre est donc enregistré comme un pourcentage de transmission relative en fonction de la vitesse de la source, qui est une mesure de l'énergie du rayonnement-gamma. La représentation schématique du spectromètre Mössbauer est présentée sur la figure II.4.

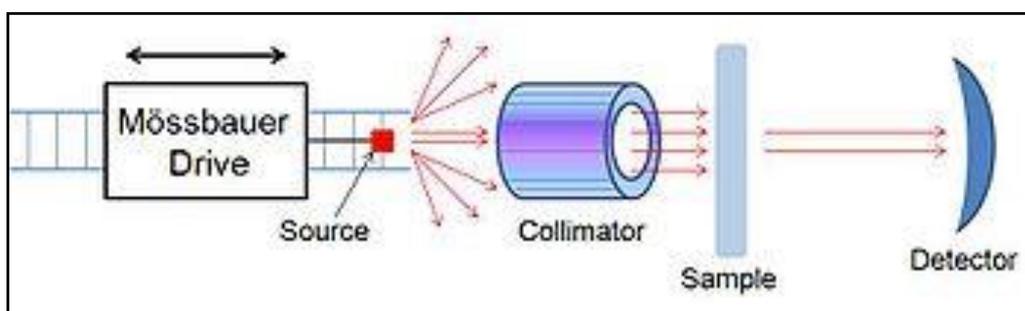


Figure II.4. La présentation schématique d'un spectromètre Mössbauer.

La spectroscopie Mössbauer (allemand : Mößbauer) est une technique de spectroscopie basée sur la résonance, sans recul, d'absorption et d'émission de rayons gamma dans les solides. Cette résonance d'émission et d'absorption a été observée pour la première fois par Rudolf Mössbauer au cours de ses études supérieures en 1957 et s'appelle l'effet Mössbauer en son honneur. Mössbauer a reçu le prix Nobel en 1961 pour ce travail¹⁰ [96]. Comme la spectroscopie RMN, la spectroscopie Mössbauer sonde les minuscules changements dans les niveaux d'énergie d'un noyau en réponse à son environnement. En règle générale, trois types d'interaction nucléaire peuvent être observés : (i) un déplacement isométrique, également connu sous le nom d'un déplacement chimique ; (ii) un éclatement quadripolaire et (iii) un éclatement magnétique, également connu sous le nom de l'effet Zeeman¹¹. En raison de la haute énergie et des largeurs de ligne extrêmement étroite des rayons gamma, la spectroscopie Mössbauer est une des techniques les plus sensibles en termes de résolution d'énergie, capable de détecter des changements d'énergie de l'ordre de $\Delta E/E \approx 10^{-11}$.

¹⁰ <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect/Intropart1.asp>

¹¹ <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect/part2.asp>

Au cours de la spectroscopie d'absorption Mössbauer, la source est accélérée par le biais de toute une gamme de vitesses à l'aide d'un moteur linéaire. L'énergie du rayonnement-gamma est donc modifiée par effet Doppler et analysée sur une plage donnée. Une gamme typique des vitesses de ^{57}Fe , par exemple, peut être ± 11 mm/s ($1 \text{ mm/s} = 48.075 \text{ neV}$)¹ [97]. Dans les spectres qui en résultent, l'intensité des rayons gamma est tracée en fonction de la vitesse de la source. À des vitesses correspondant aux résonances des niveaux d'énergie de l'échantillon, une fraction des rayons gamma est absorbée, entraînant une baisse de l'intensité mesurée représentée par le spectre. Le nombre, les positions et les intensités des pics d'absorption fournissent des informations sur l'environnement chimique des noyaux absorbants et peuvent être utilisés pour caractériser l'échantillon.

La spectroscopie Mössbauer est limitée par la nécessité d'une source de rayons gamma convenable. Généralement, il s'agit d'un parent radioactif qui se désintègre à l'isotope souhaité. Par exemple, la source de ^{57}Fe se compose de ^{57}Co , les désintégrations par électron capturé à un état excité de ^{57}Fe , puis par la suite se désintègre à un état fondamental émettant le rayonnement gamma souhaité. Idéalement, l'isotope parent aura une demi-vie suffisamment longue pour rester utile, mais aura aussi un taux de décroissance suffisant pour fournir l'intensité nécessaire du rayonnement. En outre, l'énergie de rayons gamma devrait être relativement faible, sinon le système aura une faible fraction d'absorption sans recul entraînant un faible rapport signal-bruit et nécessitant une longue période d'acquisition du spectre. Le tableau périodique ci-dessous indique les éléments ayant un isotope convenant à la spectroscopie Mössbauer. De ce nombre, ^{57}Fe est de loin l'élément le plus courant à étudier à l'aide de la technique, bien que ^{129}I , ^{119}Sn et ^{121}Sb sont aussi fréquemment étudiés.

Tableau II.1. Les éléments ayant un isotope convenant à la spectroscopie Mössbauer.

Tableau périodique des éléments chimiques convenants à la spectroscopie Mössbauer																	
H																	He
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
Mössbauer-active elements						Gamma-ray sources						Unsuitable for Mössbauer					

Paramètres Mössbauer

(i) **Déplacement isomérique** : c'est une mesure relative décrivant un changement dans l'énergie de résonance d'un noyau due à la transition des électrons au sein de ses orbitales s . Le spectre entier est déplacé soit en direction positive ou négative selon la densité des électrons s . Cependant, les électrons p , d et autres peuvent influencer la densité électronique par un effet d'écrantage. La densité électronique s peut également être influencée par l'état d'oxydation et l'environnement chimique de l'atome. Déplacement isomérique (déplacement chimique, CS) est donné par l'Eq. (E-II.1),

$$CS = K (R_e^2 - R_g^2) \{ [\Psi_s^2(0)]_a - [\Psi_s^2(0)]_b \} \quad (\text{E-II.1})$$

où K est une constante nucléaire, $(R_e^2 - R_g^2)$ est la différence des rayons du noyau à l'état excité et fondamental, et $[\Psi_s^2(0)]_a - [\Psi_s^2(0)]_b$ est la différence de densité des électrons à l'état excité et fondamental.

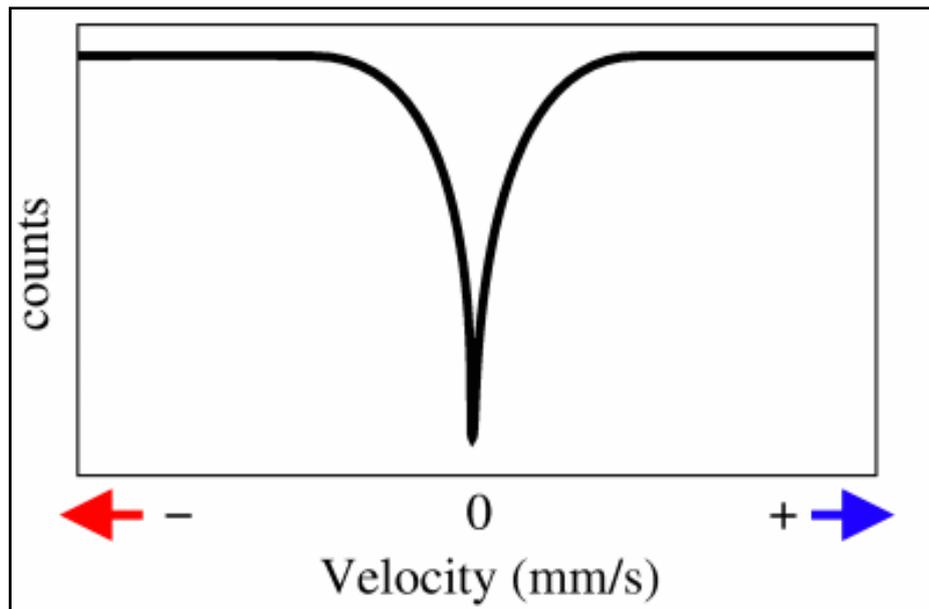


Figure II.5. Spectre Mössbauer schématique qui montre l'échelle de vitesse de la source vis-à-vis de l'échantillon.

(ii) **Eclatement quadripolaire** (Figure II.6) : reflète l'interaction entre le noyau et le gradient du champ électrique autour de noyau (GCE), caractérisé par le tenseur GCE avec les composantes V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} . Les noyaux non sphériques, c'est-à-dire ayant un nombre quantique angulaire $I > 1/2$, possèdent un moment quadripolaire nucléaire Q . L'éclatement quadripolaire Δ est donné par l'Eq. (E-II.2)

$$\Delta = \frac{1}{2} eQV_{zz} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)} \quad (\text{E-II.2})$$

où e est la charge d'électron et $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ le paramètre d'asymétrie.

Dans le cas d'un isotope ayant $I = 3/2$ en état excité, comme ^{57}Fe ou ^{119}Sn , la transition $3/2$ à $1/2$ est divisé en deux sous-états : $m_I = \pm 1/2$ et $m_I = \pm 3/2$. Ils apparaissent comme deux pics spécifiques dans un spectre, parfois appelé un « doublet ». L'éclatement quadripolaire Δ est mesuré par la séparation entre ces deux pics et reflète le caractère du champ électrique au niveau du noyau.

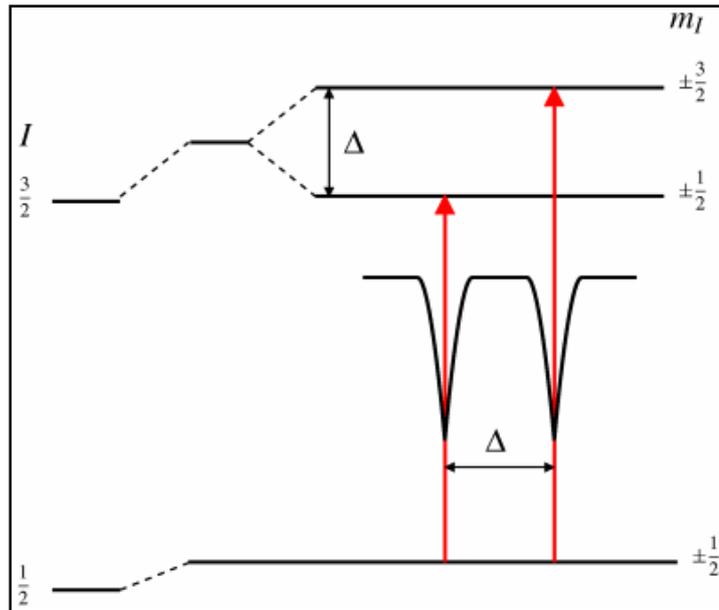


Figure II.6. Eclatement quadripolaire Δ pour une transition $3/2 - 1/2$.

(iii) **Eclatement magnétique** (Figure II.7) est le résultat de l'interaction entre le noyau et le champ magnétique environnant. Un noyau avec spin I se fractionne en $2I + 1$ niveaux en présence du champ magnétique H , Eq. (E-II.3)

$$E_m(m_I) = -g_n \mu_n H m_I \quad (\text{E-II.3})$$

où g_n est le rapport gyromagnétique nucléaire, μ_n le moment magnétique nucléaire et m_I le nombre quantique magnétique.

Par exemple, un noyau ayant un spin $I = 3/2$ sera fractionné en 4 sous-états non dégénérés avec des valeurs de m_I de $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$ et $-3/2$. Chaque fractionnement est hyperfin, étant de l'ordre de 10^{-7} eV. La règle de la restriction de dipôles magnétiques signifie que les transitions entre l'état excité et l'état fondamental peuvent survenir seulement dans le cas où m_I change par 0 ou 1. Cela donne six transitions possibles pour une transition $3/2$ à $1/2$ appelé également un «sextuplet» (Figure II.7).

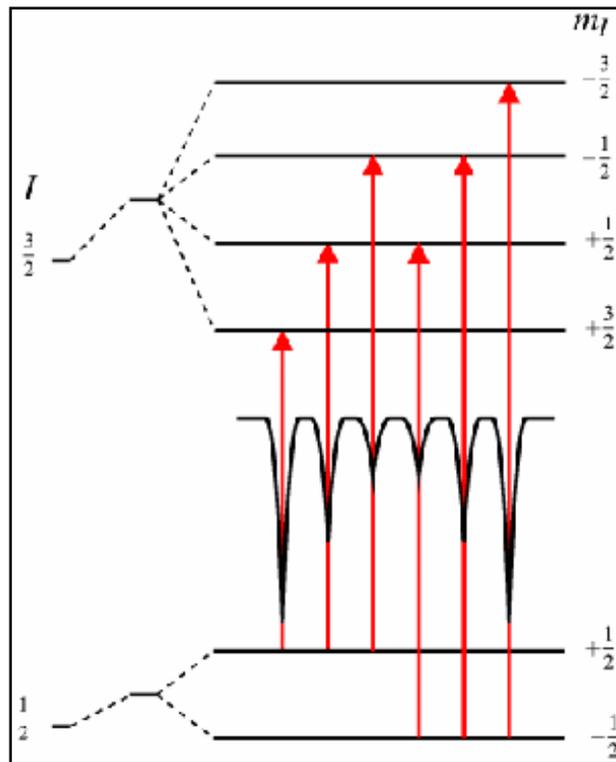


Figure II.7. Eclatement magnétique de niveaux énergétiques nucléaires.

Les trois paramètres Mössbauer : (i) déplacement isomérique, (ii) éclatement quadrupolaire et (iii) éclatement magnétique peuvent souvent être utilisées pour identifier un composé particulier en le comparant à des spectres connus. Une vaste base de données, y compris la plupart des paramètres Mössbauer publiés disponibles dans la littérature est maintenu par le Centre de données Effet Mössbauer [98].

Les échantillons métalliques mesurés par spectroscopie Mössbauer, se présentent sous la forme de fines lamelles d'épaisseur de 20 ou 50 μm . Cette épaisseur est obtenue par polissage mécanique au préalable de l'échantillon à l'aide d'une polisseuse automatique (Phoenix 4000). Des disques de 1200 SiC, 9 μm , 3 μm et 1 μm en utilisant successivement comme lubrifiant de l'eau, une suspension de diamant en solution aqueuse et une suspension d'alumine en solution légèrement acide sont utilisés pour polir ces échantillons. Un nettoyage par ultrason a été effectué à chaque changement de disque.

Une photo du spectromètre Mössbauer disponible au laboratoire est présentée sur la figure II.8.

La configuration standard du spectromètre Mössbauer en mode de transition utilisé dans notre laboratoire est la suivante (Figure II.9):

- Mössbauer Velocity Transducer MVT-1000 ;
- Mössbauer Velocity Calibrator MVC-450 ;
- Mössbauer Drive Unit MDU-1200 ;
- Preamplifier PEA-6 ;
- Amplifier AMP-1000 ;
- Proportional Counter LND-45431 ;
- HV Supply HVS-2 ;
- Data Acquisition Module CMCA-550 ;
- Digital Function Generator DFG-1200.



Figure II.8. Spectromètre Mössbauer au laboratoire de Physico-chimie de l'Atmosphère (Dunkerque).

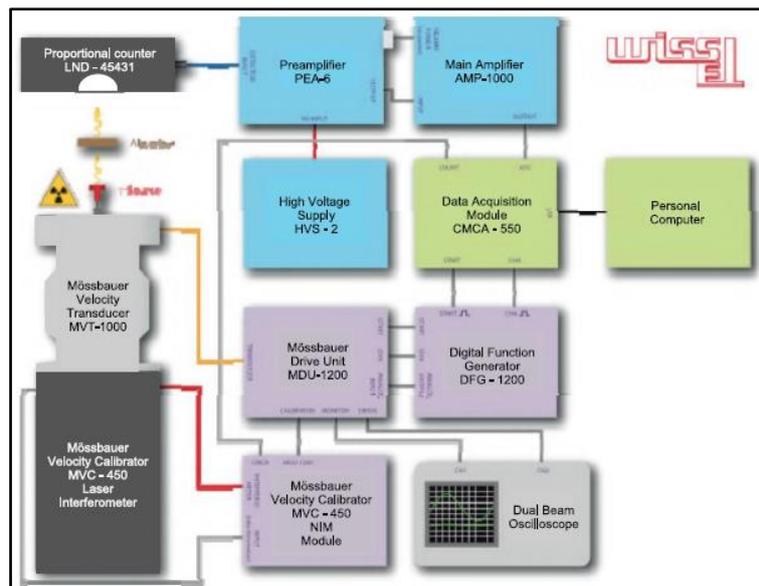


Figure II.9. Configuration standard du spectromètre Mössbauer disponible au laboratoire.

II.2.1.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique essentielle dans la caractérisation des matériaux cristallisés. C'est une méthode d'analyse non destructive des solides, elle permet de suivre l'évolution du changement structural des matériaux, d'identifier les phases cristallines et de distinguer les différentes formes cristallographiques d'un même composé chimique comme la martensite, l'austénite, la ferrite,... dans un acier. Chaque phase cristalline d'un composé est caractérisée par des pics de diffraction spécifiques. Un diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Ainsi, les éventuels changements de phases qui peuvent avoir lieu au cours du processus de vieillissement thermique à froid et au cours de la fatigue mécanique à température ambiante et à basse température peuvent être mis en évidence par cette technique d'analyse. Il est alors possible d'établir une corrélation entre l'évolution de la microstructure du matériau et ses propriétés mécaniques. Toutes les mesures structurales par DRX sont basées sur la loi de Bragg.

Principe de la diffraction des rayons X (Loi de Bragg)

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895 [99]. Ils sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constituée de photons dont la longueur d'onde est comprise entre $0,1\text{\AA}$ et 100\AA ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ cm}$). En termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1–100 keV, comme l'indique la relation :

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{E-II.4})$$

où :

E, ν, λ Energie, Fréquence et Longueur d'onde du photon, respectivement

h Constante de Planck, $h = 6,6260755 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s} = 4,1356692 \times 10^{-15}\text{ eV}\cdot\text{s}$

c Vitesse de la lumière, $c = 3 \times 10^8\text{ m/s} = 3 \times 10^{18}\text{ \AA/s}$

En remplaçant les constantes par les valeurs appropriées, nous obtenons:

$$E(\text{KeV}) = 12,395\lambda(\text{\AA}) \quad (\text{E-II.5})$$

La diffraction se manifeste quand un rayon X incident interagit avec un cristal. La diffraction dans les solides cristallins suit la loi de Bragg (Figure II.10) :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{E-II.6})$$

où :

- d_{hkl} Distance inter réticulaire (Å)
- 2θ Angle formé par les faisceaux incidents et diffracté (°)
- λ Longueur d'onde de la source RX
- n Ordre de série de diffraction de Bragg (nombre entier).

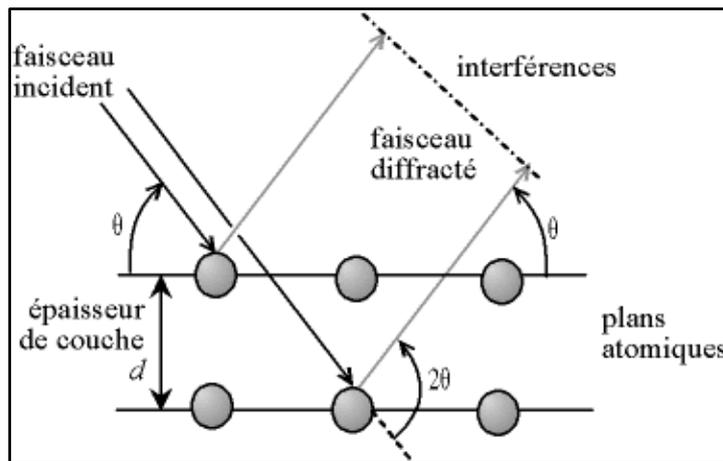


Figure II.10. Schéma de la loi de Bragg.

Un cristal est constitué par un motif, qui peut contenir plusieurs atomes, et qui est répété de façon périodique sur les nœuds d'un réseau défini par trois vecteurs de base a_1, a_2, a_3 . Ces réseaux peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés «plans réticulaires (hkl)» et les distances caractéristiques qui les séparent «distances interréticulaires d_{hkl} ».

Les analyses aux rayons X classiques du laboratoire sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance équipé d'un tube de Rayons X pourvu d'une anticathode de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les échantillons caractérisés structurellement par DRX se présentent sous la forme carrée de dimensions 8 mm x 8 mm, d'épaisseur 1 mm.

La figure II.11 expose le schéma d'émission d'un tube RX Cu $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

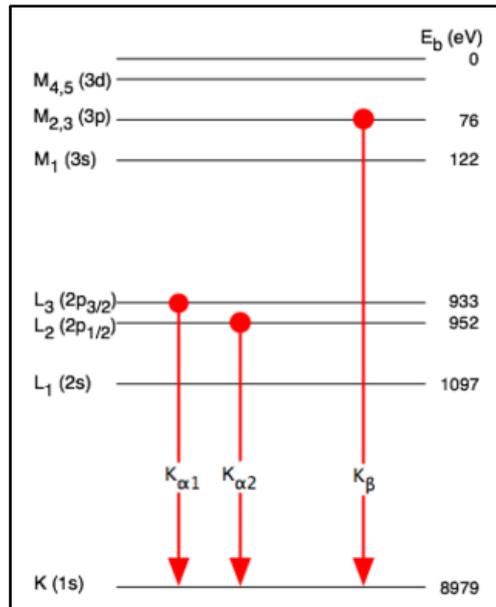


Figure II.11. Schéma d'émission $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ et K_{β} d'un tube de RX Cu.

Le principe de fonctionnement du tube de rayons X est le suivant : des électrons sont extraits d'une cathode chauffée (par exemple en tungstène W), accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide. Les rayons X sont produits lors de l'impact de ces électrons sur une pièce métallique, appelée anticathode ou anode.

Le diagramme des rayons X sortant du tube est formé par la superposition de deux types d'émissions (Figure II.12) : (1) un fond continu correspondant au rayonnement de freinage : onde électromagnétique émise par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lorsqu'ils interagissent avec les électrons de la cible; (2) le spectre de raies qui est caractéristique du métal constituant l'anticathode. La longueur d'onde minimale observée correspond au transfert de la totalité de l'énergie maximale de l'électron incident au photon X émis :

$$\lambda_{\min} (\text{\AA}) = 12,398 / E_{\max} (KeV) \quad (\text{E-II.7})$$

Sur la figure II.12, pour $E_{\max} = V = 20KeV \rightarrow \lambda_{\min} = 0,619\text{\AA}$.

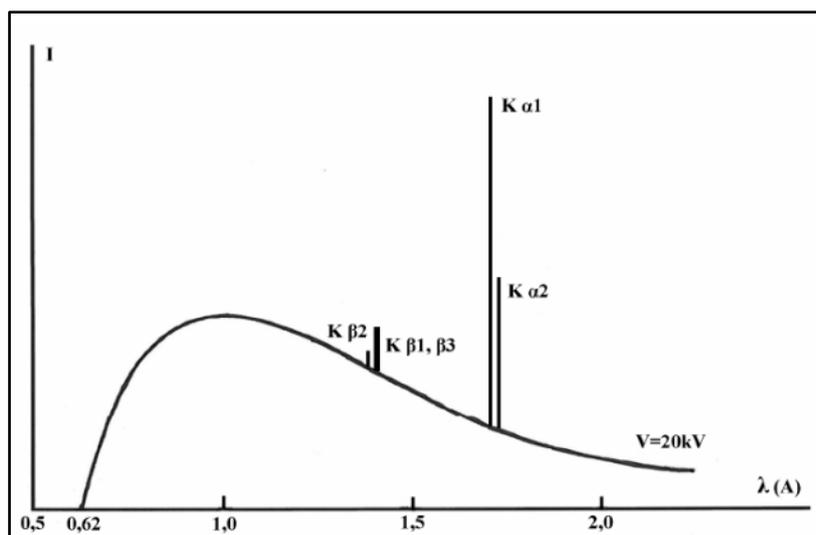


Figure II.12. Allure générale du spectre d'émission d'une anticathode de cuivre (fond continu et principales raies de la série K).

Les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de $0,02^\circ$, un domaine en 2θ allant de 20 à 100° et un temps d'intégration de 10 secondes. Ces conditions permettent d'obtenir un diagramme bien défini.

L'indexation des pics de diffraction est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) établies par le ICDD (International Center for Diffraction Data - Centre international des données de diffraction) permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence et/ou des données des différents articles publiés.

Les mesures de DRX ont été réalisées à la température ambiante et à -163°C à l'aide d'un diffractomètre D8 advance équipé d'un tube de rayons X pourvu d'une anticathode de cuivre, d'un goniomètre haute résolution et d'un monochromateur secondaire (permettant d'éviter la fluorescence).

Le suivi de la température dans le domaine cryogénique à -163°C (température du GNL) a été assuré à l'aide d'une chambre à basse température Anton Paar TTK 450, utilisée pour les examens de diffraction d'échantillons dans la plage de températures comprises entre -193°C et $+450^\circ\text{C}$. Des photos de l'appareil Bruker D8 Advance et de la chambre Anton Paar TTK 450 sont présentées sur la figure II.13.



Figure II.13. Photos de l'appareil Bruker D8 Advance et de la chambre Anton Paar TTK 450.

II.2.2. Synchrotrons et sources de neutrons

Les dernières vingtaines d'années sont reconnues comme « renaissance » dans le développement des grands instruments qui sont devenus des outils très puissants dans les études scientifiques notamment dans la caractérisation structurale des matériaux. L'utilisation de la diffraction des rayons X permet d'obtenir une connaissance structurale précise des matériaux. Cependant la diffraction des neutrons apporte souvent des informations complémentaires. L'utilisation des grands instruments comme source d'émission de rayons X ou de neutrons présente de nombreux avantages par rapport aux techniques correspondantes de laboratoire. Tout d'abord le rayonnement synchrotron permet d'obtenir des faisceaux de photons avec une très grande gamme d'énergie s'étalant de quelques eV à 500-700 KeV, bien que l'énergie obtenue avec une anticathode de cuivre est de 8 KeV (DRX du laboratoire). L'intensité du rayonnement de 10^4 à 10^7 fois plus élevée par rapport aux sources conventionnelles. Les RX durs permettent d'avoir une résolution beaucoup plus élevée. Le faisceau de rayons X produit par le rayonnement synchrotron permet, après injection des électrons, une utilisation continue sur une échelle de plusieurs heures. Avec les techniques conventionnelles de laboratoire, des mesures en continu peuvent néanmoins être réalisées,

mais sont représentatives d'un faible volume analysé en surface. De plus, les mesures peuvent être très fortement perturbées par des réactions en surface. L'utilisation de ces techniques sur des grands instruments permet une analyse plus statistique et limite les perturbations exposées précédemment tel que les contaminations de la surface de l'échantillon. Ainsi, des mesures in situ et en volume peuvent être obtenues. Les analyses étant relatives au volume de l'échantillon, les échantillons étudiés ne subissent plus les étapes de préparation (tels que le découpage et le polissage), qui peuvent engendrer de fortes perturbations pour l'analyse. Les techniques de diffraction de RX haute énergie peuvent apporter des informations beaucoup plus détaillées sur la structure de particules cristallisées et amorphes à l'échelle de distances courtes et intermédiaires (1 à 10 Å) et permet d'obtenir une information sur l'ordre local d'un élément donné. La comparaison des caractéristiques des RX et des neutrons est présentée dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Comparaison RX et neutrons.

	RX	Neutrons
Interaction	Electrons	Nucléaire
Elément	Augmente avec Z	Non monotone avec élément et isotope, >0 ou <0
Angle de diffusion	Angle de diffusion (2 θ)/ λ	Pas de dépendance angulaire
Echantillon	Mince (ex : 100 micromètre pour cuivre)	Peut-être épais ou en environnement complexe
λ (Å)	0.4-3	1
E pour $\lambda=1\text{Å}$	12 KeV	82 meV

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons un rappel sur les principes de bases des techniques de diffraction des rayons X à haute énergie ou des neutrons et de diffusion de neutrons aux petits angles dans le but de mieux comprendre l'apport important et grandissant de ces méthodes de caractérisation.

II.2.2.1. Diffraction des rayons X-haute énergie

II.2.2.1.1. Rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée (telles que les électrons ou les positrons) qui se déplace dans un champ

magnétique et dont la trajectoire est déviée par ce champ magnétique. Le faisceau du rayonnement est caractérisé par l'énergie des particules (E) qui est constante, et l'intensité du courant (I) qui décroît progressivement avec une durée de vie pouvant atteindre quelques dizaines d'heures. La puissance du rayonnement synchrotron est proportionnelle à l'intensité du courant des particules (I), le coefficient de proportionnalité augmentant linéairement avec le champ magnétique et le carré de l'énergie des particules [100] :

$$P = 1,266E^2 B^2 IL \quad (\text{E-II.8})$$

où,

- B Champ magnétique (Tesla),
- E Energie des particules (GeV),
- I Courant des particules (A),
- L Trajectoire des particules (m).

Le spectre d'émission du rayonnement synchrotron a une forme comparable au fond continu d'un tube de rayons X. La longueur d'onde critique (en Å) est définie par :

$$\lambda_c = 5,6R/E^3 = 18,6/BE^2 \quad (\text{E-II.9})$$

- R Rayon de courbure (m).

Dans la suite nous allons présenter le principe de fonctionnement du synchrotron de troisième génération à l'Advanced Photon Source (APS) aux Etats Unis. Ce principe s'applique aux différents synchrotrons de troisième génération. Le synchrotron à APS est composé de :

1) Accélérateur linéaire

La production des faisceaux de rayons X brillants à APS commence par l'émission des électrons par une cathode chauffée à $\sim 1100^\circ\text{C}$. Les électrons sont accélérés par un champ électrique alternatif à haute tension dans un accélérateur linéaire (linac; Figure II.14). Le Linac est mis en évidence sur la figure II.14 par la couleur rouge. La sélection des phases du champ électrique accélère les électrons à 450 millions de volts (MeV). A cette tension, les électrons deviennent relativistes et voyagent à une vitesse $> 99,999\%$ de la vitesse de la lumière, qui est 299 792 458 mètres / seconde (186 000 miles / seconde).



Figure II.14. Photographie de l'accélérateur linéaire (Linac).

2) Synchrotron-booster

Les électrons accélérés sont injectés dans un synchrotron-booster, un anneau d'électroaimants en forme de piste de course, et accélérés à partir de 450 MeV à 7 milliards d'électronvolts (7 GeV) en une demi-seconde. (Par comparaison, le faisceau d'électrons qui illumine un écran de télévision est à seulement 25 000 électronvolts.). Les électrons voyagent à une vitesse $> 99,999999\%$ de la vitesse de la lumière. La force d'accélération est alimentée par des champs électriques dans des cavités à quatre radios fréquences (RF). La trajectoire orbitale des électrons est maintenue par les aimants de courbure et de convergence. Une photographie du synchrotron-booster est mise en évidence par la couleur rouge sur la figure II.15.

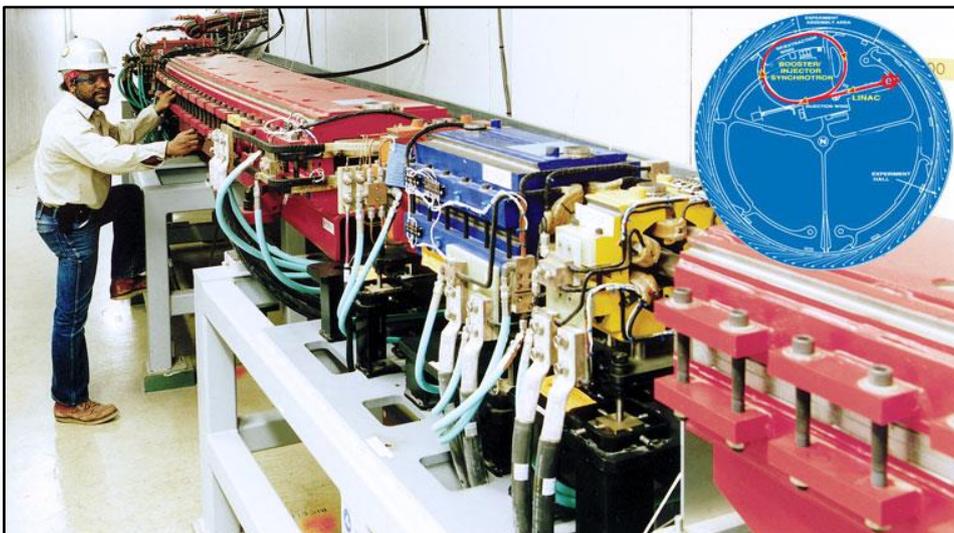


Figure II.15. Photographie du synchrotron-booster.

3) L'anneau de stockage des électrons

Les électrons de 7 GeV sont injectés dans l'anneau de stockage ayant une circonférence de 1104 m, formé de plus que 1000 électroaimants et de leurs équipements associés, situé dans une enceinte en béton antiradiations à l'intérieur du hall d'expérience. Un champ électromagnétique puissant focalise les électrons dans un faisceau étroit qui est courbé sur une trajectoire circulaire. Le faisceau d'électrons obtenu passe par les centres des électroaimants dans des chambres sous vide en alliage d'aluminium. APS produit un faisceau de très petite taille et de faible divergence angulaire, de qualités appréciées par les utilisateurs. L'anneau de stockage est divisé en 40 sections (secteurs) droites. Cinq secteurs sont utilisés pour l'injection du faisceau et de l'équipement RF. Les 35 restants peuvent être instrumentés pour fournir le rayonnement synchrotron. Une photographie de l'anneau de stockage des électrons est présentée sur la figure II.16 (en couleur bleu).



Figure II.16. Photographie de l'anneau de stockage des électrons.

Comme déjà mentionné, l'APS se compose de 34 secteurs; chaque secteur comporte une ou plusieurs lignes de lumière (Figure II.17).

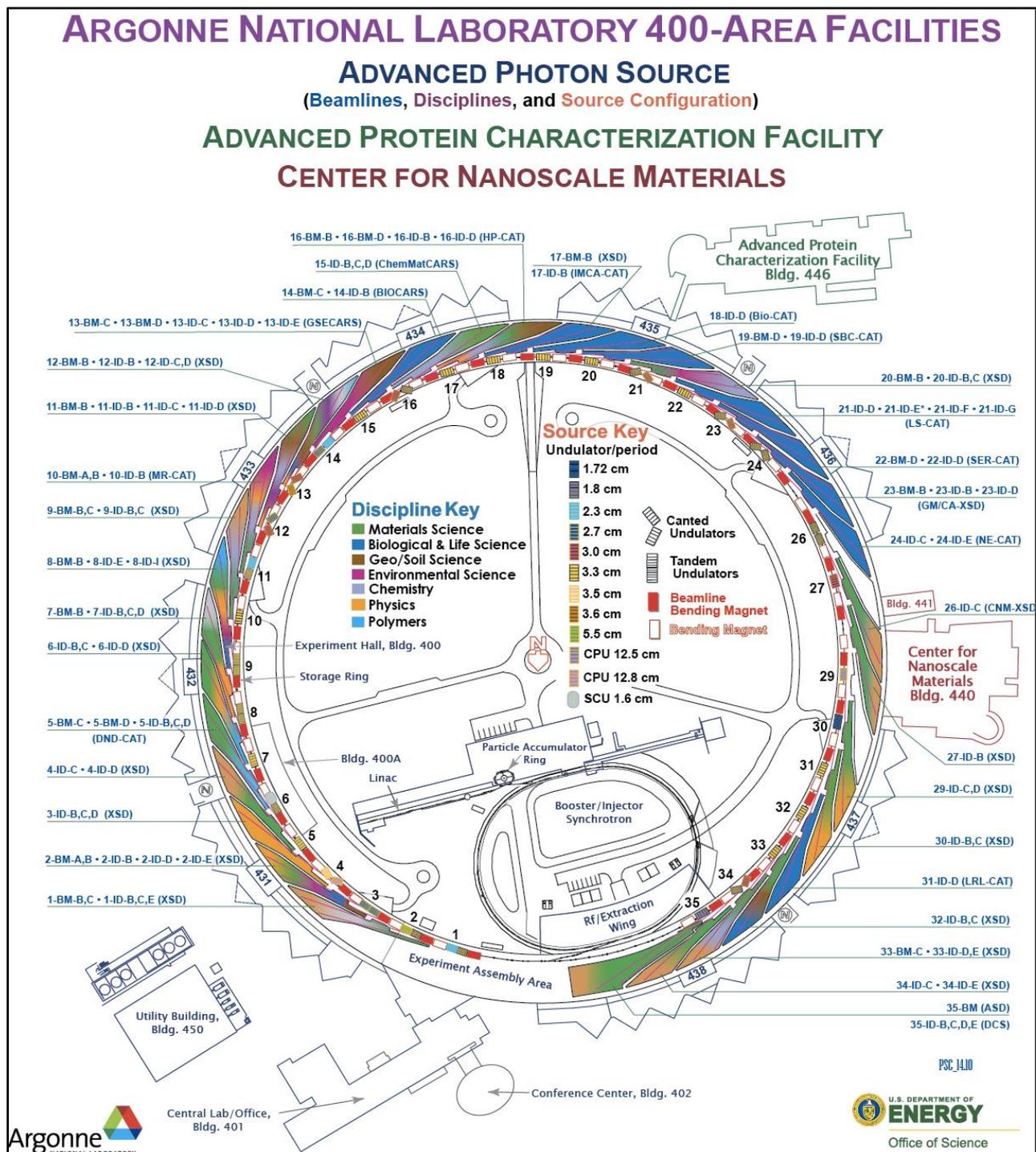


Figure II.17. Schéma détaillé de chaque ligne de lumière 'beamline' à l'APS. La circonférence de l'anneau de stockage est de 1104m.

4) Dispositifs d'insertion et Brillance

Les anneaux de stockage du synchrotron optimisés pour les dispositifs d'insertion (Figure II.18) sont désignés des sources de lumière "de troisième génération". Certains, comme l' « Advanced Light Source » en Californie et le Super ACO en France, fournissent un

rayonnement dans la partie de l'ultraviolet (rayons X mous). Les installations de rayonnements synchrotrons de troisièmes générations utilisés dans le monde sont :

- ESRF (The European Synchrotron Radiation Facility) de 6 GeV France;
- APS (The Advanced Photon Source) de 7 GeV USA;
- SPring-8 (Super Photon ring-8 GeV) de 8 GeV Japon .

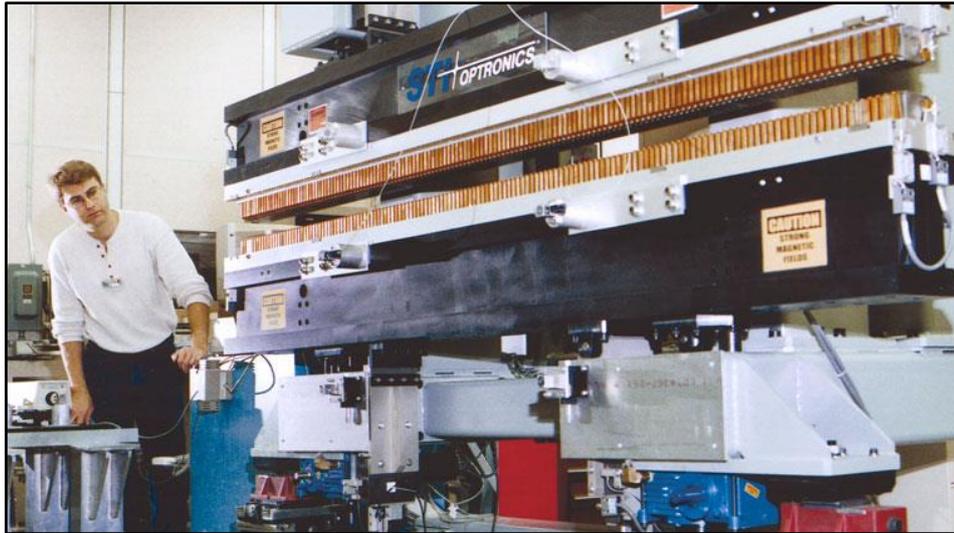


Figure II.18. Photographie des dispositifs d'insertion et de brillance.

Les anneaux de stockage de troisième génération maximisent les qualités de flux et de brillance du faisceau de rayons X, qui sont nécessaires pour l'expérimentation frontière. Le flux et la brillance sont des repères de qualité du faisceau de rayons X. Les deux sont basés sur la mesure du nombre de photons par seconde dans une largeur de bande d'énergie étroite et dans une unité de l'angle solide suivant la direction horizontale et verticale.

Le flux est le nombre de photons par seconde passant à travers une zone définie. Il représente la mesure appropriée pour les expériences qui utilisent la totalité du faisceau de rayons X non focalisé.

La brillance est un moyen de mesure de l'intensité et de la directivité d'un faisceau de rayons X. Elle détermine la plus petite tache sur laquelle un faisceau de rayons X peut être focalisé.

La figure II.19 présente une comparaison des brillances en fonction de l'énergie des sources de synchrotrons et d'un tube typique de rayons X. La brillance du rayonnement synchrotron est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des générateurs de rayons X dans les laboratoires.

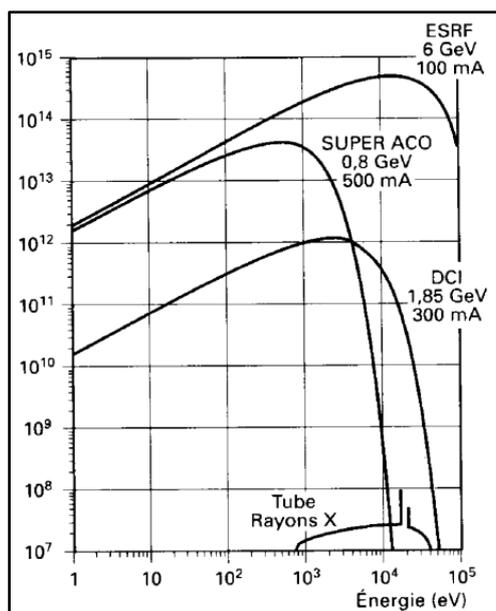


Figure II.19. La brillance de l'ESRF à Grenoble, Super ACO et DCI à LURE (Orsay) [101].

5) Lignes de lumières

Les lignes de lumière comprennent un cristal et / ou miroir optique conçus pour adapter le faisceau de photons à des types d'expériences spécifiques. Ces optiques sélectionnent une partie par million des énergies (ou longueurs d'onde) qui sont transportées par le faisceau du dispositif d'insertion et transmettent cette énergie au plomb situé en bas de la ligne de lumière, des rayonnements prouvent que la station expérimentale contient l'échantillon à étudier; des optiques supplémentaires peuvent être nécessaires pour analyser et caractériser la diffraction ; l'absorption, ou le procédé d'imagerie; et des détecteurs pour recueillir les données découlant de l'interaction du faisceau de rayons X et de l'échantillon.

II.2.2.1.2. Instruments utilisés

Nos manipulations de DRX HE ont eu lieu à l'APS (Advanced Photon Source) aux Etats-Unis (Argonne National Laboratory), Chicago, USA sur la ligne de lumière 6-ID-D et à SPring 8 au Japon sur la ligne de lumière BL04B2.

a) Diffractomètre 6-ID-D

Advanced Photon source est l'un des trois synchrotrons les plus puissants au monde avec l'énergie de positrons relativistes de 7 GeV (Figure II.20 a). Pour nos expériences DRX-HE, nous avons utilisé le diffractomètre 6-ID-D avec l'énergie de RX durs de 100 keV (la longueur d'onde de 0,1 Å). Le diffractomètre 6-ID-D est présenté sur la figure II.20.b.

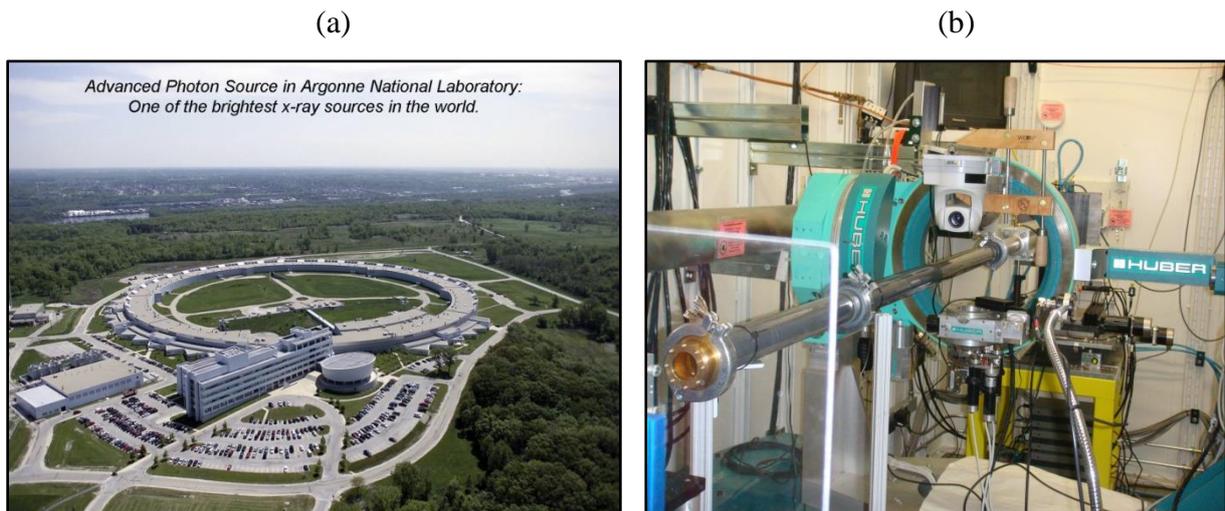


Figure II.20. Synchrotron de 3^{ème} génération Advanced photon Source (Argonne National Laboratory, Chicago, USA) (a). Diffractomètre 6-ID-D (b).

Les caractéristiques principales de 6-ID-D sont données dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Spécificités de la ligne de lumière 6ID-D.

Source (en amont)	3.3 Undulator (Undulator A)
Source (en aval)	SCUO
Type de monochromateur	Si (311) Bent Laue
Gamme d'énergie	70-130 keV
Résolution ($\Delta E/E$)	1.4×10^{-3}
Flux (photons/sec)	1×10^{11} @ 130 keV
Taille du faisceau (HxV) Non focalisé	1mm x 1mm

b) Diffractomètre BL04B2

Le synchrotron de SPring 8 est l'un des plus grands et puissants synchrotrons de troisième génération au monde (Il se compose d'un anneau de stockage contenant un faisceau d'électrons de 8 GeV). Pour nos expériences de DRX-HE, nous avons utilisé le diffractomètre BL04B2 avec l'énergie de RX durs de 113 keV (la longueur d'onde de 0,1 Å). Les images de l'anneau de stockage du synchrotron de SPring 8 et le diffractogramme BL04B2 sont présentées sur la figure II.21.

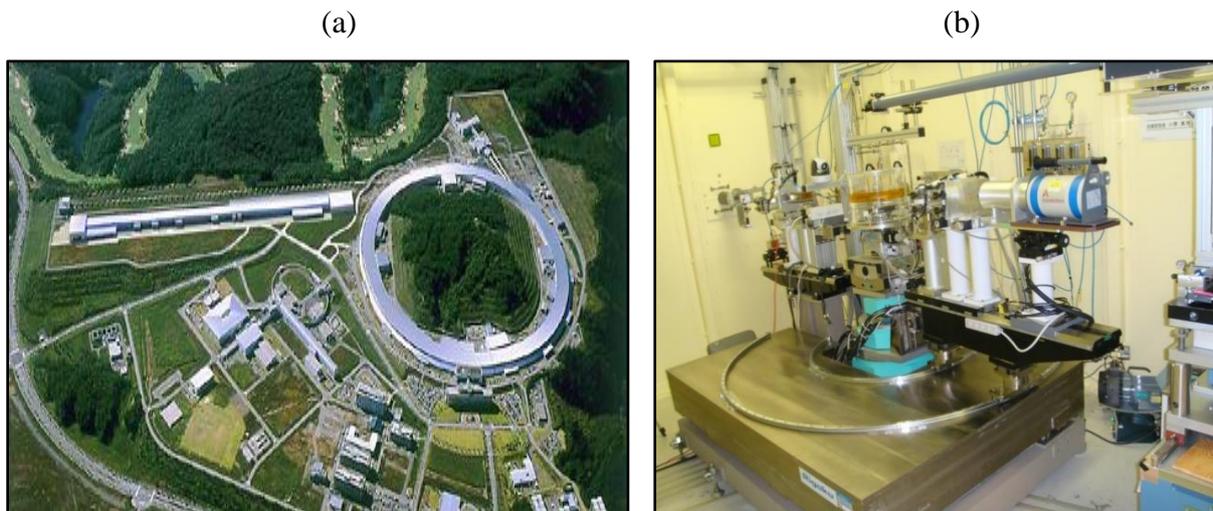


Figure II.21. Image de l'anneau de stockage du synchrotron de Spring 8 (a). Diffractomètre BL04B2 (b).

II.2.2.2. Sources de neutrons

Les deux principales sources de neutrons sont les réacteurs nucléaires et les sources de spallation. Dans le premier cas, les neutrons sont produits par des procédés de fission en continu de noyaux radioactifs. Dans le deuxième cas, un faisceau de neutrons pulsés (typiquement à 25 ou 50 Hz de fréquence) est généré par collision de protons de haute énergie avec des atomes lourds.

Le réacteur à haut flux (RHF) situé à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble est le réacteur le plus puissant en Europe.

Trois sources de spallation existent dans le monde :

- ISIS situé à Rutherford Appleton Laboratory on the Harwell Science and Innovation Campus à Oxfordshire, United Kingdom;
- Spallation neutron Source (SNS) à OAK RIDGE national laboratory aux Etats Unis ;
- Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC) sont adaptés aux études par diffusion.

Les spectromètres à temps de vol (time-of-flight) sont utilisés sur les instruments pour analyser la quantité des neutrons qui arrive sur le détecteur. La vitesse des neutrons froids ($\sim 1000 - 2000$ m/s) permet la mesure de leur temps de parcours sur des distances de quelques mètres avec une précision suffisante pour en déduire un spectre en énergie. Le diffractogramme obtenu consiste en la superposition de plusieurs réflexions produites par des longueurs d'onde différentes. Cette méthode donne l'avantage d'utiliser la totalité du faisceau incident à la sortie du réacteur : le fait de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde conduit

en effet à une perte considérable en intensité de faisceau, augmentant la durée des expériences.

II.2.2.2.1. Réacteurs nucléaires

Un réacteur nucléaire est un ensemble de dispositifs comprenant une enceinte enfermant un « cœur » dans lequel une réaction en chaîne peut être initiée, modérée et contrôlée par l'humain via divers dispositifs de modération de la réaction de fission et d'évacuation d'énergie (chaleur). Dans le cœur, sous l'effet d'une collision avec un neutron, le noyau de certains gros atomes, dits fissiles, a la propriété de se casser en deux (se fissionner), avec libération corrélative d'une grande quantité d'énergie (de chaleur) et production de 2 à 3 neutrons eux-mêmes capables de produire une nouvelle fission (créant ainsi la réaction en chaîne). La matière fissile qui constitue le cœur des réacteurs est en général de l'uranium ou du plutonium. Ces réacteurs sont industriels, civils ou militaires ou de recherche, mais il existe une preuve géologique d'un cas (le seul connu à ce jour) de réacteur naturel ; le réacteur nucléaire naturel d'Oklo où une concentration "naturelle" de métaux radioactifs a permis d'atteindre le stade de la criticité et d'engendrer une réaction nucléaire en chaîne. Hors accident grave, contrairement à ce qui se produit dans une bombe atomique où la réaction en chaîne se produit en une fraction de seconde, la réaction en cours dans un réacteur est contrôlée par des modérateurs.

Les réacteurs d'irradiation ou de recherche sont atypiques, dans la mesure où ils ne sont pas optimisés pour la production d'énergie. Les réacteurs d'irradiation servent à la production de neutrons libres, qui permet la création d'isotopes radioactifs, utilisés pour la recherche et en médecine. Un réacteur en fonctionnement produit de l'ordre de 2,5 moles de neutrons par mégawatt thermique et par an, ce qui permet (par activation neutronique) de produire une quantité d'isotopes du même ordre de grandeur (mais le rendement réel dépend du bilan neutronique et est nettement inférieur, de l'ordre de 10 % de cette quantité). Dans la mesure où l'on ne cherche pas à optimiser le rendement thermique de tels réacteurs, leur température et pression de fonctionnement peut être maintenue à des valeurs très faibles (pression atmosphérique et moins de 100 °C), ce qui en simplifie beaucoup la conception. Les réacteurs de recherche peuvent avoir des destinations très variées. Ils peuvent être conçus pour étudier le comportement de la matière sous flux neutronique, ou le comportement du réacteur lui-même dans des situations atypiques (transitoires de puissance, excursions de criticité, fusion de cœur...) qu'il serait évidemment dangereux de produire dans les réacteurs industriels.

L'institut Laue – Langevin à Grenoble possède le plus puissant réacteur de recherche au monde (58 MW) présenté sur la figure II.22.

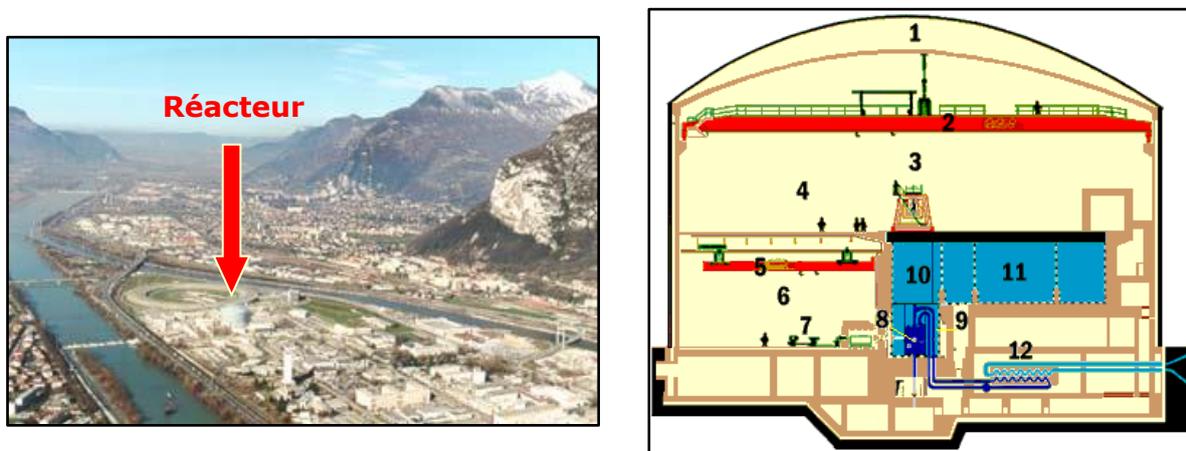


Figure. II.22. Vue aérienne sur l'Institut Laue – Langevin (ILL) à Grenoble et le schéma de son réacteur de recherche.

Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

Afin d'obtenir l'information structurale à l'échelle mésoscopique (10 à 1000 Å) et aussi la distribution en taille de particules nanométriques, nous avons utilisé la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA). La DNPA ou SANS (en anglais, Small Angle Neutrons Scattering) consiste à récupérer une information morphologique (taille / forme) des particules et des agrégats dispersés dans un milieu connu, l'arrangement et l'organisation de petites dimensions ou dans le cas de systèmes ordonnés, elle permet d'effectuer une analyse structurale à l'échelle des distances intermoléculaires des périodicités.

La DNPA a été découverte à la fin des années 1930 par Guinier au cours des expériences de diffraction des rayons X sur des alliages métalliques. Les principes fondamentaux et les équations toujours en usage, sont exposés par Guinier et Fournet dans la toute première monographie sur la diffusion des rayons X aux petits angles. Le développement d'essais DNPA a commencé 30 ans plus tard, en 1960. L'évolution de l'intérêt de la DNPA était liée aux travaux novateurs de Stuhrmann et al. [102] dont les expériences de variation de contraste ont démontré que les neutrons étaient un outil puissant pour étudier les matériaux. En effet, la différence de longueur de diffusion des densités comprises entre les isotopes, et plus précisément entre les atomes d'hydrogène et de deutérium sont à la base de la plupart des expériences.

Deux conditions sont requises pour que l'expérience soit possible :

1) Afin d'étudier les particules nanométriques, le vecteur de diffusion Q doit être le plus faible possible car la taille caractéristique moyenne R est liée au vecteur de diffusion Q par la relation suivante :

$$R = \frac{2\pi}{Q} \quad (\text{E-II.10})$$

A son tour, le vecteur de diffusion Q dépend de la longueur d'onde de faisceau incident λ et de l'angle de diffusion Θ :

$$Q = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda} \quad (\text{E-II.11})$$

Les relations (E-II.10) et (E-II.11) signifient que pour l'expérience de DNPA il faut utiliser les neutrons avec une longueur d'onde élevée ($\lambda > 4\text{-}5 \text{ \AA}$) et une distance L « échantillon – détecteur » la plus grande possible (plusieurs mètres) car le paramètre angulaire maximale, $\sin \Theta$ (max), est inversement proportionnel à cette distance L

$$\sin \Theta(\text{max}) \approx \frac{D}{2L} \quad (\text{E-II.12})$$

où D est le diamètre de multi-détecteur.

2) La technique étant basée sur l'analyse de l'intensité diffusée par les particules analysées, cette intensité ne doit pas être négligeable. En effet, le contraste de la particule dans son milieu doit être suffisant.

Les avantages de la DNPA comparée aux techniques concurrentes (microscopie électronique, sonde atomique, diffusion de rayons X aux petits angles) sont liés aux caractéristiques des neutrons et de leur interaction avec la matière :

- elle permet une analyse non destructive et fournit des données quantitatives moyennées sur de larges volumes de matière de l'ordre de quelques mm^3 ; cette propriété est fort intéressante pour les matériaux industriels très hétérogènes, contenant plusieurs phases ;
- elle offre bien souvent un meilleur contraste que les RX, en particulier pour l'étude des atomes légers (C, N, O) présents dans la plupart des matériaux métalliques, ainsi que pour les matériaux composés d'atomes voisins dans le tableau périodique; l'étude

de la précipitation du Cu, du Cr ou de différents carbures ou nitrures tire profit de cette spécificité ;

- elle permet une analyse séparée des inhomogénéités magnétiques et chimiques dans les matériaux ferromagnétiques (alliages à base de fer ou de nickel) ;
- elle offre la possibilité d'utiliser les techniques de substitution isotopique ;
- c'est une technique plus " simple " et " rapide " que les techniques d'observation directe.

Son principal inconvénient réside dans la difficulté d'interprétation des sections efficaces de diffusion. En effet, les analyses nécessitent un certain nombre d'hypothèses sur la morphologie des hétérogénéités. A savoir pour des particules isolées, la distribution de taille et leur forme sont des paramètres étroitement liés. Par ailleurs, le calcul du contraste nécessite évidemment la connaissance de la nature chimique. Le problème peut devenir très complexe si plusieurs populations d'amas coexistent ou si la composition chimique évolue avec la taille.

a) Principe de la méthode

Le schéma d'une expérience de DNPA est donné sur la figure. II.23. Les neutrons d'une longueur d'onde spécifique sont sélectionnés par un sélecteur et focalisés sur l'échantillon à étudier en utilisant un collimateur. A la sortie du collimateur (résolution est définie), le faisceau est diffusé par l'échantillon, puis traverse un tube à vide, avant d'arriver aux détecteurs qui enregistrent son intensité. Les neutrons diffusés par l'échantillon sont détectés par des multidétecteurs qui sont des compteurs à fil en 2D remplis de gaz ^3He et d'une surface de 1 m^2 comportant $128 \times 128 \sim 16000$ cellules. Ces détecteurs sont reliés à un ordinateur qui comptabilise le nombre de neutrons détectés pour chaque angle de diffusion correspondant à chaque anneau.

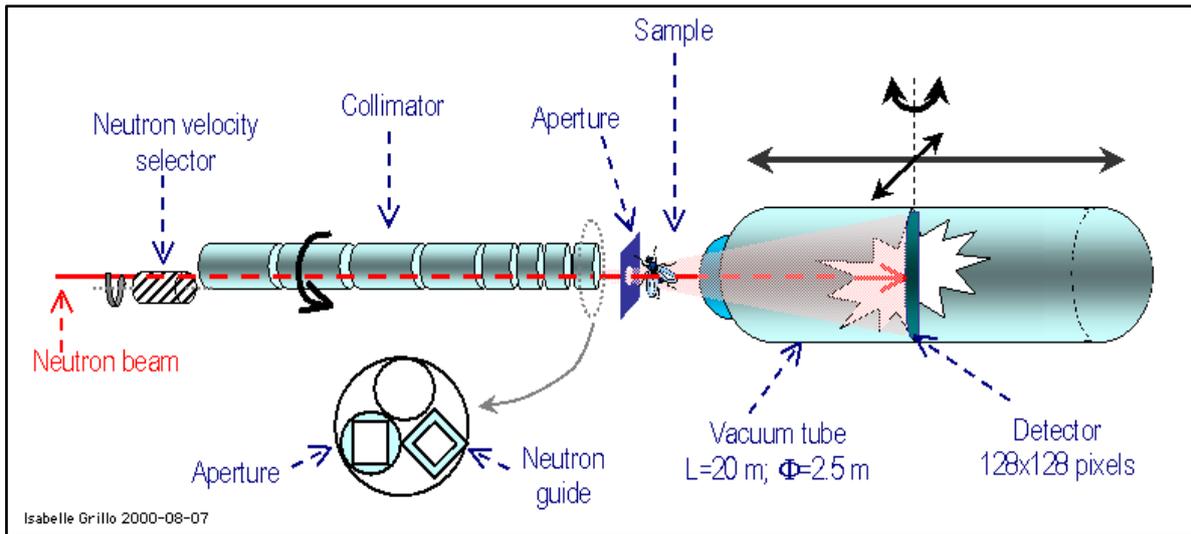


Figure II.23. Le schéma d'une expérience typique de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).

b) Description de l'instrument de DNPA

Le faisceau de neutrons peut être considéré comme un ensemble de particules volant dans des directions parallèles à une même vitesse. Il peut être décrit par une onde plane monochromatique dont l'équation de propagation peut s'écrire comme:

$$\varnothing(x,t) = \varnothing_0 e^{-i(kx - \omega t)} \quad (\text{E-II.13})$$

$\omega = \frac{2\pi}{T}$ est la pulsation, et K_i est le vecteur d'onde incident; l'amplitude est $K = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Un atome dispersé dans le faisceau donne lieu à une onde sphérique. Dans DNPA uniquement l'interaction élastique cohérente entre le faisceau de neutrons et l'échantillon est considérée.

La seule chose qui varie est la direction des vecteurs d'onde K_s (incident). Le vecteur de diffusion (ou le vecteur d'onde ou le transfert de la quantité de mouvement) q est la différence entre les vecteurs d'ondes incidents et dispersés ($q = K_s - K_i$). Par définition, l'angle entre K_s et K_i est appelé 2θ . La grandeur de q quantifie les longueurs dans l'espace réciproque et est exprimée en \AA^{-1} ou nm^{-1} .

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{E-II.14})$$

L'introduction de la dernière équation dans la loi de Bragg, donne :

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (\text{E-II.15})$$

Cette relation simple relie les longueurs dans les espaces directs et réciproques et permet de définir la fenêtre d'observation durant l'expérience.

Quand un faisceau cohérent avec un flux ϕ_0 éclaire un échantillon de volume V et d'épaisseur e, pendant un temps t, une fraction donnée du flux incident est dispersée de manière élastique dans la direction q au sein d'un angle solide $\Delta\Omega$:

$$\Delta N = \Phi_0 t T_r \frac{d\sigma}{d} (q) \Delta\Omega \quad (\text{E-II.16})$$

Où Tr est la transmission de l'échantillon.

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ est la différentielle de la section efficace de diffusion élastique caractéristique de l'interaction entre l'échantillon et les neutrons. Alors l'intensité I dispersée par unité de volume est :

$$I(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{\Delta N(q)}{\Phi_0 T_r(\Delta\Omega) t e} \quad (\text{E-II.17})$$

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Total}} = \frac{N(q)}{\Phi_0 \Delta\Omega(q) T_r t e} = \frac{1}{\Phi_0 \Delta\Omega(q) T_r(q) t e(q)} I(q) \quad (\text{E-II.18})$$

Dans le cas d'un échantillon solide tel que l'acier, la diffusion de l'air doit être retirée.

Les transmissions sont calculées par rapport au faisceau vide.

La transmission est le rapport des intensités $q=0$ entre le faisceau à travers l'échantillon et le faisceau blanc. Cela dépend de la somme des sections efficaces cohérente, incohérente et d'absorption et également à partir de l'angle de diffusion.

$$Tr(2\theta, \lambda) = \frac{I(2\theta)}{I_0} = \exp(-\mu(\lambda)e(2\theta)) \quad (\text{E-II.19})$$

$$Tr(\lambda) = \frac{I(0)}{I_0} = \exp(-N\sigma(\lambda)e(2\theta)) = \exp(-\mu(\lambda)e(2\theta)) = \exp\left(-\frac{e(2\theta)}{\Lambda(\lambda)}\right) \quad (\text{E-II.20})$$

Avec $\mu(\lambda)$, le coefficient d'adsorption de masse, dépendant de la longueur d'onde et $\Lambda(\lambda)$ est le libre parcours moyen de rayonnement dans l'échantillon. $\sigma(\lambda)$ peut être calculée à partir de la transmission mesurée à $\Theta=0$ et est la somme de trois termes :

$$\sigma(\lambda) = \sum_i \sigma_{coh,i} + \sigma_{incoh,i} + \sigma_{abs,i}(\lambda) \quad (\text{E-II.21})$$

c) Traitement des données

Vecteur de diffusion

Lors d'une expérience de diffusion neutronique, la distribution du faisceau de neutrons diffusés dans le domaine des petits angles (inférieurs à 5°) est caractérisée par sa direction et son intensité. L'intensité est un abus de langage de la conversion du nombre de neutrons par cellule sur le détecteur en une section efficace de diffusion par unité de volume (en barns ou cm^2/cm^3). La direction du faisceau est quant à elle symbolisée par le vecteur de diffusion qui est lié à l'angle de diffusion par la relation :

$$q \sim \sin\theta / \lambda \quad (\text{E-II.22})$$

Avec λ = la longueur d'onde et 2θ = l'angle de diffusion.

La figure II.24 schématise la problématique posée qui est de tracer expérimentalement l'évolution du vecteur de diffusion en fonction de l'intensité des neutrons diffusés.

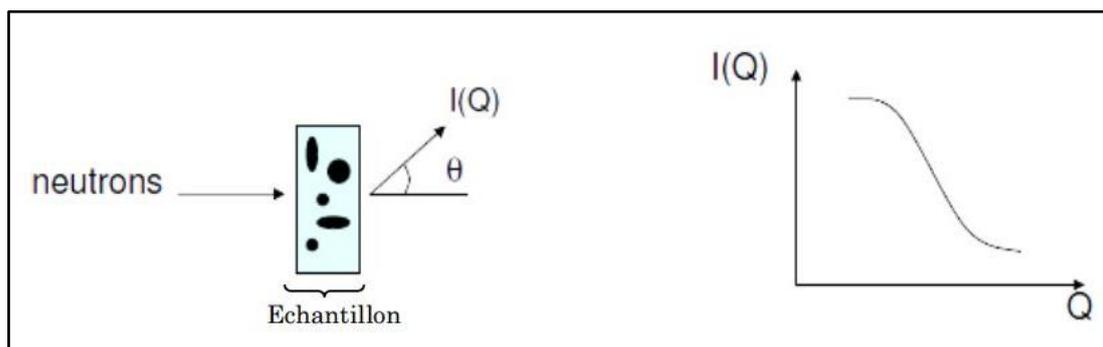


Figure II.24. Illustration de la problématique expérimentale de la technique DNPA.

La démarche de dépouillement consiste, dans un premier temps, à déterminer le spectre de neutrons diffusés correspondant à chaque échantillon, puis à déterminer l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion. La démarche ci-dessous est adoptée : Rappelons dans un premier temps que les données brutes obtenues correspondent au nombre d'impulsion reçu par chaque cellule du détecteur rapporté au nombre de neutrons incidents.

Nous rappelons également que chaque cellule est repérée par ses coordonnées (x, y) et est donc associée à un angle ou un vecteur de diffusion q. Une fois les données brutes obtenues, la démarche est la suivante :

- regrouper les cellules en fonction de l'angle ou du vecteur de diffusion q et effectuer la normalisation. Le spectre obtenu est brut et prend en compte la contribution du porte échantillon, les contributions cohérentes et incohérentes pondérées par un coefficient $C(\lambda)$. Ce coefficient dépend de l'appareillage et des conditions expérimentales choisies ;
- extraire la contribution du porte échantillon en soustrayant l'intensité diffusée par le porte échantillon vide ;

$$I_{ech} = I_{mes} - I_{pe} \quad (E-II.23)$$

- pour ne conserver que la contribution de l'intensité diffusée des précipités, il convient de s'affranchir de toutes les autres contributions. Partant de ce principe, nous testons un échantillon de référence non vieilli et vierge de toute précipitation fine. Les résultats en terme d'intensité diffusée de cet échantillon de référence seront comparés avec ceux des échantillons vieillis (et contenant des précipités γ') de telle sorte que la contribution de l'intensité diffusée par les précipités pourra ainsi être extraite. L'intensité de la référence a donc été soustraite d' I_{ech} , permettant ainsi de ne conserver que la contribution des précipités ;
- déterminer expérimentalement les facteurs de transmission de l'échantillon Tr en effectuant une mesure perpendiculairement au faisceau de neutron avec et sans échantillon. Il s'écrit comme suit :

$$Tr_{ech} = e^{-\mu_0 e} = \frac{I_{ech}(0)}{I_{vide}(0)} \quad (E-II.24)$$

- convertir les mesures de la section efficace en barns ($\text{cm}^2 / \text{cm}^3$) sachant que les mesures brutes d'intensité diffusée sont en nombre de coups / seconde, dans le but de s'affranchir de la contribution de l'appareillage. Pour se faire, une mesure est réalisée sur un matériau dont la section efficace est connue, en particulier le plexiglas et la calibration avec la section efficace de l'échantillon étudié est ensuite réalisée ;
- une fois cette calibration de la section efficace, l'intensité corrigée peut alors être calculée :

$$I_{corr} = \frac{\frac{I_{ech}}{Tr_{ech}e_{ech}} - \frac{I_{ref}}{Tr_{ref}e_{ref}}}{\frac{I_{plexi}}{Tr_{plexi}e_{plexi}} - \frac{I_{vide}}{Tr_{vide}}} \quad (E-II.25)$$

L'évolution de l'intensité corrigée est ensuite déterminée en fonction du vecteur d'ondes (q).

- pour affiner la courbe, il convient si la nécessité se présente de retrancher le bruit de fond et d'ajuster l'intensité corrigée. En effet, dans le domaine des grands angles, soit le domaine du spectre de diffusion pour lequel $qR \gg 1$, R étant la taille caractéristique des hétérogénéités à caractériser, si l'intensité corrigée tend vers une valeur minimale à grand angle, cette valeur correspond au bruit de fond. Dans ce domaine de valeurs de q, l'évolution de l'intensité suit une approximation de Porod, c'est-à-dire un comportement asymptotique en q^{-4} . Pour évaluer le bruit de fond, il faut donc tracer Iq^4 vs q^4 , nous obtenons une variation linéaire à grand angle dont la pente est le bruit de fond. Les intensités brutes peuvent être corrigées du bruit de fond et de la dépendance en q^{-4} initiale selon la relation suivante:

$$I_{corrfin} = I_{corr} - \frac{A}{q^4} - Bdf \quad (E-II.26)$$

où A représente une constante et Bdf le bruit de fond.

L'approximation de Guinier

Quand q tends vers 0, dans la gamme où $qR < 1$, Guinier a montré que le facteur de forme P(q) a une forme générale qui ne dépend que du rayon de giration de la particule R_g :

$$P(q) = \Phi V_p \left[1 - \frac{(qR_g)^2}{3} + \dots \right] \approx \Phi V_p \exp\left(-\frac{(qR_g)^2}{3}\right) \quad (E-II.27)$$

Cette approximation puissante permet d'obtenir des informations géométriques en ne regardant que le comportement aux petits angles. Cependant il faut garder à l'esprit que ceci n'est valable que pour $qR < 1$ pour les systèmes sans interactions. Le tracé de $\ln(I)$ en fonction de q^2 donne une fonction linéaire, où R_g^2 est donnée par la pente.

d) Les mesures de DNPA

Les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) ou Small-Angle Neutron Scattering (SANS) ont été effectuées à l'aide de l'instrument « General Purpose Small-Angle Neutron Scattering Instrument (GP-SANS) » au « High-Flux Isotope Reactor » (Oak-Ridge National Laboratory, TN, USA).

La figure II.25 présente le schéma de l'instrument GP-SANS et les photographies associées. L'instrument présente un flux élevé de neutrons froids sur l'échantillon ($> 2 \times 10^7$ n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ à la longueur d'onde des neutrons $\lambda = 4,75 \text{ \AA}$) et un détecteur composé d'une matrice linéaire sensible à la position dont la surface de 1m^2 est remplie par du ^3He et présente une résolution globale de 192×256 pixels. La distance séparant le détecteur de l'échantillon varie entre 1,1 et 19,4 m. La plage de Q disponible est comprise entre $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ en faisant varier les distances séparant le détecteur de l'échantillon ainsi que les longueurs d'onde des neutrons $4 \leq \lambda \leq 25 \text{ \AA}$. (voir les références¹² [103-104] pour plus de détails).

Pour les mesures de DNPA, nous avons utilisé des échantillons en acier 9% Ni de dimensions $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ et d'épaisseur $0,5 \text{ mm}$. Les mesures ont été effectuées avec un décalage sur le signal capté par le détecteur afin d'étendre la plage de mesure Q . Les données brutes de DNPA ont été réduites à des probabilités de diffusion absolues $I(Q) = \partial \Sigma(Q) / \partial \Omega$ en utilisant le logiciel standard dans le HFIR Wavemetrics Igor Package [104]. Les données ont été corrigées pour les transmissions mesurées $T(\lambda)$ après soustraction du faisceau central et du faisceau incident atténué, pour le bruit de fond du porte-échantillon vide, le bruit de fond du courant d'obscurité dans le détecteur. Dans le but de s'affranchir la contribution de l'appareillage sur la mesure, la diffusion isotrope à partir d'une plaque en Plexiglas d'épaisseur 3 cm est réalisée pour la variation de la sensibilité des pixels du détecteur. Les données ont été placées sur l'échelle absolue en faisant le rapport entre le taux de comptage de la zone du détecteur et le taux de comptage du faisceau moniteur dans la mesure sans transmission du faisceau vide.

¹² <http://neutrons.ornl.gov/gpsans>

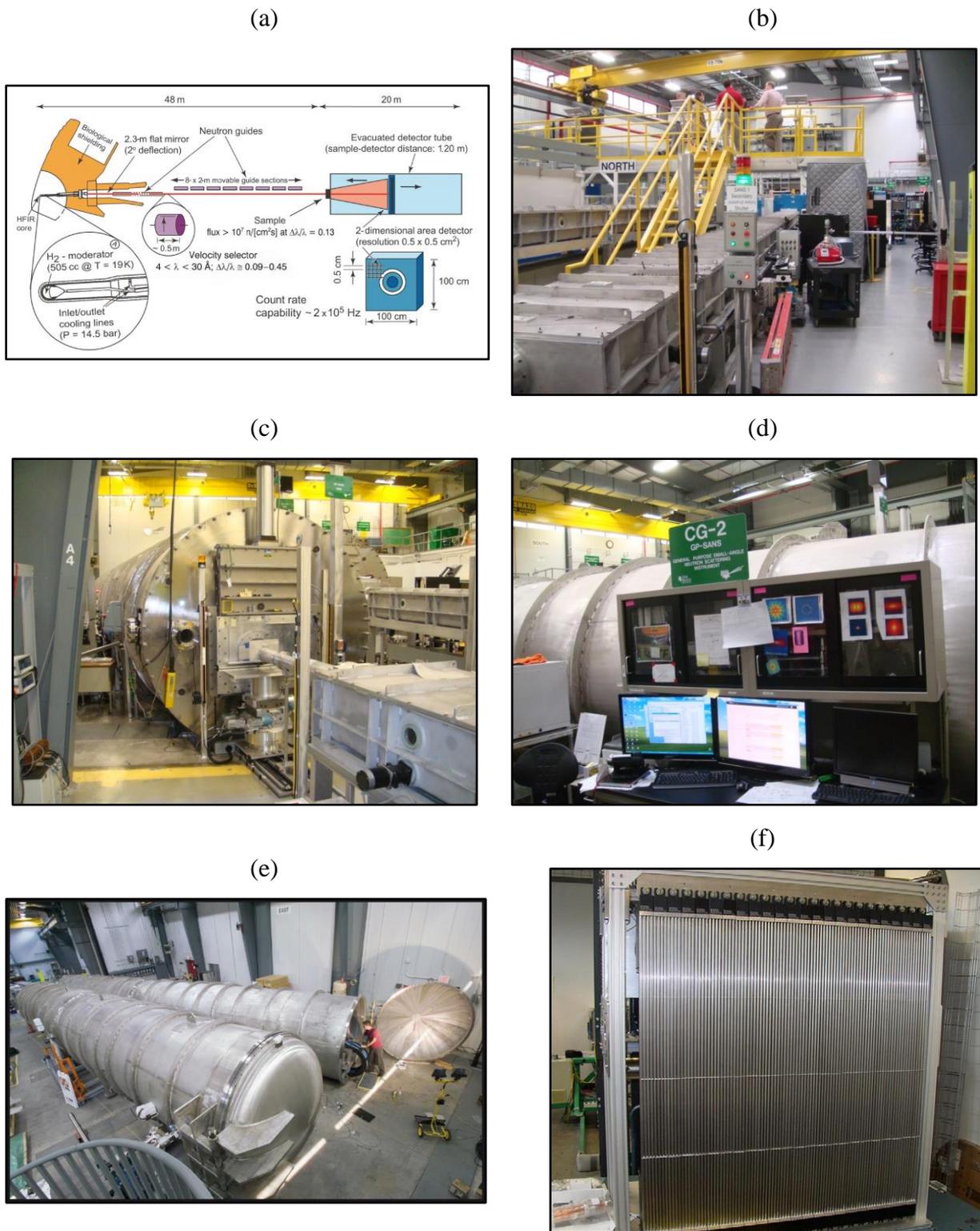


Figure II.25. (a) Schéma de l'instrument GP-SANS ; (b) le guide des neutrons ; (c) le tube de détecteur sous vide, la zone intérieure du détecteur est remplie du ^3He ; (d) l'ordinateur de commande du GP-SANS ; (e) les cuves du détecteur de l'instrument SANS au HFIR ; (f) matrice linéaire du détecteur sensible à la position fournissant 1m^2 de surface.

II.2.2.2.2. Sources de spallation de neutrons

La spallation nucléaire est l'un des processus selon lequel un accélérateur de particules peut être utilisé pour produire un faisceau de neutrons. C'est une réaction nucléaire au cours de laquelle un noyau atomique est frappé par une particule incidente (neutron, proton...) ou une onde électromagnétique de grande énergie (à partir de 50 MeV et jusqu'à quelques GeV). Vu la violence de l'impact (énergie mise en jeu), le noyau cible se décompose en produisant des jets de particules plus légères (neutrons, protons, ou noyau léger de deutérium ou d'hélium, voire lithium). Le noyau après la réaction est généralement de masse atomique plus faible que le noyau d'origine. Dans certaines réactions, la spallation conduit à une fission où une particule émise peut être d'une masse comparable à celle du noyau restant compte tenu des énergies mises en jeu (hautes énergies), la spallation est une réaction courante lors de la nucléosynthèse primordiale. Elle intervient également dans l'interaction des rayonnements cosmiques avec la matière, phénomène important pour les vols spatiaux.

La diffusion des neutrons est une technologie qui permet aux chercheurs d'étudier l'intérieur de la matière. Elle consiste à utiliser des particules neutroniques pour pénétrer très profondément au cœur de la matière révélant ainsi la position des atomes et leur comportement.

Diffraction des neutrons

La spectrométrie neutronique est apparue aux Etats-Unis à la fin de la dernière guerre dans le but d'utiliser les réacteurs construits dans le cadre du Projet Manhattan. Très vite, cette technique s'est avérée un très puissant moyen d'investigation de la matière condensée et, malgré son coût élevé, s'est progressivement développée dans le monde.

Le neutron est une particule neutre de spin $1/2$ qui interagit avec le noyau d'un atome et avec son moment magnétique lorsqu'il existe. L'absence d'interactions à longue distance assure une forte pénétration du neutron dans la matière (de l'ordre de quelques centimètres), le neutron étant alors très faiblement absorbé.

Ainsi, du fait de sa masse et de son moment magnétique, le neutron interagit avec la matière pour produire deux phénomènes de diffraction qui peuvent se superposer :

1. Une diffraction d'origine nucléaire
2. Une diffraction d'origine magnétique

La première possède des caractères particuliers qui la différencient des rayons X :

- l'amplitude de diffraction ne varie pas avec l'angle de diffraction car le noyau est ponctuel à l'échelle de la longueur d'onde ;
- le neutron interagit avec le noyau des atomes et fournit ainsi une information complémentaire de celle donnée par les rayons X qui sont sensibles, quant à eux, au nuage électronique de l'atome. L'amplitude de l'interaction nucléaire dépend de la longueur de diffusion cohérente b_{Coh} (ou longueur de Fermi) qui varie de manière non systématique d'un atome à l'autre ou d'un isotope à l'autre. Cette particularité permet de déterminer précisément les positions atomiques d'éléments légers même s'ils sont en présence d'atomes plus lourds. Elle assure également la distinction entre deux atomes proches dans le tableau périodique (Mn et Fe par exemple). Enfin, la substitution isotopique de l'hydrogène par le deutérium permet de localiser les sites hydrogénés dans les molécules organiques (polymères, molécules biologiques,...) [74] ;
- elle varie avec l'état isotopique de l'atome (H, D, T).

De plus l'interaction neutron-matière est généralement faible et les coefficients d'absorption massique des éléments sont souvent bien inférieurs à ceux des rayons X, sauf pour quelques exceptions comme le bore, le cadmium et le gadolinium.

Le second type de diffraction est propre aux neutrons.

L'amplitude de diffraction magnétique est proportionnelle au facteur de forme magnétique qui décrit la distribution spatiale des électrons non appariés de l'atome considéré et dépend de :

$$Q = \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\text{E-II.28})$$

Ainsi par des calculs appropriés, la diffraction des neutrons donne des informations sur la position, l'orientation et la valeur absolue des moments magnétiques des atomes.

a) Principe

Avec les neutrons, le principe est le même qu'avec les rayons X. Néanmoins la détermination du facteur de structure est un peu différente. La quantité mesurée dans une

expérience de diffusion de neutrons à énergie fixe est la section efficace qui s'exprime en barns par stéradian:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\Phi_0} \frac{N}{d\Omega} \quad (\text{E-II.29})$$

N est le nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide $d\Omega$ et Φ_0 est le nombre de neutrons incidents. L'intensité mesurée est d'abord corrigée avec un facteur dépendant de l'efficacité du détecteur. Cette section efficace est la somme de différentes contributions pour la diffusion: élastique, inélastique et multiple :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{Elast} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{Inélast} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{Mult} \quad (\text{E-II.30})$$

Chacune des mesures est alors corrigée de la diffusion inélastique et de la diffusion multiple. A ces corrections s'ajoute encore une correction d'inélasticité dite de « Placzek » [105]. Pour extraire la section efficace de diffusion qui nous intéresse, il faut encore soustraire la partie correspondant à la diffusion de l'environnement sans échantillon et de faire une normalisation par rapport à une mesure effectuée sur un standard de référence qui est généralement un échantillon de Vanadium. Alors on définit le facteur de structure total, qui correspond au formalisme de Faber-Ziman, comme dans le cas des rayons X :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^n c_i \bar{b}_i^2 + \left(\sum_{i=1}^n c_i b_i \right)^2 (S(Q) - 1) \quad (\text{E-II.31})$$

c_i et b_i sont respectivement les concentrations atomique et les longueurs de diffusion pour l'atome i . Toutes les valeurs de b_i ont été compilées par Sears [106]. Contrairement aux rayons X, ces longueurs de diffusion ne décroissent pas avec l'augmentation du vecteur d'onde.

Après l'obtention du facteur de structure, le formalisme est le même qu'avec les rayons X. En particulier la fonction de corrélation de paires $g(r)$ est calculée de la même façon.

Nous faisons ici un cours exposé du formalisme que nous avons utilisé dans cette étude dans le cas de la diffraction des neutrons.

Dans le formalisme de Faber-Ziman [107], le facteur de structure est relié à l'intensité cohérente diffractée par l'équation suivante :

$$S(Q) = \frac{I_{coh} - |f(Q)|^2}{|f(Q)|^2} + 1 \quad (\text{E-II.32})$$

Ou $\langle |f(Q)|^2 \rangle = |\sum_i c_i f_i|^2$ et $\langle |f(Q)|^2 \rangle = \sum_i c_i |f_i|^2$ sont respectivement le carré de la moyenne et la moyenne des carrés du facteur de diffusion atomique et $f_i = f_i^0(Q) + f_i'(E) + i f_i''(E)$. Ici $\langle \rangle$ signifie une moyenne sur tous les atomes i du système.

Dans nos calculs, les facteurs de diffusion f^0 sont calculés à partir des tables de Waasmaier et Kirfel [108] et les facteurs de dispersion anormale f' et f'' sont tirés des tables de Henke [109] ou de Sasaki [110].

Dans le cas d'un système à n composants comme c'est souvent le cas, la théorie de Faber-Ziman permet de définir le facteur de structure $S(Q)$ total comme la somme pondérée des $n(n+1)/2$ facteurs de structure partiels S_{ij} correspondant à chacune des paires atomiques présentes dans le composé :

$$S(Q) = \sum_{i,j} W_{ij} S_{ij}(Q) \quad (\text{E-II.33})$$

Les facteurs W_{ij} sont les poids des différents facteurs de structures partiels et se calculent à partir des facteurs de diffusion f_i et des concentrations atomiques c_i :

$$W_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j^*(Q)}{|f(Q)|^2} \quad (\text{E-II.34})$$

Quand $Q \rightarrow \infty$, $I_{coh} \rightarrow \langle |f(Q)|^2 \rangle$ et $(S(Q) - 1) \rightarrow 0$. Cela permet de faire la normalisation de la courbe expérimentale aux grandes valeurs de Q .

Lorsque $Q \rightarrow 0$, l'intensité cohérente $I_{coh} \rightarrow 0$ et $(S(Q) - 1) \rightarrow -\langle f(0)^2 \rangle / \langle f(0) \rangle^2$.

Cette valeur permet de vérifier que la normalisation est correcte aux faibles valeurs de Q .

La structure peut être décrite dans l'espace réel à partir de sa fonction de corrélation de paires, $g(r)$, qui est relative à la probabilité de trouver un atome à une position relative r par rapport à un atome de référence à l'origine. La position des pics de $g(r)$ permet alors de déterminer les distances interatomiques. $g(r)$ est calculé à partir de la transformée de Fourier du facteur de structure $S(Q)$:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \frac{\sin Qr}{r} M(Q) dQ \quad (\text{E-II.35})$$

où ρ est le nombre d'atomes par unité de volume calculé à partir de la densité du matériau. Les données expérimentales étant limitées angulairement et donc en Q , la transformée de Fourier du facteur de structure n'est pas intégrable jusqu'à l'infinie. Ceci entraîne l'apparition de lobes parasites autour des pics dus à la fenêtre d'intégration. Afin d'éviter cela, on utilise généralement une fonction de modification $M(Q)$, qui décroît lentement jusqu'à 0 à Q_{max} . La fonction de modification généralement utilisée est la fonction Lorch [111]:

$$M(Q) = \begin{cases} \frac{\sin\left(\frac{Q\pi}{Q_{max}}\right)}{\frac{Q\pi}{Q_{max}}}, & Q \leq Q_{max} \\ 0, & Q \geq Q_{max} \end{cases} \quad (\text{E-II.36})$$

comme pour le facteur de structure, la fonction $g(r)$ totale est une somme pondérée des facteurs de structure partiels.

Pour le calcul de la coordinence, on définit généralement la fonction de distribution radiale (RDF ou $N(r)$)

$$N(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) \quad (\text{E-II.37})$$

$N(r)dr$ a une interprétation physique directe, défini comme le nombre d'atomes se trouvant dans une gamme $(r, r + dr)$ de n'importe quel atome donné [102,112]. Le nombre d'atomes (coordinence) C existants entre les distances r_1 et r_2 est donc :

$$c = \int_{r_1}^{r_2} N(r) dr \quad (\text{E-II.38})$$

En fait on utilise plutôt la fonction totale de corrélation, $T(r)$, définie comme :

$$T(r) = \frac{N(r)}{r} = 4\pi r \rho g(r) \quad (\text{E-II.39})$$

Car les pics sont symétriques et permettent une modélisation plus facile par des gaussiennes. La coordinence est alors donnée par

$$C = \bar{r} \int_{r_1}^{r_2} T(r) dr \quad (\text{E-II.40})$$

\bar{r} étant la position du pic dans $T(r)$.

Les expériences de diffraction classique des neutrons aux grands angles ont été faites sur l'instrument SANDALS, sur la source de spallation ISIS en Angleterre. Les échantillons étudiés se présentent sous la forme carrée de dimensions 8 mm x 8 mm, d'épaisseur 1 mm.

b) Diffractomètre SANDALS (Diffusion élastique des neutrons)

L'instrument SANDALS a été utilisé pour les mesures neutroniques. Les expériences de diffraction neutronique ont été effectuées sur la source de spallation ISIS en Angleterre. Cet instrument [113,114], mesure le temps de vol, il est dédié aux expériences de diffraction sur les liquides, les matériaux amorphes et les matériaux contenant les éléments légers comme l'hydrogène. En utilisant SANDALS nous pouvons mesurer le facteur de structure statique $S(Q)$ dans une gamme très large du vecteur de diffusion. Cela est possible grâce à la combinaison de la source pulsée des neutrons avec un nombre important de détecteurs qui couvrent une gamme angulaire entre $3,8^\circ$ et 39° . Les détecteurs au sulfure de zinc, au nombre total de 1180, sont réunis dans 18 groupes (Tableau II.4.). Le modérateur utilisé est du méthane maintenu à 100 K. Les longueurs d'ondes possibles varient de $0,05 \text{ \AA}$ au $4,5 \text{ \AA}$. Les paramètres du diffractomètre SANDALS figurent dans le tableau II.5.

Le faisceau est circulaire de 3,2 cm de diamètre. Cela peut être ajusté en fonction de l'expérience. Il existe deux possibilités. On peut soit garder le faisceau circulaire et réduire le diamètre jusqu'au 1 cm ou le transformer en une forme rectangulaire. Dans le deuxième cas au total il y a 5 tailles différentes : $0,7 \times 3,0$, $1,1 \times 3,0$, $1,8 \times 1,8$, $2,2 \times 2,4$ ou $1,7 \times 2,7 \text{ cm}^2$. Pour cela des fentes (jaws) en B_4C sont utilisées. En conséquence, avec ces paramètres le vecteur de diffusion peut atteindre des valeurs avoisinant 50 \AA^{-1} . Cela nous permet d'obtenir une excellente résolution dans l'espace direct.

Tableau II.4. La couverture angulaire de 18 groupes de détecteurs.

Groupe	Angle	Groupe	Angle
1	20.1	10	3.8
2	18.1	11	31.2
3	16.2	12	27.8
4	14.6	13	24.4
5	13.1	14	21.7
6	11.8	15	36.5
7	9.5	16	33.6
8	7.0	17	31.2
9	5.0	18	29.5

Tableau II.5. Paramètres de l'instrument SANDALS¹³.

Incident Wavelength	0.05 to 4.95 Å
Q-range	0.1 to 50 Å
Moderator	Liquid methane at 110 K
Incident Flight Path	11 m
Final Flight Paths	0.75 m to 4.0 m
Detectors	633 ZnS scintillators

II.3. Conclusion

Différentes techniques ont été utilisées pour la réalisation des analyses chimiques et des caractérisations structurales des aciers cryogéniques et des joints soudés correspondants.

Des études structurales utilisant les méthodes avancées sur les grands instruments ont été réalisées. L'utilisation des grands instruments comme source d'émission de rayons X ou de neutrons présente de nombreux avantages par rapport aux techniques correspondantes de laboratoire. Les faisceaux de photons émis par le rayonnement synchrotron présentent une très grande gamme d'énergie s'étalant de quelques eV à 500-700 KeV ainsi que l'intensité du rayonnement est de 10^4 à 10^7 fois plus élevée par rapport aux sources conventionnelles. Les RX durs permettent d'avoir une résolution beaucoup plus élevée. Avec les techniques conventionnelles de laboratoire, des mesures en continu peuvent néanmoins être réalisées, mais sont représentatives d'un faible volume analysé en surface. De plus, les mesures peuvent être très fortement perturbées par des réactions en surface. L'utilisation de ces techniques sur des grands instruments permet une analyse plus statistique et limite les perturbations exposées précédemment tel que les contaminations de la surface de l'échantillon. Ainsi, des analyses étant relatives au volume de l'échantillon peuvent être effectuées. Les techniques de diffraction de RX haute énergie peuvent apporter des informations beaucoup plus détaillées sur la structure de particules cristallisées et amorphes à l'échelle de distances courtes et intermédiaires (1 à 10 Å) et permet d'obtenir une information sur l'ordre local d'un élément donné.

¹³ <http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/sandals/technical/sandals-technical-information7073.html>

Chapitre III. CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES ALLIAGES METALLIQUES CRYOGENIQUES

III.1. Acier 9% Ni métal de base

Les échantillons en acier à 9% de nickel (9% Ni) caractérisés structurellement dans ce chapitre, ont été prélevés sur une tôle de dimensions 7230 mm x 3020 mm ep.14mm X8Ni9 trempée et revenue (QT) QT640 (suivant la norme NF EN 10028-4) coulée N°17785 tôle N°205815-2.

Ces aciers ont été caractérisés structurellement par Diffraction des Rayons X (DRX) classique du laboratoire, Diffraction des Rayons X Haute Energie (DRX-HE), diffraction des neutrons, Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) et par spectroscopie Mössbauer. Les résultats obtenus sont exposés dans ce chapitre.

L'étude de la composition chimique de l'acier à 9% Ni a été déterminée par les différentes techniques d'analyse élémentaires développées dans le chapitre II. Le tableau III.1 montre la composition chimique de l'acier à 9% Ni, à l'état initial, obtenue expérimentalement, ainsi que la composition fournie par l'aciériste et le pourcentage requis par la norme EN 10028-4 ; X8Ni9. Les valeurs obtenues suite aux analyses chimiques sont comparables aux résultats fournis par l'aciériste et sont conformes aux normes.

Tableau III.1. Composition chimique de l'acier 9% Ni à l'état initial.

Eléments	% Obtenu sur produit par nos analyses	% Requis par la norme EN 10028-4 ; X8Ni9	% Lu sur certificat de réception de la tôle
Mn	0,520 ± 0,030	0,30-0,80	0,53
Co	0,040 ± 0,002		
Al	0,044 ± 0,002		0,048
Cu	0,060 ± 0,003		0,06
Cr	0,046 ± 0,002		0,04
Ni	9,190 ± 0,460	8,50-10	8,99
Mo	0,013 ± 0,0005	≤ 0,10	0,01
Fe	90,000 ± 4,5		
Ti	0,005 ± 0,0002		0,001
P	0,005 ± 0,0002	≤ 0,020	0,006
C	0,047 ± 0,002	≤ 0,10	0,04
N	0,004 ± 0,0002		0,004
H	0,025 ± 0,0013		
S	0,0001 ± 0,000005	≤ 0,010	0,001
O	0,014 ± 0,0007		
Nb	0,004 ± 0,0002		0,004
W	0,130 ± 0,006		
Si	0,230 ± 0,011	≤ 0,35	0,23
V	0,003 ± 0,0002	≤ 0,05	0,003
B	0		
Sn	0,002 ± 0,0001		

III.1.1.DRX classique du laboratoire

L'acier 9% Ni métal de base (9% Ni MB) a été caractérisé structurellement par DRX classique du laboratoire à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advance. Le diffractogramme obtenu, présenté sur la figure III.1, montre la présence de quatre pics de Bragg pour 2θ entre 20° et 100° . Ces pics de Bragg correspondent à la phase ferritique d'un grain martensitique (M) ou au Fe- α de structure cubique centrée représentée comme phase de référence Fe₁₁Ni de groupe d'espace $Im\bar{3}m$ sur la figure III.1 (b). Le pic le plus intense à $44,57^\circ$ correspond au

plan réticulaire (011). Ce pic présente la densité surfacique la plus importante parmi les différents pics (0,17 atomes/Å²). Le deuxième pic à 64,74° correspond au plan réticulaire (002) de densité surfacique 0,12 atomes/Å². Le troisième pic à 82,12° correspond au plan réticulaire (112) de densité surfacique 0,066 atomes/Å². Le quatrième pic à 98,53° correspond au plan réticulaire (022). La structure cubique centrée ainsi que les différents plans réticulaires sont représentés sur la figure III.2.

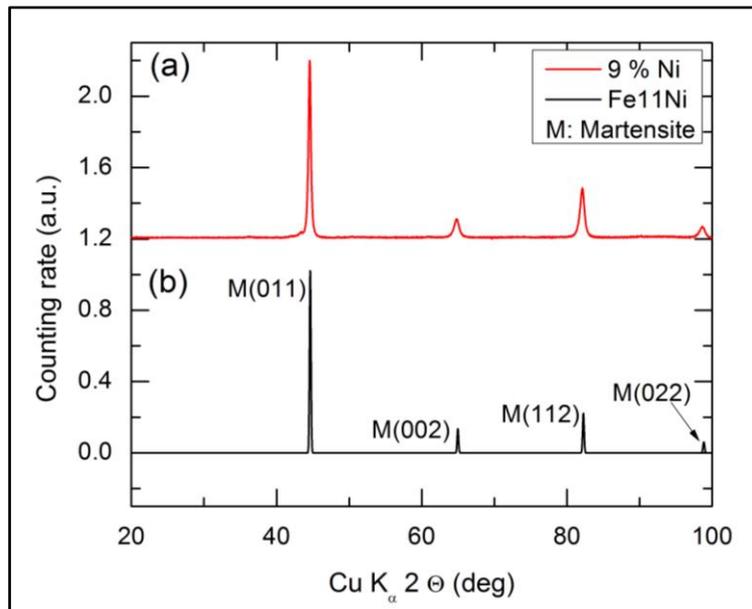


Figure III.1. Diffractogramme de l'acier 9 % Ni obtenu à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advance par DRX classique du laboratoire (a); comparaison avec la base de donnée Fe₁₁Ni [115](b).

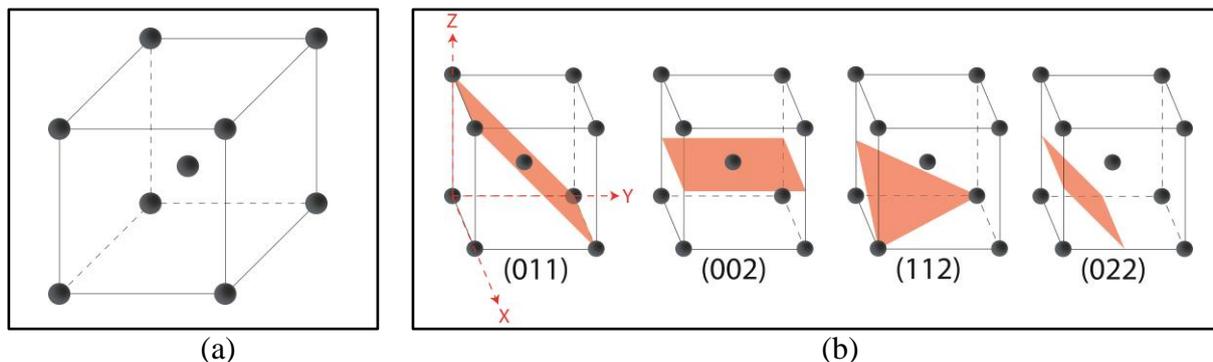


Figure III.2. Représentation schématique de la structure cubique centrée (a), et des plans cristallographiques (011), (002), (112), (022) de la phase ferritique d'un grain martensitique (b).

Dans le but d'évaluer l'effet des températures cryogéniques sur la structure des aciers 9% Ni, des manipulations de DRX basse température à -163°C (température du GNL) ont été effectuées à l'aide de la chambre Anton Paar TTK 450 installée sur le diffractomètre Bruker D8 Advance. Les résultats obtenus (Figure III.3a) montrent l'absence de changement structural à basse température. La structure cristalline reste cubique centrée à -163°C.

Les profils des raies de diffraction des rayons X des plans (011) et (112) de l'acier 9% Ni à température ambiante et à -163°C sont présentés sur les figures III.3b et III.3c. Ces raies superposées montrent qu'à basse température, les pics sont déplacés vers des angles plus élevés, les pics sont plus étroits et mieux résolus à cause de la diminution du mouvement des atomes. Une diminution des paramètres de mailles de la phase M de l'acier 9% Ni est observée à -163°C due à la contraction de l'acier à basse température. Les paramètres de maille de la structure cubique centrée ont été calculés grâce à la loi de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{E-III.1})$$

Pour la maille cubique, les paramètres de maille sont calculés à partir de la formule suivante :

$$a = \frac{d_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{E-III.2})$$

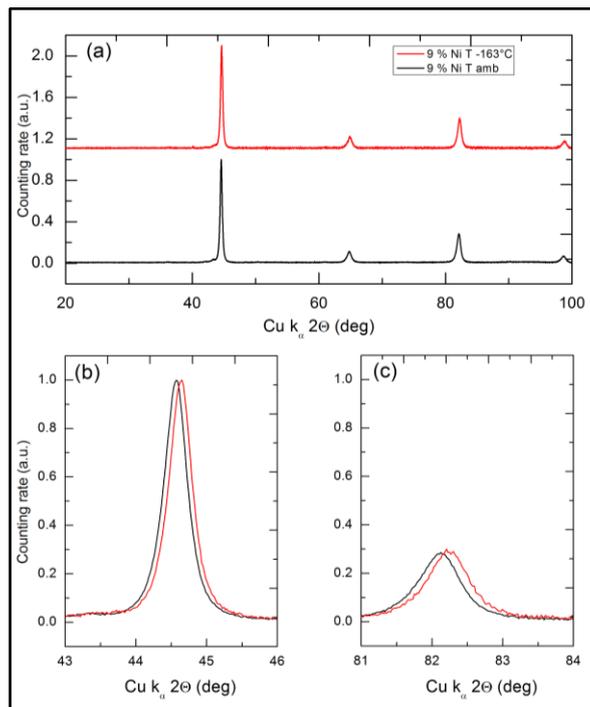


Figure III.3. Diffractogrammes de rayons X de l'acier 9% Ni obtenus à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advance à température ambiante (courbe noire) et à -163°C (courbe rouge) (a). Profils des raies de diffraction des rayons X des plans (011) (b) et (112) (c) de la structure cubique centrée (M) de l'acier 9% Ni à température ambiante et à -163°C .

De nouveaux pics de Bragg sont observés vers $2\theta = 36^{\circ}$; 50° ; 60° et un épaulement à $2\theta = 42^{\circ}$ dans le diffractogramme des rayons X de l'acier 9% Ni (Figure III.5). Les pics à 42°

et 50° correspondent à une phase de structure cubique à faces centrées schématisée sur la figure III.4. Les autres pics correspondent probablement à une phase de faible symétrie.

Vu le faible rapport signal/bruit du diffractogramme de l'acier 9% Ni (Figure III.5), les phases minoritaires n'ont pas été repérées avec précision. Le recours à la DRX-HE aux grands instruments était la solution pour améliorer la sensibilité signal/bruit et obtenir des diffractogrammes plus résolus avec un plus faible bruit de fond. La DRX-HE nous a permis d'avoir des informations plus détaillées sur la détection des phases et sur les paramètres de structure des phases présentes.

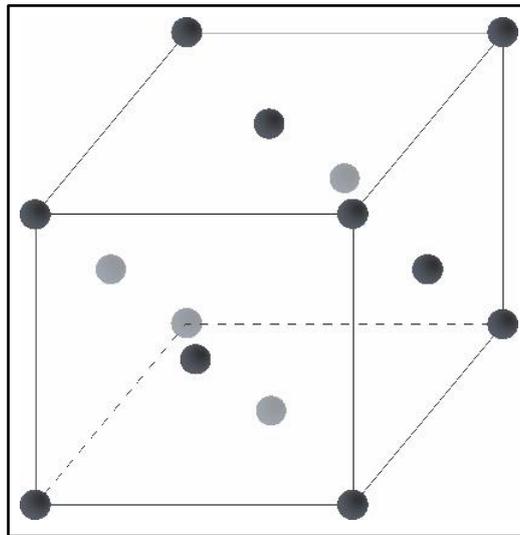


Figure III.4. Représentation schématique de la structure cubique à faces centrées.

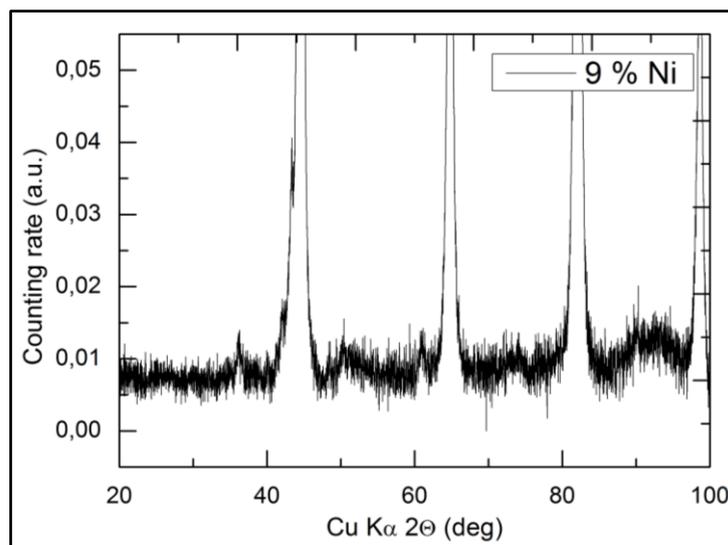


Figure III.5. Diffractogramme de rayons X de l'acier 9% Ni obtenu à température ambiante à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advance par DRX classique du laboratoire.

III.1.2.DRX Haute Energie

Les diffractogrammes de rayons X à haute énergie de différents échantillons en acier 9% Ni, prélevés à différents endroits de la tôle X8Ni9-QT640, montrent la présence de la phase majoritaire ferritique d'un grain martensitique de structure cubique centrée, et des pics de Bragg de faibles intensités correspondant à la phase minoritaire austénitique de structure cubique à faces centrées. Ces résultats sont en accord avec les études bibliographiques effectuées sur l'acier 9% Ni trempé et revenu. Le revenu permet la formation d'une faible quantité d'austénite donnant des propriétés mécaniques supérieures aux aciers cryogéniques [116]. L'ajout de 9% de nickel (élément gammagène) à l'acier permet de stabiliser l'austénite. Le pourcentage de la phase austénitique minoritaire varie entre 1 et 5% (par rapport au pic du Fe- α (011) le plus intense à $2\theta = 44,57^\circ$) d'un échantillon 9% Ni à l'autre tous prélevés au niveau d'une même tôle (Figure III.6). Ceci est dû à l'instabilité thermodynamique et mécanique de l'austénite [55], qui se transforme en martensite suite à un stress externe qui peut provenir des conditions de production de l'acier tel que le laminage de la tôle [117].

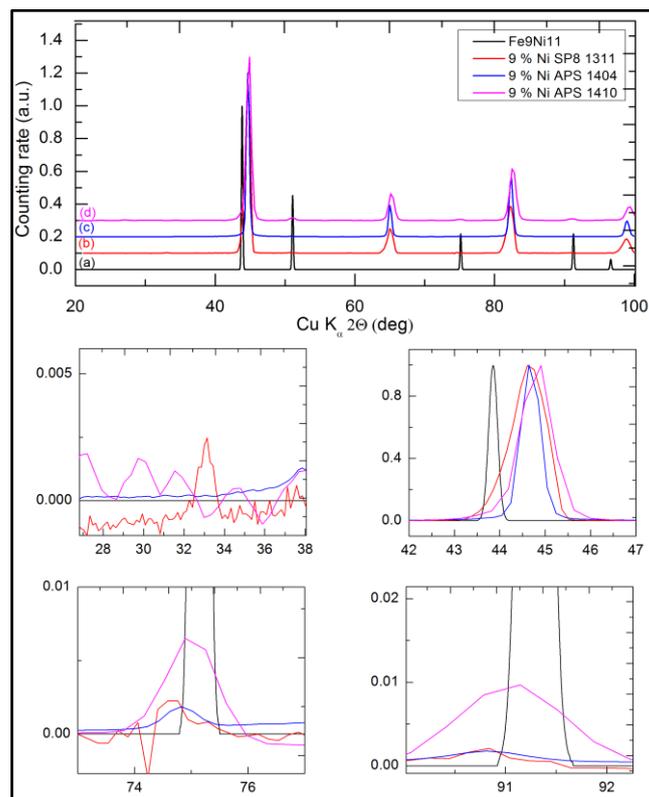


Figure III.6. Diffractogrammes de rayons X à haute énergie de l'acier 9% Ni mesurés : à APS sur l'instrument 6-ID-D sur des échantillons différents (b et c); à SP8 sur l'instrument BL04B2 (d) et comparaison avec la référence Fe₉Ni₁₁ [118] (a).

La phase minoritaire cfc est constituée de cinq pics de Bragg différents pour les 2Θ entre 20° et 100° (Figure III.7). Le pic le plus intense à $2\Theta = 43,86^\circ$ correspond au plan réticulaire (111). Ce pic présente la densité surfacique la plus importante parmi les différents pics ($0,35 \text{ atomes}/\text{\AA}^2$). Le deuxième pic à $2\Theta = 51,1^\circ$ correspond au plan réticulaire (002) de densité surfacique $0,23 \text{ atomes}/\text{\AA}^2$. Le troisième pic à $2\Theta = 75,17^\circ$ correspond au plan réticulaire (022) de densité surfacique $0,11 \text{ atomes}/\text{\AA}^2$. Le quatrième pic à $2\Theta = 91,31^\circ$ correspond au plan réticulaire (113). Le cinquième pic à $2\Theta = 96,68^\circ$ correspond au plan réticulaire (222).

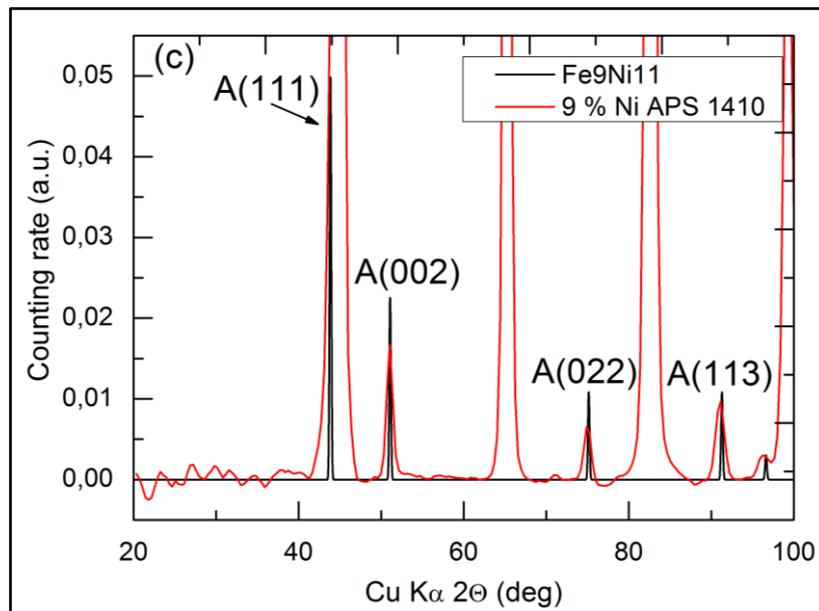


Figure III.7. Diffractogramme de rayons X à haute énergie de l'acier 9% Ni mesuré à APS sur l'instrument 6-ID-D (c) et comparaison avec la référence $\text{Fe}_9\text{Ni}_{11}$ [118].

Un pic de faible intensité est observé sur le diffractogramme de l'échantillon en acier 9% Ni étudié par DRX-HE à SP8 sur l'instrument BL04B2 vers $2\Theta = 33^\circ$ (Figures III.8 et III.9). Ce pic correspond probablement à un pic de faible symétrie. D'après la bibliographie, la phase de basse symétrie, n'apparaît jamais au niveau des atomes de fer, qui ne peuvent avoir que trois structures différentes : cubique centrée, cubique à faces centrées ou hexagonale à haute pression. Ce pic de faible symétrie pourrait correspondre à la structure tétragonale provenant de la déformation tétragonale du réseau cubique. Ce comportement, a été observé dans la majorité des météorites riches en nickel, dans la taénite de structure cubique à faces centrées. L'ordre des taénites conduit à un changement de symétrie du cubique à faces centrées à tétragonale, sans observation de distorsion tétragonale du réseau [30]. La phase FeNi ordonnée tétragonale a été obtenue en irradiant l'alliage Fe-Ni désordonné par un flux

de neutrons très puissant à haute température en présence d'un champ magnétique [31] (voir paragraphe I.5.2 pour plus de détails). Cette hypothèse est peu probable, étant donné que la phase ordonnée n'est obtenue que dans des conditions de synthèse bien spécifiques. La comparaison de ce pic avec les bases de données cristallographiques, montre qu'il correspond probablement à des composés intermétalliques de Hägg. Ces composés sont détaillés dans le paragraphe I.5.8. et seront discutés ultérieurement dans le paragraphe III.3.4.

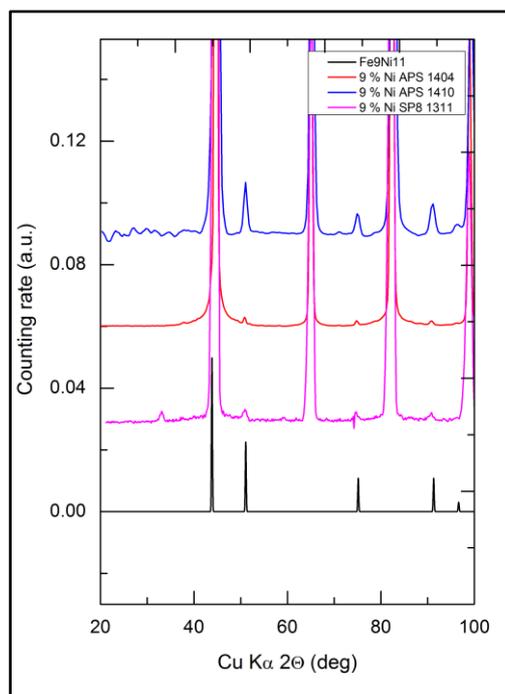


Figure III.8. Diffractogrammes de rayons X à haute énergie de différents échantillons en acier 9% Ni. Comparaison avec la référence $\text{Fe}_9\text{Ni}_{11}$ [118].

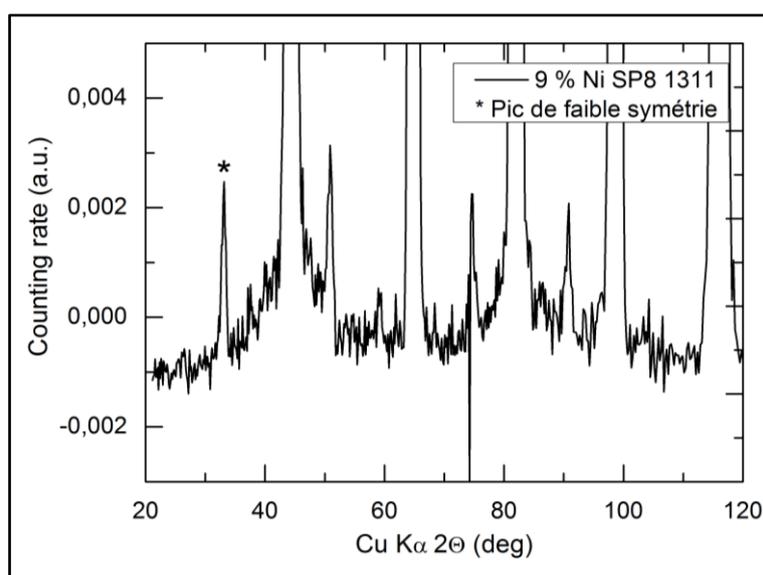


Figure III.9. Diffractogramme de rayons X à haute énergie de l'acier 9% Ni effectué à SP8 sur l'instrument 6-ID-D.

Afin de vérifier si la phase austénitique minoritaire cfc observée est riche en Fe ou en Ni, nous avons analysé les données cristallographiques disponibles pour le Fe- γ cfc [119] et pour les alliages cfc Fe_{1-x}Ni_x [120,121]. Les résultats sont montrés sur la figure III.10.

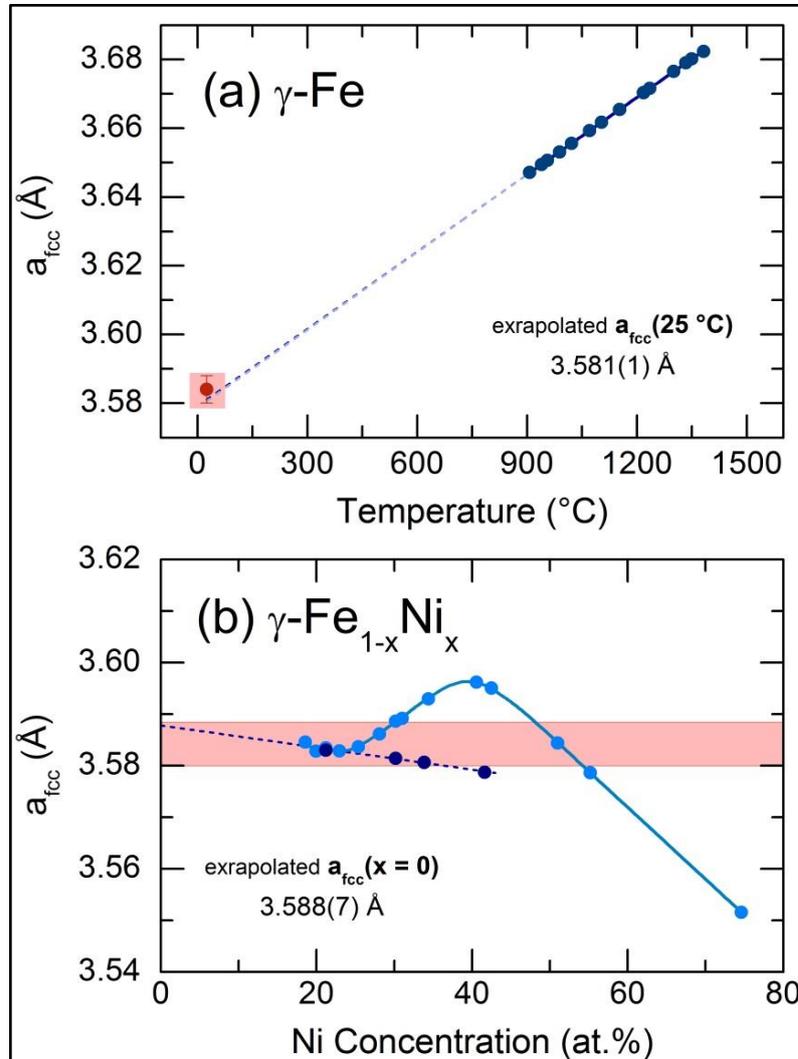


Figure III.10. Paramètres de maille du réseau cfc (a) du Fe- γ en fonction de la température [119] et (b) des alliages γ -Fe_{1-x}Ni_x en fonction de la concentration x en Ni [120,121]. Nos résultats expérimentaux moyennés pour la phase minoritaire cfc de divers échantillons en acier 9% Ni MB et pour trois séries différentes de mesure DRX-HE effectuées à SPring-8 (Novembre 2013) et à Advanced Photon Source (Avril et Octobre 2014) sont représentées respectivement par (a) un cercle rouge ou (b) une bande rouge. Les lignes pointillées représentent les résultats d'extrapolation utilisant (a) des fonctions linéaires et paraboliques, ou (b) extrapolation linéaire (voir le texte pour plus de détails).

L'extrapolation des données de diffraction de rayons X à haute température du Fe- γ , réalisée en utilisant une fonction parabolique ou linéaire, permet de déterminer le paramètre de maille du Fe- γ à 25°C ($a_{Fe-\gamma}$) [119]. Les deux méthodes appliquées ont donné des résultats similaires. La valeur moyenne de $a_{Fe-\gamma}$ obtenue à 25°C est de $3,581 \pm 0,001$ Å. La variation du paramètre de maille du réseau cristallin cubique à faces centrées des alliages γ -Fe_{1-x}Ni_x en

fonction de la composition est non monotone (Figure III.10 (b)) [120,121]. Les alliages riches en Ni ($x > 0,4$), correspondant aux solutions solides $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ de moment élevé (HM), présentent une diminution presque linéaire de $\text{HM-}a_{\gamma\text{-FeNi}}(x)$ en fonction de x . Les compositions intermédiaires, $0,18 \leq x \leq 0,35$, correspondant soit à un mélange entre les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ austénitique / martensitique de faible moment (LM), soit à des solutions solides cfc $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ LM / HM. Elles montrent une diminution progressive de $a_{\gamma\text{-FeNi}}(x)$ à partir d'un moment élevé (HM) à une valeur inférieure (LM). Le paramètre de maille LM- $a_{\gamma\text{-FeNi}}(x)$ montre à nouveau une diminution linéaire modérée avec l'augmentation de la teneur en Ni et permet une extrapolation linéaire pour $x = 0$, c'est-à-dire $\gamma\text{-Fe}$, $a_{\gamma\text{-FeNi}}(0) = 3,588 \pm 0,007 \text{ \AA}$. Les deux valeurs extrapolées sont cohérentes et similaires à la valeur moyenne du paramètre de maille obtenue expérimentalement par DRX-HE pour l'acier 9% Ni $\langle a_{\text{fcc}}(9\% \text{ Ni}) \rangle = 3,584 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Cependant, cette analyse ne nous permet pas de conclure si la phase minoritaire cfc dans les échantillons en aciers 9% Ni est austénitique riche en Fe (principalement $\gamma\text{-Fe}$) ou en Ni cfc ($x > 0,09$) par rapport à la composition nominale de l'acier $\text{Fe}_{91}\text{Ni}_9$. En fait, les alliages austénitiques à faible moment LM- $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ne montrent qu'un léger changement du paramètre de maille cfc, difficilement distinguable de nos résultats expérimentaux $\langle a_{\text{fcc}}(9\% \text{ Ni}) \rangle$ (Figure III.10 b). De plus amples informations sur la composition chimique de la phase austénitique minoritaire seront présentées dans la section dédiée aux résultats de spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe (voir paragraphe III.1.5 ci-dessous).

L'intensité des phases minoritaires, l'austénite et la phase de faible symétrie, varient d'un échantillon à l'autre. Ceci est observé dans les alliages métastables présentant un rapport cc/cfc non constant.

III.1.3. Diffraction des neutrons

Les données structurales récoltées par DRX-HE, ne permettant pas d'étudier l'homogénéité/l'inhomogénéité au niveau mésoscopique, nous avons eu recours à la diffraction des neutrons et la diffusion des neutrons aux petits angles.

Avec les neutrons, le principe est le même qu'avec les rayons X. Néanmoins la détermination du facteur de structure est un peu différente. La quantité mesurée dans une expérience de diffraction de neutrons à énergie fixe est la section efficace qui s'exprime en barns par stéradian:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\Phi_0} \frac{N}{d\Omega} \quad (\text{E-III.3})$$

N est le nombre de neutrons diffractés dans l'angle solide $d\Omega$ et Φ_0 est le nombre de neutrons incidents. L'intensité mesurée est d'abord corrigée avec un facteur dépendant de l'efficacité du détecteur. Cette section efficace est la somme de différentes contributions pour la diffraction : élastique, inélastique et multiple :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{Elast} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{Inélast} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{Multi} \quad (\text{E-III.4})$$

Chacune des mesures est alors corrigée de la diffraction inélastique et de la diffraction multiple. A ces corrections s'ajoute encore une correction d'inélasticité dite de « Placzek »[105]. Pour extraire la section efficace de diffraction qui nous intéresse, il faut encore soustraire la partie correspondant à la diffraction de l'environnement sans échantillon et de faire une normalisation par rapport à une mesure effectuée sur un standard de référence qui est généralement un échantillon de Vanadium. Alors nous définissons le facteur de structure total, qui correspond au formalisme de Faber-Ziman, comme dans le cas des rayons X :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^n c_i \bar{b}_i^{-2} + \left(\sum_{i=1}^n c_i b_i\right)^2 (S(Q) - 1) \quad (\text{E-III.5})$$

c_i et b_i sont respectivement les concentrations atomiques et les longueurs de diffusion pour l'atome i . Toutes les valeurs de b_i ont été compilées par Sears[106]. Contrairement aux rayons X, ces longueurs de diffusion ne décroissent pas avec l'augmentation du vecteur d'onde.

Après l'obtention du facteur de structure, le formalisme est le même qu'avec les rayons X. En particulier la fonction de corrélation de paires $g(r)$ est calculée de la même façon.

Nous faisons ici un cours exposé du formalisme que nous avons utilisé dans cette étude dans le cas de la diffraction des neutrons.

Dans le formalisme de Faber-Ziman [107], le facteur de structure est relié à l'intensité cohérente diffractée par l'équation suivante :

$$S(Q) = \frac{I_{coh} - |f(Q)|^2}{|f(Q)|^2} + 1 \quad (\text{E-III.6})$$

Ou $\langle |f(Q)|^2 \rangle = |\sum_i c_i f_i|^2$ et $\langle |f(Q)|^2 \rangle = \sum_i c_i |f_i|^2$ sont respectivement le carré de la moyenne et la moyenne des carrés du facteur de diffusion atomique et $f_i = f_i^0(Q) + f_i'(E) + i f_i''(E)$. Ici $\langle \rangle$ signifie une moyenne sur tous les atomes i du système.

Dans nos calculs, les facteurs de diffusion f^0 sont calculés à partir des tables de Waasmaier et Kirfel [108] et les facteurs de dispersion anormale f' et f'' sont tirés des tables de Henke [109] ou de Sasaki [110].

Dans le cas d'un système à n composants comme c'est souvent le cas, la théorie de Faber-Ziman permet de définir le facteur de structure $S(Q)$ total comme la somme pondérée des $n(n+1)/2$ facteurs de structure partiels S_{ij} correspondant à chacune des paires atomiques présentes dans le composé :

$$S(Q) = \sum_{i,j} W_{ij} S_{ij}(Q) \quad (\text{E-III.7})$$

Les facteurs W_{ij} sont les poids des différents facteurs de structures partiels et se calculent à partir des facteurs de diffusion f_i et des concentrations atomiques c_i :

$$W_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j^*(Q)}{|f(Q)|^2} \quad (\text{E-III.8})$$

Quand $Q \rightarrow \infty$, $I_{coh} \rightarrow \langle |f(Q)|^2 \rangle$ et $(S(Q) - 1) \rightarrow 0$. Cela permet de faire la normalisation de la courbe expérimentale aux grandes valeurs de Q .

Lorsque $Q \rightarrow 0$, l'intensité cohérente $I_{coh} \rightarrow 0$ et $(S(Q) - 1) \rightarrow -\langle f(0)^2 \rangle / \langle f(0) \rangle^2$.

Cette valeur permet de vérifier que la normalisation est correcte aux faibles valeurs de Q .

La structure peut être décrite dans l'espace réel à partir de sa fonction de corrélation de paires, $g(r)$, qui est relative à la probabilité de trouver un atome à une position relative r par rapport à un atome de référence à l'origine. La position des pics de $g(r)$ permet alors de déterminer les distances interatomiques. $g(r)$ est calculée à partir de la transformée de Fourier du facteur de structure $S(Q)$:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \frac{\sin Qr}{r} M(Q) dQ \quad (\text{E-III.9})$$

où ρ est le nombre d'atomes par unité de volume, calculé à partir de la densité du matériau. Les données expérimentales étant limitées angulairement et donc en Q , la transformée de Fourier du facteur de structure n'est pas intégrable jusqu'à l'infinie. Ceci entraîne

l'apparition de lobes parasites autour des pics dus à la fenêtre d'intégration. Afin d'éviter cela, nous utilisons généralement une fonction de modification $M(Q)$, qui décroît lentement jusqu'à 0 à Q_{max} . La fonction de modification généralement utilisée est la fonction Lorch [111]:

$$M(Q) = \begin{cases} \frac{\sin\left(\frac{Q\pi}{Q_{max}}\right)}{\frac{Q\pi}{Q_{max}}}, & Q \leq Q_{max} \\ 0, & Q \geq Q_{max} \end{cases} \quad (\text{E-III.10})$$

Comme pour le facteur de structure, la fonction $g(r)$ totale est une somme pondérée des facteurs de structure partiels.

Pour le calcul de la coordinence, nous définissons généralement la fonction de distribution radiale (RDF ou $N(r)$) :

$$N(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) \quad (\text{E-III.11})$$

$N(r)dr$ a une interprétation physique directe, défini comme le nombre d'atomes se trouvant dans une gamme $(r, r + dr)$ de n'importe quel atome donné [102,112]. Le nombre d'atomes (coordinence) C existants entre les distances r_1 et r_2 est donc :

$$c = \int_{r_1}^{r_2} N(r) dr \quad (\text{E-III.12})$$

En fait nous utilisons plutôt la fonction totale de corrélation, $T(r)$, définie comme :

$$T(r) = \frac{N(r)}{r} = 4\pi r \rho g(r) \quad (\text{E-III.13})$$

Puisque les pics sont symétriques et permettent une modélisation plus facile par des gaussiennes. La coordinence est alors donnée par :

$$C = \bar{r} \int_{r_1}^{r_2} T(r) dr \quad (\text{E-III.14})$$

\bar{r} étant la position du pic dans $T(r)$.

Les manipulations de diffraction des neutrons ont été effectuées sur l'acier 9% Ni MB sur l'instrument SANDALS (Small Angle Neutron Diffractometer for Liquids and Amorphous Samples) à ISIS (Rutherford Appleton Laboratory à Oxford aux Royaumes Unis). Les facteurs de structures obtenus par diffraction des neutrons sont présentés sur la figure III.11.

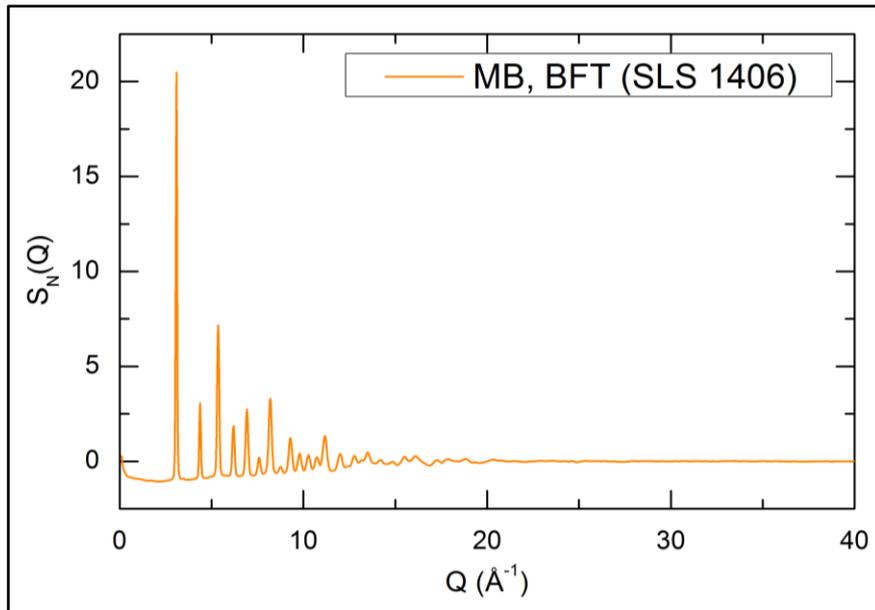


Figure III.11. Facteurs de structures obtenus par diffraction de neutrons pour l'acier 9% Ni métal de base.

Le facteur de structure de l'acier 9% Ni, montre des oscillations à hautes valeurs de Q très prononcées jusqu'à 10 \AA^{-1} et un premier pic de Bragg intense à approximativement $3,1 \text{ \AA}^{-1}$.

Les résultats obtenus par diffraction des neutrons sont similaires aux résultats obtenus par DRX. Le diffractogramme de neutrons montre des pics de Bragg majoritaires correspondant à la structure ferritique d'un grain martensitique et des pics minoritaires correspondants à la phase austénitique de structure cubique à faces centrées.

Une augmentation de l'intensité est observée pour des faibles valeurs de $Q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ montrant une inhomogénéité au niveau mésoscopique. Ceci sera prouvé par la diffusion des neutrons aux petits angles.

La structure peut être décrite dans l'espace réel à partir de sa fonction de corrélation de paires, $g(r)$, qui est relative à la probabilité de trouver un atome à une position relative r par rapport à un atome de référence à l'origine. La position des pics de $g(r)$ permet alors de déterminer les distances interatomiques. $g(r)$ est calculé à partir de la transformée de Fourier du facteur de structure $S(Q)$.

Les fonctions de corrélation totales correspondantes obtenues par transformée de Fourier du facteur de structure $S_N(Q)$ sont montrées sur la figure III.12:

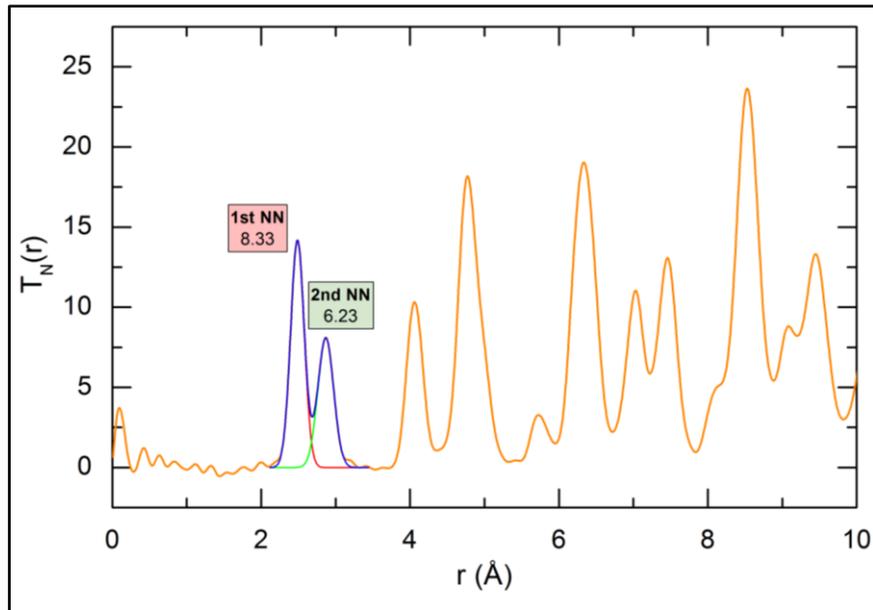


Figure III.12. Fonction de corrélation totale obtenue expérimentalement par diffraction des neutrons pour l'acier 9% Ni.

L'acier 9% Ni révèle plusieurs pics caractéristiques dans sa fonction.

Le premier pic à 2,48 Å correspond aux corrélations des premiers voisins. La coordinnence est de 8,33, ce qui correspond à la structure cubique centrée. L'atome au centre du cube est entouré de 8 premiers voisins.

Le second pic à approximativement 2,87 Å provient des corrélations entre seconds voisins. La coordinnence est de 6,23, ce qui correspond à la structure cubique centrée. L'atome au centre du cube est entouré de 6 seconds voisins.

Le troisième pic à approximativement 4,05 Å provient des corrélations entre troisièmes voisins. La coordinnence est de 12, ce qui correspond à la structure cubique centrée. L'atome au centre du cube est entouré de 12 troisièmes voisins.

Les distances respectives des voisins, par rapport à l'atome de fer au centre de la maille cubique centrée, sont présentées sur la figure III.13.

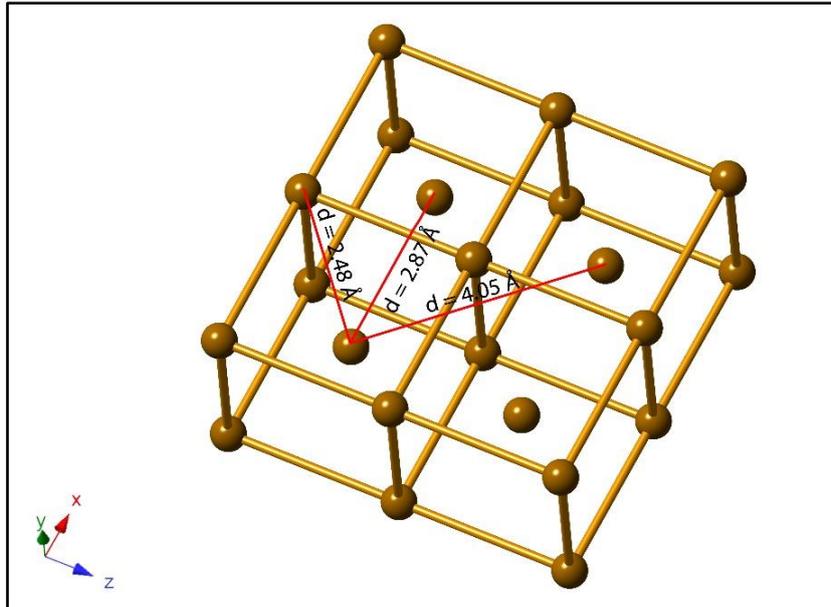


Figure III.13. Distances respectives des voisins par rapport à l'atome de fer au centre de la maille cubique centrée.

Afin de vérifier l'inhomogénéité au niveau mésoscopique des aciers 9% Ni, les mesures de diffusion des neutrons aux petits angles ont été effectuées.

III.1.4. Diffusion des neutrons aux petits angles

Dans le but de vérifier l'inhomogénéité mésoscopique des échantillons en acier 9% Ni MB, nous avons effectué des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles en utilisant le « General Purpose Small-Angle Neutron Scattering Instrument (GP-SANS) » au « High-Flux Isotope Reactor » (Oak-Ridge National Laboratory, TN, USA). Une image bidimensionnelle typique de l'échantillon en acier 9% Ni MB est présentée sur la figure III.14. L'image présente une légère asymétrie, probablement liée soit à une forme non sphérique des domaines inhomogènes et/ou à leur orientation particulière au sein de l'échantillon. Par conséquent, le dépouillement des données et l'analyse ultérieure ont été réalisés pour le moyennage azimutal vertical et horizontal.

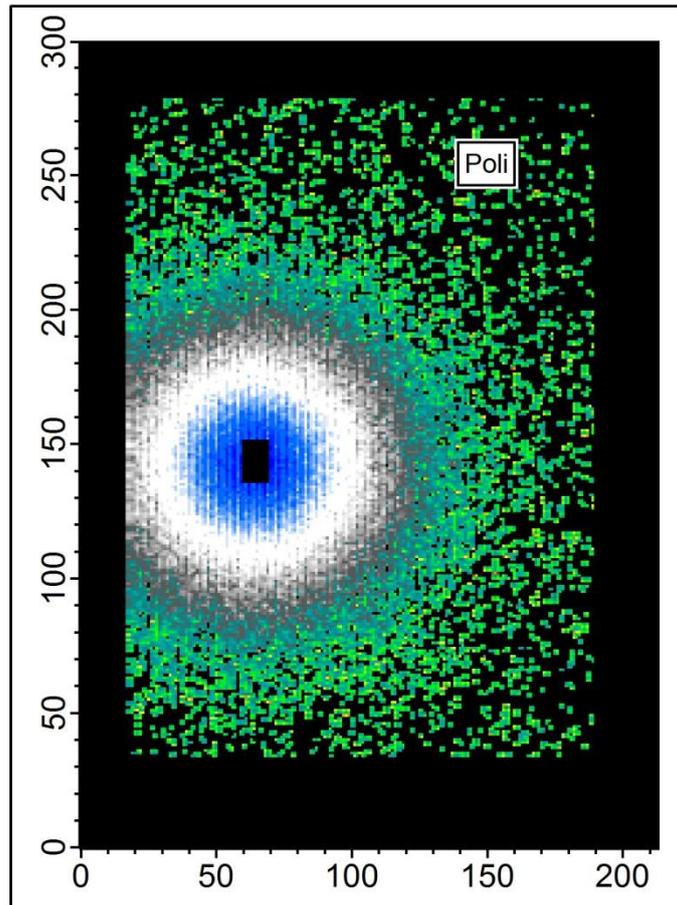


Figure III.14. Image bidimensionnelle typique (192×256 pixels) de l'échantillon en acier 9% Ni MB présentant une légère asymétrie.

Le moyennage horizontal de l'intensité diffusée aux petits angles $I_h(Q)$ pour l'acier 9% Ni MB ainsi que les données de diffraction des neutrons pour le même échantillon, mesurées à l'aide du diffractomètre SANDALS à la source de spallation des neutrons ISIS (Rutherford-Appleton Laboratory, Oxford, UK) sont représentées sur la figure.III.15. Les deux instruments de neutrons complémentaires couvrent cinq ordres de grandeur dans la gamme du vecteur de diffusion $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 50 \text{ \AA}^{-1}$, et fournissent donc des informations structurales sur une échelle courte, intermédiaire et mésoscopique.

L'augmentation de l'intensité diffractée pour $Q < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ dans les expériences de diffraction de neutrons (voir section précédente. I.3 pour plus de détails) qui devient encore plus importante sur une échelle logarithmique, montre une continuité évidente dans le domaine des petits-angles, $Q < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensité de diffraction $I(Q)$ augmente d'un facteur de ~ 5000 , indiquant une inhomogénéité significative sur l'échelle mésoscopique, à savoir entre 0,5 et 200 nm.

Cet accroissement remarquable de $I(Q)$ montre également un contraste élevé entre les domaines ou les particules inhomogènes d'une part et le reste du réseau de l'acier d'une autre part. Le contraste peut être relié soit à une importante différence de densité, à savoir, les particules les plus denses par rapport aux réseaux moins compacts, et/ou à une composition chimique différente des domaines inhomogènes caractérisés par la longueur moyenne de diffusion des neutrons $\langle \bar{b}_l \rangle(\text{particule}) \neq \langle \bar{b}_l \rangle(\text{réseau})$.

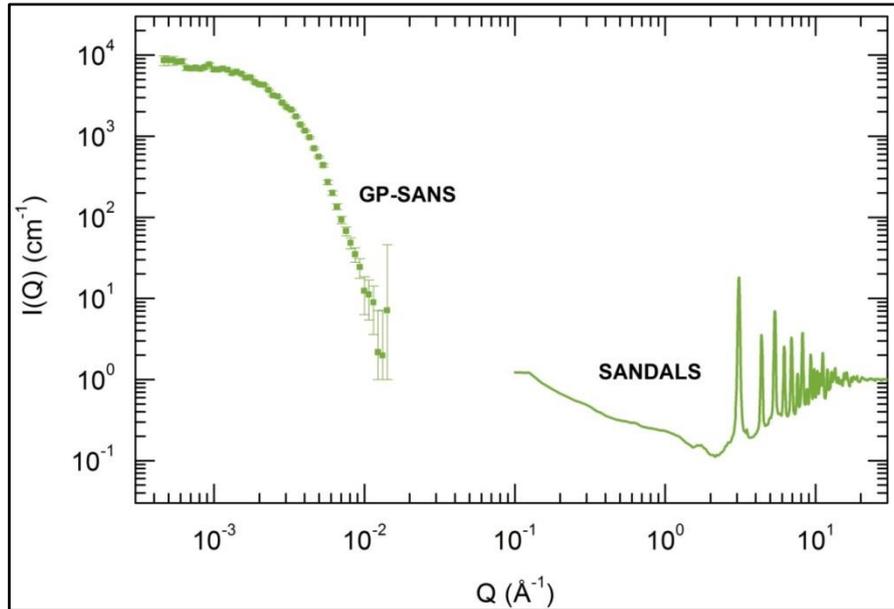


Figure III.15. Le moyennage horizontal de l'intensité diffusée aux petits angles $I_h(Q)$, mesurée à l'aide de l'instrument GP-SANS à Oak Ridge National Laboratory (TN, USA), ainsi que les facteurs de structure des neutrons $S_N(Q)$, obtenus en utilisant le diffractomètre SANDALS à l'établissement ISIS (Oxford, Royaume-Unis) mesurés sur l'acier 9% Ni MB. Il faut mentionner que la gamme complète de Q correspond à cinq ordres de grandeur et que l'intensité de diffusion aux petit-angles varie d'un facteur de 10^5 .

La figure III.16 montre les domaines de DNPA pour les données moyennées horizontalement et verticalement. Une dispersion de Porod [122,123].

$$I(Q) = Q^{(-4)} \quad (\text{E-III.15})$$

est observée juste en dessous de 10^{-2} \AA^{-1} avec une diminution subséquente de la pente $\frac{\partial \ln I(Q)}{\partial \ln Q} \rightarrow 0$ et une région plate pour $Q \leq 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. La représentation de Porod des intensités diffusées montre la présence de particules lisses avec des interfaces bien définies, et la diminution de l'intensité proportionnellement à Q^{-4} dans la limite élevée de Q .

Une méthode simple pour estimer la taille des particules est de tracer la fonction de Porod $I(Q) \times Q^4$ en fonction du vecteur de diffusion Q (Figure III.17), ce qui permet de normaliser

les régions de la diffusion de particules ayant des surfaces lisses à une pente nulle. Les pics dans la représentation de Porod proviennent de la diffusion des objets présentant des dimensions non uniformes. Pour les diffuseurs sphériques, le rayon de la sphère R_p est donnée par :

$$R_p = \frac{3}{Q_{\max}} \quad (\text{E-III.16})$$

Avec Q_{\max} le centre du pic.

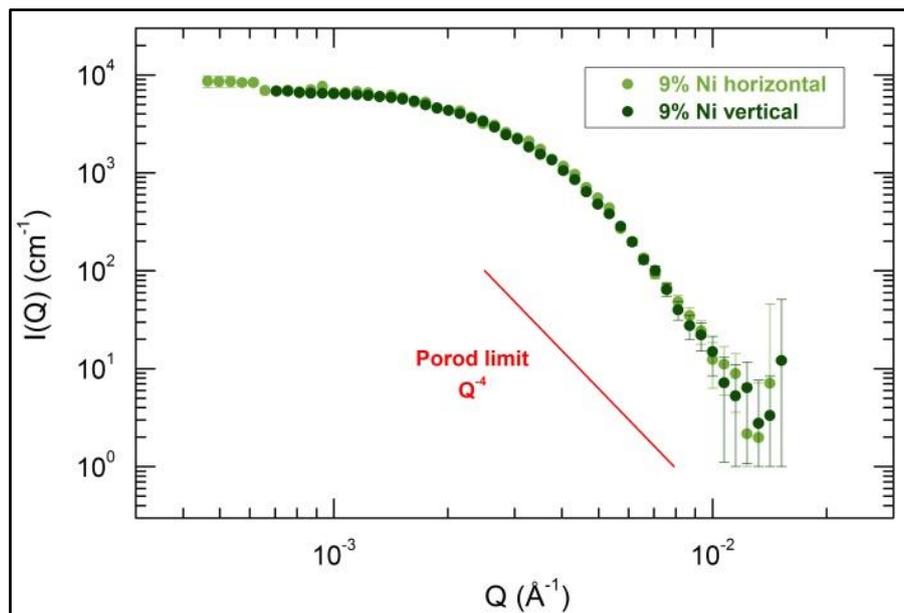


Figure III.16. Intensités des neutrons diffusées aux petits angles $I(Q)$ mesurées sur l'acier 9% Ni MB tracées sur une échelle logarithmique pour un moyennage azimutal vertical (v) et horizontal (h). La limite de Porod de pente $\frac{\partial \ln I(Q)}{\partial \ln Q} = -4$ est représentée par la ligne rouge.

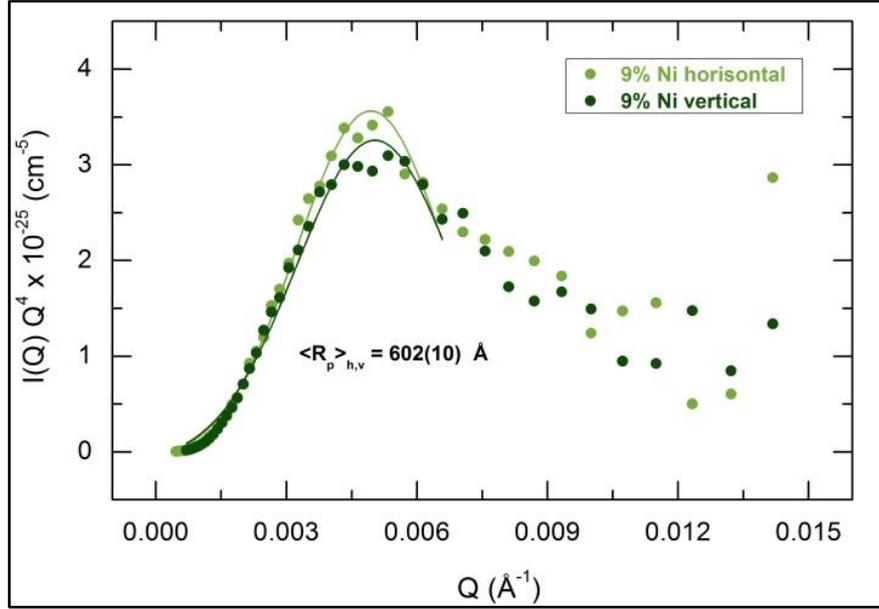


Figure III.17. Représentation de Porod de $I(Q) \times Q^4$ tracée en fonction du vecteur de diffusion Q , pour le moyennage azimutal horizontal (h) et vertical (v) du 9% Ni MB. Le rayon moyen de Porod des particules $\langle R_p \rangle_{h,v} = 602 \pm 10 \text{ \AA}$, est également observé.

La représentation de Porod (Figure III.17) montre clairement la présence plutôt de domaines non homogènes bien définis par le rayon caractéristique de Porod $R_p(h) = 607 \pm 6 \text{ \AA}$ pour le moyennage horizontal et $R_p(v) = 596 \pm 6 \text{ \AA}$ pour le moyennage vertical. Une faible asymétrie dans les résultats de la diffusion des neutrons aux petits angles est exprimée par une légère différence entre les tailles et la population des domaines pour les différentes orientations.

La taille caractéristique des domaines inhomogènes a également été étudiée en utilisant l'analyse de Guinier pour les particules compactes dans la basse limite de Q , $R_g Q_m < 2$, [123]:

$$I(Q) = A \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (\text{E-III.17})$$

Avec R_g le rayon de giration de Guinier, Q_m la valeur maximale du vecteur de diffusion Q pour le régime de Guinier et A est une constante.

Les courbes de Guinier à faibles Q pour le moyennage horizontal et vertical des données de DNPA mesurées sur l'acier 9% Ni MB sont présentées sur la figure III.18. Les données expérimentales sont raisonnablement bien décrites par l'équation (E.III.17); des lignes droites sont observées lorsque $\ln I(Q)$ est tracée en fonction de Q^2 à $Q_m < 3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Les valeurs de

R_g résultantes sont données dans le tableau III.2 en même temps que les rayons de Porod R_p . Les deux approches pour différentes régions de Q donnent essentiellement des résultats similaires: $\langle R_p \rangle_{h,v} = 602 \pm 10 \text{ \AA}$ et $\langle R_g \rangle_{h,v} = 642 \pm 10 \text{ \AA}$. Les résultats du moyennage horizontal et vertical de l'analyse de Guinier donnent également des paramètres géométriques et des intensités légèrement différents reliés à la faible asymétrie observée dans les résultats de DNPA.

Tableau III.2. Dimensions caractéristiques (rayons dans l'approximation sphérique) des domaines inhomogènes dans l'acier 9% Ni MB dérivés de l'analyse de Porod et de l'analyse de Guinier.

Moyennage	Porod R_p	Guinier R_g
Azimutal	(\AA)	(\AA)
horizontal	607 ± 6	641 ± 6
vertical	596 ± 6	643 ± 8

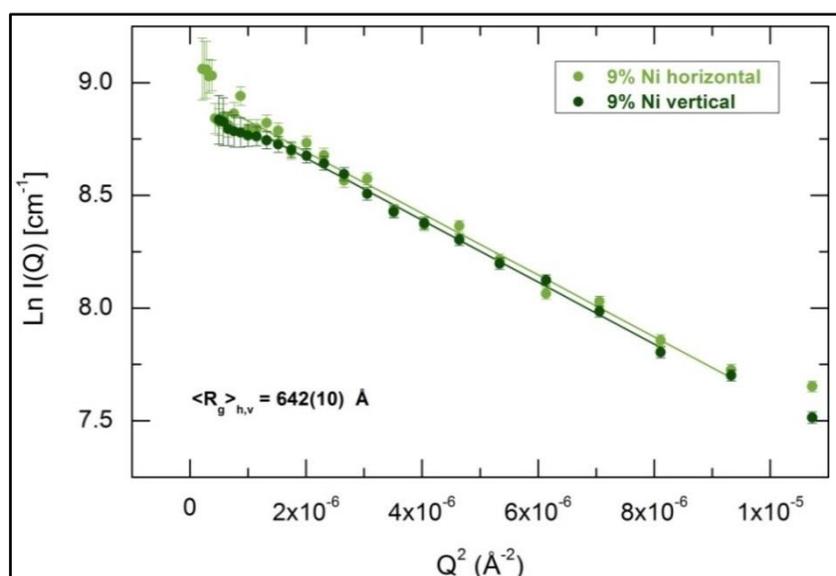


Figure III.18. Analyse de Guinier des particules compactes appliquée sur le moyennage azimutal horizontal (h) et vertical (v) des données DNPA mesurées sur l'acier 9% Ni MB. Le rayon de giration moyen de Guinier, $\langle R_g \rangle_{h,v} = 642 \pm 10 \text{ \AA}$, est également indiqué.

En résumé, nous pouvons noter que l'acier 9% Ni MB présente une fraction relativement élevée des domaines inhomogènes avec une dimension caractéristique (le rayon dans une approximation sphérique) d'environ 600 \AA . Les deux méthodes d'analyse de données DNPA appliquées (approximations de Porod et de Guinier) donnent des résultats cohérents, en tenant compte en particulier d'une vaste distribution de taille caractéristique des particules liée à la présence des domaines inhomogènes (particules) au sein du réseau de l'acier 9% Ni MB (Figure III.19).

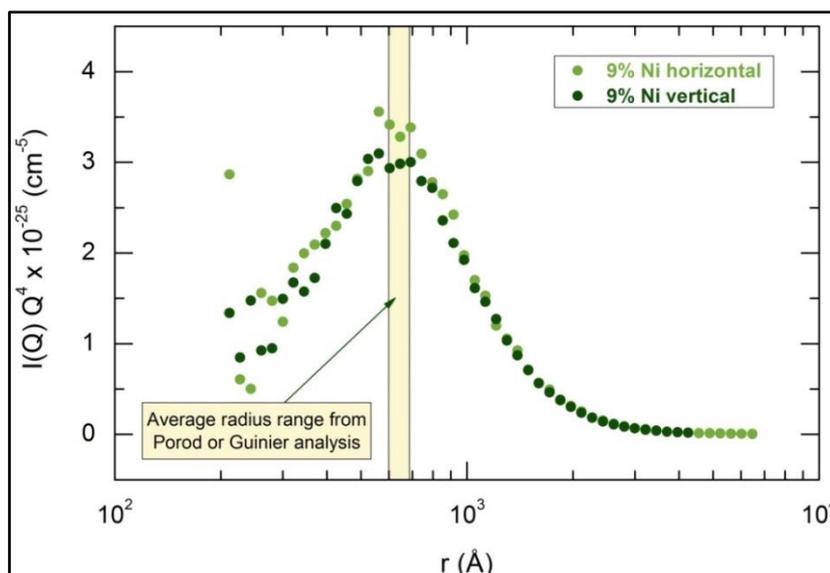


Figure III.19. Répartition des dimensions caractéristiques des domaines inhomogènes (particules) au sein de l'acier 9% Ni MB. La gamme du rayon de giration moyen, dérivé de l'approximation de Porod ou de Guinier et correspondant à un maximum de la distribution, est représentée par la bande jaune.

La figure III.19 a été réalisée par la conversion de la gamme de Q spatiale en r spatiale et en traçant la fonction de Porod $I(Q) \times Q^4$ en fonction de la distance dans l'espace réel r .

La question qui demeure concerne la nature des domaines inhomogènes au sein de l'acier 9% Ni MB. Nous supposons que ces domaines peuvent être associés à des particules riches en Ni-cfc formées dans le réseau cubique centré de l'alliage métallique hôte. Le contraste élevé, observé dans les mesures de DNPA est cohérent avec cette hypothèse. Tout d'abord, la densité d'un alliage cubique à faces centrées est supérieure de $\sim 9\%$ à celle d'un homologue cubique centré. Deuxièmement, la longueur de diffusion cohérente des neutrons pour le nickel $\overline{b_{Ni}} = 10,3$ fm est supérieure à celle du Fe $\overline{b_{Fe}} = 9,54$ fm [106]. Par conséquent, la section moyenne cohérente des neutrons $\langle \sigma_{coh} \rangle$ pour un alliage $Fe_{70}Ni_{30}$ est $\sim 3,6\%$ plus élevée que celle pour un composé $Fe_{92}Ni_8$. Ces deux facteurs, une densité plus élevée et une section cohérente de diffusion des neutrons plus élevée, peuvent contribuer positivement au contraste observé dans les expériences DNPA.

III.1.5. Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe de l'acier 9% Ni MB

Le spectre typique de la résonance nucléaire du ^{57}Fe (spectroscopie Mössbauer) de l'acier 9% Ni, mesuré en géométrie de transmission, en supposant la forme spectrale Lorentzienne des raies d'absorption est présenté sur la figure III.20. La composante spectrale principale (M) est un sextuplet magnétique (effet Zeeman) avec un profil de ligne non-Lorentzien, clairement indiqué par les déviations systématiques de la fonction d'erreur de l'ajustement au voisinage

de la position des pics. La seconde composante spectrale minoritaire (A) est un singulet paramagnétique ou un doublet non résolu. Les paramètres dérivés de l'interaction hyperfine liés aux sites du fer M et A (déplacement isomérique (Isomer Shift IS) ; éclatement quadripolaire (Quadrupole Splitting QS), et le champ magnétique hyperfin interne (hyperfine magnetic field H_{eff}) ainsi que l'amplitude relative (en %)) sont résumés dans le tableau III.3.

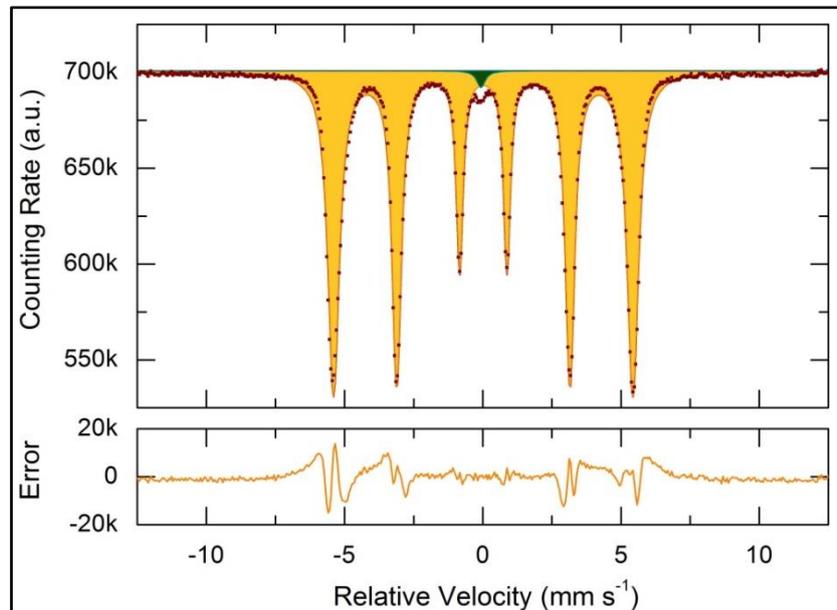


Figure III.20. Spectre typique d'absorption Mössbauer du ^{57}Fe d'une feuille mince en acier 9% Ni. La composante spectrale principale est la phase martensitique magnétique M avec un profil de ligne non-Lorentzien (jaune); le singulet paramagnétique minoritaire correspond à une phase austénitique A (vert).

Les valeurs obtenues pour le site M ordonné magnétiquement IS ($0,02 \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ par rapport au $\text{Fe-}\alpha$), QS ($0,00 \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$) et H_{eff} ($33,6 \pm 0,1 \text{ T}$) sont typiques d'une phase martensitique [124-126]. Ces phases sont généralement bien décrites en supposant une distribution du champ magnétique hyperfin H_{eff} liée à un environnement local du fer non uniforme dans le réseau martensitique (sites de fer M entourés par plusieurs espèces métalliques et non métalliques substitutionnelles (Ni, Co, etc.) ou interstitielles (C, N, etc.)). Par conséquent, la forme de la ligne de la phase martensitique est non Lorentzienne, également observée dans notre spectre. La distribution des paramètres d'interaction hyperfins élargit également les largeurs de ligne, par exemple, la largeur de ligne des lignes internes 3 et 4 du sextuplet M ($W_{\text{M}}^{3,4} = 0,30 \pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$) est légèrement supérieure à celle de la référence $\text{Fe-}\alpha$ ($W_{\text{Fe-}\alpha}^{3,4} = 0,24 \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$). Nous devrions également noter une certaine texture de la phase martensitique M, puisque le rapport expérimental des amplitudes de ligne,

$A_{1,6}:A_{2,5}:A_{3,4} = 2,79:2,17:1,00$ diffère des coefficients théoriques de Clebsch-Gordan, 3: 2: 1 [127].

Le singulet paramagnétique ou le doublet non résolu A montre un $IS = -0,07 \pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$ par rapport au Fe- α ce comportement est typique pour les sites de fer dans les alliages Ni-Fe austénitiques [128-130]. La largeur de ligne $W_A = 0,37 \pm 0,04 \text{ mm s}^{-1}$ est plus large ($\pm 25 \%$) par rapport à la valeur $W_M^{3,4}$. La fraction des sites A est d'environ 1%, ce pourcentage est en accord raisonnable avec les données de diffraction des rayons X.

Tableau III.3. Paramètres d'interaction hyperfins mesurés par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe (déplacement isomérique (Isomer Shift IS) ; éclatement quadripolaire (Quadrupole Splitting QS), champ magnétique hyperfin interne (hyperfine magnetic field H_{eff}) ainsi que l'amplitude relative (en %) d'une feuille mince en acier 9% Ni et de l'échantillon massif. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport au Fe- α . Les échantillons en feuille mince ont été mesurés en géométrie de transmission. (*) La spectroscopie Mössbauer par détection des électrons de conversion a été utilisée pour étudier l'échantillon massif en acier 9% Ni.

Echantillon	Site M				Site A	
	$IS \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$	$QS \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$	$H_{\text{eff}} \text{ (T)}$	%	$IS \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$	%
9% Ni 20 μm	0,02(1)	0,00(1)	33,6(1)	99,0(2)	-0,07(2)	1,0(1)
9% Ni 50 μm	0,02(1)	0,01(1)	33,7(1)	99,1(2)	-0,07(2)	0,9(1)
9% Ni (*) 1 mm	0,06(2)	-0,03(4)	33,9(2)	100(7)	–	–
Fe- α 9 μm	0,00(1)	0,00(1)	33,0(1)	100	–	–

Le dernier chiffre entre parenthèses correspond à l'écart quadratique moyen des paramètres.

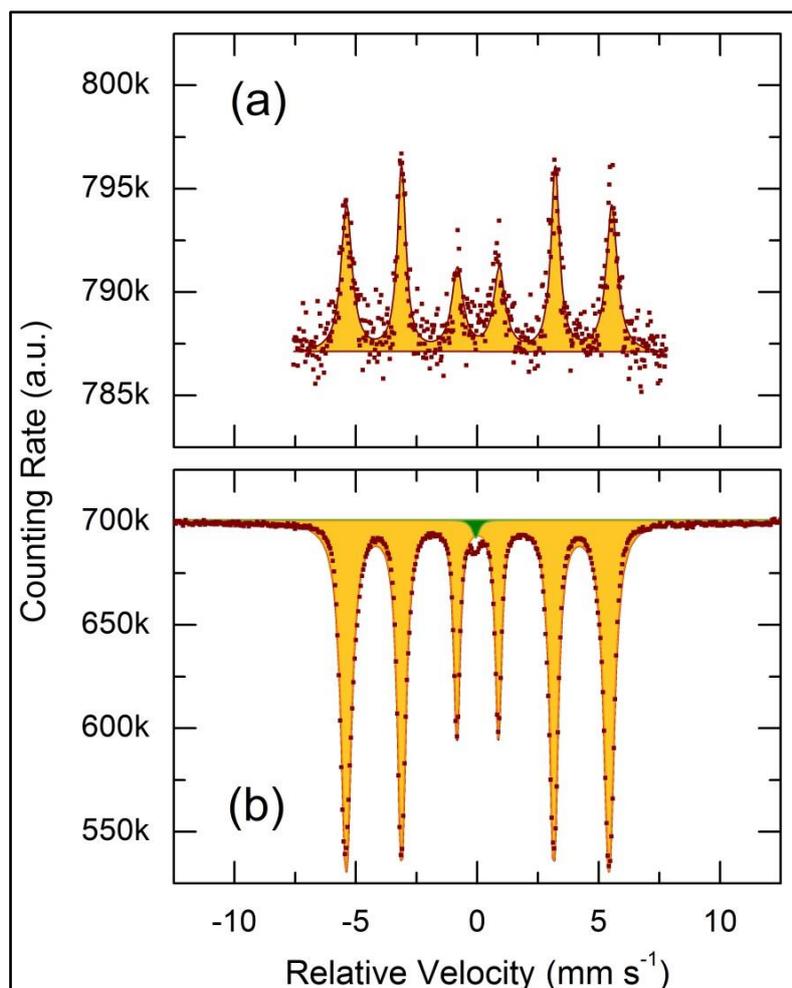


Figure III.21. Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe de l'acier 9% Ni mesurés par (a) spectroscopie Mössbauer des électrons de conversion (conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS)) et (b) par géométrie de transmission. Un échantillon d'acier massif a été utilisé pour CEMS et une feuille mince en acier de 20 μm pour les mesures d'absorption Mössbauer du ^{57}Fe .

Afin de vérifier si la préparation d'un absorbeur en acier 9% Ni mince (20-50 μm) affecte la structure locale du fer, nous avons effectué les mesures de spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe sur un échantillon massif en acier 9% Ni (épaisseur 1 mm) par géométrie de réflexion et en utilisant la technique de spectroscopie Mössbauer par détection des électrons de conversion (CEMS) [127]. Les résultats obtenus par les deux techniques sont présentés sur la figure III.21 et résumés dans le tableau III.3. Nous notons que les précisions statistiques de la technique CEMS est insuffisante vu que la source Mössbauer du $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ disponible était faible. Par conséquent, la faible intensité du site A (sous-spectre) ne peut pas être distinguée. Néanmoins, la phase ferromagnétique principale M (sextuplet) est clairement visible et ses paramètres d'interaction hyperfins sont similaires à ceux obtenus par géométrie de transmission (Tableau III.3). La seule différence est liée à une augmentation de la texture, étant donné que le rapport des amplitudes de ligne semble être $A_{1,6}:A_{2,5}:A_{3,4} = 1,72:1,67:1,00$. La texture amplifiée

est certainement liée à un domaine d'orientation magnétique supplémentaire à l'intérieur de la couche de surface examinée par les deux techniques: $\sim 1 \mu\text{m}$ pour le mode de réflexion et $\sim 1000 \text{ \AA}$ pour CEMS [127].

Comme il a été mentionné ci-dessus, la phase martensitique M présente toutes les caractéristiques des alliages métalliques Fe-Ni pauvres en Ni en accord avec la composition nominale $\text{Fe}_{91}\text{Ni}_9$ excluant les composants minoritaires (Mn, Si, Cu, C, etc.), (voir tableau III.1 pour plus de détails). Cependant une question reste en suspend : est-ce que la phase austénitique A possède une composition chimique similaire?

Nous ne prévoyons pas que la phase austénitique A est enrichie en fer ; toutefois, cette conclusion nécessite une comparaison détaillée des paramètres d'interaction hyperfins associés. La phase Fe- γ cfc n'est pas stable à la température ambiante. Fondamentalement, il existe trois approches expérimentales pour stabiliser le Fe- γ à la température ambiante: (i) allier le Fe- γ avec des métaux cristallisant dans un réseau cfc, comme le cuivre, (ii) la préparation de couches minces de fer ($18\text{-}25 \text{ \AA}$) sur un simple substrat de cristal cfc, ou (iii) irradier le Fe- α avec une lumière hautement énergétique et des ions lourds, ou avec des noyaux de recul (voir, par exemple, [131-135] et les références citées). Nous limitons notre discussion aux cas (i) et (ii) étant donné que les échantillons de fer implantés par des ions contiennent une population importante de défauts dont les paramètres d'interaction hyperfins ne sont pas caractéristiques du Fe- γ préparé dans plusieurs conditions d'équilibre.

L'alliage de faibles concentrations de fer (1-5% at.) avec du cuivre ou un autre métal cfc résulte en une multitude de sites de fer (atomes de Fe isolés, amas de Fe_n , où $n = 2\text{-}4$, précipités de Fe- α et Fe- γ). Les déplacements isomériques signalés (IS) pour une ligne simple du Fe- γ présentent une dispersion non négligeable, $\text{IS} = -0,09 \text{ à } -0,26 \text{ mm s}^{-1}$ par rapport au Fe- α [131,132] mais ne sont pas concluants. Les films minces de fer cfc montrent un singulet paramagnétique à température ambiante avec $\text{IS} = -0,08 \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ par rapport au Fe- α [133,134]. Cette valeur du IS est similaire à nos résultats, mais les films ne sont stables que si l'épaisseur reste aux environs de 20 \AA , ils se transforment rapidement en Fe- α dans la situation inverse. De plus, les films minces révèlent une structure en îlots. Enfin, Preston et al. [136] dans un article classique en rapport avec les études de spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe du fer métallique sur une large plage de température de 4 à 1300 K, ont signalé un changement dans le déplacement isomérique de $-0,03 \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ pour les transitions de phase $\alpha\text{-}\gamma$ au-dessus de $910 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'autre part, des études approfondies de spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe des alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ (minéraux et météorites), ont montré trois cas absolument différents [128-130], [137-139] :

- les alliages pauvres en Ni, $0 \leq x < \sim 0,34$, présentent un spectre simple ou mixte. Le composant unique ou principal correspond à une phase martensitique cc et révèle un déplacement isomérique $IS_M = 0,03 \pm 0,03 \text{ mm s}^{-1}$ par rapport au Fe- α et un champ magnétique hyperfin $H_{\text{eff}}(\text{M}) = 33 \pm 1 \text{ T}$ pour les mesures effectuées à la température ambiante. Ces paramètres correspondent à notre site M. La deuxième ligne paramagnétique sera discutée ci-dessous ;
- les alliages riches en Ni, $\sim 0,34 < x \leq 0,95$, révèlent un sextuplet unique correspondant à une phase austénitique cfc magnétiquement ordonné de moment élevé (High Moment - HM) avec $IS_{\text{HM}} = 0,00 \pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$ par rapport au Fe- α et $H_{\text{eff}}(\text{HM}) = 28 \pm 2 \text{ T}$ à la température ambiante ;
- les alliages Fe-Ni intermédiaires, $\sim 0,21 \leq x \leq \sim 0,34$, montrent soit une seule composante spectrale correspondant à une phase austénitique cfc paramagnétique de faible moment (Low moment - LM) soit un spectre mixte (LM - cfc / HM- cfc ou LM- cfc / M-cc). Le déplacement isomérique de la phase austénitique LM-cfc à la température ambiante est nettement plus faible, $IS_{\text{LM}} = -0,07 \pm 0,03 \text{ mm s}^{-1}$, par rapport aux phases M-cc et HM-cfc magnétiquement ordonnées.

Les limites de composition de ces trois types d'alliages Fe-Ni dépendent des conditions de synthèse (l'alliage habituel à haute température est obtenu par pulvérisation radio fréquence (rf), par évaporation thermique, par broyage mécanique, etc..) et de l'histoire thermique (températures de début et de fin de trempe, vitesse de refroidissement, temps et température de recuit). Les spectres typiques de la résonance nucléaire du ^{57}Fe dans les alliages Fe-Ni intermédiaires et de leurs transformations sont présentés sur la figure III.22 [130].

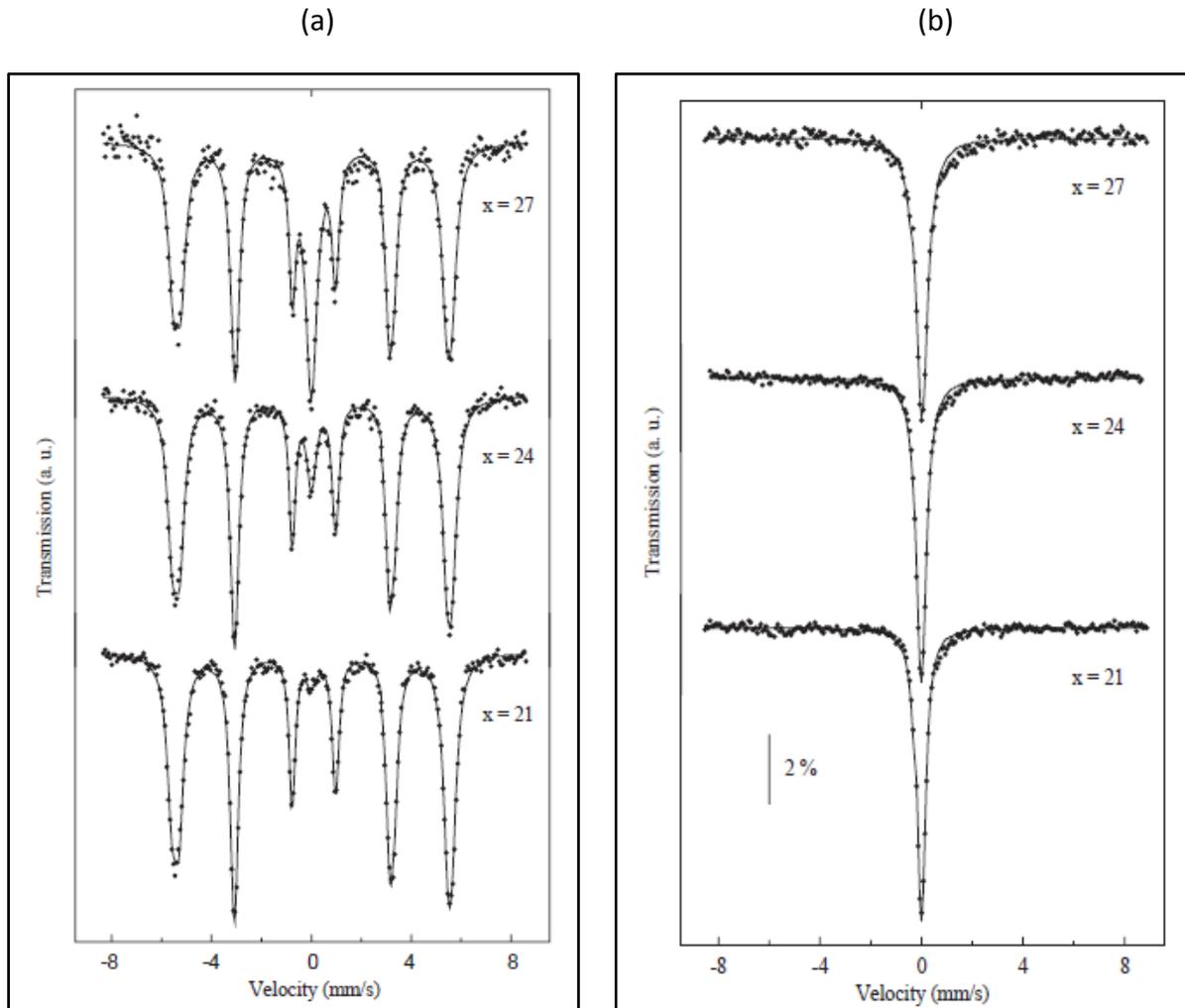


Figure III.22. Spectres typiques d'absorption Mössbauer du ^{57}Fe à température ambiante des alliages Fe-Ni intermédiaires, contenant 21, 24 et 27 % at.Ni, préparés par broyage mécanique (Mechanical Milling (MM)) : (a) les alliages MM- $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ après broyage mécanique ; (b) les alliages MM- $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ recuits à 650°C pendant 30 minutes [130]. Après broyage mécanique, les alliages présentent une structure mixte M-cc/LM-cfc, les alliages recuits révèlent une seule phase austénitique LM-cfc.

La comparaison des résultats expérimentaux observés pour les échantillons en acier 9% Ni et les données Mössbauer du ^{57}Fe disponibles dans la littérature, permet de noter que le déplacement isomérique du site paramagnétique A, $IS_A = -0,07 \pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$ (Tableau III.3) correspond soit à une phase austénitique de faible moment LM-cfc $\text{Fe}_{1-x_0}\text{Ni}_{x_0}$, où $\sim 0,21 \leq x_0 \leq \sim 0,34$, soit au Fe-cfc pur. En d'autres termes, dans les deux cas, la phase austénitique A ne peut pas avoir une composition chimique identique ou similaire à celle de la phase martensitique M. Compte tenu de l'instabilité structurale du Fe- γ cfc à la température ambiante et aux plus basses températures, nous supposons que la phase austénitique A est enrichie en nickel jusqu'à 21 à 34 % at. par rapport à la composition nominale de l'acier 9% Ni et de la phase martensitique M.

Il convient également de noter que les minéraux naturels Fe-Ni et les météorites Fe-Ni présentent dans de nombreux cas une hétérogénéité chimique et magnétique [137-139]. Les météorites ferreuses sont des alliages fer-nickel presque purs contenant souvent deux phases métalliques : la kamacite, appelée phase α de structure cc (5-7% Ni) et la taénite appelée phase γ , essentiellement un alliage fer-nickel de structure cfc (25-50% Ni). La kamacite et la taénite, forment des cristaux pratiquement simples dont les orientations cristallographiques sont distinctes l'une par rapport à l'autre, formant ainsi les figures de Widmanstaetten (voir la partie I.5.4 pour plus de détails). La taénite dans les météorites ferreuses est généralement présente sous forme de fines lamelles (~20-80 μm d'épaisseur) entre les couches de kamacite. Les lamelles de taénite montrent un gradient de concentration de Ni élevé diminuant la teneur locale en nickel de 50 à 25 at.% ou moins. La partie pauvre en Ni, appelée antitaénite, a une structure LM-cfc et présente une ligne unique paramagnétique dans les spectres Mössbauer du ^{57}Fe avec des paramètres d'interaction hyperfins similaires à notre site de fer A. Ces résultats rapportés confirment indirectement la nature chimique de la phase paramagnétique A dans les alliages 9% Ni étudiés. Elle consiste en une phase austénitique cfc de faible moment $\text{Fe}_{1-x_0}\text{Ni}_{x_0}$, où $\sim 0.21 \leq x_0 \leq \sim 0.34$, enrichie en nickel par rapport à la composition nominale de l'acier.

III.2. Effets de la fatigue mécanique sur la structure de l'acier 9% Ni

III.2.1. Caractérisations structurales de l'acier 9% Ni testé par SPT

III.2.1.1. DRX-HE à SPring 8 (Japon)

Dans le but d'étudier l'effet de la déformation mécanique par SPT à la température ambiante et à celle de l'azote liquide (-196°C), sur la structure de l'acier 9% Ni, des manipulations de DRX-HE ont été effectuées à SPring 8 (Japon) sur l'instrument BL04B2 avec un faisceau photonique de $0,1 \times 0,5 \text{ mm}$; $h\nu = 113 \text{ keV}$; $\lambda = 0,1097 \text{ \AA}$.

L'essai Small Punch Test SPT s'apparente à un essai d'emboutissage réalisé sur de petits échantillons. D'un point de vue économique, le SPT est très attractif car il permet d'effectuer de nombreux essais avec une petite quantité de matière [140,141]. Par comparaison avec l'essai de traction, l'essai de SPT est plus sévère car l'état des contraintes est bi axial en surface de l'éprouvette pour les faibles déformations.

La technique du SPT consiste à appliquer un effort à l'aide d'un indenteur sur une plaque mince qui est posée sur un alésage et serrée entre deux mors (figure III.23). L'essai se déroule

jusqu'à rupture de l'échantillon. Le dispositif expérimental (figure III.23) consiste en deux mors rendus solidaires par quatre vis qui permettent le positionnement de l'échantillon du matériau étudié, et du support de la bille utilisée comme indenteur. Cette bille de diamètre 2,5 mm est en carbure de tungstène afin de minimiser sa déformation lors de l'essai. L'échantillon est déformé par la bille à partir de sa surface inférieure. Les efforts sont appliqués par une machine électro mécanique (MTS DY 35) de traction / compression. Les essais sont réalisés avec un déplacement de traverse contrôlé et à une vitesse de 0,5 mm/min. Les échantillons testés sont de forme carrée de 8x8 mm² ayant une épaisseur de 500 (±20) µm. Cette épaisseur est obtenue par polissage mécanique des échantillons avant essai. Les essais sont réalisés à température ambiante et à basse température (-196 °C). Les essais à froid sont effectués en plongeant l'ensemble du montage d'essai (mors inférieur, mors supérieur, échantillon et puncheur) dans un bain d'azote liquide, préalablement à l'essai. Pendant l'essai, l'évolution de la force transmise par la bille sur l'échantillon ainsi que le déplacement de la traverse sont enregistrés. L'essai est arrêté lorsqu'une chute importante de la force est enregistrée. Cette chute correspond à l'endommagement de l'échantillon qui se traduit par une baisse de rigidité résultant de la propagation et la coalescence des fissures. Ces manipulations de SPT sont effectuées par le laboratoire UMET (Unité Matériaux Et Transformations) à l'université de Lille 1.

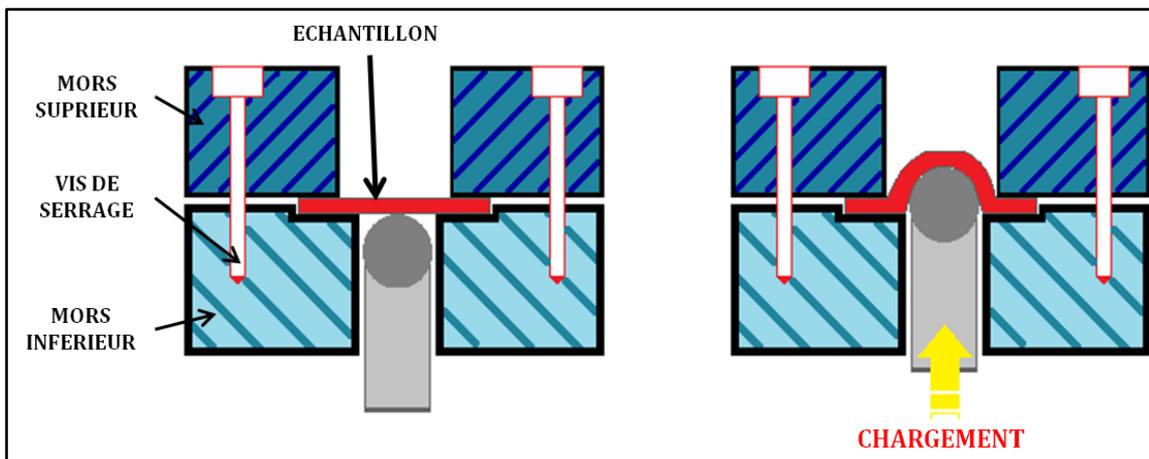


Figure III.23. Schéma du montage de l'essai Small Punch Test.

Les échantillons 9% Ni déformés mécaniquement par SPT à température ambiante (SPT RT) et à -196°C (SPT 77K), fixés dans le porte échantillon, sont montrés sur la figure III.24. Les zones mesurées par DRX-HE sont repérées par les lignes pointillées rouges. Les mesures de diffraction se font selon l'axe vertical représenté par la flèche rouge. Deux zones de l'échantillon SPT 77K, ont été caractérisées : une zone non affectée par le traitement

mécanique z-2, et une zone déformée mécaniquement z-0,3. Trois zones de l'échantillon SPT RT, ont été caractérisées : une zone non affectée par le traitement mécanique z-2, et deux zones déformées mécaniquement z-0,68 et z+0,75.

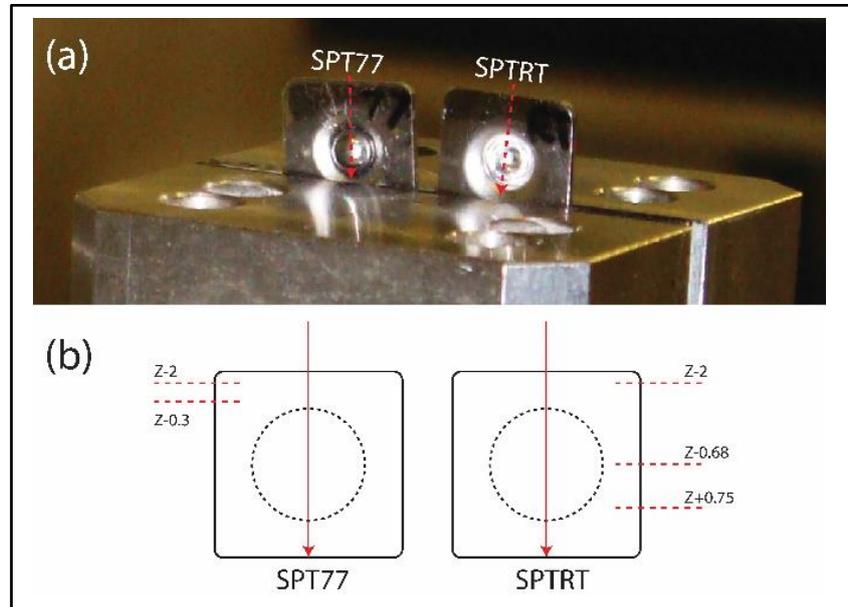


Figure III.24. Photos des échantillons 9% Ni déformés mécaniquement par SPT à température ambiante et à -196°C , fixés dans le porte échantillon de l'instrument BL04B2 (a). Les zones mesurées par DRX-HE sont repérées par les lignes pointillées rouges. Les mesures de diffraction se font selon l'axe vertical représenté par la flèche rouge (b).

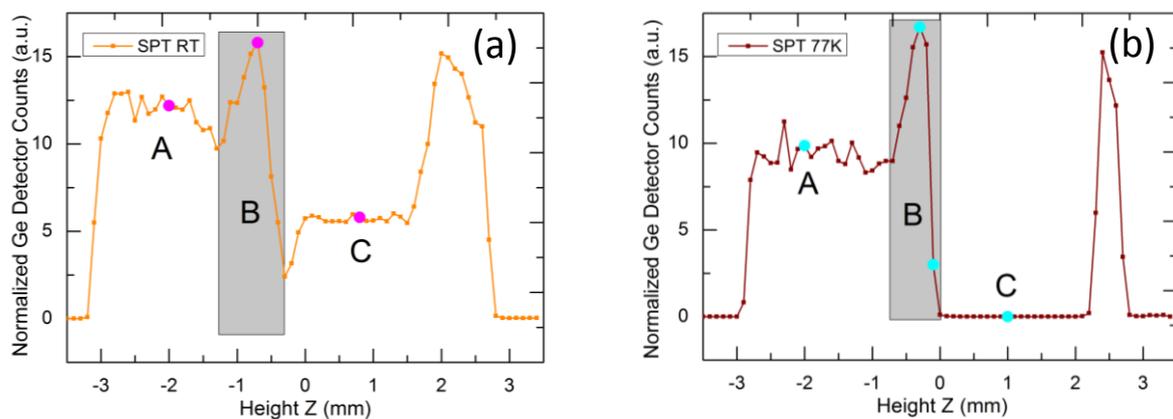


Figure III.25. Mesures de l'intensité intégrée du détecteur de Germanium pour les échantillons en acier 9% Ni testés par SPT à température ambiante (a) et à -196°C (b), balayés le long de la trajectoire de mesure représentée sur la figure III.24.par la flèche rouge.

Les mesures de l'intensité intégrée du détecteur de Germanium pour les échantillons SPT RT et SPT 77K sont représentées sur la figure III.25. Le faisceau photonique incident de dimensions $0,1 \times 0,5$ mm irradie l'échantillon. L'intensité intégrée du détecteur de Germanium mesurée est proportionnelle à la surface d'interaction rayonnement-matière.

La figure III.25 peut être décomposée en trois zones différentes nommées A, B et C.

La zone A correspond à la zone de l'échantillon non affectée par la déformation mécanique. Une augmentation significative de l'intensité intégrée est observée entre l'air ($Z < -3$) et l'échantillon en acier 9% Ni (zone A).

La zone B correspond au bord épais séparant la zone non affectée mécaniquement de la zone de déformation plastique. Une augmentation de l'intensité du pic est observée, indiquant une augmentation de l'épaisseur de l'échantillon aux bords du contact bille-échantillon.

La zone C correspond à la zone de déformation mécanique de l'acier 9% Ni. Une forte diminution de l'intensité est observée au niveau de cette zone à cause de l'amincissement de l'échantillon suite à la déformation plastique.

L'intensité est nulle pour Z entre 0 et 2,1 mm pour l'échantillon SPT 77K, à cause de la présence de la bille de carbure de tungstène utilisée dans les manipulations de SPT à l'intérieur de l'échantillon. Le tungstène ayant un numéro atomique élevé, absorbe tout le rayonnement.

Les diffractogrammes de rayons X à haute énergie des différentes zones testées sont présentés sur les figures III.26 et III.27. Ils mettent en évidence la présence de la phase ferritique d'un grain martensitique comme phase majoritaire au niveau des différentes zones étudiées. La phase austénitique présente au niveau des zones non affectées par la déformation mécanique (SPT 77K $z-2$; SPT RT $z-2$), disparaît après déformation mécanique à température ambiante et à -196°C (SPT 77K $z-0,3$; SPT RT $z-0,68$ et SPR RT $z+0,75$). Ceci est dû à l'instabilité thermodynamique et mécanique de l'austénite [55], qui se transforme en martensite suite à un stress externe. La phase de faible symétrie vers $2\Theta=33^\circ$ est observée au niveau des différents diffractogrammes, même après déformation mécanique.

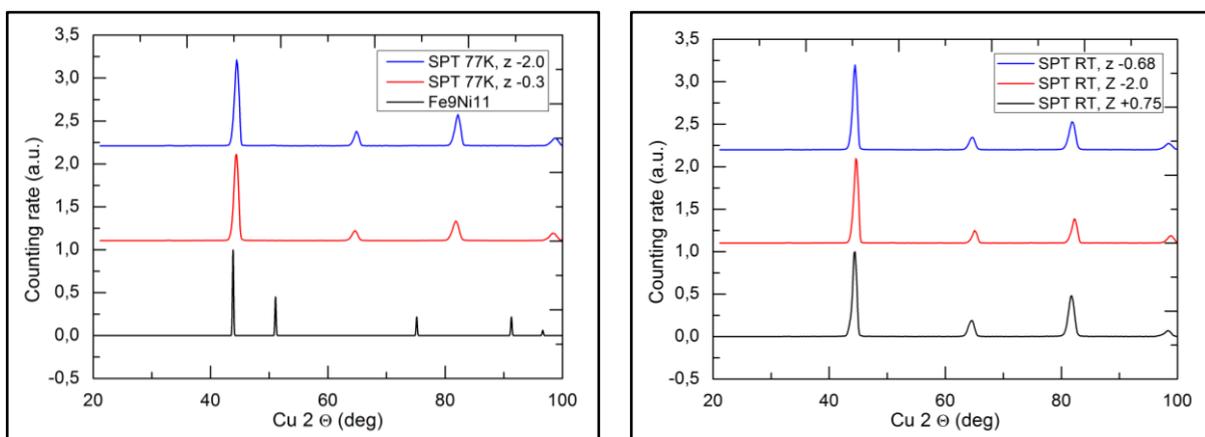


Figure III.26. Diffractogrammes de rayons X à haute énergie de l'acier 9% Ni testé par SPT à température ambiante et à -196°C . Comparaison avec la référence $\text{Fe}_9\text{Ni}_{11}$ [118].

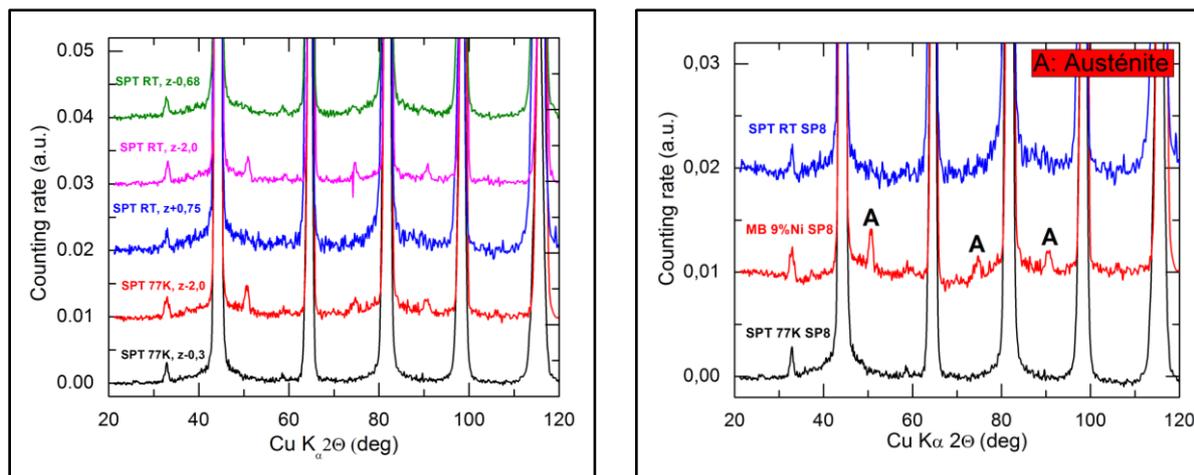


Figure III.27. Diffractogrammes de rayons X à haute énergie de l'acier 9% Ni déformé mécaniquement par SPT à température ambiante et à -196°C . Deux zones de l'échantillon testé par SPT à 77K sont étudiées : Une zone non affectée par le traitement mécanique SPT 77K z-2, et une zone déformée mécaniquement SPT 77K z-0,3. Trois zones de l'échantillon testé par SPT à température ambiante sont étudiées : une zone non affectée par le traitement mécanique SPT RT z-2, et deux zones déformées mécaniquement SPT RT z-0,68 et SPT RT z+0,75.

III.2.1.2. Diffraction des neutrons

Les échantillons en acier 9% Ni métal de base et les échantillons testés par SPT à température ambiante et à -196°C , ont été mesurés par diffraction des neutrons sur l'instrument SANDALS (Small Angle Neutron Diffractometer for Liquids and Amorphous Samples) à ISIS (Rutherford Appleton Laboratory à Oxford aux Royaumes Unis). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.28. Ils mettent en évidence la présence de la phase ferritique d'un grain martensitique comme phase majoritaire et de la phase austénitique dans les différentes zones caractérisées. Ces résultats sont contradictoires avec les résultats de DRX-HE, qui montrent la disparition de la phase cfc dans les zones déformées mécaniquement. Cette différence peut être expliquée par le fait que le diamètre du faisceau neutronique est supérieur à celui des rayons X. Par diffraction des neutrons, la totalité de l'échantillon est mesurée, alors que par DRX-HE le faisceau est bien focalisé sur la zone déformée mécaniquement. Vu que le pourcentage de la zone déformée mécaniquement est faible par rapport à l'échantillon entier, les pics correspondants à l'austénite restent discernables sur les diffractogrammes des neutrons.

Le diffractogramme de l'acier 9% Ni testé par SPT à -196°C , montre la présence de pics supplémentaires vers $2\theta = 35^{\circ}$ et 48° . La comparaison de ces pics avec les bases de données, montre que ces pics correspondent au carbure de tungstène provenant des traces de la bille utilisée pendant les essais de SPT.

Dans le but d'étudier l'inhomogénéité à l'échelle mésoscopique de ces échantillons, les manipulations de diffusion des neutrons aux petits angles ont été effectuées. De nouveaux échantillons en acier 9% Ni testés par SPT à température ambiante et à -196°C sont mesurés par DRX-HE, dans le but de vérifier la reproductibilité de nos résultats et d'avoir un profil complet pour l'acier 9% Ni testé par SPT à -196°C, en l'absence de la bille en carbure de tungstène.

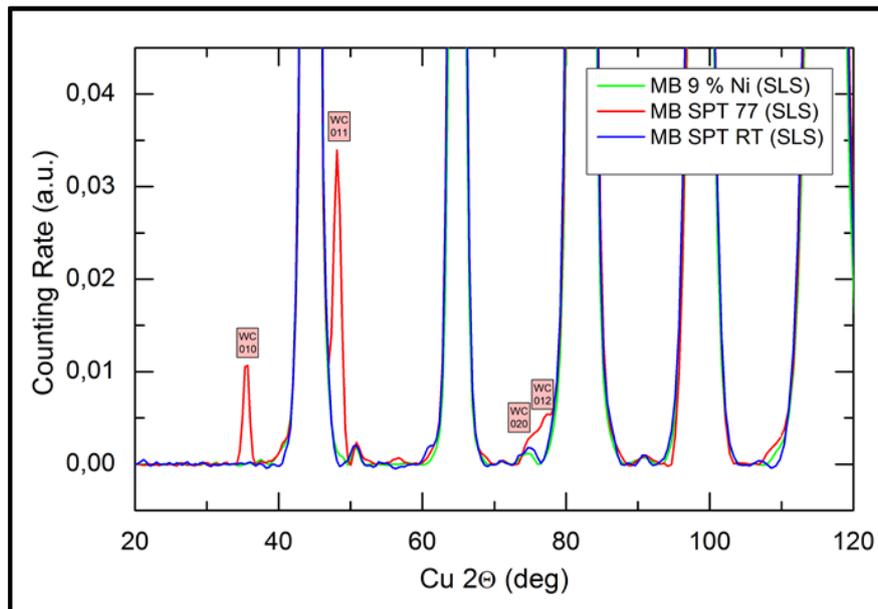


Figure III.28. Diffractogrammes obtenus par diffraction des neutrons sur l'acier 9% Ni à l'état initial et après déformation mécanique par SPT à température ambiante et -196 °C.

III.2.1.3. DRX HE à APS (Etats Unis)

Les mesures de DRX-HE pour de nouveaux échantillons 9% Ni testés par SPT à température ambiante et à -196°C ont été réalisées sur le synchrotron de troisième génération Advanced Photon Source (APS - Argonne National Laboratory - Chicago - USA) en utilisant la technique de diffraction des RX durs. Advanced Photon Source est l'un des trois synchrotrons les plus puissants au monde avec l'énergie de positrons relativistes de 7 GeV. Les positrons circulent dans l'anneau de stockage avec une vitesse proche de celle de la lumière et émettent une radiation synchrotron de très haute intensité, cohérence et énergie. Les mesures à haute résolution spatiale ont été réalisées en utilisant l'instrument 6-ID-D (APS) avec un faisceau photonique de 0,5 x 0,5 mm; $h\nu = 100,324$ keV ; $\lambda = 0,12358$ Å. Les échantillons ont été collés par du Kapton sur un support en aluminium (Figure III.29). Un rayonnement laser a été utilisé afin de bien focaliser le faisceau, et de le bien positionner sur

l'échantillon. Le spectre d'absorption de l'échantillon, réalisé par une photodiode sensible aux rayons X durs, est présenté sur la figure III.30.

Trois zones différentes nommées A, B et C sont étudiées (Figure III.30) similaires aux zones présentées dans les résultats de DRX-HE à SPring 8 (Figure III.25). La zone A correspond au 9% Ni métal de base non affectée par la déformation mécanique. Une diminution significative de la transmission (~13%) est observée entre l'air et la zone A. La zone B correspond au bord épais séparant la zone du métal de base de la zone affectée mécaniquement. L'intensité de transmission de cette zone est la plus faible, elle diminue de (~7%) par rapport à la zone A, ceci est dû à l'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon dans cette zone. La zone C correspond à la zone de déformation plastique de l'acier 9% Ni. L'intensité de transmission de cette zone est la plus élevée, elle augmente de ~10% par rapport à la zone B. L'amincissement de l'échantillon dans cette zone, donne une transmission élevée. Les mesures de DRX-HE à haute résolution spatiale ont été aussi réalisées selon l'axe horizontal représenté par la ligne rouge sur la figure III.29 avec un pas de 0,5 mm. Le détecteur XRD 1621 NES («enhanced speed»), le plus récent de la famille Perkin Elmer a été utilisé pendant ces mesures. Il est basé sur un capteur de silicium amorphe (a-Si) 16 pouces, fonctionnant comme une photodiode bidimensionnelle. Les rayons X sont convertis en lumière en utilisant un écran DRZ Kasei standard, DRZ plus ou un scintillateur CsI. Les informations sont numérisées en 16 bits pour atteindre la plage et le contraste les plus dynamiques. Ce détecteur offre une taille de pixel de 200 μ m, une image de taille 2048x2048 pixels et une fréquence d'images de 15 ou 30 fps avec un binning de 2x2. La distance séparant le détecteur de l'échantillon est de 516 mm. Elle est déterminée à l'aide du composé de référence CeO₂ (U.S. National Institute of Standard and Technology powder standard). En total, 17 séries de diffraction ont été réalisées pour chaque échantillon, chacune consistant en une acquisition en champ sombre et en diagramme de diffraction.

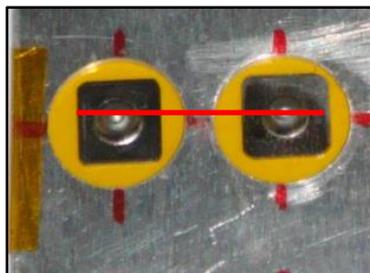


Figure III.29. Photographie des échantillons 9% Ni testés par SPT à température ambiante et à -196°C.

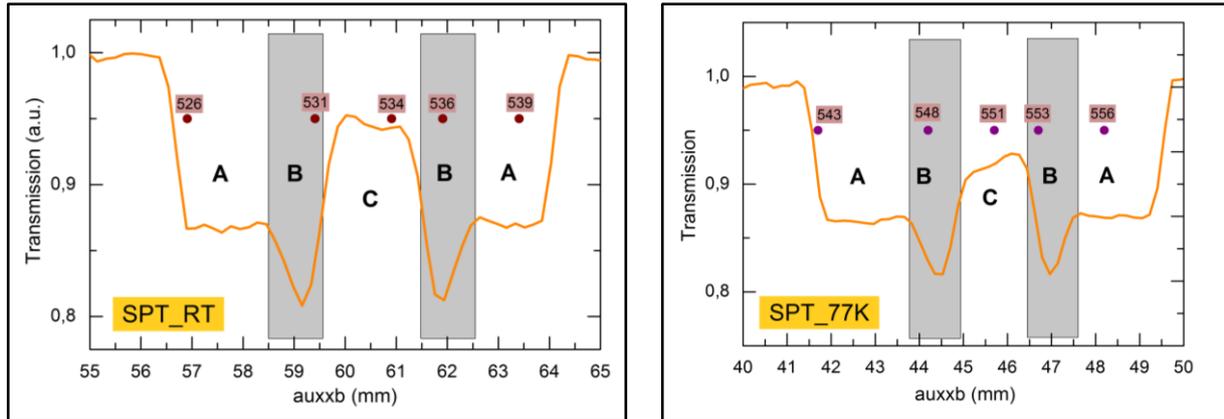


Figure III.30. Mesures d'absorption de l'échantillon 9% Ni après déformation mécanique par SPT à température ambiante et à -196°C , balayées le long de la trajectoire de mesure représentée sur la figure. III.29 par la ligne rouge.

Les diffractogrammes des rayons X à haute énergie mesurés sur l'échantillon 9% Ni déformé mécaniquement par SPT à température ambiante pour les positions SPT RT 526 (zone A); SPT RT 531 (zone B); SPT RT 534 (zone C); SPT RT 536 (zone B); SPT RT 539 (zone A); et les diffractogrammes de l'échantillon 9% Ni déformé mécaniquement par SPT à -196°C pour les positions SPT 77K 543 (zone A); SPT 77K 548 (zone B); SPT 77K 551 (zone C); SPT 77K 553 (zone B); SPT 77K 556 (zone A) sont présentés sur les Figures III.31, III.33, III.34 et III.35. Ces diffractogrammes montrent une variation importante de l'intensité de la phase austénitique de structure cubique à faces centrées en fonction de la zone étudiée. La plus faible intensité est observée au niveau de la zone B. Ce résultat a été déjà observé dans les diffractogrammes de rayons X obtenus à SP8 sur des échantillons similaires. L'intensité de la phase CFC la plus élevée est observée au niveau de la zone de déformation plastique (zone C).

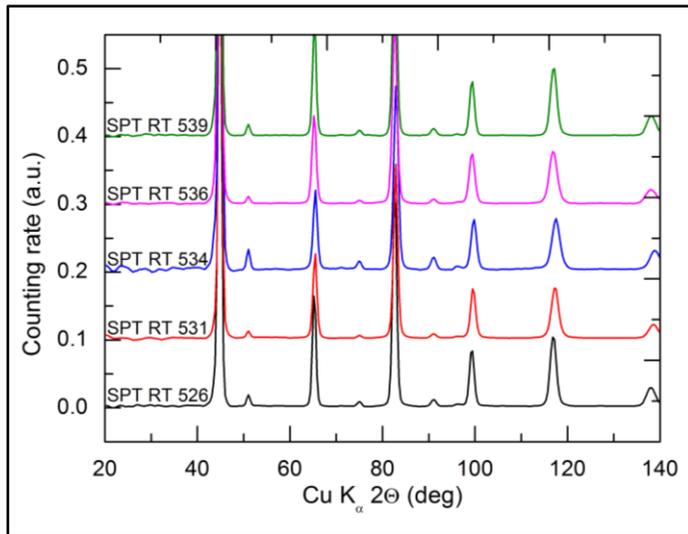


Figure III.31. Diffractogrammes de rayons X à haute énergie de l'acier 9% Ni déformé mécaniquement par SPT à température ambiante. Les différentes zones A, B et C présentées sur la figure III.30 ont été étudiées : SPT RT 526 (zone A); SPT RT 531 (zone B); SPT RT 534 (zone C); SPT RT 536(zone B); SPT RT 539 (zone A).

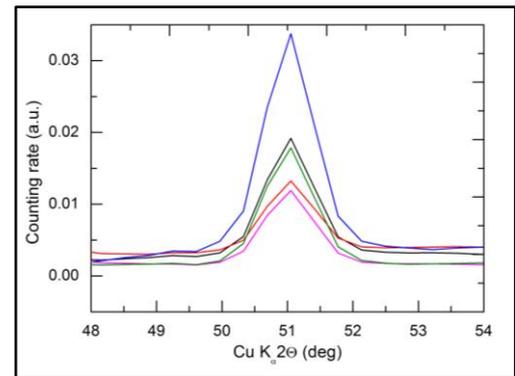


Figure III.32. Profils de raies de diffraction des rayons X du plan (002) mesurés sur l'acier 9% Ni testé par SPT à température ambiante pour les zones A, B et C.

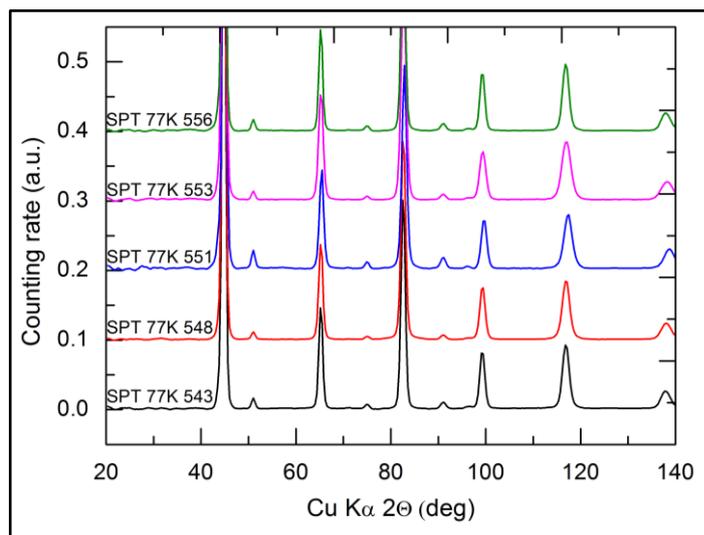


Figure III.33. Diffractogrammes de rayons X à haute énergie de l'acier 9% Ni déformé mécaniquement par SPT à -196°C. Les différentes zones A, B et C présentées sur la figure III.30 ont été étudiées : SPT 77K 543 (zone A); SPT 77K 548 (zone B); SPT 77K 551 (zone C); SPT 77K 553 (zone B); SPT 77K 556 (zone A).

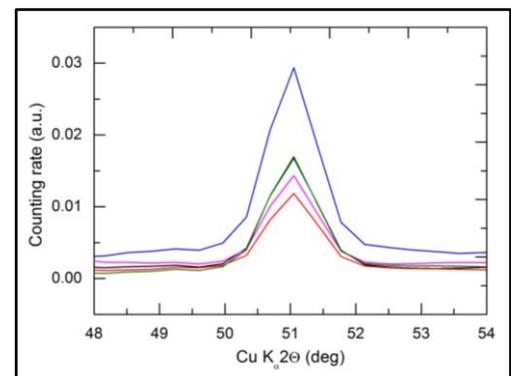


Figure III.34. Profils de raies de diffraction des rayons X du plan (002) mesurés sur l'acier 9% Ni après SPT à -196°C pour les zones A, B et C.

Afin d'étudier la variation du pourcentage de l'austénite entre les zones A, B et C des échantillons SPT RT et SPT 77K, les raies à 51,05° correspondant au plan réticulaire (002) de la structure cfc, ont été ajustées au profil gaussien (Figure III.35). Les résultats obtenus montrent que l'intensité de cette phase est la plus faible au niveau de la zone B (résultat

similaire aux résultats obtenus à SP8). Cette intensité est la plus élevée au niveau de la zone C. L'augmentation du pourcentage de la phase austénitique dans la zone de déformation plastique C pourrait être due au mouvement des dislocations dans le grain martensitique. La déformation plastique induite par la propagation des dislocations engendre des déformations du réseau cristallin facilitant ainsi la diffusion des atomes. La diffusion préférentielle du Ni le long des dislocations au cours du traitement mécanique pourrait être responsable de l'accumulation du nickel dans la zone C favorisant ainsi la formation de la phase austénitique [142].

Les résultats obtenus montrent que la déformation de la phase austénitique est plus prononcée au niveau de l'échantillon traité mécaniquement par SPT à la température ambiante qu'à -196°C . Les aires du pic austénitique (002) varient entre 0,02 et 0,06 (u.a) au niveau de la zone C de l'échantillon SPT RT, tandis que les surfaces de ce pic sont plus ou moins similaires ($\sim 0,03$ u.a.) dans cette même zone pour l'échantillon SPT 77K (Figure III.35). Ceci pourrait être dû au ralentissement du mouvement de diffusion du nickel par les dislocations à basse température. Les phénomènes de transport des défauts ponctuels se produisant plus facilement à haute qu'à basse température.

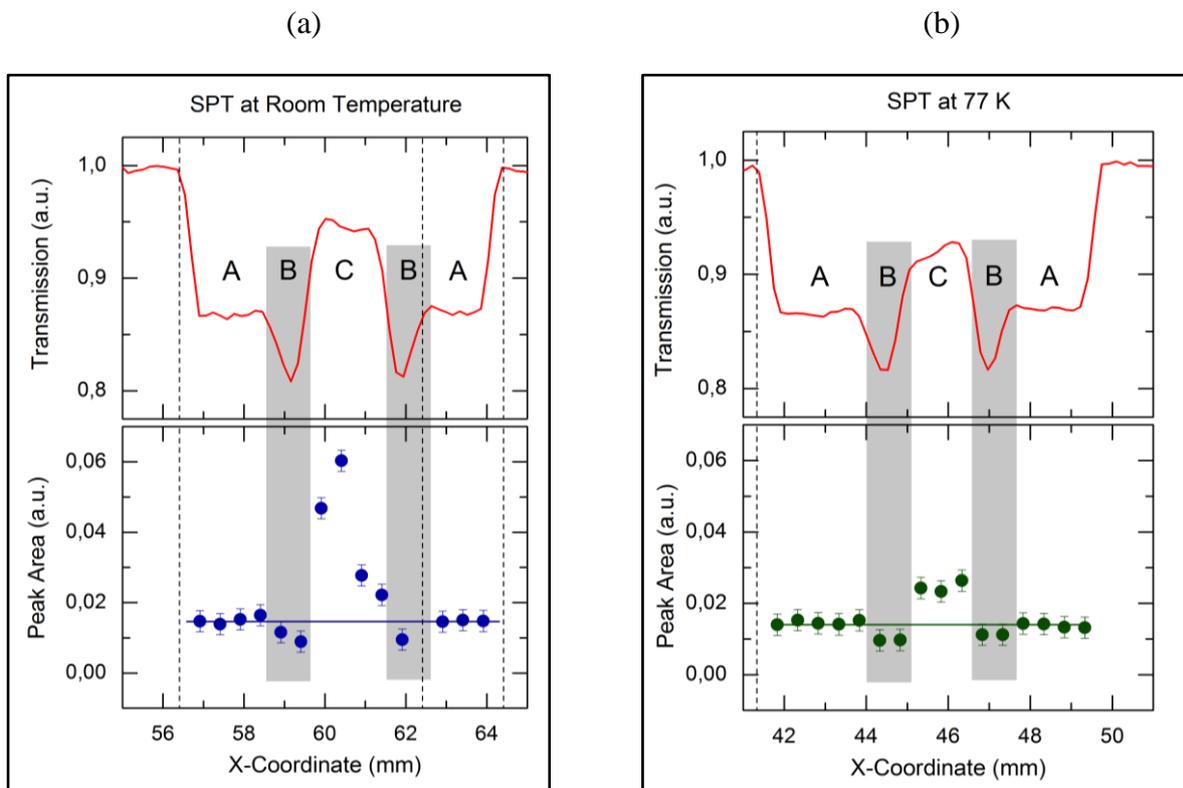


Figure III.35. Mesures d'absorption de l'échantillon 9% Ni testé mécaniquement par SPT (a) à température ambiante et (b) à -196°C , balayées le long de la trajectoire de mesure représentée sur la figure III.29 par la ligne rouge. Mesures des aires du pic austénitique cubique à faces centrées du plan réticulaire (002) à $2\theta=51^{\circ}$ pour les différentes zones A, B et C.

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés aux bords des échantillons déformés mécaniquement par SPT montrent une augmentation significative du pourcentage de la phase cfc. Ceci est bien visible sur le diffractogramme SPT_77K_542 de la figure III.36 enregistré sur le bord de l'échantillon. Un accroissement important dans l'intensité des pics cfc est observé par rapport au diffractogramme SPT_77K_543 mesuré à 0,5 mm du bord. Ceci vient probablement de la préparation mécanique de l'échantillon tel que le polissage avec des disques abrasifs en carbure du silicium effectué pour adapter les échantillons au montage de SPT.

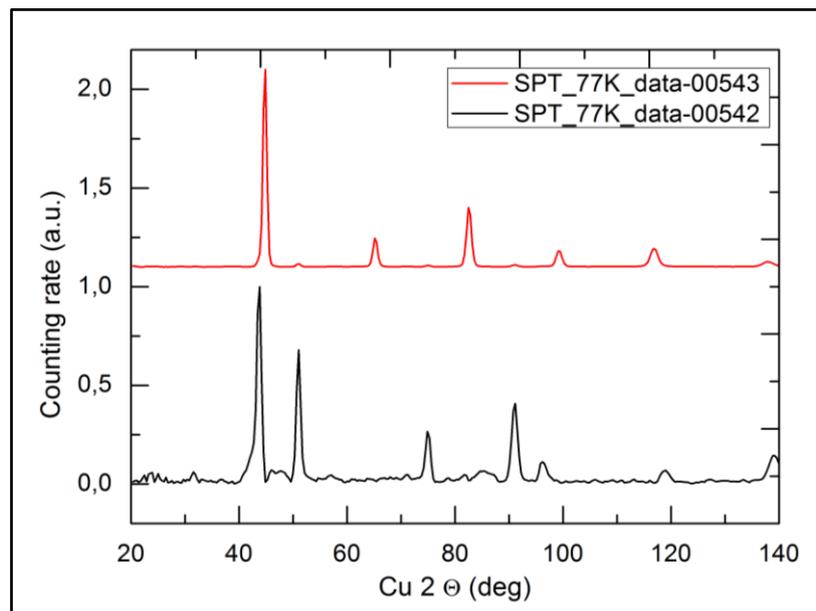


Figure III.36. Diffractogrammes des rayons X à haute énergie obtenus aux bords de l'échantillon 9% Ni testé mécaniquement par SPT à -196°C.

III.2.1.4. Etudes des changements mésoscopiques après SPT par DNPA

Les échantillons en acier 9% Ni testés par SPT à la température ambiante et à la température de l'azote liquide (-196 °C) ont été mesurés par diffusion des neutrons aux petits angles avec l'instrument « General-Purpose Small-Angle Neutron Scattering instrument (GP-SANS) of the High-Flux Isotope Reactor (Oak-Ridge National Laboratory, TN, USA) ». L'image DNPA bidimensionnelle obtenue pour l'échantillon 9% Ni, testé mécaniquement par SPT à température ambiante (Figure III.37 (a)), présente une asymétrie remarquable. En revanche, celle de l'échantillon testé à -196 °C est plus symétrique. Le moyennage azimutal horizontal et vertical a été effectué pour les deux échantillons de la même manière que celui effectué pour les analyses DNPA de l'acier 9% Ni MB (Section III.1.4).

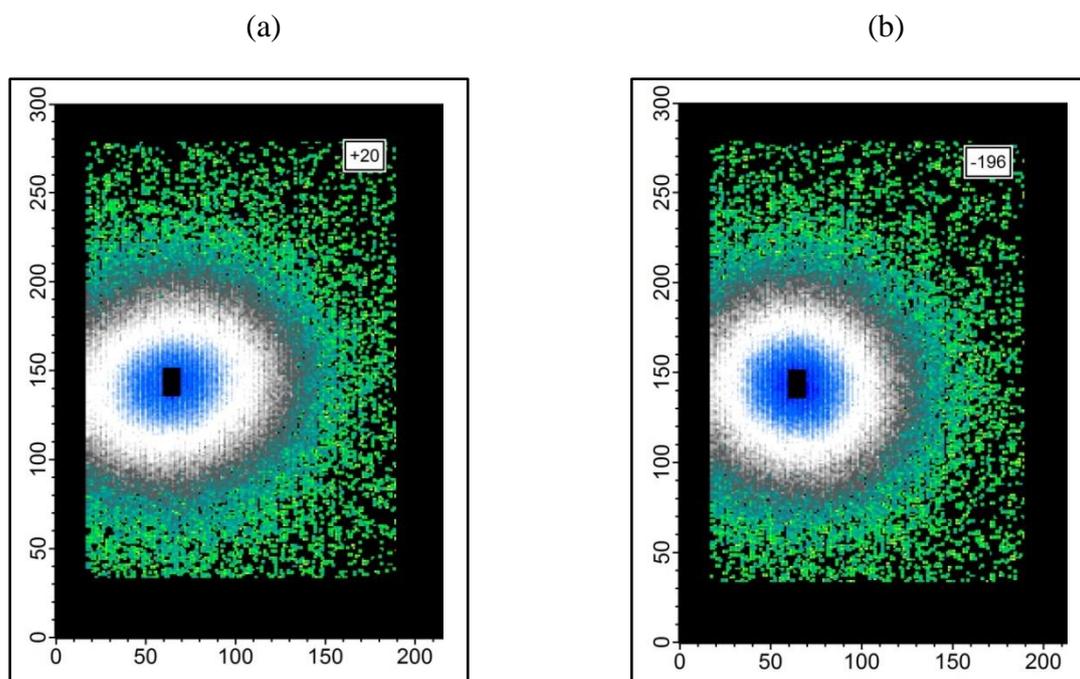


Figure III.37. Images DNPA bidimensionnelles des échantillons 9% Ni testés par SPT à la température ambiante (a) et à la température de l'azote liquide (-196 °C) (b). L'asymétrie est très prononcée pour l'échantillon testé à la température ambiante alors que l'image de l'échantillon testé par SPT à -196°C paraît être plus symétrique.

Le moyennage horizontal de l'intensité diffusée aux petits angles $I_h(Q)$ pour l'acier 9% Ni et pour les deux échantillons 9% Ni testés par SPT à température ambiante et à -196 °C sont représentées sur la figure III.38. Notons que les intensités diffusées horizontalement $I_h(Q)$ pour les différents échantillons sont distinctes. L'acier 9% Ni métal de base présente la plus faible intensité diffusée alors que l'échantillon testé par SPT à la température ambiante représente l'intensité diffusée la plus élevée. Une situation similaire a été constatée précédemment dans les expériences de diffraction des neutrons à faible $Q < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ en utilisant le diffractomètre SANDALS à la source de spallation ISIS à Oxford, Royaume-Unis. Cependant, les changements observés étaient relativement faibles par rapport à ceux mesurés par DNPA sur la gamme suivante de $Q : 5 \times 10^{-4} \leq Q \leq 1.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

Les intensités moyennées horizontalement et verticalement issues des mesures de DNPA des trois échantillons suivent la loi de diffusion de Porod pour $Q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ tel que $I_{h,v}(Q) \propto Q^{-4}$, avec une diminution ultérieure de la pente de -4 à 0 et une zone plate au-dessous de $\sim 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Par conséquent, nous avons utilisé l'approximation de type Porod et Guinier pour analyser les données DNPA et pour extraire les paramètres caractéristiques des régions inhomogènes mésoscopiques dans le but de les relier aux propriétés structurales et mécaniques des échantillons.

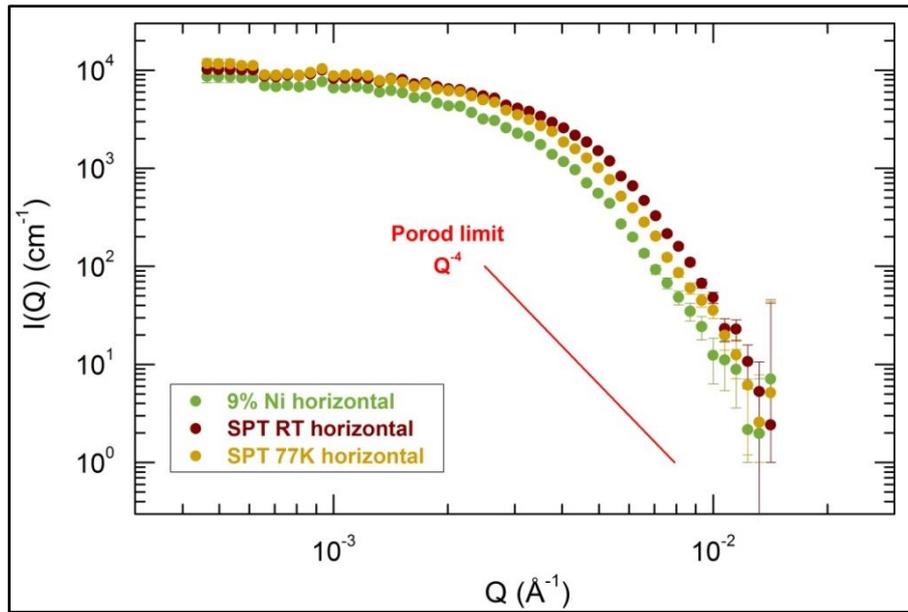


Figure III.38. Intensités diffusées aux petits angles moyennées horizontalement pour l'acier 9% Ni métal de base et pour les échantillons 9% Ni testés par SPT à température ambiante et à -196°C .

Les fonctions de Porod $I(Q) \times Q^4$ tracées en fonction de Q pour les deux échantillons 9% Ni testés mécaniquement par SPT à température ambiante et à -196°C , et pour les deux moyennages azimutaux (vertical et horizontal) sont présentés sur la figure III.39.

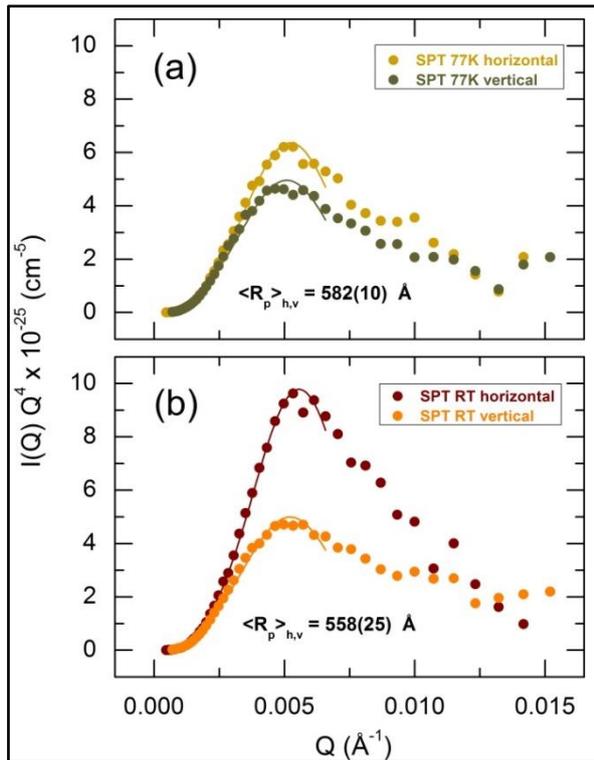


Figure III.39. Présentation de Porod $I(Q) \times Q^4$ tracée en fonction du vecteur de diffusion Q , pour le moyennage azimutal horizontal (h) et vertical (v) pour les échantillons 9% Ni testés par SPT (a) à la température de l'azote liquide (-196°C) et (b) à la température ambiante. Les rayons de giration moyens des particules déduits de l'analyse de Porod $\langle R_p \rangle_{h,v}$, sont présentés pour les deux échantillons.

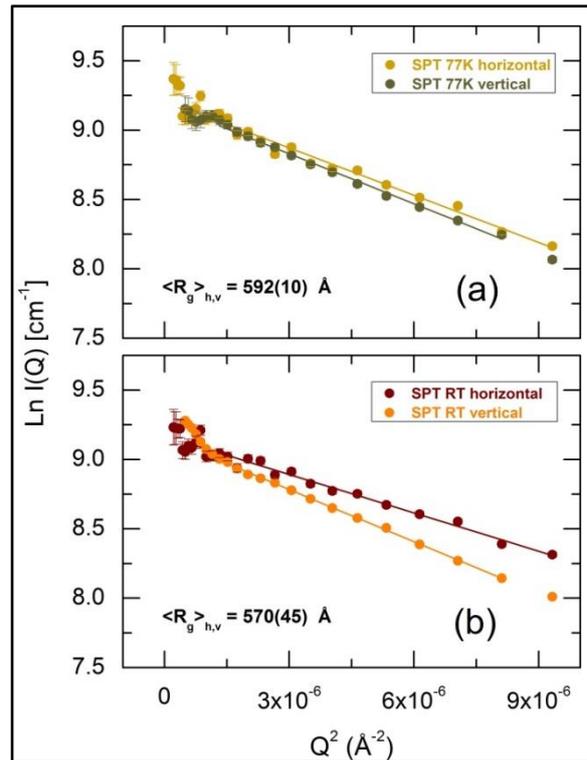


Figure III.40. Analyse de Guinier pour les particules compactes appliquée aux données de DNPA pour le moyennage azimutal horizontal (h) et vertical (v) des échantillons testés par SPT (a) à la température de l'azote liquide et (b) à la température ambiante. Les rayons de giration moyens des particules déduits de l'approximation de Guinier $\langle R_g \rangle_{h,v}$, sont présentés pour les deux cas.

Le moyennage vertical des données DNPA pour les deux échantillons testés par SPT et pour l'acier 9% Ni MB donne des résultats similaires à la fois en dimension caractéristique ($580 \leq R_p \leq 610 \text{ \AA}$) et en amplitude de diffusion. Cependant, une différence radicale a été aperçue pour le moyennage azimutal horizontal. Les amplitudes de diffusion augmentent d'un facteur de ~ 2 entre l'acier 9% Ni MB et l'échantillon testé par SPT à -196°C et par un facteur de ~ 3 entre l'acier 9% Ni MB et l'échantillon testé par SPT à température ambiante. En outre, le rayon de giration obtenu par l'approximation de Porod R_p présente une diminution remarquable de $R_p = 607 \pm 6 \text{ \AA}$ (9% Ni MB, Tableau III.2) à $R_p = 574 \pm 5 \text{ \AA}$ (SPT 77K, Tableau III.4) et ensuite à $R_p = 540 \pm 5 \text{ \AA}$ (SPT RT, Tableau III.4).

Tableau III.4. Dimensions caractéristiques (rayon dans l'approximation sphérique), dérivés de l'approximation de Porod et de Guinier, des domaines inhomogènes au sein des échantillons testés par SPT à température ambiante et à celle de l'azote liquide (-196°C).

Moyennage	SPT température ambiante		SPT température de l'azote liquide (-196°C)	
	Porod R_p (Å)	Guinier R_g (Å)	Porod R_p (Å)	Guinier R_g (Å)
horizontal	540 ± 5	526 ± 6	574 ± 5	583 ± 6
vertical	575 ± 6	613 ± 8	589 ± 7	600 ± 8

L'analyse de Guinier (Figure III.40) confirme ces résultats pour le moyennage vertical et surtout pour le moyennage horizontal du facteur d'amplitude A (E.III.15) et du rayon de giration R_g de Guinier (Tableaux III.2 et III.4). Comme pour l'échantillon 9% Ni MB, la taille caractéristique des domaines inhomogènes issus des analyses de Porod et de Guinier des données DNPA se sont avérées cohérentes entre elles.

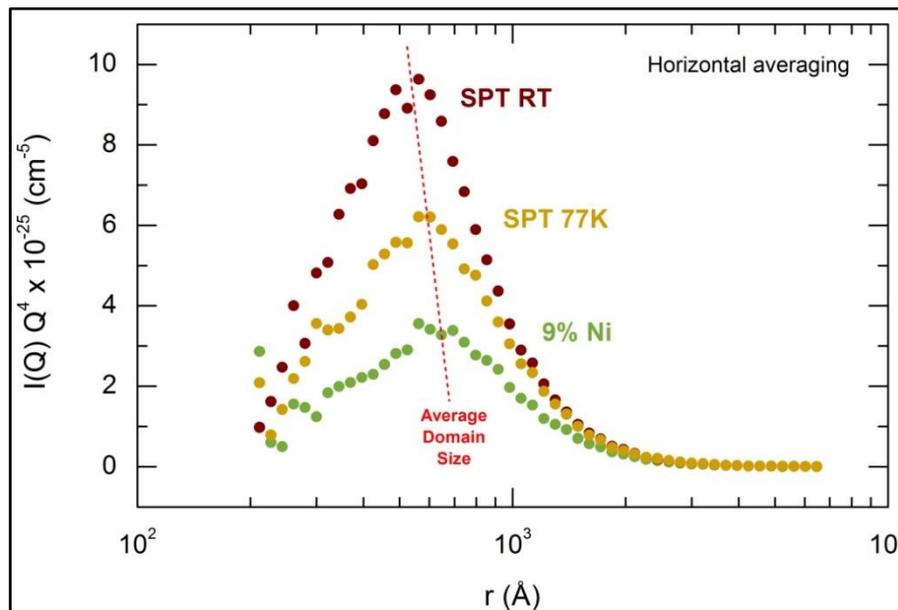


Figure III.41. Distribution de la taille caractéristique des domaines inhomogènes (rayon dans l'approximation sphérique) au sein de l'acier 9% Ni MB et des échantillons testés par SPT à la température ambiante (SPT RT) et à celle de l'azote liquide (SPT 77K). La taille moyenne des domaines diminue et l'intensité diffusée aux petits angles (proportionnelle à la fraction des domaines inhomogènes) augmente dans l'ordre suivant: l'échantillon 9% Ni MB, l'échantillon 9% Ni testé par SPT à -196°C et l'échantillon SPT testé à la température ambiante.

La figure III.41, représentant une distribution de la taille caractéristique des domaines mésoscopiques inhomogènes, reprend les tendances observées précédemment. Les domaines et/ou particules inhomogènes présents au sein de l'acier 9% Ni MB sont plus ou moins symétriques et plutôt uniformes en taille, $600 \leq \langle R_{p,g} \rangle \leq 640$ Å. Les tests de SPT réalisés sur

les échantillons 9% Ni conduisent à de multiples changements à l'échelle mésoscopique. Les domaines inhomogènes deviennent asymétriques et / ou orientés d'une façon préférentielle ceci est cohérent avec la flexion mécanique et la déformation de l'échantillon par SPT. Le phénomène le plus important est l'augmentation de l'amplitude de diffusion de ces domaines asymétriques de façon significative (d'un facteur 2 à la température de l'azote liquide et d'un facteur 3 à la température ambiante). Ceci est relié à une augmentation remarquable de la population de ces domaines. Les diffractogrammes de rayons X à haute énergie résolus spatialement pour les échantillons testés par SPT (paragraphe III.2.1.3) montrent une augmentation similaire de l'intensité des pics de Bragg pour la phase minoritaire de structure cfc riche en Ni au sein de la zone C (la zone de déformation plastique par SPT) de l'échantillon 9% Ni. En conséquence, nous pouvons une fois de plus conclure que les domaines inhomogènes sont principalement formés par la phase austénitique riche en Ni qui pourrait être obtenue par le mouvement mésoscopique des dislocations, dont la population et l'asymétrie sont affectées par le stress mécanique et l'histoire thermique de l'échantillon.

La sensibilité de la DNPA est plus élevée pour les domaines mésoscopiques cfc riches en Ni par rapport à la DRX-HE puisque la principale phase cc (une phase majoritaire obtenue par DRX de laboratoire et par les expériences de DRX-HE) ne semble pas être impliquée dans les résultats de diffusion des neutrons aux petits angles. Comme mentionné précédemment, le contraste de neutrons des domaines mésoscopiques peut être causé par un garnissage plus dense des dislocations cfc et une section efficace moyenne de diffusion des neutrons plus élevée au sein des domaines riches en Ni.

Plusieurs questions restent en suspens : pourquoi observons-nous une nette diminution de la taille du domaine caractéristique de l'échantillon en acier 9% Ni déformé mécaniquement par SPT à température ambiante ? Pourquoi les domaines les plus rares et les plus larges se transforment en de petites régions mésoscopiques abondantes ? Une solution probable implique un temps et une mobilité limitée des espèces Ni participant à la transformation cc-cfc sous contrainte mécanique.

III.2.2. Caractérisation structurale de l'acier 9% Ni après fatigue mécanique et traction à -196°C – DRX HE (APS)

L'acier 9% Ni sous forme d'une éprouvette de mini traction (Figure III.42), prélevée dans le sens travers au sens de laminage dans la tôle N°205815-2, fatiguée mécaniquement à

-196°C de 0 à 300 MPa pendant 24 cycles et cassée à -196°C a été caractérisée structurellement par DRX-HE à APS. La photographie de l'éprouvette testée est présentée sur la figure III.42. Les mesures à haute résolution spatiale ont été réalisées en utilisant l'instrument 6-ID-D (APS) avec un faisceau photonique de 0,1 x 0,1 mm; $h\nu = 100,255$ keV; $\lambda = 0,12367$ Å. Le spectre d'absorption de l'échantillon, enregistré dans le sens horizontal et vertical à l'aide d'une photodiode sensible aux rayons X durs, est présenté sur la figure III.43. Une diminution significative de la transmission (~50%) est observée dans le sens horizontal et vertical entre l'air et l'échantillon. Le spectre d'absorption enregistré dans le sens horizontal (Figure III.43 a) vérifie le diamètre de l'éprouvette de 2,5 mm. Le spectre d'absorption enregistré dans le sens vertical (Figure III.43 b) vérifie la longueur de l'éprouvette de 8 mm et montre une diminution de l'intensité de transmission avec l'augmentation de l'épaisseur de l'éprouvette (en s'éloignant de la zone de la rupture). Les mesures de DRX-HE à haute résolution spatiale ont été aussi réalisées selon l'axe vertical et horizontal représentés par les lignes rouges sur la figure III.42 avec un pas de 0,1 mm. Un détecteur «General Electric Revolution 41 RT flat-panel» de surface active de détection égale à 41 x 41 cm avec une dimension du pixel de 200 μm x 200 μm a été utilisé pendant ces mesures. Sa matrice est composée de 2048 x 2048 pixels. Les diodes en Silicium amorphes composant ce détecteur, sont couvertes par une couche de Phosphore de 500 μm d'épaisseur CsI :Tl [143]. La distance séparant le détecteur de l'échantillon est de 900 mm. Elle est déterminée à l'aide du composé de référence CeO₂ (U.S. National Institute of Standard and Technology powder standard). En total, 80 séries de diffraction ont été réalisées, chacune consistante en une acquisition en champ sombre et en diagramme de diffraction.

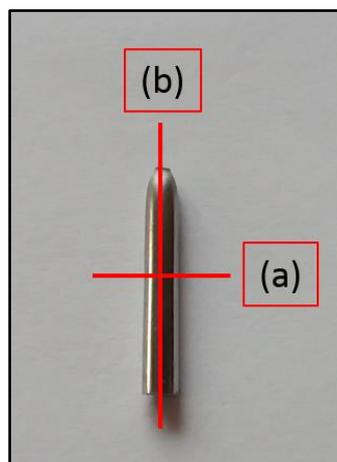


Figure III.42. Eprouvette de mini traction en acier à 9% Ni fatiguée mécaniquement à -196°C.

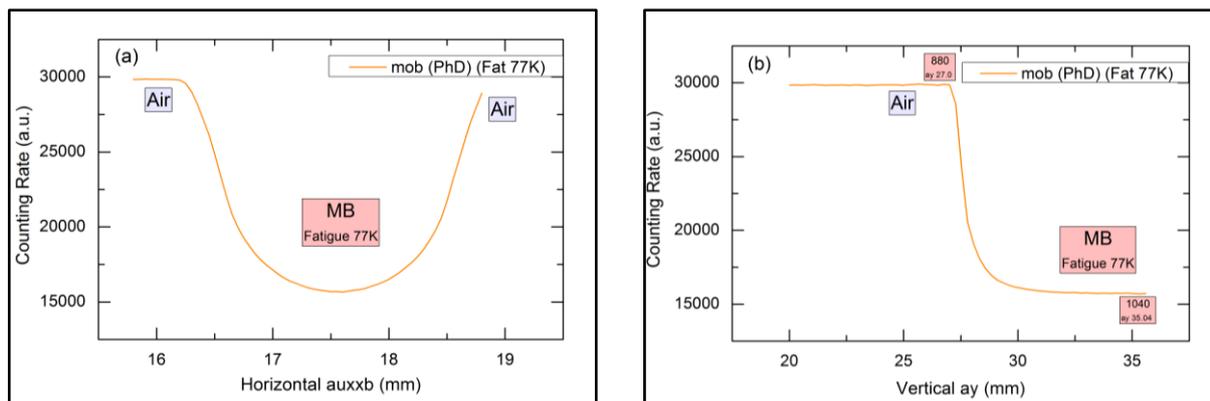


Figure III.43. Mesures d'absorption de l'éprouvette en acier 9% Ni fatiguée mécaniquement à -196°C de 0 à 300 MPa pendant 24 cycles et cassée à -196°C , balayée le long des trajectoires de mesure représentées sur la figure III.42 par les lignes rouges. Deux séries d'absorption ont été réalisées (a) dans le sens horizontal et (b) dans le sens vertical afin de couvrir une plus grande partie de l'échantillon.

Les différents diffractogrammes de rayons X obtenus pour l'échantillon 9% Ni fatigué mécaniquement, montrent la présence d'une structure ferritique d'un grain martensitique cubique centrée pour les différentes positions analysées. Un exemple de ces diffractogrammes est présenté sur la figure III.44.

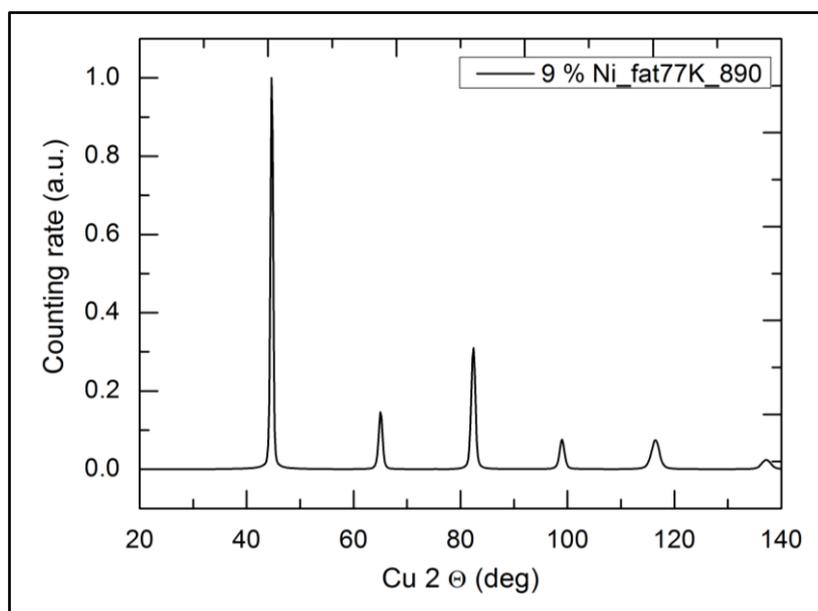


Figure III.44. Diffractogramme RX HE mesuré sur l'éprouvette de mini traction en acier 9% Ni.

La présence d'une deuxième phase austénitique cfc est repérée dans les diffractogrammes enregistrés loin de la zone de rupture. La variation de l'intensité du pic (002) vers $2\theta=51^{\circ}$ pour trois différentes positions est montrée sur la figure III.45. Cette intensité est la plus élevée au niveau du diffractogramme mesuré loin de la zone de rupture (série 1040), et

diminue en s'approchant de la zone de rupture (série 950), pour disparaître au niveau de la zone de rupture (série 890).

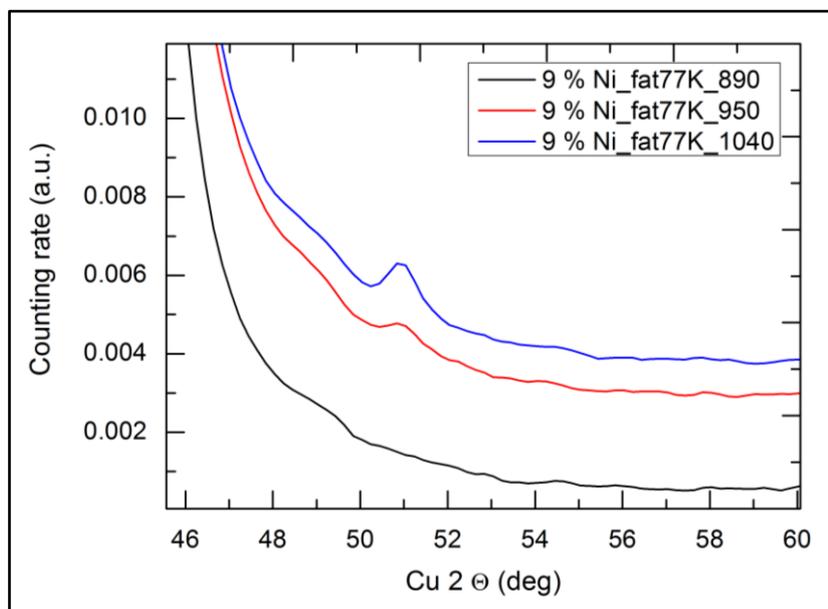


Figure III.45. Variation de l'intensité du pic austénitique (002) à $2\theta=51^\circ$ pour trois positions différentes au niveau de l'éprouvette de mini traction en acier à 9% Ni.

La variation du pourcentage de la phase austénitique cfc au niveau de l'échantillon a été mesurée en calculant l'aire du pic austénitique par ajustement au profil de Voigt du pic (002) vers 51° après soustraction de la ligne de base pour les différentes positions mesurées. Un exemple est montré sur la figure III.46.

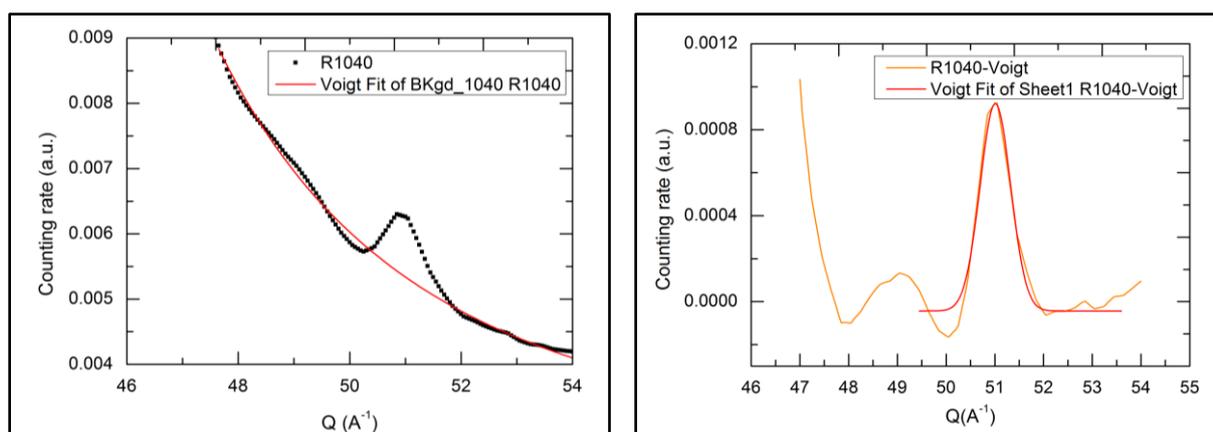


Figure III.46. Un ajustement typique du pic de Bragg austénitique (002) à $2\theta=51^\circ$ (série R1040). Détermination de la ligne de base en dessous du pic de Bragg austénitique (002) par un profil de Voigt et ajustement au profil de Voigt du pic du Bragg (002) isolé après soustraction de la ligne de base.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.47. Nous observons une diminution de l'aire des pics austénitiques avec l'augmentation de l'intensité transmise en s'approchant de la zone de rupture. La comparaison du profil de transmission de l'échantillon et de l'aire du

pic austénitique à $2\Theta=51^\circ$ est présentée sur la figure III.47. Une augmentation de l'aire des pics austénitiques est observée avec l'augmentation de l'épaisseur de l'éprouvette en s'éloignant de la zone de rupture. Ces résultats prouvent l'instabilité de l'austénite qui se transforme en martensite suite à un traitement mécanique externe.

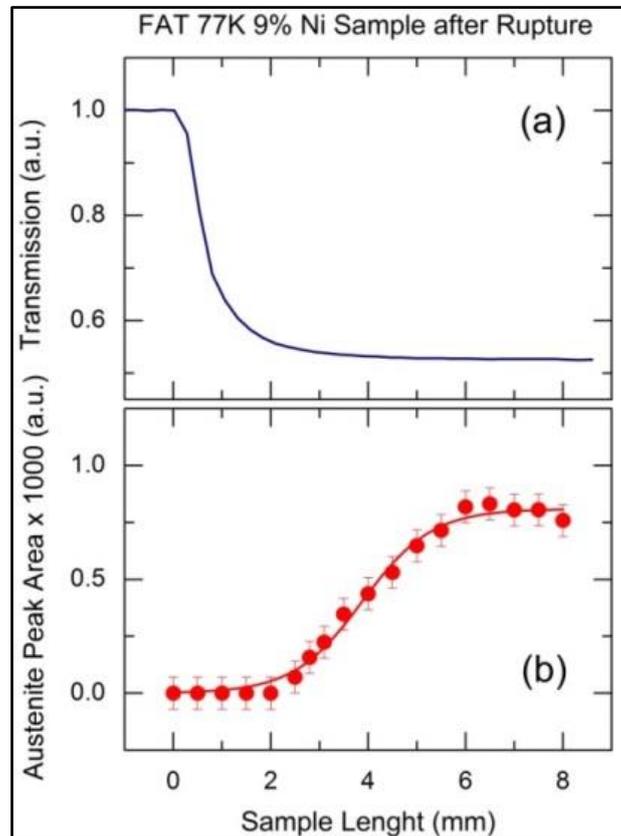


Figure III.47. Comparaison du profil de transmission de l'éprouvette de mini traction en acier 9% Ni fatiguée mécaniquement à -196°C pendant 24 cycles après rupture à -196°C et de l'aire du pic austénitique à $2\Theta=51^\circ$.

III.3. Evolution de la structure de l'acier 9% Ni durant le soudage

Plusieurs expériences ont été réalisées pour étudier les changements structuraux dues au soudage des aciers 9% Ni, en particulier pour caractériser la zone affectée thermiquement (ZAT). La plupart de ces expériences ont été réalisées à l'Advanced Photon Source (Argonne National Laboratory, Chicago, USA).

III.3.1. Mesures à haute résolution spatiale des échantillons soudés par SMAW (Shielded Metal Arc Welding)

SMAW (Shielded Metal Arc Welding) ou soudage manuel à l'arc avec électrode enrobée est un procédé de soudage relativement simple. Un poste à souder, généralement à courant

continu, est connectée à une électrode enrobée et à une pièce de métal à souder, ce qui provoque la création d'un arc électrique, libérant l'énergie nécessaire pour fondre le métal d'apport (contenu dans l'électrode) sur le métal à souder. L'enrobage recouvrant l'âme métallique de l'électrode sert à protéger le bain de fusion de la contamination atmosphérique (oxydation), et assez souvent permet d'amener un complément d'éléments alliages dans le bain de fusion. Ce type de soudage exige une vitesse et un angle de soudure constants, et la distance extrémité de l'électrode/bain de fusion doit rester constante (de l'ordre de 1 à 3 mm). Des électrodes enrobées ENiCrMo - 6 (AWS A5-11-2010) de marque Freezal ENi9 (Air Liquide Welding) et de diamètres 2,5 mm et 3,2 mm ont été utilisées pour le soudage SMAW des coupons en 9% Ni - QT. Les électrodes sont de types basiques, elles amènent des compléments d'alliage au niveau du métal déposé. La composition chimique du métal déposé hors dilution de la soudure SMAW du 9% Ni est présentée dans le tableau III.5 Les valeurs obtenues suite aux analyses chimiques sont comparables à la composition fournie par le fabricant des électrodes pour les 2 diamètres (2,5 et 3,2 mm) utilisés pour le soudage de l'éprouvette et le pourcentage requis par la norme AWS A5-11.

Tableau III.5. Composition chimique du métal déposé hors dilution de la soudure SMAW du 9% Ni à l'état initial.

Eléments	% Obtenu sur produit par nos analyses	% Requis par la norme AWS A5-11	% Lu sur certificat de réception de l'électrode Ø 2,5
Mn	2,673 ± 0,134	2,0-4,0	3,55
Co	0,051 ± 0,002		
Al	0,117 ± 0,006		
Cu	0,052 ± 0,003	≤ 0,50	0,031
Cr	11,330 ± 0,566	12,0 – 17,0	14,22
Ni	59,950 ± 2,997	55 mini	67
Mo	5,512 ± 0,276	5,0 – 9,0	6,87
Fe	4,000 ± 0,200	≤ 10,0	3,98
Ti	0,035 ± 0,002		
P	0,007 ± 0,0003	≤ 0,03	0,009
C	0,060 ± 0,003	≤ 0,10	0,049
N	0,020 ± 0,001		
H	NC		
S	0,003 ± 0,0001	≤ 0,02	0,006
O	0,030 ± 0,001		
Nb+Ta	1,790 ± 0,090	0,5-2,0	1,70
W	1,210 ± 0,060	1,0-2,0	1,29
Si	0,436 ± 0,022	≤ 1,0	0,37
V	0,021 ± 0,001		
B	<0,000		
Sn	0,014 ± 0,0007		
As	0,008 ± 0,0004		
Pb	<0,001		
Zn	0,174 ± 0,009		
Sb	0,040 ± 0,002		
Zr	0,005 ± 0,0002		
Bi	<0,001		

Les mesures à haute résolution spatiale ont été réalisées en utilisant l'instrument 6-ID-D (APS) avec un faisceau photonique de $0,5 \times 0,5$ mm; $h\nu = 100,255$ keV; $\lambda = 0,12367$ Å. L'échantillon 9% Ni soudé par SMAW, fixé dans le porte échantillon, est montré sur la figure III.48.

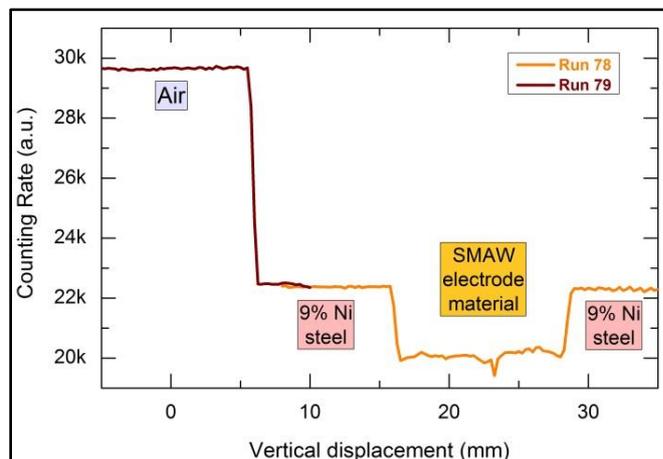
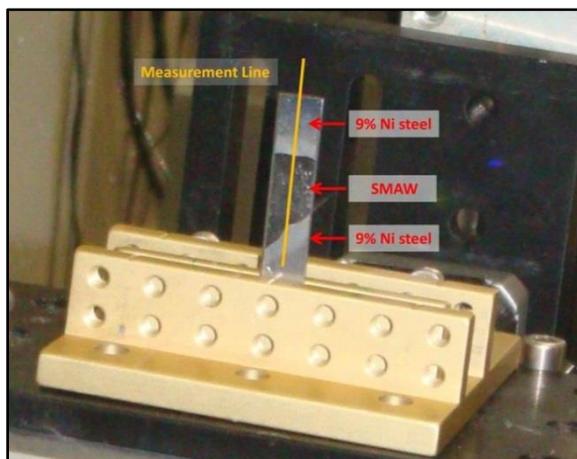


Figure III.48. Echantillon 9% Ni soudé par SMAW, fixé dans le porte échantillon de l'instrument 6 ID-D. Les zones correspondant à l'échantillon 9% Ni MB et au joint soudé par SMAW sont repérées par les flèches rouges. Les mesures d'absorption et de diffraction se font selon l'axe vertical représenté par la ligne jaune.

Figure III.49. Mesures d'absorption de l'échantillon 9% Ni soudé par SMAW, balayé le long de la trajectoire de mesure représentée sur la Figure III.48 par la ligne jaune. Deux séries d'absorption ont été réalisées afin de couvrir une plus grande partie de l'échantillon.

Le spectre d'absorption de l'échantillon, réalisé par une photodiode sensible aux rayons X durs, est représenté sur la figure III.49. Une diminution significative de la transmission (~24%) est observée entre l'air et l'échantillon en acier 9% Ni. Une diminution supplémentaire de l'ordre de 8% est observée au niveau du joint soudé contenant 60% Ni plus dense que l'acier de base. L'augmentation du taux du Ni induit une augmentation du coefficient d'absorption massique μ/ρ . En effet, ce coefficient est proportionnel au numéro atomique de l'élément d'après $\mu/\rho \propto Z_i^4$ ($Z_{Ni} = 28$ supérieur à $Z_{Fe} = 26$).

Les mesures de DRX-HE à haute résolution spatiale ont été réalisées selon l'axe vertical représenté par la ligne jaune sur la figure III.48 avec un pas de 0,5 mm. Un détecteur «General Electric Revolution 41 RT flat-panel» de surface active de détection égale à 41×41 cm avec une dimension du pixel de $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ a été utilisé pendant ces mesures. Sa matrice est composée de 2048×2048 pixels. Les diodes en Silicium amorphes composant ce détecteur, sont couvertes par une couche de Phosphore de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur CsI:Tl [143]. La distance séparant le détecteur de l'échantillon est de 923 mm. Elle est déterminée à l'aide du composé de référence CeO_2 (U.S. National Institute of Standard and

Technology powder standard). En total, 58 séries de diffraction ont été réalisées, chacune consistante en une acquisition en champ sombre et en un diagramme de diffraction. Les diagrammes de diffraction bidimensionnels typiques obtenus pour l'acier 9 % Ni (a) et le joint soudé SMAW (b) sont représentés sur la figure III.50.

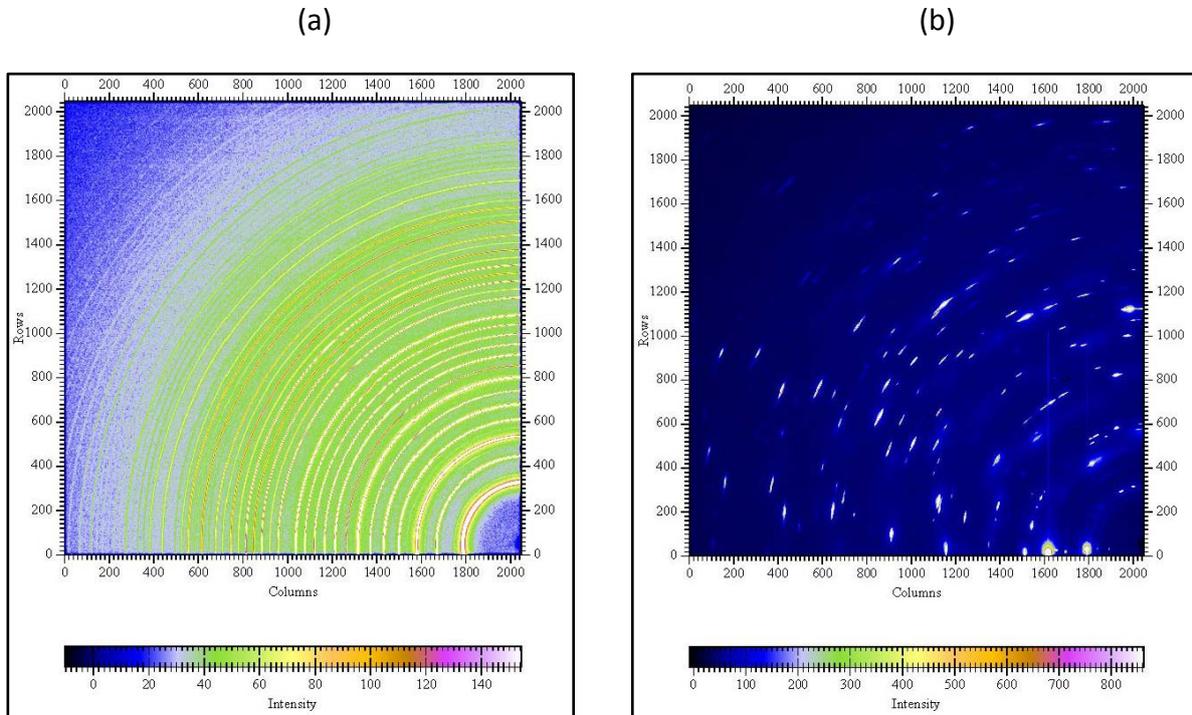


Figure III.50. Images bidimensionnelles typiques (a) de l'alliage métallique (acier 9% Ni) (run 751) et (b) du joint soudé SMAW (run 801).

Le profil de l'acier 9% Ni représente des anneaux de diffraction de Debye typiques sans aucune orientation remarquable des grains ou de la texture. Ce résultat permet de déduire que la taille des grains au sein de l'acier 9% Ni est inférieure à la taille du faisceau de 0,5 mm de diamètre. Ce résultat confirme la taille des grains aux alentours de 30 μ m obtenue par microscopie optique (Figure III.51 a). En revanche, l'alliage SMAW présente plusieurs taches de diffraction montrant la présence de grains de grande taille dans ce matériau riche en Nickel et d'une variété d'orientation de ces grains [144]. L'image obtenue en microscopie optique pour le joint soudé SMAW (Figure III.51 b) montre la présence d'une structure dendritique obtenue par solidification du métal fondu. La taille des dendrites est estimée à 400 μ m. Il faut également souligner que la surface bidimensionnelle du détecteur a été excentrée (le centre du faisceau est en bas à droite) afin d'augmenter la gamme de Q disponible pour les mesures de diffraction. En conséquence, un quart de l'ensemble de la figure de diffraction est observé.

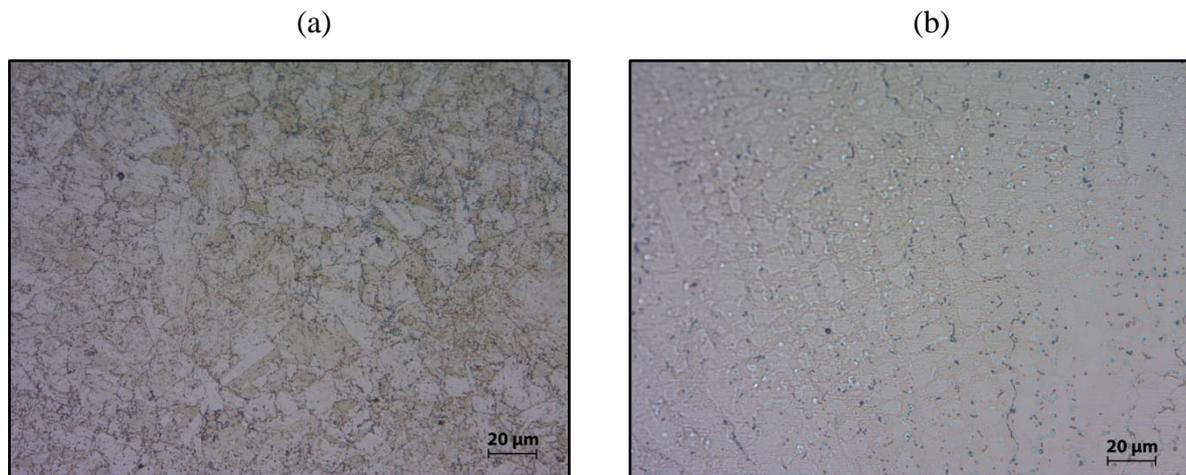


Figure III.51. Micrographie optique de l'acier 9% Ni MB (a) et du joint soudé SMAW (b).

L'intégration radiale du profil bidimensionnel de diffraction aboutit aux diffractogrammes classiques, en d'autres termes ces diffractogrammes représentent l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction 2Θ . La figure III.52 résume les mesures spatialement résolues pour lesquelles l'angle de diffraction 2Θ pour les rayons X durs utilisés ($\lambda = 0,12367 \text{ \AA}$) a été recalculé pour la longueur d'onde conventionnelle du Cu K_{α} de $1,5406 \text{ \AA}$. La figure III.52 montre des changements importants de la position et de l'intensité des pics de Bragg en fonction du déplacement de l'échantillon. Ceci est bien clair et visible sur les images bidimensionnelles (Figure III.50). La structure cubique centrée prédominante de l'acier 9% Ni bascule vers une maille cubique à faces centrées au niveau du joint soudé SMAW et présente à nouveau une structure cubique centrée lorsque le faisceau sonde la région du 9% Ni MB en dessous du domaine de soudage. Dans les zones affectées thermiquement à l'interface de l'alliage 9% Ni/joint soudé SMAW, sont observés des changements remarquables dans la teneur en Ni se manifestant par les pics de Bragg correspondant à la structure cubique à faces centrées. Une diffusion et/ou une pénétration du Nickel de la zone de soudage riche en Nickel dans l'acier 9% Nickel se produit pendant le soudage. L'analyse détaillée de ce phénomène est présentée dans la section suivante.

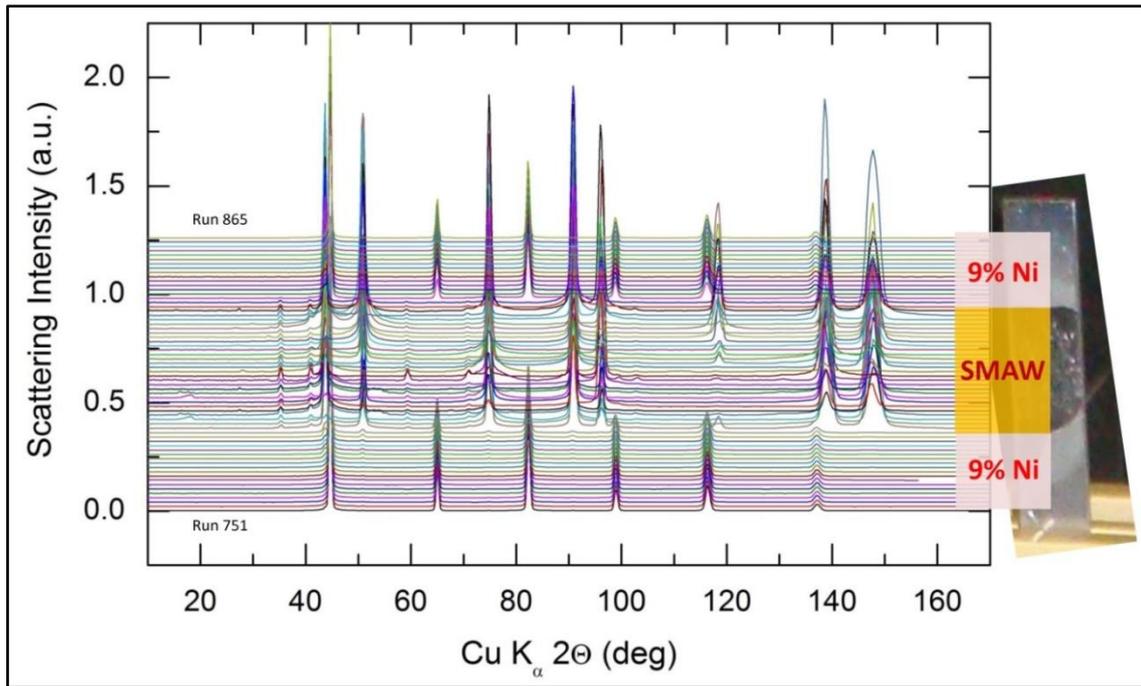


Figure III.52. Diffractogrammes résolus spatialement de l'acier 9% Ni soudé par SMAW décalés verticalement en fonction du déplacement de l'échantillon. Trois domaines différents caractérisent cet échantillon : (1) La partie supérieure de l'échantillon, le plus souvent en acier 9% Ni, (2) la partie intermédiaire de l'échantillon, correspondant au joint soudé type SMAW, et (3) le fond de l'échantillon, le plus souvent en acier 9% Ni. Ces domaines sont facilement distinguables par les différentes positions des pics de Bragg associés.

III.3.2. Diffusion du Nickel et pénétration dans la zone affectée thermiquement

Les diffractogrammes résolus spatialement liés à la partie inférieure de l'acier 9% Ni soudé par SMAW sont représentés sur la figure III.53 (runs 751 à 787). Ces diffractogrammes correspondent à une trajectoire de mesure de 9mm à partir du métal de base 9% Ni jusqu'au domaine de l'interface 9% Ni/SMAW. Les pics de Bragg correspondant à la phase ferritique d'un grain martensitique (M) sont dominants dans cette région. Les bandes bleues montrent les positions des pics de Bragg de l'austénite minoritaire (A) pour les plans réticulaires (002), (022) et (113). Le pic austénitique (111) le plus intense apparaît comme un épaulement du pic martensitique (011) à $2\theta = 44,6^\circ$. La position du pic de faible intensité (222) est montrée par une flèche. L'intensité des pics de Bragg austénitiques augmente en s'approchant de l'interface du domaine SMAW riche en Ni, montrant une diffusion du Ni et/ou pénétration au sein de la ZAT. En revanche, un pic de Bragg de faible intensité et de faible symétrie, est observé à $2\theta \sim 38^\circ$ (bande rouge sur la Figure III.53). Ce pic disparaît progressivement dans la zone affectée thermiquement. Il sera discuté en détails ultérieurement dans le paragraphe III.3.3.

Les changements observés dans la fraction de l'austénite, permettent d'estimer le coefficient de diffusion du Ni, D_{Ni} , dans la ZAT durant le processus de soudage et de le comparer avec les résultats bibliographiques obtenus sur la diffusion des espèces dans un matériau métallique. Un certain nombre de variables expérimentales ainsi que les paramètres suggérés temps/température sont nécessaires pour cette estimation : (1) concentration du Ni $C_{Ni}(x,t)$ comme une fonction du temps de diffusion et de la distance de pénétration x ; (2) le temps de diffusion t ; (3) la température moyenne durant le soudage et le refroidissement ultérieur.

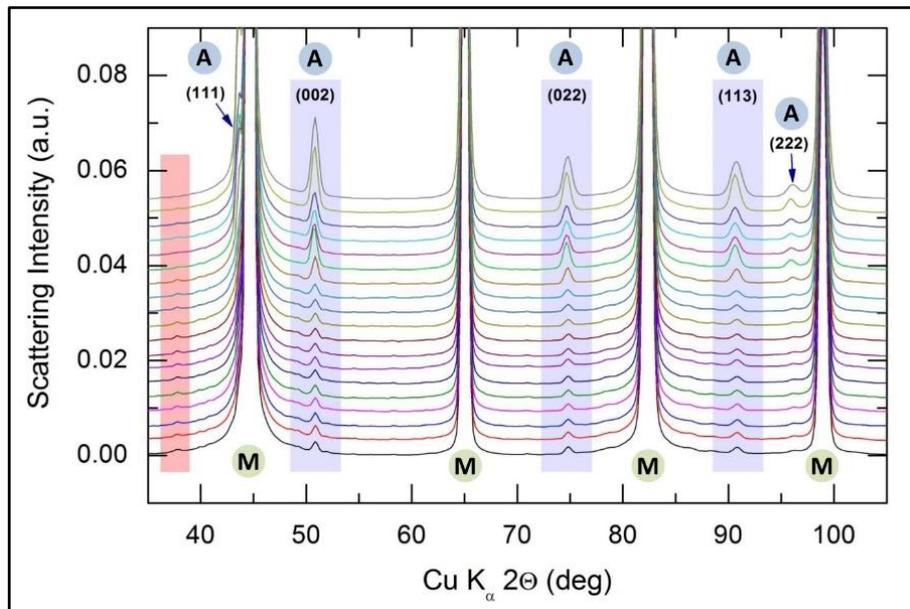


Figure III.53. Diffractogrammes résolus spatialement de la partie inférieure de l'acier 9% Ni soudé par SMAW (séries 751 à 787 correspondant à une trajectoire de mesure de 9mm). Une diffusion/pénétration du Ni à partir du domaine SMAW riche en Ni, est clairement observée en s'approchant de l'interface 9% Ni/SMAW, elle est mise en évidence par l'augmentation de l'intensité des pics austénitiques (A). Les bandes mauves montrent les positions des pics de Bragg de l'austénite minoritaire pour les plans réticulaires (002), (022) et (113). Le pic austénitique (111) le plus intense apparaît comme un épaulement du pic martensitique (011). Les autres pics martensitiques sont désignés par (M). La bande rouge, montre la position du pic de Bragg de faible symétrie, correspondant à la cémentite de structure orthorhombique (voir paragraphe III.3.3. pour plus de détails). L'intensité du pic de faible symétrie diminue avec l'augmentation de la concentration du Ni causée par la diffusion.

III.3.2.1. Profils de pénétration du nickel

La concentration relative en Ni a été calculée en déterminant l'aire du pic de Bragg austénitique (002) qui est le second pic de Bragg intense de la phase cfc et contrairement au pic de Bragg (111) il est bien isolé des autres pics de diffraction.

Nous avons appliqué la même procédure de correction de la ligne de base, décrite précédemment dans le paragraphe III.2.2.1. Un profil de Voigt a été utilisé pour soustraire la

ligne de base et isoler le pic de Bragg (002) qui sera par la suite ajusté par un profil de Voigt. Un exemple typique est montré sur la figure III.54.

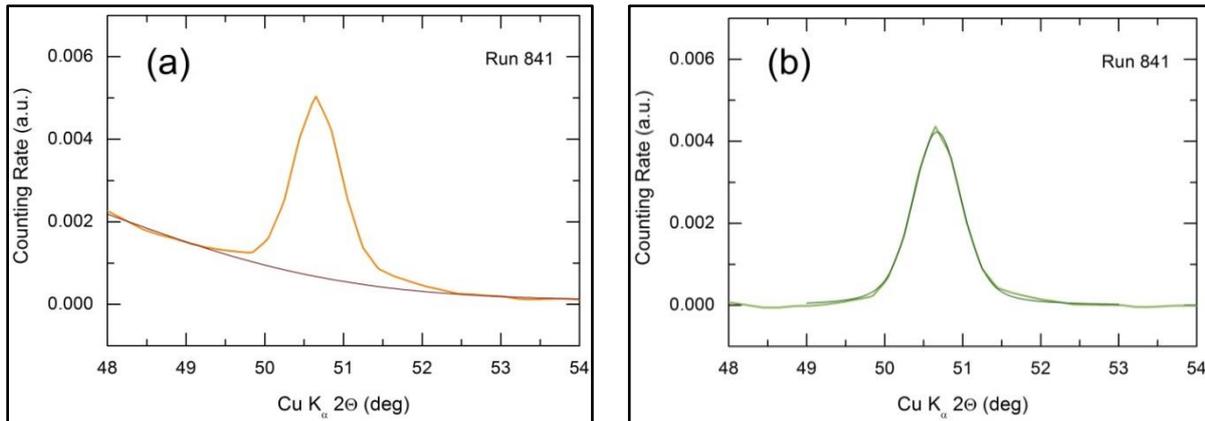


Figure III.54. (a) Détermination de la ligne de base en dessous du pic de Bragg austénitique (002) par un profil de Voigt, (b) Ajustement au profil de Voigt du pic du Bragg (002) isolé après soustraction de la ligne de base.

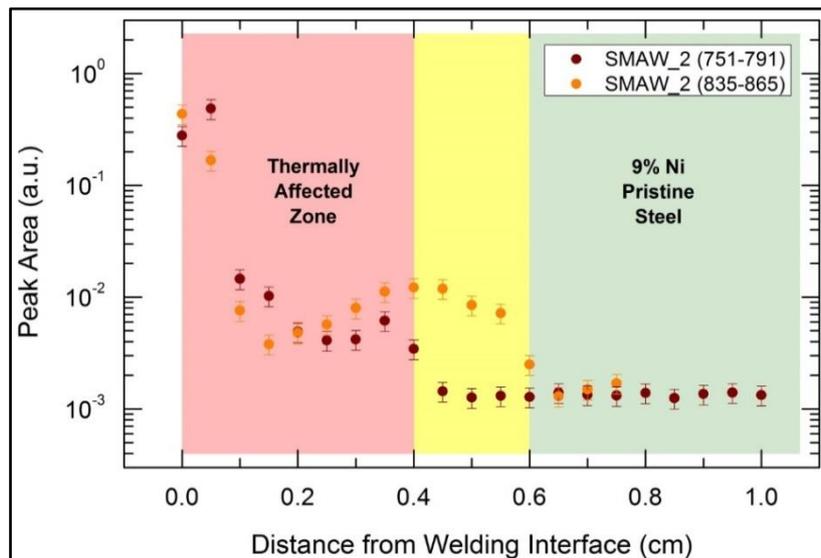


Figure III.55. Surface relative du pic de Bragg austénitique (002) en fonction de la distance à partir de l'interface de soudage, $A_{002}(x)$. Les résultats de l'ajustement des deux interfaces 9% Ni/SMAW sont présentés (séries 751-791 et 835-865). La région de la zone affectée thermiquement est présentée en rouge ; celle du métal de base 9% Ni en vert ; la zone affectée thermiquement située entre les deux interfaces précédemment décrites présentant des incertitudes est illustrée en jaune.

Les résultats de l'ajustement sont présentés sur la figure III.55 en fonction de la distance à partir de l'interface de soudage. Les résultats obtenus pour les deux zones de l'interface 9% Ni/SMAW sont présentés. Les séries 751 à 791 correspondent à la première interface. La deuxième interface a été mesurée durant les séries 835-865. Notons que :

- La fraction relative en Ni subit un changement d'un facteur ~ 300 entre le joint soudé par SMAW et le métal de base 9% Ni.

- La zone affectée thermiquement de l'acier 9% Ni est légèrement différente dans les deux zones mesurées. Dans la première, le taux de nickel varie pour les distances comprises entre 0 et 4,5 mm. La deuxième zone est plus large entre 0 et 6,5 mm, par conséquent la largeur moyenne de la ZAT est estimée à 5 ± 1 mm.
- La variation de la concentration du Ni n'est pas monotone dans les deux zones affectées thermiquement. Nous observons une décroissance de la concentration en Ni entre 1 et 2 mm à partir de l'interface riche en Ni suivie d'une croissance et enfin une décroissance jusqu'à la concentration initiale du Ni au niveau du métal de base 9% Ni. Ces observations sont certainement dues au soudage multi passes des deux coupons en acier 9% Ni conformément aux normes industrielles déjà existantes. Le joint soudé est réalisé en dix passes d'énergie de soudage variant entre 6 et 15 KJ.cm⁻¹. Des électrodes enrobées ENiCrMo - 6 (AWS A5-11 - 2010) de marque Freezal ENi9 (Air Liquide Welding) et de diamètres 2,5 mm et 3,2 mm ont été utilisées pour le soudage SMAW des coupons en 9% Ni QT - X8Ni9 (EN10028-4). Les électrodes sont de types basiques, elles amènent des compléments d'alliage au niveau du métal déposé. Une représentation schématique du joint de soudure bout à bout (type K) et des différentes passes est montrée sur la figure III.56.

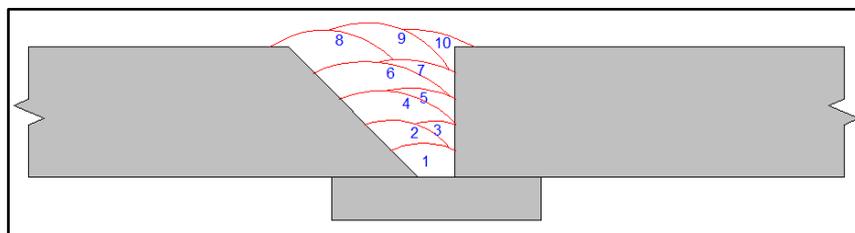


Figure III.56. Représentation schématique du joint de soudure type SMAW et des différentes passes.

L'augmentation de la concentration de la phase austénitique du nickel, peut être liée à deux processus concurrents : (i) diffusion du Ni en volume ou diffusion intergranulaire dans le métal de base 9% Ni et la stabilisation ultérieure de la structure cubique à faces centrées enrichie par le nickel suite au refroidissement rapide de l'échantillon après le soudage et/ou (ii) pénétration de la phase liquide riche en Ni dans le métal de base 9% Ni par les joints de grains durant le processus de soudage. Le dernier processus a été suggéré pour l'interaction noyau-manteau de la terre [145-147] et documenté pour les cibles liquides des neutrons de spallation [148-150].

III.3.2.2. Diffusion du nickel dans le métal de base 9% Ni

L'équation différentielle fondamentale de diffusion dans un milieu isotrope (2^{ème} loi de Fick) décrit la variation de la concentration en fonction du temps t et de la distance de pénétration x . [151]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{E-III.18})$$

D étant le coefficient de diffusion et C la concentration de la substance diffusante. La solution de l'équation de diffusion (E-III.18) dans nos conditions initiales ($t=0$)

$$C(x,t) = C_0, \quad x < 0 \quad (\text{E-III.19a})$$

$$C(x,t) = 0, \quad x > 0 \quad (\text{E-III.19b})$$

est donnée par la relation suivante:

$$C(x,t) = \frac{1}{2} C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) \quad (\text{E-III.20})$$

$\operatorname{erf}(y)$ étant la fonction d'erreur de Gauss

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-\eta^2) d\eta \quad (\text{E-III.21})$$

η étant la longueur de diffusion normalisée

$$\eta = \frac{\xi}{\sqrt{4Dt}} \quad (\text{E-III.22})$$

Présentée sur la Figure III.57 [151].

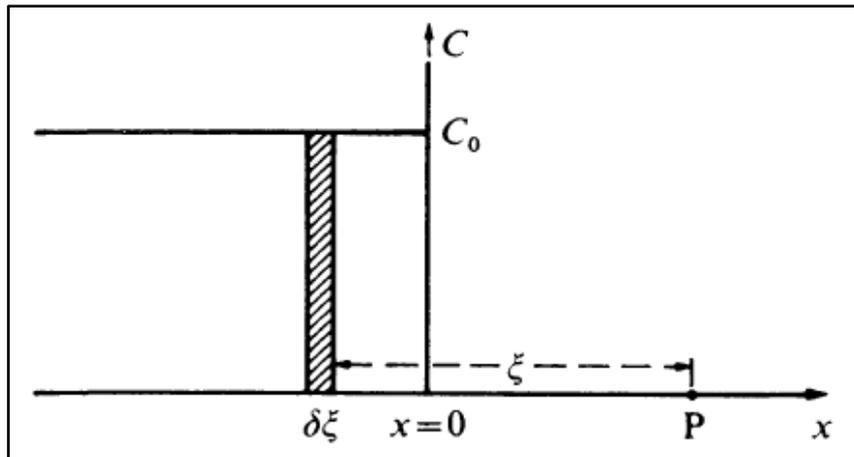


Figure III.57. La distribution initiale des espèces diffusantes dans nos conditions initiales [151].

Une simple approximation de la solution de la deuxième loi de Fick dans nos conditions permet d'estimer le coefficient de diffusion du Ni (D_{Ni}) :

$$C_{Ni}(x,t) = C_0 \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{Ni}t}\right) \quad (\text{E-III.23})$$

$C_{Ni}(x,t)$ est la concentration du nickel en fonction de la pénétration x et du temps de diffusion t et C_0 est une constante. Les valeurs du rapport $C_{Ni}(x,t)/C_0$ ont été calculées à partir de l'aire $A_{002}(x)$ du pic austénitique (002) tout en soustrayant la fraction relative à l'austénite A_{002}^0 dans le métal de base 9% Ni.

$$C_{Ni}(x,t)/C_0 = A_{002}(x) - A_{002}^0 \quad (\text{E-III.24})$$

Les profils de diffusion obtenus sont présentés sur la Figure III.58 (a,b) pour les deux interfaces.

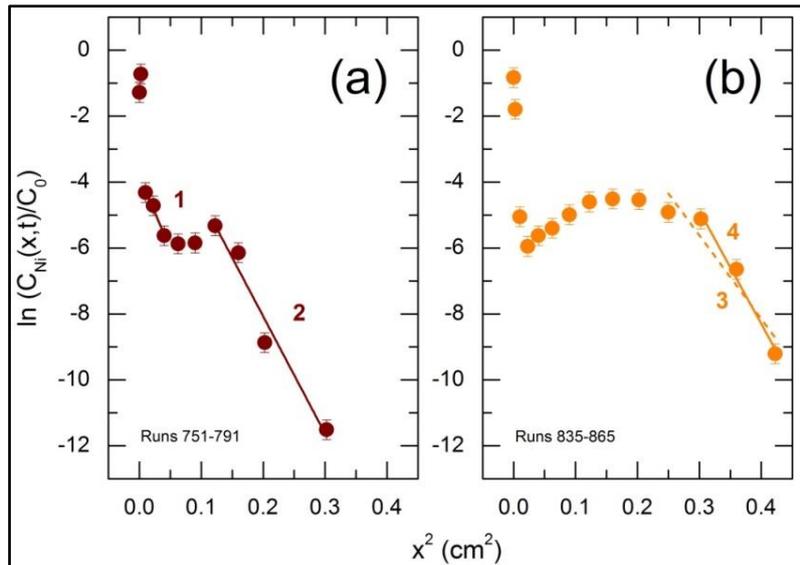


Figure III.58. Profils de pénétration du nickel pour les deux interfaces 9% Ni/SMAW pour les séries: (a) 751 à 791, et (b) 835 à 865. Les différentes pentes du profil de pénétration numérotées de 1 à 4 correspondent au calcul du coefficient de diffusion du nickel.

Comme prévu d'après la figure III.55, les profils de diffusion ont une forme complexe liée aux différentes passes du procédé de soudage. Par conséquent, nous sommes limités à certaines parties de l'ensemble du profil, pour lesquels nous attendons un comportement Fickian. Pour la première interface, figure III.58 a, nous avons pris (1) la diminution initiale de la teneur en nickel juste après le domaine SMAW, et (2) la diminution finale de cette teneur juste avant le domaine du métal de base 9% Ni. La diminution initiale semble être très courte pour la seconde interface (Figure III.58 b) à seulement deux points expérimentaux séparés par 0,5 mm. Par conséquent, nous avons utilisé la diminution finale du Ni à la fin de la zone affectée thermiquement considérant soit (3) quatre, ou (4) trois points expérimentaux obéissant à l'équation (E-III.23).

Les pentes obtenues sont résumées dans le tableau III.6 ainsi que les coefficients de diffusion estimés.

Tableau III.6. Les paramètres de diffusion du Ni dans les zones affectées thermiquement de l'acier 9% Ni soudé par SMAW.

Numéro de la pente	Pente (cm ⁻²)	Temps de diffusion estimé* (s)	Température moyenne estimée (°C)	Coefficient de diffusion du Ni D_{Ni} (cm ² s ⁻¹)
1	-44(6)	1000	1400	$6(2) \times 10^{-6}$
2	-36(5)	1000	1400	$7(1) \times 10^{-6}$
3	-25(6)	1000	1400	$10(3) \times 10^{-6}$
4	-34(4)	1000	1400	$7(1) \times 10^{-6}$
Moyenne				$8(2) \times 10^{-6}$

* Temps de diffusion moyen estimé pour les multi passes (10 passes).

Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'écart quadratique moyen des valeurs expérimentales.

Le temps de diffusion est un paramètre essentiel nécessaire pour calculer le coefficient de diffusion du nickel D_{Ni} à partir de la pente expérimentale. Nous estimons le temps de diffusion moyen d'environ 1000 s et la température moyenne d'environ 1400°C.

Le tableau III.6 montre que, dans ce cas, les valeurs du coefficient de diffusion du nickel varient entre $(6\pm 2) \times 10^{-6} \leq D_{Ni} \leq (10\pm 3) \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹, la valeur moyenne semble être $(8\pm 2) \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹.

III.3.2.3. Comparaison des résultats avec les études bibliographiques sur la diffusion

Les coefficients de diffusion D_{Ni} (Tableau III.6) sont nettement supérieurs à ceux obtenus par diffusion en volume du nickel dans le fer pur et dans les alliages Fe-Ni. En effet, des études approfondies de diffusion ont été réalisées pour la composition Fe₉₀Ni₁₀, largement représentative de la composition globale de nombreux groupes de météorites de fer et également proche de ce que l'on suppose être la composition du noyau de la Terre [152], [153]. Certains résultats sont présentés sur la figure III.59 ([152-154] et les références citées).

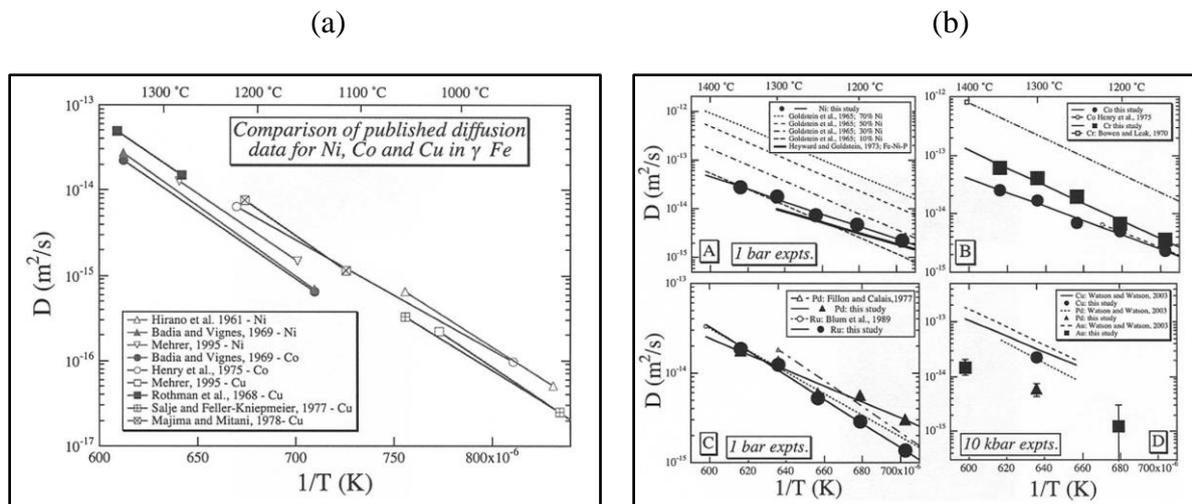


Figure III.59. Dépendances en température des coefficients de diffusion pour différents métaux dans (a) le Fe- γ et (b) les alliages Fe-Ni [152-154].

La figure III.59 montre que les coefficients de diffusion en volume, D_M , pour la grande majorité des métaux 3d et 4d sont assez semblables à la fois dans le Fe cfc et dans les alliages Fe-Ni et s'élèvent de 1,0 à 1,5 ordres de grandeur dans la gamme de température $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Leurs valeurs $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \leq D_M \leq 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, sont inférieures au D_{Ni} obtenu dans la zone affectée thermiquement de l'acier 9% Ni soudé par SMAW d'un facteur de 10^3 à 10^4 (Tableau III.6). Une raison possible de cette différence peut être liée au mécanisme de diffusion.

Des études récentes des métaux amorphes, nanocristallins et granulaires ont démontré que la diffusion intergranulaire est beaucoup plus rapide que la diffusion en volume ordinaire. Le traceur de diffusion ^{59}Fe dans $n\text{-Fe}_{61}\text{Ni}_{39}$ nanocristallin, dans l'alliage amorphe $\alpha\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ et dans les joints de grains des grains grossiers Fe- α est d'environ 4 à 6 ordres de grandeur supérieur à la diffusion en volume du fer dans le Fe cc (Figure III.60) [155-157]. Par conséquent, la diffusion intergranulaire est un mécanisme possible du transport atomique dans la zone affectée thermiquement par le soudage.

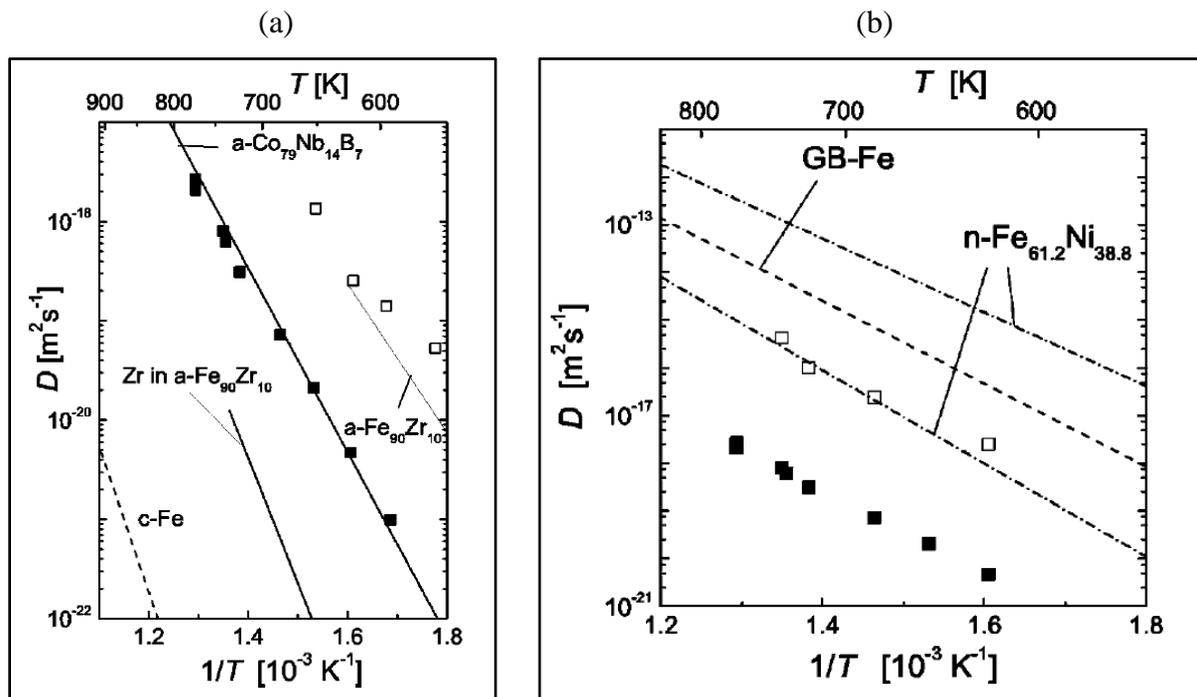


Figure III.60. ^{59}Fe traceur de diffusion (a) Fe cc (c-Fe), $a\text{-Co}_{79}\text{Nb}_{14}\text{B}_7$ et $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ amorphes (b) $n\text{-Fe}_{61}\text{Ni}_{39}$ nanocristallin, et diffusion dans les joints de grains des grains grossiers Fe- α [155-157].

Nous devrions également noter que le coefficient de diffusion du Ni estimé dans la zone affectée thermiquement, $D_{\text{Ni}} = (8 \pm 2) \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ est inférieur de 10 à 30 ordres de grandeur par rapport à la diffusion du Ni et du Fe dans les métaux liquides [158-161]. En conséquence, nous ne pouvons pas exclure une autre possibilité, la pénétration intergranulaire du liquide riche en Ni pendant le soudage dans l'acier 9% Ni.

La perte de ductilité des métaux et des alliages en contact avec un métal liquide est un phénomène qui est connu depuis le début du 20^{ème} siècle [141,162]. La pénétration des joints de grains indépendamment des contraintes est l'un des mécanismes d'attaque conduisant à la fragilisation. Lorsqu'un métal liquide est mis en contact avec un métal solide polycristallin, la pénétration intergranulaire peut se produire. Ce processus est observé si $2\gamma_{\text{LS}} \leq \gamma_{\text{GB}}$, où γ_{LS} est la tension superficielle liquide-solide et γ_{GB} est la tension superficielle des joints de grains. Les théories existantes [163,164] envisagent différentes formes des sillons des joints de grains en fonction de la production ou non de la diffusion intergranulaire simultanément avec la pénétration des joints de grains (Figure III.61).

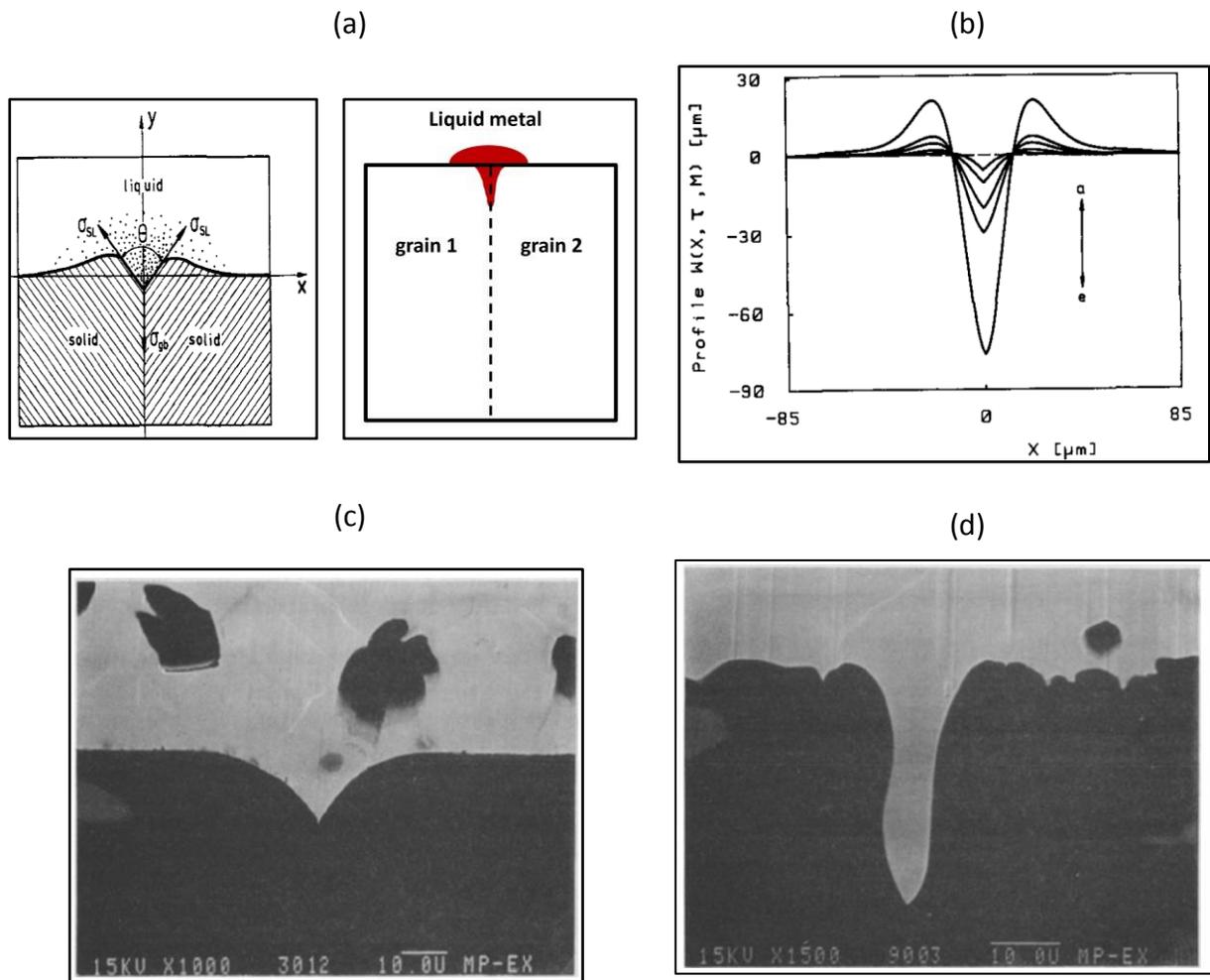


Figure III.61. (a) Schéma représentant la pénétration intergranulaire du métal liquide dans la région interfaciale d'un bicristal (formation des sillons de joints de grains); (b) Profils du développement des sillons de joints de grains calculés en l'absence de diffusion intergranulaire (un profil peu profond marqué par *a* sur la figure) et avec l'augmentation simultanée du processus de diffusion (profils profonds présentant une forme caractéristique). Images expérimentales des sillons de joints de grains obtenues par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) avec (c) l'absence suggérée de la diffusion intergranulaire (d) la présence suggérée du processus de diffusion rapide [164].

Les études liées à la fragilisation due au métal liquide ont été considérablement augmentées depuis l'introduction des circuits de refroidissement basés sur le métal liquide dans l'industrie de l'énergie nucléaire [165] et l'utilisation de cibles de métal liquide pour la production de neutrons [148-150]. A titre d'exemple, les sources de neutrons de nouvelle génération à haut flux basées sur la spallation (Oak-Ridge National Laboratory, TN, USA) ou l'accélérateur de protons au Japon (Ibaraki, Japan), produisent des neutrons par la collision d'un faisceau de protons de 1 à 3 GeV avec une cible de mercure liquide contenue dans un récipient en acier inoxydable austénitique type 316L. La sûreté, fiabilité et efficacité de la production des neutrons est assurée par l'intégrité de ce récipient et de sa fenêtre permettant l'entrée des protons très énergétiques.

Les études approfondies ont montré que le mécanisme de pénétration intergranulaire fonctionne sur une pointe du front de pénétration et est essentiellement basé sur la diffusion plutôt que les phénomènes de mouillage [163]. En d'autres termes, le coefficient de diffusion D_{Ni} estimé dans la zone affectée thermiquement peut avoir une certaine contribution sur la pénétration intergranulaire. Toutefois, cette contribution est difficilement distinguable dans les expériences. En outre, la pénétration intergranulaire bien documentée telle que celle de l'or liquide dans un acier inoxydable super austénitique qui se produit pendant le soudage au laser de ces deux matériaux [166], est caractérisée par des coefficients de diffusion efficaces similaires à ceux de la diffusion intergranulaire : $2,5 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \leq D_{Au}(SS) \leq 2,5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur de D_{Ni} calculée ne permet pas de préciser le mécanisme de diffusion qui peut être soit une diffusion intergranulaire, soit une pénétration intergranulaire, étant donné que dans les deux cas les coefficients de diffusion correspondants sont similaires. Néanmoins, la pénétration intergranulaire admet que le liquide métallique apparaisse à l'intérieur du métal solide par formation de sillons de joints de grains. Par conséquent, la solidification du liquide à l'intérieur des sillons durant le refroidissement donnera par diffraction des rayons X des pics de Bragg caractéristiques de la structure cristalline du joint soudé SMAW. Cependant, nous n'avons pas observé le pic de Bragg à faible angle $2\Theta=35^\circ$, typique de la soudure SMAW, correspondant à des composés de Hägg [167,168], même au sein de la première couche de la zone affectée thermiquement à une distance de 0,5 mm de l'interface SMAW/ZAT (Figure III.62). Il convient de noter que la longueur moyenne de cette zone est d'environ 5 ± 1 mm et que le coefficient élevé de diffusion de nickel calculé est caractéristique de toute la zone affectée thermiquement.

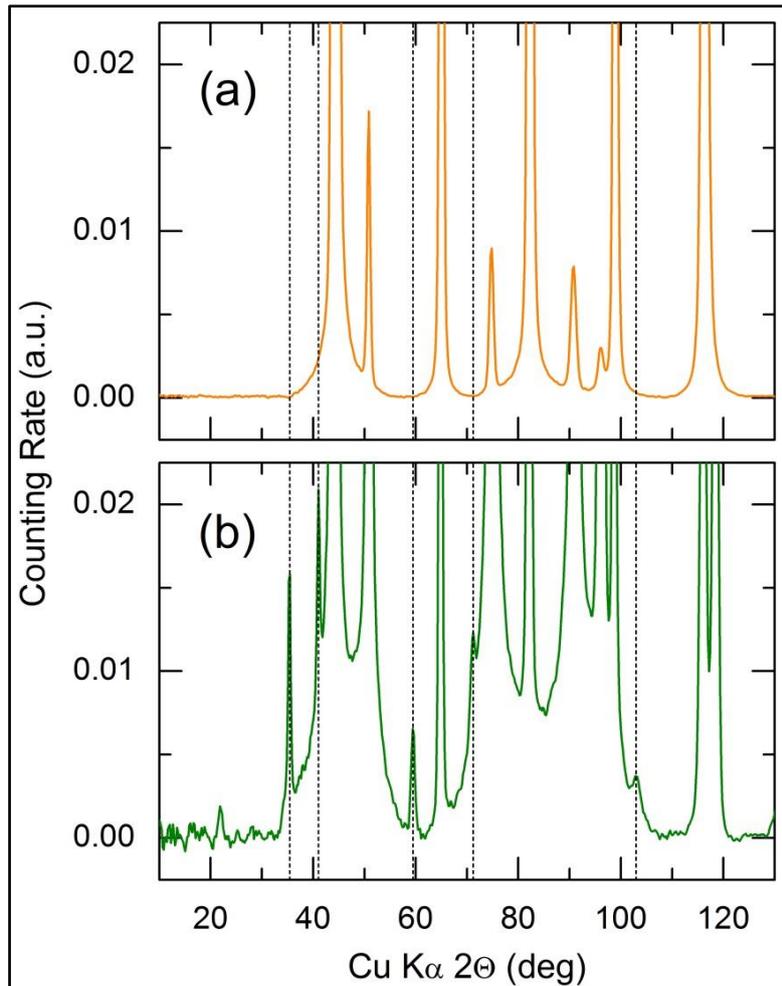


Figure III.62. Détails des diffractogrammes de rayons X pour (a) la première couche de la zone affectée thermiquement à une distance de 0,5 mm de l'interface SMAW/ZAT, et (b) l'interface du joint soudé SMAW. Il faut noter l'absence de pics de Bragg de faibles intensités à $2\Theta = 35, 41, 59, 71$ et 103° , typiques pour le joint soudé SMAW dans la première couche de la zone affectée thermiquement. Ces pics correspondent aux composés intermétalliques de Hägg MX, où M = métal, X = C ou N. L'absence de ces pics exclut le mécanisme de pénétration intergranulaire du liquide SMAW dans l'acier 9% Ni.

III.3.3. Changements dans la composition de la phase de basse symétrie

La Figure III.53 montre la présence d'une phase de basse symétrie (bande rouge pour le pic le plus intense à $2\Theta = 37,8^\circ$) qui disparaît progressivement en s'approchant de l'interface de soudage. Les détails de la structure de cette phase sont représentés sur la figure III.63 en considérant comme exemple la série 751.

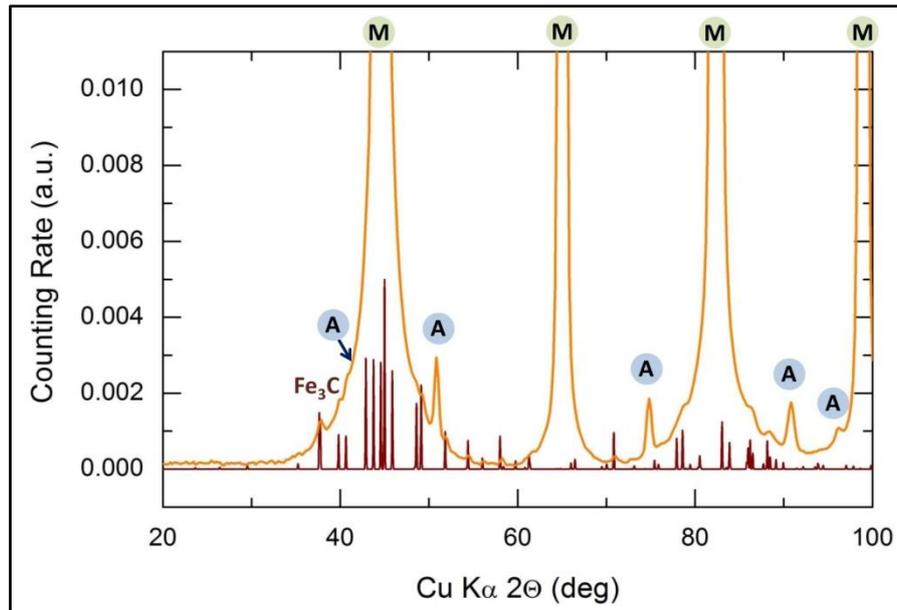


Figure III.63. Détails du diffractogramme de rayons X pour la soudure SMAW (série 751). Les pics de Bragg de la phase de basse symétrie correspondent à la cémentite Fe_3C de structure orthorhombique et de groupe d'espace Pnma [169]. Les pics de Bragg de la phase ferritique d'un grain martensitique et de la phase austénitique sont désignés respectivement par les lettres M et A.

Les pics de Bragg de la phase de basse symétrie correspondent à la cémentite Fe_3C de structure orthorhombique et de groupe d'espace Pnma [169]. La faible intensité du pic Fe_3C est cohérente avec la faible teneur en carbone dans l'acier 9% Ni ($\sim 0,5\%$ C). Il semble que la moitié du carbone dans le métal de base en acier 9% Ni est présente sous la forme de cémentite. Le reste des atomes de carbone participe probablement à la formation d'une solution solide avec le Fe- α pour former la ferrite (cc). Les pics de Bragg de la cémentite les plus intenses à $42,9^\circ \leq 2\Theta \leq 45,9^\circ$ sont masqués par le plan (011) de la phase M. La surface du pic de Bragg de la cémentite (121) à $2\Theta = 37,8^\circ$, le plus isolé, a été utilisée pour calculer les variations de la composition de la cémentite en fonction de la distance jusqu'à l'interface soudée.

Un ajustement typique du pic de Bragg (121) de la cémentite est présenté sur la figure III.64 en considérant comme exemple la série 865. Un profil Gaussien a été utilisé pour soustraire la ligne de base et isoler le pic de Bragg (121) qui a été par la suite ajusté par un profil Gaussien.

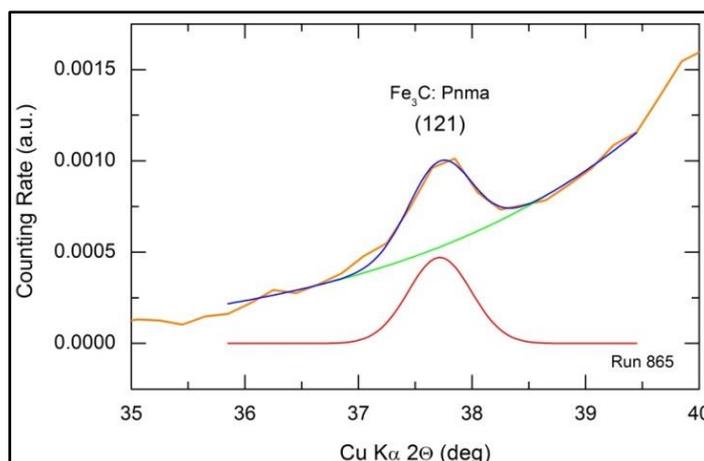


Figure III.64. Un ajustement typique du pic de Bragg (121) de la cémentite (série 865). Détermination de la ligne de base en dessous du pic de Bragg austénitique (121) par un profil Gaussien et ajustement au profil Gaussien du pic du Bragg (121) isolé après soustraction de la ligne de base.

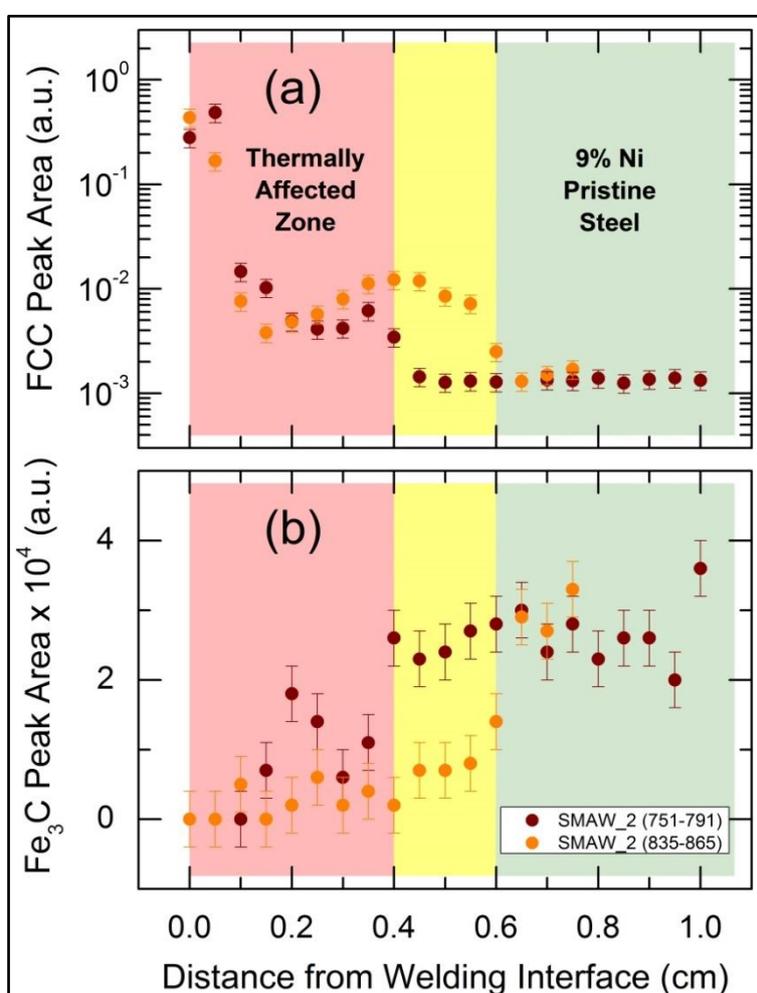


Figure III.65. Fraction relative des pics de Bragg (a) de l'austénite (002) et (b) de la cémentite (121) représentés en fonction de la distance à partir de l'interface de soudage. Les résultats de l'ajustement des deux interfaces sont présentés (séries 751-791 et 835-865). La région de la zone affectée thermiquement est présentée en rouge ; celle du métal de base 9% Ni en vert; la zone affectée thermiquement située entre les deux interfaces précédemment décrites présentant des incertitudes est illustrée en jaune.

Les résultats de l'ajustement sont exposés sur la Figure III.65. L'aire du pic (121) de la cémentite est présentée en fonction de la distance à partir de l'interface de soudage. Les résultats précédents (Figure III.55) pour la fraction relative du pic de Bragg de l'austénite (002) sont également présentés. La différence des résultats par rapport à l'austénite réside dans la faible fraction de la cémentite dans ces alliages (voir les Figures. III.53 et III.63 pour la visualisation des données).

Deux tendances opposées pour l'austénite et la cémentite peuvent être notées. Le métal de base de l'acier 9% Ni possède une faible et constante fraction de l'austénite. Celle-ci augmente dans les zones affectées à cause de la diffusion du Ni. En revanche, la fraction de cémentite est plus élevée dans la zone du métal de base 9% Ni et disparaît complètement dans les zones affectées thermiquement. Les différentes tailles des zones affectées et non affectées thermiquement aux deux interfaces se traduisent à la fois par une variation de la composition de l'austénite et de la cémentite. Les variations opposées de la teneur en austénite et en cémentite, qui ont eu lieu simultanément, sont liées à la diffusion du Ni dans la zone affectée thermiquement. La solubilité de la cémentite dans le réseau cfc est beaucoup plus élevée que dans les alliages cc [170]. La diffusion du Ni implique une transformation cc-cfc et, par conséquent, la dissolution du Fe_3C dans des domaines d'austénite. Des processus similaires ont déjà été largement étudiés [171-173].

III.3.4. Etudes structurales du joint soudé SMAW

Les figures III.50 et III.52 exposent la différence drastique attendue entre la structure de l'acier 9% Ni MB et de l'alliage constituant le joint soudé type SMAW. Dans ce dernier, le diagramme de diffraction principal correspond à une phase austénitique riche en Ni (60% Ni) avec une phase minoritaire ferritique d'un grain martensitique observée à l'interface 9% Ni MB / SMAW (à moins de ~0,5 mm). Cette phase martensitique inter-faciale apparaisse le plus probablement à cause de la taille relativement importante du faisceau (0,5 x 0,5 mm) qui frappe l'échantillon et illumine les deux zones 9% Ni MB et SMAW.

Le diagramme de diffraction bidimensionnel obtenu pour la zone SMAW révèle de multiples taches de diffraction, en plus des faibles anneaux de Debye (Figure III.50) signalant une taille de grains importante au niveau du joint soudé SMAW et d'une variété d'orientations préférentielles des grains. Les études de microscopie optique (Figure III.51 b) confirment que la taille des grains de l'alliage SMAW est d'environ 400 μm , comparable à la taille du faisceau

frappant l'échantillon. Une variation de l'amplitude des pics de Bragg austénitiques de la zone SMAW (Figure III.52) est compatible avec la texture de l'alliage riche en Ni (SMAW).

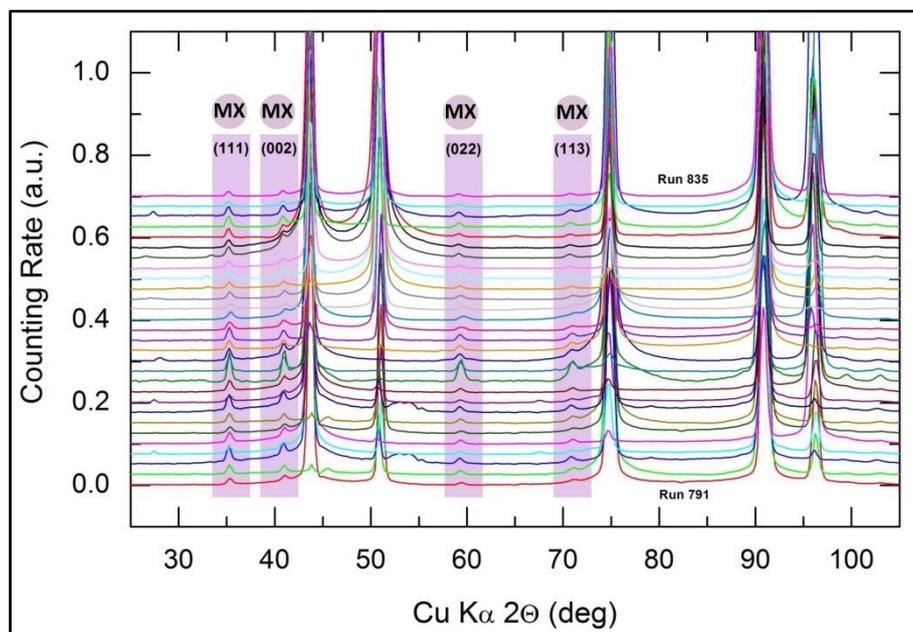


Figure III.66. Détails des diffractogrammes de rayons X haute énergie au sein de la zone SMAW (séries 791-835). La phase majoritaire correspond à une structure austénitique riche en Ni (60% de Ni) présentant une variation dans l'orientation préférentielle des grains. Les phases minoritaires désignées par des bandes violettes semblent être des composés intermétalliques de Hägg de formule générale MX, où M est un métal et X = C et/ou N. Dans la plupart des cas, la structure cristalline de MX correspond à une structure type NaCl (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). L'indexation des plans (hkl) est également indiquée.

Nous devrions également noter la présence des pics de Bragg mineurs distincts à $2\theta = \sim 35^\circ, \sim 41^\circ, \sim 59^\circ$ et $\sim 71^\circ$. Ces pics correspondent aux composés intermétalliques de Hägg MX, où M = métal et X = C et/ou N, de structure type NaCl (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) [167,168] (voir le paragraphe I.5.8 pour plus de détails). Dans notre cas, il est presque impossible d'identifier la phase exacte de Hägg puisque les paramètres de maille de nombreux composés MX sont très similaires et les diffractogrammes correspondants présentent une série analogue des plans cristallographiques (hkl) (voir, par exemple la figure III.67 des diffractogrammes de rayons X standards correspondants aux nitrures métalliques FeN, NbN, TaN, aux carbures / nitrures mixtes Ta_2CN et au carbure $NbTiC_2$) [174-177]. Les amplitudes des pics correspondants à la phase de Hägg MX sont compatibles avec les concentrations de carbone (0,06 %) et d'azote (0,02 %), ainsi qu'avec les concentrations de Ta + Nb (1,79%) (Tableau III.5). Les carbures et les nitrures purs et mixtes de tantale et de niobium donnent les pics de Bragg dont les positions collent le mieux avec le diffractogramme expérimental obtenu.

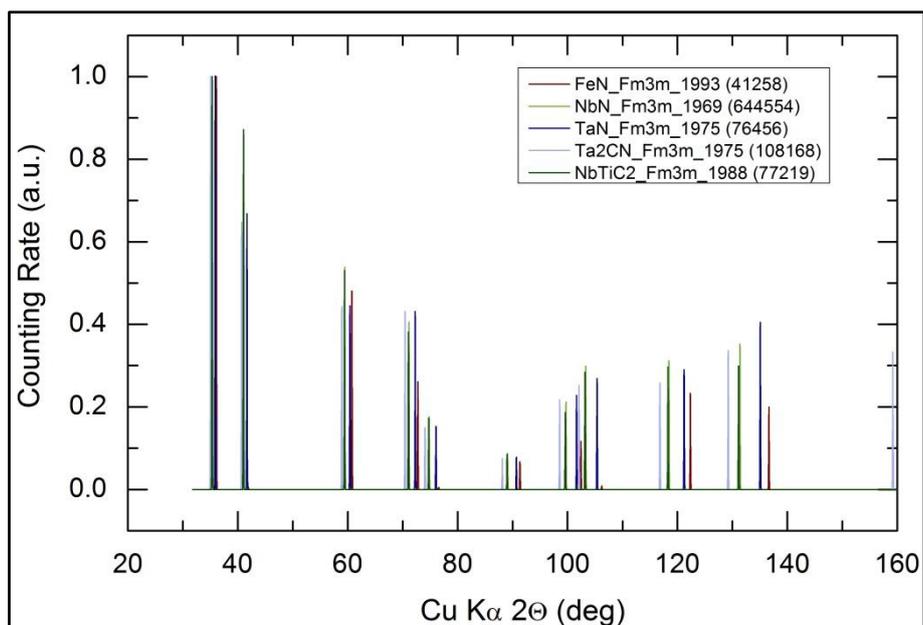


Figure III.67. Diagrammes de diffraction standards correspondant à des nitrures métalliques de Hägg de structure cubique FeN, NbN, TaN ; à des carbures / nitrures mixtes Ta₂CN et au carbure NbTiC₂ [174-177]. Les positions des pics de Bragg à de faibles angles de diffraction sont très similaires étant donné que les paramètres de maille sont plutôt identiques. La différence est plus importante pour des valeurs de 2 θ élevées (2 θ > 100 °) cependant les pics expérimentaux sont faibles et larges dans cette gamme angulaire et ne peuvent pas être utilisés pour une identification fiable des phases.

En plus des composés intermétalliques de Hägg de structure cubique, le diffratogramme expérimental montre également quelques pics de Bragg de basse symétrie et de faibles intensités à 2 θ \leq 27°. Ces pics de Bragg pourraient être attribués à des composés intermétalliques de structure complexe tels que Fe₃NiN [178].

III.3.5. Etudes structurales des soudures FCAW et SAW de l'acier 9% Ni - des aciers inoxydables 316L MB et des joints soudés correspondants

Différents métaux d'apport (alliages) et techniques de soudage ont été utilisés pour souder l'acier 9% Ni. Nous avons étudié les compositions des alliages des joints soudés FCAW et SAW. Le soudage Flux Cored Arc Welding (FCAW – soudage avec fil fourré) utilise un fil électrode métallique creux fourré d'un flux en poudre AWS ENiCrMo-3 T1-4 (SFA 5-34) de marque : UTP AF 6222Mo PW – Fil. Le soudage Shielded Arc Welding (SAW – soudage à l'arc sous flux en poudre) utilise un fil nu d'électrode métallique Fil AWS ERNiCrMo-4 (SFA 5-14) de marque NiFil C276 (Air Liquide Welding). La composition chimique de ces deux joints soudés est présentée dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Composition chimique du métal déposé hors dilution de la soudure FCAW et SAW du 9% Ni à l'état initial.

Eléments	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb+Ta	C	N
FCAW (%)	1,78 ±0,089	60,41 ±3,020	20,250 ±1,012	7,686 ±0,384	3,250 ±0,160	0,020 ±0,001	0,014 ±0,001
SAW (%)	4,190 ±0,209	48,44 ±2,422	12,060 ±0,603	13,420 ±0,671	0,050 ±0,001	0,017 ±0,001	0,040 ±0,002

Les diagrammes bidimensionnels de diffraction des alliages du joint soudé FCAW et SAW présentent de gros grains et une texture remarquable (Figure III.68). Les données moyennées radialement sont présentées sur la figure III.69 et correspondent à une phase austénitique riche en Ni de structure cfc. La texture observée dans les images bidimensionnelles se traduit également par différentes amplitudes des pics de Bragg cfc, qui dépendent de la position du faisceau au sein de l'échantillon, en d'autres termes, ils dépendent de l'orientation préférentielle des grains pour une position de diffraction particulière.

Pour les deux alliages, nous avons également observé une / des phase(s) minoritaire(s) cubique(s) de Hägg MX. Néanmoins, la fraction de la phase MX est plus faible par rapport au joint soudé SMAW d'un facteur d'environ 5. Nous notons que les alliages FCAW et SAW contiennent moins de carbone, 0,02 % et 0,017 %, respectivement. La concentration de carbone dans l'alliage SMAW est de 0,06%. En revanche, la concentration de l'azote est soit comparable (FCAW, 0,014 % N), soit supérieure (SAW, 0,04 % N) à celle dans le joint soudé SMAW (0,02 % N). Compte tenu de ces concentrations et de la fraction de la phase MX, nous supposons que la phase de Hägg MX de structure cubique observée correspond au carbure MC plutôt qu'au nitrure MN.

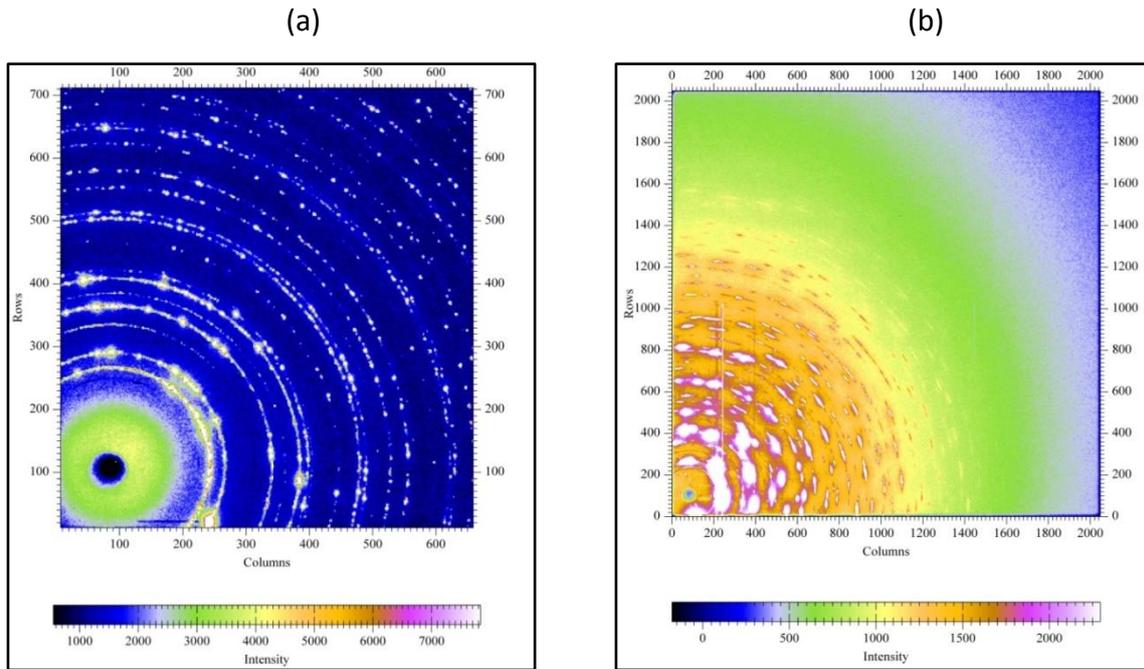


Figure III.68. Diffractogrammes de rayons X bidimensionnels des alliages constituant le joint soudé type (a) FCAW (échantillon d'épaisseur 50 μ m) et (b) SAW (échantillon d'épaisseur 1mm). Une partie centrale de l'image bidimensionnelle est affichée pour FCAW, tandis qu'une image complète (2048 x 2048 pixels) est présentée pour SAW.

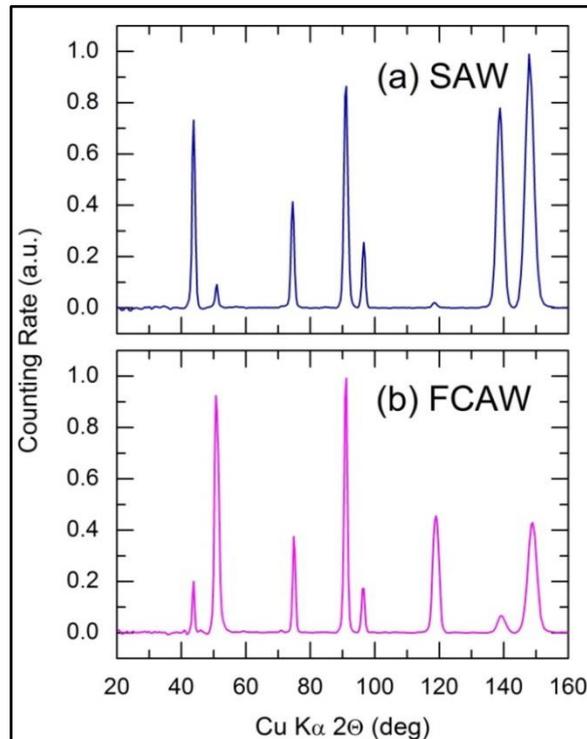


Figure III.69. Diffractogrammes de RX à haute énergie moyennés radialement pour les alliages constituant les joints soudés type (a) SAW et (b) FCAW, les angles de diffraction 2θ pour les rayons X durs utilisés ont été recalculés pour la longueur d'onde conventionnelle du Cu $K\alpha$. L'amplitude des pics de Bragg cfc varie en fonction de la position du faisceau incident, révélant une texture significative pour les deux échantillons, similaire à celle des alliages constituant le joint soudé type SMAW.

L'acier inoxydable 316L MB, ainsi que les soudures longitudinales et circulaires correspondantes montrent également des images de diffraction bidimensionnelles caractérisées par une granulométrie comparable à celle des dimensions du faisceau (500 x 500 μm) et par une texture significative (Figure III.70). Les soudures de l'acier inoxydable 316L sont effectuées par les procédés Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) et SMAW. Le produit de soudage utilisé consiste en un Fil TIG ER 316L Si (SFA 5.9) de marque INERTROD 316L Si (Air Liquid Welding) et en une électrode enrobée E 316L-15 (SFA 5.4) de marque Electrode BASINOX 316LT (Air Liquid Welding).

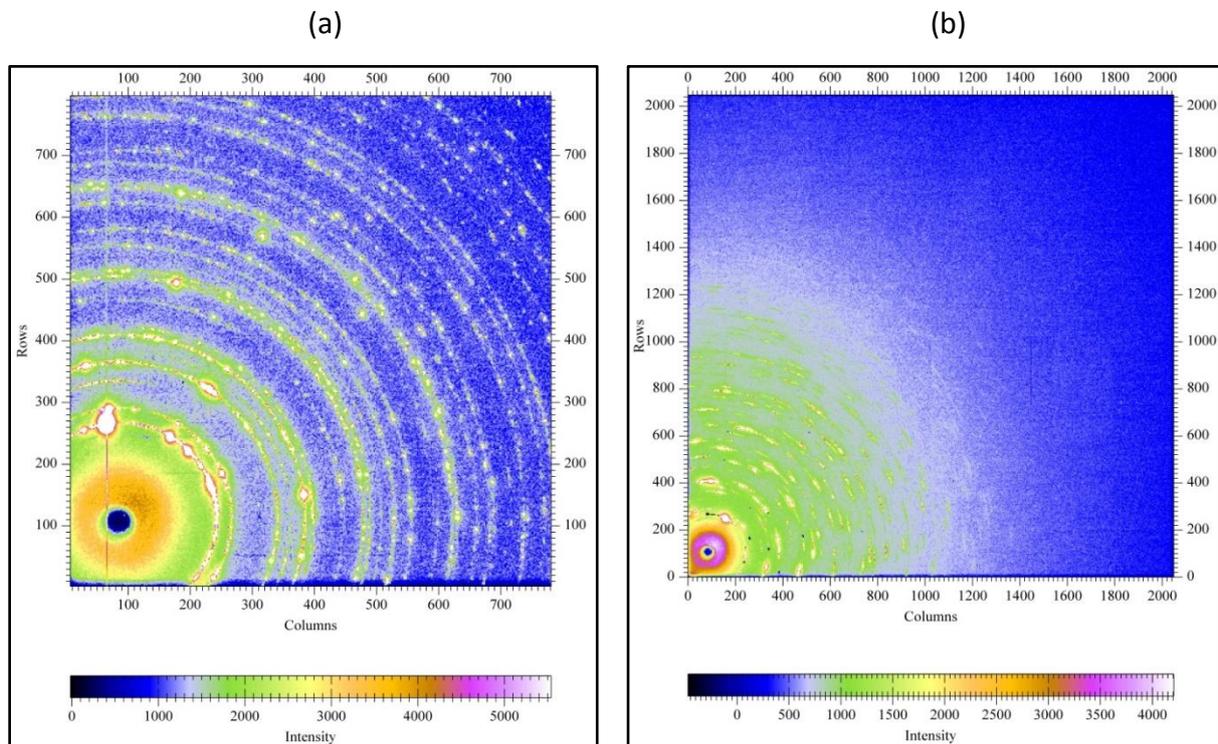


Figure III.70. Diagrammes de diffraction bidimensionnels (a) de l'acier inoxydable 316L MB et (b) de la soudure circulaire correspondante. Les deux échantillons ont une épaisseur de 50 μm . Une partie centrale de l'image bidimensionnelle est affichée pour l'acier 316L MB, tandis qu'une image complète (2048 x 2048 pixels) est présentée pour la zone de soudage circulaire du 316L.

Les données moyennées radialement sont représentées sur les figures. III.71 et III.72. Les trois échantillons en acier 316L MB et les joints soudés correspondants présentent deux phases distinctes : une phase austénitique cfc (nommée A) et une phase cubique centrée (nommée M). Comme prévu, la phase principale cfc ainsi que la phase minoritaire cc présentent une amplitude variable des pics de Bragg reliée spécialement à la texture des échantillons. Par conséquent, l'analyse quantitative des diffractogrammes semble être difficile, en tenant compte surtout du fait que le pic cc le plus intense (022), pour une orientation de grain aléatoire, est masqué par le pic austénitique cfc (111). Néanmoins, nous notons que la

fraction de la phase minoritaire dépend fortement du type de l'échantillon (voir Figure III.72. pour plus de détails). Le plus faible taux de la phase cubique centrée est observé pour l'échantillon en acier 316L MB.

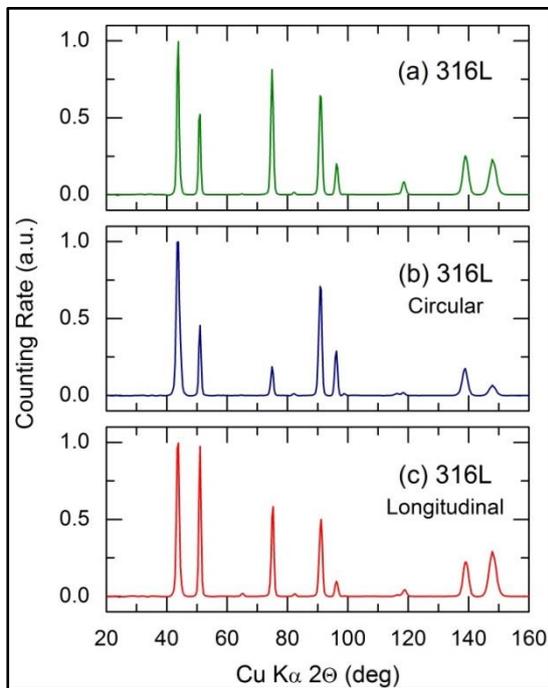


Figure III.71. Diffractogrammes de rayons X à haute énergie (a) de l'acier 316L MB, (b) du joint soudé circulaire et (c) du joint soudé longitudinal du 316L.

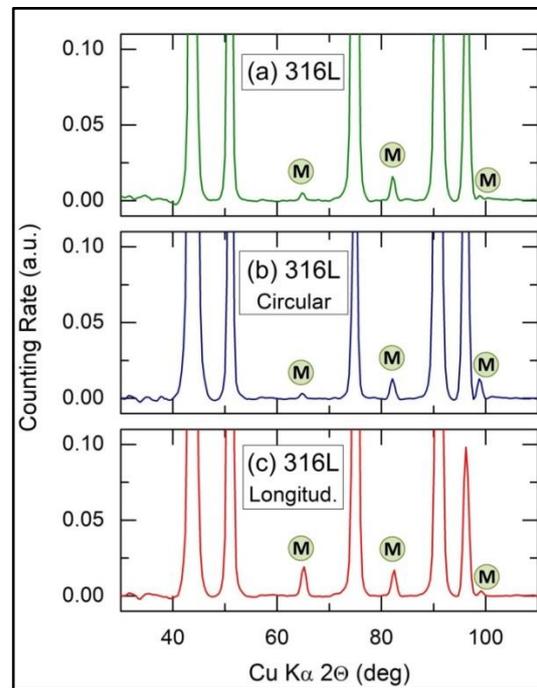


Figure III.72. Diffractogrammes de rayons X à haute énergie (a) de l'acier 316L MB, (b) du joint soudé circulaire et (c) du joint longitudinal du 316L (détails dévoilant la phase M (cubique centrée)).

III.3.6. Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe des soudures SMAW, FCAW et SAW de l'acier 9% Ni - des aciers inoxydables 316L MB et des joints soudés correspondants

La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe a été utilisée pour obtenir des informations supplémentaires sur les soudures SMAW, FCAW, SAW et sur les alliages 316L MB ainsi que leurs soudures correspondantes.

Les spectres de la résonance nucléaire du ^{57}Fe (spectroscopie Mössbauer) typiques de l'acier 316L MB et de la zone de soudure longitudinale correspondante sont présentés sur la figure III.73. La composante spectrale principale est un doublet paramagnétique mal résolu dont les paramètres dérivés de l'interaction hyperfine sont donnés dans le tableau III.8. Le déplacement isomérique ($\text{IS} = -0,10 \text{ mm.s}^{-1}$ par rapport au Fe- α) et l'éclatement quadripolaire ($\text{QS} = 0,22 \text{ mm.s}^{-1}$) du doublet sont typiques de l'acier inoxydable [179-181] et révèlent un faible moment magnétique des sites de fer A_W [182]. Les soudures circulaire et longitudinale du 316L présentent également un sextuplet magnétique (Effet Zeeman) M_W . Ce sextuplet

minoritaire existe probablement dans le spectre Mössbauer de l'acier 316L MB, mais en très faible fraction, ce qui augmente l'incertitude sur l'ajustement correspondant et le rend incorrect. Le déplacement isomérique de M_W ($IS = -0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ par rapport au Fe- α) est similaire à celui observé dans les alliages martensitiques, mais le champ magnétique hyperfin ($H_{\text{eff}} = 24,3 \pm 0,3 \text{ T}$) est nettement plus faible que les valeurs typiques de la martensite ou du Fe- α ($30 \leq H_{\text{eff}} \leq 35 \text{ T}$) (voir aussi le tableau III.3 dans le paragraphe III.1.5). L'élargissement des lignes spectrales du sextuplet M_W ($W = 0,7-1,5 \text{ mm.s}^{-1}$) révèle une taille nanométrique des domaines cubiques centrés. La présence de sites de fer de structure cc M_W est cohérente avec nos résultats de DRX-HE montrant la présence de pics de Bragg cubiques centrés au niveau de l'acier 316L MB et des soudures longitudinales et circulaires correspondantes (Figures III.71 et III.72). Un champ magnétique hyperfin plutôt similaire ($26,7 \pm 0,2 \text{ T}$) a été signalé précédemment pour les échantillons en acier 316L MB obtenus par broyage mécanique [181]. Dans ce dernier cas, la fraction M_W a été de 46 à 50 %, tandis que nos résultats s'élèvent à 8-9 % (Tableau III.8), et la taille des cristallites s'est avérée être de 35 à 42 nm.

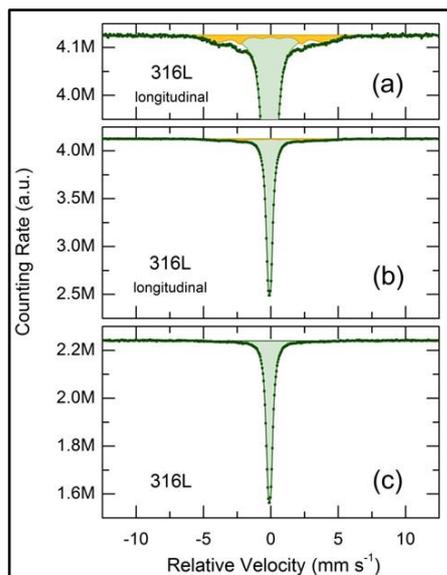


Figure. III.73. Spectres d'absorption Mössbauer du ^{57}Fe (a, b) de la soudure longitudinale de l'acier inoxydable austénitique 316L, et (c) de l'acier inoxydable austénitique 316L métal de base. La composante spectrale principale est une phase austénitique paramagnétique cubique à faces centrées A_W (vert); la phase minoritaire représentée par le sextuplet magnétique (effet Zeeman) correspond à une phase cubique centrée M_W (jaune). Le spectre (a) montre la phase M_W en plus de détails.

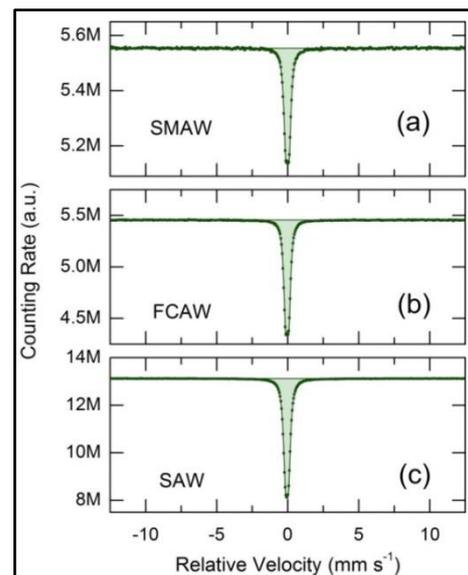


Figure. III.74. Spectres typiques d'absorption Mössbauer du ^{57}Fe des soudures de l'acier 9% Ni (a) SMAW, (b) FCAW et (c) SAW. La composante spectrale unique est une phase paramagnétique cubique à faces centrées A_W (vert).

Les alliages constituant les soudures SMAW, FCAW et SAW présentent un doublet paramagnétique A_W unique avec des valeurs similaires du déplacement isomérique $-0,06 \leq IS \leq -0,02 \text{ mm.s}^{-1}$ par rapport au Fe- α , et de l'éclatement quadripolaire $0,22 \leq QS \leq 0,24 \text{ mm.s}^{-1}$ (Tableau. III.8). Ces paramètres d'interaction hyperfine sont typiques pour les sites de fer austénitiques de faible moment magnétique et compatibles avec nos résultats de DRX-HE. Les composés de Hägg de structure cubique présents au niveau des soudures SMAW, FCAW et SAW ne peuvent pas être observés dans les spectres Mössbauer étant donné que leur concentration ($\leq 0,06\%$) est trop faible pour être détectée.

Il est intéressant de noter que le déplacement isomérique des sites de fer austénitiques dans les alliages métalliques étudiées (9% Ni MB, 316L MB (10 % Ni), SMAW (60 % Ni), FCAW (60 % Ni) et SAW (50 % Ni)) augmente de façon monotone avec l'augmentation de la teneur en Ni (Figure. III.75). En d'autres termes, le nickel est présent dans les plus proches sphères de coordination autour de l'atome central de fer et affecte la densité électronique au voisinage du noyau de ^{57}Fe . La Figure III.75 montre que notre estimation de la teneur en nickel dans les domaines austénitiques riches en Ni, $21\% \leq [\text{Ni}]_A \leq 4\% \text{ Ni}$, à savoir de $27 \pm 6\%$, est conforme à la variation observée.

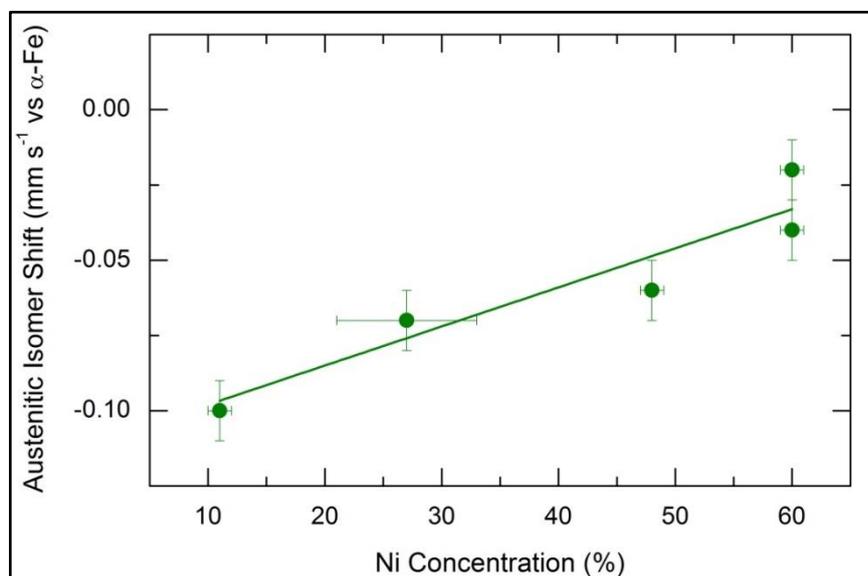


Figure. III.75. Déplacements isomériques des sites de fer austénitiques dans les alliages métalliques étudiés en fonction de la concentration en nickel. Les données pour l'acier 9% Ni MB ont été tracées en considérant la concentration moyenne en nickel attendue dans le domaine austénitique riche en Ni soit $27 \pm 6\%$ Ni.

Tableau III.8. Paramètres d'interaction hyperfins mesurés par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe (déplacement isomérique IS, déplacement quadripolaire QS, champ magnétique hyperfin H_{eff}) ainsi que l'amplitude relative (en%) des échantillons en acier inoxydable 316L métal de base (feuille mince), de la soudure longitudinale et circulaire de l'acier 316L, ainsi que des soudures SMAW, FCAW et SAW de l'acier 9% Ni. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport au Fe- α .

Echantillons	Site A_W			Site M_W			
	IS (mm s $^{-1}$)	QS (mm s $^{-1}$)	%	IS (mm s $^{-1}$)	QS (mm s $^{-1}$)	H_{eff} (T)	%
316L 50 μm	-0.10(1)	0.22(1)	100.0(3)	–	–	–	–
316L soudure longitudinale 50 μm	-0.10(1)	0.22(1)	90.8(3)	-0.01(1)	0.01(1)	24.5(2)	9.2(5)
316L soudure longitudinale 20 μm	-0.10(1)	0.15(1)	91.7(3)	-0.03(2)	-0.01(3)	24.9(4)	8.3(7)
316L soudure circulaire 50 μm	-0.10(1)	0.20(1)	90.6(3)	0.00(1)	0.01(1)	23.6(2)	9.5(5)
SMAW 50 μm	-0.02(1)	0.24(1)	100.0(3)	–	–	–	–
FCAW 50 μm	-0.04(1)	0.23(1)	100.0(3)	–	–	–	–
SAW 50 μm	-0.06(1)	0.22(1)	100.0(3)	–	–	–	–
SAW 20 μm	-0.06(1)	0.22(1)	100.0(3)	–	–	–	–

Le dernier chiffre entre parenthèses correspond à l'écart quadratique moyen des paramètres.

III.4. Conclusion

La diffraction des rayons X classique du laboratoire, la diffraction des rayons X à haute énergie, la diffraction des neutrons, la diffusion des neutrons aux petits angles et la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe ont été utilisées pour étudier la structure de l'acier 9% Ni cryogénique sur différentes échelles (courte, intermédiaire et mésoscopique), ainsi que les changements structuraux subis par ce même matériau sous l'effet des contraintes mécaniques et pendant le processus de soudage.

L'acier 9% Ni métal de base semble être un alliage Fe-Ni métastable constitué d'une phase majoritaire ferritique d'un grain martensitique de structure cubique centrée et d'une phase minoritaire austénitique de structure cubique à faces centrées. Les pourcentages des domaines austénitiques varient entre 1 et 6% en fonction des traitements thermiques ainsi que mécaniques appliqués à l'acier. La phase austénitique forme des domaines mésoscopiques,

ayant un rayon de 600 Å, riches en Ni, dont le domaine de concentration compris entre $21 \leq x_0 \leq 34\%$ a été déterminé à partir de la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe . Les atomes de fer en phase martensitique présentent un ordre ferromagnétique à la température ambiante. Par contre, les atomes de fer des domaines austénitiques sont caractérisés par un moment magnétique faible. Au moins, la moitié du carbone (0,06%) est présent sous la forme de cémentite Fe_3C . Le carbone restant et / ou l'azote donnent probablement des composés intermétalliques de Hägg de structure cubique ou plus complexe.

Les échantillons en acier 9% Ni testés par SPT à la température ambiante et à la température de l'azote liquide ont révélé trois zones caractéristiques : (i) la zone A correspond à l'acier 9% Ni métal de base non affectée par la déformation mécanique, (ii) la zone B correspond à la région de déformation maximale qui présente une épaisseur renforcée (+25%), et (iii) la zone C désigne la région de déformation plastique de l'échantillon qui présente une épaisseur réduite (-22%) par rapport à l'acier 9% Ni MB. Les domaines austénitiques disparaissent ou sont fortement réduits en population dans les zones B, entraînant une fragilité accrue de ces zones. En revanche, la population des domaines austénitiques mésoscopiques est augmentée de manière significative dans les zones C, en fonction de la température de l'essai de SPT. La population des domaines austénitiques augmente d'un facteur 2 à -196°C et d'un facteur 3 à la température ambiante. Les domaines austénitiques deviennent fortement asymétriques après déformation mécanique par SPT à la température ambiante. La disparition des domaines austénitiques a également été observée dans les zones de déformation mécanique et de rupture des éprouvettes de mini-traction.

Le soudage de l'acier 9% Ni par SMAW a révélé l'existence des zones affectées thermiquement (ZAT) de 5 ± 1 mm de largeur. Ces ZAT sont caractérisées par une concentration élevée en Ni présentant une valeur maximale à l'interface de soudage et qui diminue en s'approchant du métal de base. Le gradient de concentration de Ni observé est lié à la diffusion intergranulaire rapide du nickel provenant d'une part des températures élevées atteintes durant le soudage et d'une autre part de la haute teneur en nickel au niveau de l'alliage constituant le joint soudé type SMAW (60% de Ni). L'augmentation de la concentration de Ni dans la ZAT est accompagnée par une dissolution de la cémentite Fe_3C qui est due à l'accroissement de la solubilité du carbone dans les domaines austénitiques. Les deux processus simultanés sont bénéfiques pour l'acier 9% Ni soudé, ils permettent d'augmenter la ductilité de la zone affectée thermiquement.

CONCLUSION

Face à l'augmentation générale de la consommation d'énergie, l'exploitation du GNL connaît un intérêt croissant, d'où un marché en forte expansion avec de nombreux projets d'installation de terminaux méthaniers. La construction des bras de transfert et des réservoirs qui stockent le GNL à -163°C nécessite des matériaux présentant d'excellentes propriétés mécaniques aux températures extrêmement basses. Les aciers cryogéniques à 9% de nickel et les aciers inoxydables austénitiques type 316L semblent répondre à ces exigences, puisqu'ils sont ductiles, tenaces, résistants à la fissuration, et présentent une résistance élevée et une bonne aptitude au soudage. Les excellentes propriétés mécaniques de ces matériaux, notamment leur résistance aux chocs et leur ténacité à très basses températures découlent d'une composition chimique adéquate (faible teneur en carbone, 9-10% de nickel) et d'une microstructure optimale résultant d'un traitement thermique adapté. Les réservoirs stockant le GNL sont en aciers cryogéniques à 9% de nickel, dont la microstructure est constituée d'une phase ferritique d'un grain martensitique en présence d'austénite, avec une teneur élevée en nickel. Les bras de transfert, du fait qu'ils sont en contact direct avec le milieu extérieur, doivent également présenter une excellente tenue à la corrosion. Par conséquent, ces derniers sont construits en acier inoxydable austénitique type 316L. Afin de garantir la fiabilité de ces structures exposées à de très basses températures et dans le but de prévenir une défaillance catastrophique, il est indispensable d'évaluer les propriétés mécaniques et structurales de ces matériaux dans les conditions réelles d'exploitation.

Cette étude nous a permis d'évaluer le comportement structural de l'acier 9% Ni métal de base utilisé dans la construction du réservoir interne de stockage du GNL et du joint soudé type SMAW. La microstructure de l'acier 9% Ni consistant en une phase ferritique d'un grain martensitique (cc) en présence d'austénite (cfc) a été déterminée par diffraction des rayons X haute énergie. La nature chimique de la phase paramagnétique austénitique dans les alliages 9% Ni étudiés a été confirmée par les résultats Mössbauer expérimentaux observés pour les échantillons en acier 9% Ni et les données Mössbauer du ^{57}Fe disponibles dans la littérature. Elle consiste en une phase austénitique cfc de faible moment $\text{Fe}_{1-x_0}\text{Ni}_{x_0}$, où $\sim 0.21 \leq x_0 \leq \sim 0.34$, enrichie en nickel par rapport à la composition nominale de l'acier.

L'étude de l'inhomogénéité au niveau mésoscopique du métal de base de l'acier 9% Ni a été réalisée par diffusion des neutrons aux petits angles. Les études effectuées nous ont permis de conclure que l'acier 9%Ni MB présente une fraction relativement élevée des domaines inhomogènes avec une dimension caractéristique (le rayon dans une approximation sphérique) d'environ 600 Å. Les deux méthodes d'analyse de données DNPA appliquées (approximations de Porod et de Guinier) ont donné des résultats cohérents, en tenant compte en particulier d'une vaste distribution de dimensions caractéristiques liée à la présence des domaines inhomogènes (particules) au sein du réseau de l'acier 9%Ni MB. Nous supposons que les domaines inhomogènes peuvent être associés à des particules riches en Ni-cfc formées dans le réseau cubique centré de l'alliage métallique hôte. Le contraste élevé, observé dans les mesures de DNPA est cohérent avec cette hypothèse.

L'étude de l'effet de la déformation mécanique par Small Punch Test (SPT) à température ambiante et à -196 °C sur la structure de l'acier 9% Ni a été étudiée par diffraction des rayons X à haute énergie et par diffraction des neutrons. Les résultats obtenus montrent que la déformation de la phase austénitique est plus prononcée au niveau de l'échantillon traité mécaniquement par SPT à température ambiante qu'à -196 °C. Ceci peut être dû au ralentissement du mouvement de diffusion du nickel par les dislocations à basse température. Les phénomènes de transport des défauts ponctuels se produisant plus facilement à haute qu'à basse température. Suite à la déformation mécanique par SPT, une augmentation du pourcentage de la phase austénitique est observée au niveau de la zone de déformation plastique. Ce phénomène est probablement dû à la diffusion préférentielle du Ni le long des dislocations au cours du traitement mécanique qui peut être responsable de l'accumulation du nickel dans la zone de déformation plastique favorisant ainsi la formation de la phase austénitique.

Les tests de SPT réalisés sur les échantillons 9% Ni conduisent à de multiples changements à l'échelle mésoscopique. Les domaines inhomogènes deviennent asymétriques et / ou orientés d'une façon préférentielle ceci est cohérent avec la flexion mécanique et la déformation de l'échantillon par SPT. Le phénomène le plus important est l'augmentation de l'amplitude de diffusion de ces domaines asymétriques de façon significative (d'un facteur 2 à la température de l'azote liquide et d'un facteur 3 à la température ambiante). Ceci est relié à une augmentation remarquable de la population de ces domaines. En conséquence nous pouvons conclure que les domaines inhomogènes sont principalement formés par la phase austénitique riche en Ni probablement obtenue par le mouvement mésoscopique des

dislocations, dont la population et l'asymétrie sont affectées par le stress mécanique et l'histoire thermique de l'échantillon.

Durant le processus de soudage par SMAW (Shielded Metal Arc Welding), une diffusion / pénétration du Ni à partir du joint soudé riche en Ni, est clairement observée en s'approchant de l'interface 9% Ni/SMAW, elle est mise en évidence par l'augmentation de l'intensité des pics austénitiques. L'augmentation de la concentration de la phase austénitique du nickel peut être liée à une diffusion intergranulaire dans le métal de base 9% Ni et la stabilisation ultérieure de la structure cubique à faces centrées enrichie par le nickel suite au refroidissement rapide de l'échantillon après le soudage.

Deux tendances opposées pour l'austénite et la cémentite de basse symétrie sont notées durant le soudage. Le métal de base de l'acier 9% Ni possède une faible et constante fraction de l'austénite. Celle-ci augmente dans les zones affectées à cause de la diffusion du Ni. En revanche, la fraction de cémentite est plus élevée dans la zone du métal de base 9% Ni et disparaît complètement dans les zones affectées thermiquement. Les variations opposées de la teneur en austénite et en cémentite, qui ont eu lieu simultanément, sont liées à la diffusion du Ni dans la zone affectée thermiquement. La solubilité de la cémentite dans le réseau cfc est beaucoup plus élevée que dans les alliages cc. La diffusion du Ni implique une transformation cc-cfc et, par conséquent, la dissolution du Fe_3C dans des domaines d'austénite.

PERSPECTIVES

Afin de garantir la fiabilité des structures métalliques exposées à de très basses températures utilisées dans les terminaux méthaniers et dans le but de prévenir une défaillance, il est indispensable d'évaluer les propriétés mécaniques et structurales de ces matériaux, y compris au niveau des soudures dans les conditions réelles d'exploitation. En particulier, il est important d'accumuler des données sur la résistance à la fatigue thermique de ces matériaux aux températures cryogéniques dans le but d'estimer leur durée de vie et leur fiabilité en termes de sécurité.

La fatigue d'un matériau est définie comme la modification des propriétés en conséquence des applications répétitives de cycles de traitements mécaniques et thermiques. La répétition de ces cycles peut conduire à la rupture de la pièce. Malheureusement, il existe peu de données sur le comportement en fatigue de ces métaux de base et de soudure aux températures cryogéniques.

Les bras de transfert, dans leurs conditions d'exploitation, sont soumis à des sollicitations complexes. En effet, autres que les contraintes mécaniques, les variations en températures, de -163°C (température du GNL) jusqu'à la température ambiante, pouvant entraîner la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux sont des problèmes bien réels. De plus, l'exploitation de ce type d'installation s'étalant sur plusieurs dizaines d'années, les détériorations n'en sont que plus importantes. Typiquement, c'est au niveau des bras de transfert du GNL qui sont articulés, dynamiques et connaissent d'importantes fluctuations en températures, que ce genre de problème est rencontré. Ce vieillissement thermique peut entraîner un processus de fragilisation des matériaux. Et, ce phénomène peut conduire alors à l'apparition de fissures voire même à la rupture du matériau.

La résistance à la traction et la résistance à la fatigue mécanique de ces aciers en tant que métal de base et de soudure ont fait l'objet d'un certain nombre d'études [8,36,86]. Cependant, les méthodes d'évaluation de la résistance, du comportement en fatigue de ces matériaux utilisés dans ces travaux consistaient à réaliser des essais de traction ou de fatigue à des températures cryogéniques et/ou à la température ambiante. Ces conditions présentent l'inconvénient de ne pas reproduire fidèlement celles qui prévalent sur site, en particulier pour ce qui porte sur le vieillissement thermique à basse température, c'est-à-dire avec des cycles

thermiques de la température ambiante aux températures cryogéniques. La fatigue thermique aux basses températures est un facteur important dans la conception de structures cryogéniques, notamment pour les structures où il existe une concentration de contraintes.

Dans le but d'évaluer l'effet de la fatigue thermique sur les matériaux cryogéniques, et d'étudier l'évolution des propriétés structurales et mécaniques de ces matériaux en fonction du vieillissement thermique à basse température, il a été décidé de concevoir un dispositif expérimental capable de réaliser un vieillissement thermique accéléré, c'est-à-dire capable d'effectuer des cycles thermiques : température cryogénique -196°C (température de l'azote liquide) – température ambiante, afin de mieux simuler le vieillissement thermique des matériaux qui sont soumis à des cycles froid / "chaud" dans le cadre du stockage et surtout du transfert du GNL.

Ce dispositif expérimental de vieillissement thermique accéléré à basse température permet :

- de mieux simuler le vieillissement thermique des matériaux, et donc les dégradations des propriétés structurales et mécaniques qui en découlent ;
- d'améliorer les connaissances du comportement en fatigue thermique ;
- d'évaluer la résistance à la fatigue thermique des matériaux ;
- et, par la suite d'estimer la durée de vie des matériaux utilisés pour les bras de transfert du GNL dans les conditions d'exploitation.

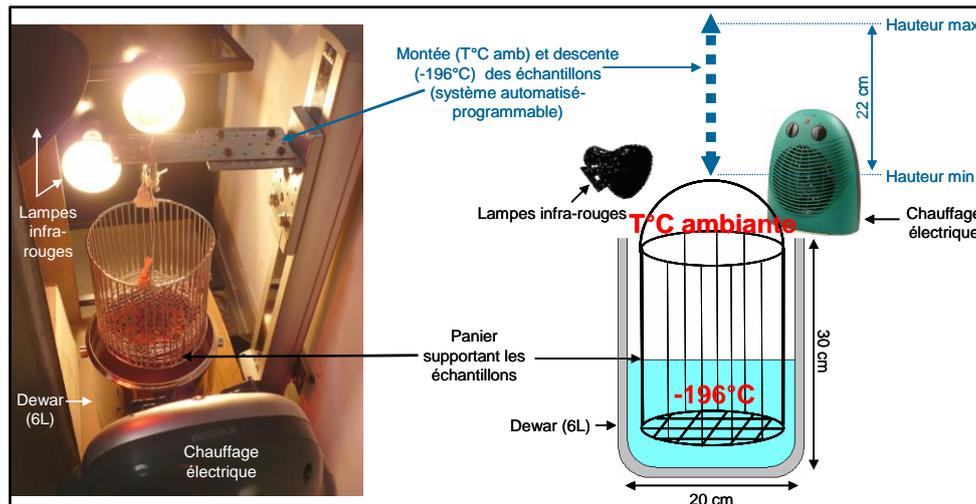
Le but de ce dispositif expérimental est de porter les matériaux à tester (aciers 316L) à une température au moins égale à celle du GNL pendant une durée déterminée et ensuite de les laisser se réchauffer à température ambiante pendant une durée déterminée. Ce traitement est défini comme un "cycle".

Pour refroidir les pièces à une température cryogénique, les échantillons sont immergés, pendant quelques minutes, dans un bain d'azote liquide contenu dans un vase Dewar. L'azote liquide est un moyen de refroidissement efficace pour les raisons suivantes :

- la température de l'azote liquide est de -196°C , température inférieure à celle du GNL (-163°C) ;
- il est relativement peu coûteux ;
- et, il est inerte chimiquement vis-à-vis des matériaux à tester.

Ensuite, les échantillons sont émergés de ce bain d'azote liquide et se réchauffent à la température ambiante. Afin de favoriser et d'accélérer ce réchauffement, un chauffage électrique et des lampes infrarouges ont été ajoutés au montage.

Le déplacement (dont la vitesse est de 1 cm/s), c'est-à-dire l'immersion et l'émersion, du panier supportant les échantillons est assuré par un axe linéaire automatisé programmable. Le schéma de principe est présenté sur la figure ci-dessous.



Photographie et schéma de principe du dispositif expérimental "Vieillissement thermique accéléré à basse température".

Avec ce dispositif expérimental, aucune contrainte mécanique n'est appliquée aux échantillons lors des essais de vieillissement thermique.

Dans un souci d'effectuer ces essais de vieillissement thermique accéléré à basse température dans les meilleures conditions de sécurité possibles, l'ensemble du dispositif expérimental est placé dans un hangar, local très spacieux, aéré et relativement peu fréquenté. De plus, comme les vapeurs d'azote peuvent entraîner une diminution de l'oxygène dans l'atmosphère qui s'avère être néfaste pour tout expérimentateur, une hotte avec un débit suffisant pour aspirer toutes les vapeurs d'azote est placée juste au-dessus du montage.

Les aciers inoxydables austénitiques 316L font l'objet de cette étude. Il s'agit des matériaux les plus couramment utilisés à l'heure actuelle, et dans le monde, pour les bras de transfert du GNL. Les échantillons en 316L proviennent de BSL Tubes et Raccord, Soissons, France.

Deux types d'échantillons : un exempt de soudure et l'autre avec soudure ont subi un vieillissement thermique accéléré à basse température.

Pour refroidir les échantillons (matériaux à tester) à -196°C , ces derniers sont immergés pendant 1 minute dans l'azote liquide. Ensuite, une fois sortis du bain d'azote liquide, ils sont laissés à température ambiante pendant 10 minutes. Ce refroidissement/réchauffement des pièces est défini comme un cycle.

Les durées d'immersion dans le bain d'azote liquide et d'émergence à température ambiante des pièces ont été déterminées par des essais préalables afin de s'assurer que ces dernières atteignent bien les températures désirées. La température des échantillons a été contrôlée à l'aide d'un thermomètre infra-rouge.

En une année de service, il est considéré qu'un bras de transfert subit environ 156 cycles (3 cycles par semaine). Et sa durée de vie est estimée approximativement à 50 ans, ce qui représente 8000 cycles.

L'acier 316L, exempt ou avec soudure, subira 8000 cycles thermique à basse température.

Les matériaux étudiés se présentent sous la forme nécessaire pour réaliser les essais mécaniques ultérieurs (essais de traction). Les échantillons pour l'essai de traction se présentent sous la forme de mini-éprouvettes cylindriques.

Les échantillons à tester ont été placés dans le panier-support échantillons et ont subi les cycles de vieillissement thermique accéléré énoncés précédemment.

Le vieillissement thermique terminé, une série de tests mécaniques et de caractérisations structurales seront menées sur les échantillons, afin de déterminer leurs propriétés mécaniques et structurales après 8000 cycles de vieillissement thermique (équivalent de 50 ans de service), et ainsi d'évaluer les dégradations subies par le matériau. La détection des éventuels changements de phases pouvant être responsables des dégradations des propriétés mécaniques de ces matériaux sera mise en évidence par la diffraction des rayons X haute énergie, la diffraction des neutrons, la diffusion des neutrons aux petits angles.

De plus, dans les perspectives de ce travail, il serait important d'étudier par diffusion anormale des rayons X aux petits angles, la composition chimique des domaines inhomogènes au sein de l'acier 9% Ni.

REFERENCES

- [1] G. G. Haselden, “LNG and world energy needs. Part 1: Gas liquefaction and world resources”, *Int. J. Refrig.*, vol. 2, pp. 139–144, **1979**.
- [2] C. Han and Y. Lim, “LNG Processing: From Liquefaction to Storage”, in *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 31, I. A. K. and R. Srinivasan, Ed. Elsevier, pp. 99–106, **2012**.
- [3] N. Paltrinieri, A. Tugnoli, and V. Cozzani, “Hazard identification for innovative LNG regasification technologies”, *Reliab. Eng. Syst. Saf.*, vol. 137, pp. 18–28, **2015**.
- [4] L. F. Li, Y. T. Zhang, and Y. Y. Li, “Chapter 210 - Development of cryogenic structural materials”, in *Proceedings of the Twentieth International Cryogenic Engineering Conference (ICEC20)*, L. Zhang, L. Lin, and G. Chen, Eds. Oxford: Elsevier Science, pp. 885–894, **2005**.
- [5] S. Primig and H. Leitner, “Separation of overlapping retained austenite decomposition and cementite precipitation reactions during tempering of martensitic steel by means of thermal analysis”, *Thermochim. Acta*, vol. 526, pp. 111–117, **2011**.
- [6] P. Grosse, *Festkörperprobleme 27: Plenary Lectures of the Divisions “Semiconductor Physics” “Thin Films” “Dynamics and Statistical Mechanics” “Magnetism” “Low Temperature Physics” of the German Physical Society (DPG) Münster, March 9 ... 13, 1987*. Springer, **1987**.
- [7] M. van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, “Origin of the Invar effect in iron–nickel alloys”, *Nature*, vol. 400, pp. 46–49, **1999**.
- [8] J. Jang, J.-B. Ju, B.-W. Lee, D. Kwon, and W.-S. Kim, “Effects of microstructural change on fracture characteristics in coarse-grained heat-affected zones of QLT-processed 9% Ni steel”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 340, pp. 68–79, **2003**.
- [9] H. Okamoto, “The C-Fe (carbon-iron) system”, *J. Phase Equilibria*, vol. 13, pp. 543–565, **1992**.

- [10] M. Hasebe, H. Ohtani, and T. Nishizawa, “Effect of magnetic transition on solubility of carbon in bcc Fe and fee Co-Ni alloys”, *Metall. Trans. A*, vol. 16, pp. 913–921, **1985**.
- [11] B. Chicco and W. R. Thorpe, “A further determination of the austenite solidus of the Fe-C system”, *Metall. Trans. A*, vol. 14, pp. 312–314, **1983**.
- [12] B. Chicco and W. R. Thorpe, “Experimental Determination of the Austenite + Liquid Phase Boundaries of the Fe-C System”, *Metall. Trans. A*, vol. 13, pp. 1293–1297, **1982**.
- [13] M. E. Schlesinger, “Application of the quasi-subsubregular solution model: The iron-carbon system”, *Metall. Trans. A*, vol. 21, pp. 447–453, **1990**.
- [14] P. Gustafson, “A thermodynamic evaluation of the C–Fe–W system”, *Metall. Trans. A*, vol. 18, pp. 175–188, **1987**.
- [15] T. Achmidt and J. Wüning, “Carbon-Iron Binary Alloy Phase Diagram”, pp. 251–260, **1961**.
- [16] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition. CRC Press, **2003**.
- [17] J. Chipman, “Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system”, *Metall. Trans.*, vol. 3, pp. 55–64, **1972**.
- [18] Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata, and Y. Ohishi, “Phase relations of iron and iron–nickel alloys up to 300 GPa: Implications for composition and structure of the Earth’s inner core”, *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 273, pp. 379–385, **2008**.
- [19] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, Eds., “allotropes”, in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2.1.0 ed., Research Triangle Park, NC: IUPAC, **2009**.
- [20] P. Muljadi, “Iron an overview”, **2012**.
- [21] L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin, and C. B. Alcock, “The Fe-Ni (iron-nickel) system”, *J. Phase Equilibria*, vol. 12, pp. 288–312, **1991**.
- [22] L. Larsen, H. Roy-Poulsen, N. O. Roy-Poulsen, L. Vistisen, and J. M. Knudsen, “Order-Disorder Transitions in Iron-Nickel (50%-50%) Alloys from Iron Meteorites as Studied by Mossbauer Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, pp. 1054–1056, **1982**.

- [23] E. Howard, J. L. Williams, and C. de Bournon, “Experiments and Observations on Certain Stony and Metalline Substances, Which at Different Times are Said to Have Fallen on the Earth; Also on Various Kinds of Native Iron”, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 92, pp. 168–212, **1802**.
- [24] S.-J. Lee, Y.-K. Lee, and A. Soon, “The austenite/ ϵ martensite interface: A first-principles investigation of the fcc Fe(1 1 1)/hcp Fe(0 0 0 1) system”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 9977–9981, **2012**.
- [25] K. Ono, Y. Ueda, A. Yamaguchi, and J. Moriyama, “Thermodynamic Study of Fe-Ni Solid Solution”, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 18, pp. 610–616, **1977**.
- [26] G. V. Raynor and V. G. Rivlin, “The Fe–Ni (Iron-Nickel) system”, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 2, pp. 102–102, **1981**.
- [27] A. D. Romig and J. R. A. J. I. Goldstein, “Determination of the Fe-Ni and Fe-Ni-P Phase Diagrams at Low Temperatures (700 to 300 °C)”, *Metallurgical Transactions A*, p. 1159, **1980**.
- [28] K. Iwase and N. Nasu, “X-ray study on the electrolytic Fe-Ni”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 7, pp. 305–314, **1932**.
- [29] L. Néel, J. Pauleve, R. Pauthenet, J. Laugier, and D. Dautreppe, “Magnetic Properties of an Iron—Nickel Single Crystal Ordered by Neutron Bombardment”, *J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 873–876, **1964**.
- [30] J. F. Albersen, “Tetragonal Lattice of Tetrataenite (Ordered Fe-Ni, 50-50) from 4 Meteorites”, *Phys. Scr.*, vol. 23, p. 301, **1981**.
- [31] Y. Gros and J. Pauleve, “Etude par effet mössbauer de l’ordre dans un alliage Fe-Ni 50-50 irradié par des neutrons ou des électrons”, *J. Phys.*, vol. 31, pp. 459–470, **1970**.
- [32] J. Danon, R. B. Scorzelli, I. S. Azevedo, and K. Imakuma, “Mössbauer Spectrum and Debye-Scherrer Pattern of the Ordered Phase Fe-Ni (Superstructure L10)”, *Phys. Scr.*, vol. 21, p. 223, **1980**.
- [33] Y.-Y. Chuang, Y. Austin Chang, R. Schmid, and J.-C. Lin, “Magnetic Contributions to the Thermodynamic Functions of Alloys and the Phase Equilibria of Fe-Ni System below 1200 K”, *Metallurgical Transactions A*, **1986**.

- [34] D. N. L. Byeong-Joo Lee, “Formulation of the aL/L12 atomic ordering energy and a thermodynamic analysis of the Fe-Ni System”, *Calphad*, vol. 12, pp. 393–403, **1988**.
- [35] M. Hoshino, N. Saitoh, H. Muraoka, and O. Saeki, “Development of Super-9%Ni Steel Plates with Superior Low-Temperature Toughness for LNG Storage Tanks”, No. 90 , **2004**.
- [36] H.-S. Shin, H.-M. Lee, and M.-S. Kim, “Impact tensile behaviors of 9% nickel steel at low temperature”, *Int. J. Impact Eng.*, vol. 24, pp. 571–581, **2000**.
- [37] G. Zając and J. Pacyna, “The kinetics of phase transformations during tempering in structural steels with nickel”, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 162–163, pp. 442–446, **2005**.
- [38] S. Tekeli and A. Güral, “Effect of intercritical annealing and quenching plus tempering heat treatments on microstructure of Ni added powder metallurgy steels”, *Mater. Des.* vol. 28, pp. 1353–1357, **2007**.
- [39] T. N. Armstrong and G. R. Brophy, “Some properties of low carbon, 8.5 per cent nickel steel”, **1947**.
- [40] Y. Yang, Q. Cai, D. Tang, and H. Wu, “Precipitation and stability of reversed austenite in 9Ni steel,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 17, pp. 587–595, **2010**.
- [41] B. Fultz, J. I. Kim, Y. H. Kim, and J. W. Morris, “The chemical composition of precipitated austenite in 9Ni steel,” *Metall. Trans. A*, vol. 17, pp. 967–972, **1986**.
- [42] A. E. Ringwood, “Chemical and genetic relationships among meteorites”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 24, pp. 159–197, **1961**.
- [43] E. S. D. James Dwight Dana, *The System of Mineralogy of James Dwight Dana. 1837-1868: Descriptive Mineralogy*. J. Wiley & sons, **1892**.
- [44] J. I. Goldstein and R. E. Ogilvie, “The growth of the Widmanstätten pattern in metallic meteorites”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, pp. 893–920, **1965**.
- [45] H. C. Urey, “Primary and secondary objects”, *J. Geophys. Res.*, vol. 64, pp. 1721–1737, **1959**.

- [46] R. A. Fish, E. Anders, and G. G. Goles, “The Record in the Meteorites. III. on the Development of Meteorites in Asteroidal Bodies.”, *Astrophys. J.*, vol. 132, p. 243, **1960**.
- [47] U. Marvin, “Cristobalite in the carbo-iron meteorite”, *Nat. Lond*, vol. 196, pp. 634–636, **1962**.
- [48] E. A. Owen and T. H. Liu, “Further X-ray study of the equilibrium diagram of the iron nickel system”, *J. Iron St. Inst*, pp. 132–137, **1949**.
- [49] O. P. Maksimova, “Martensite transformations: History and laws”, *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 41, pp. 322–339, **1999**.
- [50] N. Suutala, “Effect of manganese and nitrogen on the solidification mode in austenitic stainless steel welds”, *Metall. Trans. A*, vol. 13, pp. 2121–2130, **1982**.
- [51] T. Maki, “Microstructure and Mechanical Behaviour of Ferrous Martensite”, *Mater. Sci. Forum*, vol. 56–58, pp. 157–168, **1990**.
- [52] P. J. Jacques, “7 - Phase transformations in transformation induced plasticity (TRIP)-assisted multiphase steels”, in *Phase Transformations in Steels*, vol. 2, E. Pereloma and D. V. Edmonds, Eds. Woodhead Publishing, pp. 213–246, **2012**.
- [53] P. M. Kelly, “The martensite transformation in steels with low stacking fault energy”, *Acta Metall.*, vol. 13, pp. 635–646, **1965**.
- [54] M. Botshekan, “Comportement mécanique et stabilité microstructurale d’un acier inoxydable austénitique type AISI 316LN sous forte plasticité monotone et cyclique à 77K et 300K”, *Université Lille 1*, **1997**.
- [55] X. D. Wang, B. X. Huang, Y. H. Rong, and L. Wang, “Microstructures and stability of retained austenite in TRIP steels”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 438–440, pp. 300–305, **2006**.
- [56] J.-H. Kim, S.-K. Kim, C.-S. Lee, M.-H. Kim, and J.-M. Lee, “A constitutive equation for predicting the material nonlinear behavior of AISI 316L, 321, and 347 stainless steel under low-temperature conditions”, *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 87, pp. 218–225, **2014**.

- [57] P. Haasen, "Gustav E. R. Schulze: Metallphysik. Akademie-Verlag, Berlin 1967. 458 Seiten, 30 Tabellen, 227 Abbildungen. Preis: DM 48", *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 72, pp. 359–360, **1968**.
- [58] H. Rothery, "Electrons, atoms, metals and alloys", The Louis Cassier Co. Ltd., **1955**.
- [59] W. B. Pearson, "Laves structures, MgCu₂, MgZn₂, MgNi₂", *Acta Crystallogr. B*, vol. 24, pp. 7–9, **1968**.
- [60] F. C. Frank and J. S. Kasper, "Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles", *Acta Crystallogr.*, vol. 11, pp. 184–190, **1958**.
- [61] O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny, and A. Wittmann, "Die Kristallstruktur von Mn₁₁Si₁₉ und deren Zusammenhang mit Disilicid-Typen", *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.*, vol. 95, pp. 1527–1537, **1964**.
- [62] K. Susan, "Zintl Compounds", *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, vol. 10, 2nd Edition, Wiley, **2011**.
- [63] T. F. Fässler, "Zintl Phases", *Structure and Bonding*, vol. 139, Springer Berlin Heidelberg, **2011**.
- [64] F. A. Cotton, "Advanced Inorganic Chemistry", 6th ed. New York: Wiley-Interscience, **1999**.
- [65] G. R. Speich and W. C. Leslie, "Tempering of steel", *Metall. Trans.*, vol. 3, pp. 1043–1054, **1972**.
- [66] N. Nakada, J. Syarif, T. Tsuchiyama, and S. Takaki, "Improvement of strength–ductility balance by copper addition in 9%Ni steels", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 374, pp. 137–144, **2004**.
- [67] G. Magudeeswaran, V. Balasubramanian, G. Madhusudhan Reddy, and T. S. Balasubramanian, "Effect of Welding Processes and Consumables on Tensile and Impact Properties of High Strength Quenched and Tempered Steel Joints", *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 15, pp. 87–94, **2008**.
- [68] P. Guiraldeng, "Diffusion dans les métaux". Ed. Techniques Ingénieur, **1994**.

- [69] R. J. Naumann, *Introduction to the Physics and Chemistry of Materials*. CRC Press, **2008**.
- [70] R. W. Balluffi, “Structure and properties of point defects in grain boundaries in metals”, *J. Phys. Colloq.*, vol. 43, pp. C6–71–C6–71, **1982**.
- [71] D. Wolf and S. Yip, *Materials Interfaces: Atomic-level Structure and Properties*. Springer Science & Business Media, **1992**.
- [72] Y. Adda and J. Philibert, “La diffusion dans les solides - Tome II”, *J. Institut national des sciences et techniques nucléaires/Presses universitaires de France, Saclay & Paris, France*, **1966**.
- [73] J. Philibert, “Diffusion et transport de matière dans les solides”. *Les éditions de physique*, **1985**.
- [74] G. Martin and B. Perrailon, “La diffusion intergranulaire”, *J. Phys. Colloq.*, vol. 36 (C4), pp. C4–165–C4–190., **1975**.
- [75] S. Divinski, M. Lohmann, and C. Herzig, “Grain boundary diffusion and segregation of Bi in Cu: radiotracer measurements in B and C diffusion regimes”, *Acta Mater.*, vol. 52, pp. 3973–3982, **2004**.
- [76] L. Priester, *Joints de grains et plasticité cristalline*. Lavoisier, **2011**.
- [77] S. K. Marya and G. Wyon, “Temporary embrittlement followed by increase in ductility after gallium penetration in cold rolled aluminium”, *Scr. Metall.*, vol. 9, pp. 1009–1016, **1975**.
- [78] C. Roques-Carmes, “Comparaison entre les mécanismes de corrosion et de fragilisation intergranulaires des métaux par les métaux liquides”, **1975**.
- [79] Rabald, “Embrittlement by liquid metals”, *Reinhold Publishing Corporation, Mater. Corros.*, vol. 12, pp. 728–728, **1961**.
- [80] R. M. Latanision and A. R. C. Westwood, “Surface-and Environment-Sensitive Mechanical Behavior”, in *Advances in Corrosion Science and Technology*, M. G. Fontana and R. W. Staehle, Eds. Springer US, pp. 51–145, **1970**.

- [81] J. Jang, B.-W. Lee, J.-B. Ju, D. Kwon, and W. Kim, “Experimental analysis of the practical LBZ effects on the brittle fracture performance of cryogenic steel HAZs with respect to crack arrest toughness near fusion line”, *Eng. Fract. Mech.*, vol. 70, pp. 1245–1257, **2003**.
- [82] J. Jang, J.-S. Lee, J.-B. Ju, B.-W. Lee, D. Kwon, and W.-S. Kim, “Determination of microstructural criterion for cryogenic toughness variation in actual HAZs using microstructure-distribution maps”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 351, pp. 183–189, **2003**.
- [83] J. Hilkes and F. Neessen, “Welding 9% nickel steel for liquefied natural gas (LNG) applications”, *Welding and Cutting*, pp. 103–112, **2007**.
- [84] M. K. Han and M. Ramulu, “Fatigue Life Prediction of Ship Welded Materials”, *Key Eng. Mater.*, vol. 297–300, pp. 743–749, **2005**.
- [85] T.-L. Teng, C.-P. Fung, and P.-H. Chang, “Effect of residual stresses on the fatigue of butt joints using thermal elasto-plastic and multiaxial fatigue theory”, *Eng. Fail. Anal.*, vol. 10, pp. 131–151, **2003**.
- [86] T. Yuri, T. Ogata, M. Saito, and Y. Hiramaya, “Effect of welding structure and δ -ferrite on fatigue properties for TIG welded austenitic stainless steels at cryogenic temperatures”, *Cryogenics*, vol. 40, pp. 251–259, **2000**.
- [87] J. F. Throop and H. S. Reemsnyder, *Residual Stress Effects in Fatigue*. ASTM International, **1982**.
- [88] K. Satoh, S. Matsui, and T. Machida, “Thermal Stresses Developed In High-strength Steels Subjected To Thermal Cycles Simulating Weld Heat-affected Zone”, *J. Jpn. Weld. Soc.*, vol. 35, pp. 780–789, **1966**.
- [89] O. Kamiya and K. Kumagai, “Effect of microstructure on impact fracture behaviour of SUS304L SAW joint at low temperature”, *J. Mater. Sci.*, vol. 25, pp. 2017–2024, **1990**.
- [90] T. Onzawa, A. Takasaki, and M. Sekiguchi, “Effect of Reheating on Low Temperature Toughness of Type 308L Austenitic Stainless Steel Weld Metal”, *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, vol. 6, pp. 272–277, **1988**.
- [91] F. V. Lawrence, J. Radziminski, and J. B. Radziminski, “Fatigue crack initiation and propagation in high yield strength steel weld metal”, *Weld. Res. Suppl.*, **1970**.

- [92] S. J. Maddox, "Recent advances in the fatigue assessment of weld imperfections", *Weld. J.*, vol. 72, pp. 42–51, **1993**.
- [93] R. E. Avery and D. Parsons, "Welding stainless and 9 nickel steel cryogenic vessels", **1995**.
- [94] S. Salomon, V. Jenne, and M. Hoenig, "Practical aspects of routine trace element environmental analysis by inductively coupled plasma–mass spectrometry", *Talanta*, vol. 57, pp. 157–168, **2002**.
- [95] R. Inoue and H. Suito, "Determination of Oxygen in Iron-Aluminum Alloy by Inert Gas Fusion-Infrared Absorptiometry", *Mater. Trans. JIM*, vol. 32, pp. 1164–1169, **1991**.
- [96] R. L. Cohen, "Applications of Mossbauer Spectroscopy", Elsevier, **2012**.
- [97] J. A. C. Bland and B. Heinrich, "Ultrathin Magnetic Structures I: An Introduction to the Electronic, Magnetic and Structural Properties", Springer Science & Business Media, **2006**.
- [98] G. J. Long, "Basic Concepts of Mössbauer Spectroscopy", in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G. J. Long, Ed. Springer US, pp. 7–26, **1984**.
- [99] B. D. Cullity, "Elements Of X Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., **1956**.
- [100] M. Bessière, "Introduction au rayonnement synchrotron et à ses avantages", *J. Phys. IV*, vol. 06, pp. C4–511–C4–535, **1996**.
- [101] I. Nenner, J. Doucet, and H. Dexpert, "Rayonnement synchrotron et applications", *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. P4, pp. 1–23, **1996**.
- [102] S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, and D. L. Price, "The structure of vitreous and liquid GeSe₂: a neutron diffraction study", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 125, pp. 168–180, **1990**.
- [103] K. D. Berry, K. M. Bailey, J. Beal, Y. Diawara, L. Funk, J. Steve Hicks, A. B. Jones, K. C. Littrell, S. V. Pingali, P. R. Summers, V. S. Urban, D. H. Vandergriff, N. H. Johnson, and B. J. Bradley, "Characterization of the neutron detector upgrade to the GP-

- SANS and Bio-SANS instruments at HFIR”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip., vol. 693, pp. 179–185, **2012**.
- [104] G. D. Wignall, K. C. Littrell, W. T. Heller, Y. B. Melnichenko, K. M. Bailey, G. W. Lynn, D. A. Myles, V. S. Urban, M. V. Buchanan, D. L. Selby, and P. D. Butler, “The 40 m general purpose small-angle neutron scattering instrument at Oak Ridge National Laboratory”, J. Appl. Crystallogr., vol. 45, pp. 990–998, **2012**.
- [105] G. Placzek, “The Scattering of Neutrons by Systems of Heavy Nuclei”, Phys. Rev., vol. 86, pp. 377–388, **1952**.
- [106] V. F. Sears, “Neutron scattering lengths and cross sections”, Neutron News, vol.3, pp. 26–37, **1992**.
- [107] J. M. Ziman, “A theory of the electrical properties of liquid metals. I: The monovalent metals”, Philos. Mag., vol. 6, pp. 1013–1034, **1961**.
- [108] D. Waasmaier and A. Kirfel, “New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions”, Acta Crystallogr. A, vol. 51, pp. 416–431, **1995**.
- [109] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, “X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$ ”, At. Data Nucl. Data Tables, vol. 54, pp. 181–342, **1993**.
- [110] S. Sasaki, “Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the Cromer and Liberman’s method”, National Laboratory for High Energy Physics, **1989**.
- [111] E. Lorch, “Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses”, J. Phys. C Solid State Phys., vol. 2, p. 229, **1969**.
- [112] J. H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel, A. C. Hannon, M. Ribes, and S. R. Elliott, “Structure determination of Ag-Ge-S glasses using neutron diffraction”, Phys. Rev. B, vol. 54, pp. 3895–3909, **1996**.
- [113] C. Benmor and A. Soper, “The SANDALS Manual A Guide to Performing Experiments on the Small Angle Neutron Diffractometer for Amorphous and Liquid Samples at ISIS.” **1998**.

- [114] A. K. Soper, W. S. Howells, and A. C. Hannon, "Analysis of time-of-flight diffraction data from liquid and amorphous samples." ISIS Facility Rutherford Appleton Laboratory Chilton, **1989**.
- [115] E. P. Abrahamson II, S. L. Lopata, and ARMY MATERIALS RESEARCH AGENCY WATERTOWN MASS, "The lattice parameters and solubility limits of alpha iron as affected by some binary transition-element additions", Ft. Belvoir: Defense Technical Information Center, **1966**.
- [116] X. Zhao, T. Pan, Q. Wang, H. Su, C. Yang, and Q. Yag, "Effect of Tempering Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Steel Containing Ni of 9%", *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 18, pp. 47–58, **2011**.
- [117] S.-W. Kim, C. H. Park, J. H. Kim, J. K. Hong, and J.-T. Yeom, "Effect of plastic working on martensitic phase transformation characteristics of TiNi alloys", *J. Alloys Compd.*, vol. 610, pp. 315–321, **2014**.
- [118] A. Sen Gupta and B. K. Banerjee, "High temperature X ray study of some iron - nickel alloy", *Indian J. Phys. Proc. Indian Assoc. Cultiv. Sci.*, vol. 66, pp. 196–199, **1983**.
- [119] E. J. Mittemeijer, "Fundamentals of Materials Science: The Microstructure–Property Relationship Using Metals as Model Systems", Springer Science & Business Media, **2010**.
- [120] W. B. Pearson, "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys: International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy", Elsevier, **2013**.
- [121] H. Asano, "Magnetism of γ Fe-Ni Invar Alloys with Low Nickel Concentration", *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 27, pp. 542–553, **1969**.
- [122] G. Porod, "Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen", *Kolloid-Z.*, vol. 124, pp. 83–114, **1951**.
- [123] S. A. Rice, "Small angle scattering of X-rays", *J. Polym. Sci.*, vol. 19, pp. 594–594, **1956**.
- [124] J. A. Peters, B. Kolk, and A. L. Bleloch, "Mössbauer studies of medium-carbon, high-chromium martensitic steels", *Hyperfine Interact.*, vol. 28, pp. 1051–1054, **1986**.

- [125] E. Kuzmann, A. Vértes, S. Nagy, F. Köhegyi, and G. Tibiássy, “Mössbauer study of turbine blade steels”, *Hyperfine Interact.*, vol. 45, pp. 373–379, **1989**.
- [126] V. G. Gavriljuk, W. Theisen, V. V. Sirosh, E. V. Polshin, A. Kortmann, G. S. Mogilny, Y. N. Petrov, and Y. V. Tarusin, “Low-temperature martensitic transformation in tool steels in relation to their deep cryogenic treatment”, *Acta Mater.*, vol. 61, pp. 1705–1715, **2013**.
- [127] Y. Yutaka, L. Guido “Mössbauer Spectroscopy”, Springer, 2012.
- [128] C. E. Johnson, M. S. Ridout, and T. E. Cranshaw, “The Mössbauer Effect in Iron Alloys”, *Proc. Phys. Soc.*, vol. 81, p. 1079, **1963**.
- [129] K. Lagarec, D. G. Rancourt, S. K. Bose, B. Sanyal, and R. A. Dunlap, “Observation of a composition-controlled high-moment/low-moment transition in the face centered cubic Fe–Ni system: Invar effect is an expansion, not a contraction”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 236, pp. 107–130, **2001**.
- [130] Y. A. Abdu, T. Ericsson, and H. Annersten, “Coexisting antiferromagnetism and ferromagnetism in mechanically alloyed Fe-rich Fe–Ni alloys: implications regarding the Fe–Ni phase diagram below 400°C”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 280, pp. 395–403, **2004**.
- [131] S. J. Campbell and P. E. Clark, “A Mossbauer study of iron precipitates in CuFe alloys”, *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 4, p. 1073, **1974**.
- [132] S. J. Campbell and G. L. Whittle, “ γ -Fe precipitation in melt-spun CuFe”, *Hyperfine Interact.*, vol. 41, pp. 567–570, **1988**.
- [133] W. Keune, R. Halbauer, U. Gonser, J. Lauer, and D. L. Williamson, “Antiferromagnetism of fcc Fe thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 48, pp. 2976–2979, **1977**.
- [134] R. Halbauer and U. Gonser, “Antiferromagnetism of fcc iron films”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 35, pp. 55–56, **1983**.
- [135] I. Alekseev and D. Novikov, “Phase and structural transformations in metallic iron under the action of heavy ions and recoil nuclei”, *Appl. Radiat. Isot. Data Instrum. Methods Use Agric. Ind. Med.*, vol. 85, pp. 64–69, **2014**.

- [136] R. S. Preston, S. S. Hanna, and J. Heberle, “Mössbauer Effect in Metallic Iron”, *Phys. Rev.*, vol. 128, pp. 2207–2218, **1962**.
- [137] J. M. Knudsen, “Mössbauer spectroscopy of ^{57}Fe and the evolution of the solar system”, *Hyperfine Interact.*, vol. 47–48, pp. 3–31, **1989**.
- [138] D. G. Rancourt, K. Lagarec, A. Densmore, R. A. Dunlap, J. I. Goldstein, R. J. Reisener, and R. B. Scorzelli, “Experimental proof of the distinct electronic structure of a new meteoritic Fe–Ni alloy phase”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 191, pp. L255–L260, **1999**.
- [139] A. Wojnarowska, T. Dziel, J. Gałazka-Friedman, and Ł. Karwowski, “New mineralogical phases identified by Mössbauer measurements in Morasko meteorite”, in *ICAME 2007*, N. S. Gajbhiye and S. K. Date, Eds. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1049–1053, **2008**.
- [140] I. Serre and J.-B. Vogt, “Liquid metal embrittlement of T91 martensitic steel evidenced by small punch test”, *Nucl. Eng. Des.*, vol. 237, pp. 677–685, **2007**.
- [141] O. Hamdane, I. Proriol Serre, J.-B. Vogt, and N. Nuns, “ToF-SIMS analyses of brittle crack initiation of T91 steel by liquid sodium”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 145, pp. 243–249, **2014**.
- [142] S. Brochet, “Compréhension du rôle de la microstructure d’aciers inoxydables austénitiques à grains fins sur le comportement en fatigue. ”, Université Lille1 - Sciences et Technologies, **2007**.
- [143] J. H. Lee, C. C. Aydiner, J. Almer, J. Bernier, K. W. Chapman, P. J. Chupas, D. Haefner, K. Kump, P. L. Lee, U. Lienert, A. Miceli, and G. Vera, “Synchrotron applications of an amorphous silicon flat-panel detector”, *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 15, pp. 477–488, **2008**.
- [144] B. B. He, U. Preckwinkel, and S. L. Kingsley, “Comparison between conventional and two-dimensional XRD”, *Int. Cent. Diffr. Data Adv. X-Ray Anal.*, vol. 46, **2003**.
- [145] A. D. Brandon and R. J. Walker, “The debate over core–mantle interaction”, *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 232, pp. 211–225, **2005**.
- [146] T. Hiraga, I. M. Anderson, and D. L. Kohlstedt, “Grain boundaries as reservoirs of incompatible elements in the Earth’s mantle”, *Nature*, vol. 427, pp. 699–703, **2004**.

- [147] L. A. Hayden and E. B. Watson, “A diffusion mechanism for core–mantle interaction”, *Nature*, vol. 450, pp. 709–711, **2007**.
- [148] L. K. Mansur, “Materials research and development for the spallation neutron source mercury target”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 318, pp. 14–25, **2003**.
- [149] T. Naoe, M. Teshigawara, T. Wakui, H. Kinoshita, H. Kogawa, K. Haga, and M. Futakawa, “Damage inspection of the first mercury target vessel of JSNS”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 450, pp. 123–129, **2014**.
- [150] T. J. M. J. R. Haines, “Spallation neutron source target station design, development, and commissioning”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 764, pp. 94–115, **2014**.
- [151] J. Crank, “The Mathematics of Diffusion”, 2 edition. Oxford Eng: Oxford University Press, **1980**.
- [152] H. C. Watson and E. B. Watson, “Siderophile trace element diffusion in Fe–Ni alloys”, *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 139, pp. 65–75, **2003**.
- [153] H. C. Watson, E. B. Watson, and Y. Fei, “Diffusion of Au, Pd, Re, and P in FeNi alloys at High Pressure”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 72, pp. 3550–3561, **2008**.
- [154] K. Richter, A. J. Campbell, and M. Humayun, “Diffusion of trace elements in FeNi metal: Application to zoned metal grains in chondrites”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 69, pp. 3145–3158, **2005**.
- [155] J. Bernardini, P. Gas, E. D. Hondros, and M. P. Seah, “The Role of Solute Segregation in Grain Boundary Diffusion”, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 379, pp. 159–178, **1982**.
- [156] M. Lübbehusen and H. Mehrer, “Self-diffusion in α -iron: The influence of dislocations and the effect of the magnetic phase transition”, *Acta Metall. Mater.*, vol. 38, pp. 283–292, **1990**.
- [157] S. Herth, M. Eggersmann, P.-D. Eversheim, and R. Würschum, “Interface diffusion and amorphous intergranular layers in nanocrystalline Fe₉₀Zr₇B₃”, *J. Appl. Phys.*, vol. 95, pp. 5075–5080, **2004**.

- [158] L. Yang, M. T. Simnad, and G. Derge, “Self-diffusion in molten Fe–C alloys”, *Am. Meteorological Soc.*, vol. 206, pp. 1577–1580, **1956**.
- [159] W. M. Robertson, “Diffusion of cobalt and iron in liquid lead measured by grain boundary grooving”, *Trans Met. Soc AIME*, vol. 242, pp. 2139–2142, **1968**.
- [160] D. P. Dobson, “Self-diffusion in liquid Fe at high pressure”, *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 130, pp. 271–284, **2002**.
- [161] T. Iida, R. Guthrie, and N. Tripathi, “A model for accurate predictions of self-diffusivities in liquid metals, semimetals, and semiconductors”, *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 37, pp. 559–564, **2006**.
- [162] O. Hamdane, J. Bouquerel, I. Proriol-Serre, and J.-B. Vogt, “Effect of heat treatment on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel”, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 211, pp. 2085–2090, **2011**.
- [163] K. Wolski and V. Laporte, “Grain boundary diffusion and wetting in the analysis of intergranular penetration”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 495, pp. 138–146, **2008**.
- [164] H. J. Vogel and L. Ratke, “Instability of grain boundary grooves due to equilibrium grain boundary diffusion”, *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, pp. 641–649, **1991**.
- [165] C. Rubbia, C. Roche, J. A. Rubio, F. Carminati, Y. Kadi, P. Mandrillon, J. P. C. Revol, S. Buono, R. Klapisch, N. Fiétier, C. Gelès, and J. Gálvez, “Conceptual design of a fast neutron operated high power energy amplifier”, *CERN Document Server*, **1995**.
- [166] D. Favez, L. Deillon, J.-D. Wagnière, and M. Rappaz, “Intergranular penetration of liquid gold into stainless steel”, *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 6530–6537, **2011**.
- [167] G. Hägg, “Regularity in crystal structures in hydrides, borides, carbides and nitrides of transition elements”, *Z Phys Chem*, vol. 12, pp. 33–56, **1931**.
- [168] L. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Elsevier, **2014**.
- [169] E. J. Fasiska and G. A. Jeffrey, “On the cementite structure”, *Acta Crystallogr.*, vol. 19, pp. 463–471, **1965**.
- [170] J. Ågren, “A thermodynamic analysis of the Fe–C and Fe–N phase diagrams”, *Metall. Trans. A*, vol. 10, pp. 1847–1852, **1979**.

- [171] Z.-K. Liu, L. Höglund, B. Jönsson, and J. Ågren, “An experimental and theoretical study of cementite dissolution in an Fe-Cr-C alloy”, *Metall. Trans. A*, vol. 22, pp. 1745–1752, **1991**.
- [172] A. Engström, L. Höglund, and J. Ågren, “Computer simulation of diffusion in multiphase systems”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 25, pp. 1127–1134, **1994**.
- [173] L. Zhao, F. J. Vermolen, J. Sietsma, and A. Wauthier, “Cementite dissolution at 860 °C in an Fe-Cr-C steel”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, pp. 1841–1850, **2006**.
- [174] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, and H. Fujimori, “Crystal structure and magnetic properties of the compound FeN”, *J. Alloys Compd.*, vol. 201, pp. 11–16, **1993**.
- [175] J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer, and R. Kieffer, “The cubic tantalum mononitride (B 1) and its mixability with the isotypic mononitrides and monocarbides of the 4a and 5a group metals”, **1975**.
- [176] A. Fontbonne and J. C. Gilles, “Nouveaux nitrures de tantale. Nitrure et oxynitrures mixtes de tantale et de niobium”, *Rev Intern Hautes Temp Refract*, vol. 6, pp. 181–192, **1969**.
- [177] B. Loennberg and T. Lundstroem, “Crystal growth of solid solutions of the group IV-VI transition metal monocarbides from molten aluminium”, *Chem Scr.*, vol. 28, pp. 25–32, **1988**.
- [178] H. H. Stadelmaier and A. C. Fraker, “Nitrides of iron with nickel, palladium and platinum”, *Trans Met. Soc AIME*, vol. 218, pp. 571–572, **1960**.
- [179] P. Gütlich, E. Bill, and A. X. Trautwein, “Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry”, Springer, Heidelberg, pp. 570, **2011**.
- [180] B. Fultz, “Mössbauer Spectrometry, in *Characterization of Materials*”, John Wiley, New York, pp. 1-21, **2002**.
- [181] A. Szymanska, D. Oleszak, A. Grabias, M. Rosinski, K. Sikorski, J. Kazior, A. Michalski, and K. J. Kurzydowski, “Phase transformations in ball milled AISI 316L stainless steel powder and the microstructure of the steel obtained by its sintering”, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 143-146, **2004**.

- [182] T. Ericsson, Y. A. Abdu, H. Annersten and P. Nordblad, “Non-magnetic stainless steels reinvestigated – a small effective field component in external magnetic fields”, *Hyperfine Interact.*, vol. 156-157, pp. 151–155, **2004**.

Résumé

Face à l'augmentation générale de la consommation d'énergie, l'exploitation du Gaz Naturel Liquéfié (GNL) connaît un intérêt croissant, d'où un marché en forte expansion avec de nombreux projets d'installation de terminaux méthaniers. Les installations de gaz naturel liquéfié ont la particularité de fonctionner à très basses températures ($\sim -160^{\circ}\text{C}$), ce qui exige l'utilisation de matériaux particuliers présentant des caractéristiques adaptées aux températures extrêmes. Cette étude nous a permis d'évaluer le comportement structural de l'acier 9% Ni métal de base, consistant en une phase ferritique d'un grain martensitique en présence d'austénite, utilisé dans la construction du réservoir interne de stockage du GNL. Ce métal présente des domaines inhomogènes au niveau mésoscopique principalement formés par la phase austénitique riche en Ni mis en évidence par la diffusion des neutrons aux petits angles. Suite à une déformation mécanique, une augmentation du pourcentage de la phase austénitique est observée au niveau de la zone de déformation plastique. Ce phénomène est probablement dû à la diffusion préférentielle du Ni le long des dislocations au cours du traitement mécanique et son accumulation au niveau de cette zone. Au cours du processus de soudage, une diffusion intergranulaire du Ni au sein de la zone affectée thermiquement (ZAT) est observée. Ce phénomène permet de stabiliser la phase austénitique au niveau de la ZAT et d'améliorer les propriétés mécaniques au sein de cette zone. La déformation mécanique appliquée à basse température sur l'acier 9% Ni, ne détériore pas les propriétés structurales de ce matériau.

Mots clés : *matériaux métalliques, acier 9%Ni, déformation mécanique, martensite, austénite, soudure, diffusion, études structurales.*

Abstract

Due to the overall increase in energy consumption, the use of the Liquefied Natural Gas (LNG) is experiencing an increasing interest, resulting in a rapidly growing market with many LNG terminals installation projects. LNG installations have the particularity of operating at extremely low temperatures ($\sim -160^{\circ}\text{C}$), which requires materials with specific characteristics suitable to extreme temperatures. This study allowed us to evaluate the structural behavior of the base metal 9% Ni steel, consisting of a ferritic phase with a martensitic grain in the presence of residual austenite, used in the construction of the inner wall of LNG storage tank. This metal presents, at the mesoscopic level, non-homogeneous domains formed primarily by the Ni rich austenitic phase revealed by small angle neutron scattering. Due to a mechanical deformation, an increase in the percentage of the austenitic phase is observed at the plastic deformation zone. This phenomenon is probably due to the preferential diffusion of Ni along dislocations during the mechanical treatment and its accumulation at this area. During the welding process, a grain boundary diffusion of Ni in the Heat Affected Zone (HAZ) is observed. This phenomenon allows the stabilization of the austenitic phase at the HAZ and the improvement of the mechanical properties within this area. Mechanical deformation applied at low temperatures on the 9% Ni steel, does not deteriorate the structural properties of the material.

Keywords: *metallic materials, 9% Ni steel, mechanical deformation, martensite, austenite, welding, diffusion, structural studies.*