



**HAL**  
open science

# Ségrégation intergranulaire du bore dans l'austénite d'un acier trempant au bore : étude par tomographie atomique et modélisation

Claire Debreux

► **To cite this version:**

Claire Debreux. Ségrégation intergranulaire du bore dans l'austénite d'un acier trempant au bore : étude par tomographie atomique et modélisation. Matériaux. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMR066 . tel-03150880

**HAL Id: tel-03150880**

**<https://theses.hal.science/tel-03150880>**

Submitted on 24 Feb 2021

**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.



Normandie Université

## THESE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité Physique**

**Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie**

**- Thèse Cifre -**

**Ségrégation intergranulaire du bore dans l'austénite d'un acier trempant au bore :  
étude par tomographie atomique et modélisation**

**Présentée et soutenue par  
Claire DEBREUX**

**Thèse soutenue publiquement le Vendredi 4 Décembre 2020 devant le jury composé de**

M. Khalid HOUMMADA	Professeur des Universités, Aix Marseille Université, IN2MP	Rapporteur
Mme Florence PETTINARI-STURMEL	Professeur des Universités, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, CEMES	Rapporteur
Mme Anna FRACZKIEWICZ	Directrice de recherches Mines Saint-Etienne, LGF	Examineur
Mme Nathalie GEY	Chargée de recherche CNRS, Université de Lorraine, LEM3	Examineur
M. Simon CATTEAU	Ingénieur de recherches, Ascométal, CREAS	Invité
M. Thomas SOURMAIL	Responsable groupe de métallurgie, Ascométal, CREAS	Référent de thèse entreprise
M. Frédéric DANOIX	Chargé de recherche CNRS, Université de Rouen Normandie, GPM	Encadrant de thèse
M. Didier BLAVETTE	Professeur des Universités, Université de Rouen Normandie, GPM	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par Didier BLAVETTE, laboratoire GPM**

*Logo Etablissement*



*Logo Ecole Doctorale*



*Logos Laboratoire & Entreprise*





# Remerciements

Avant tout je souhaiterais remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ma thèse, et pour leur implication dans celle-ci. Merci aux rapporteurs Florence Pettinari, et Khalid Hoummada pour leurs remarques pertinentes et le temps qu'ils ont consacré à l'évaluation de mon travail. Un grand merci à Denis Lebrun pour son aide dans l'aboutissement de ma thèse.

Cette thèse CIFRE n'aurait pas été possible sans le financement de l'entreprise ASCOMETAL, le soutien du laboratoire GPM, et bien entendu mon équipe d'encadrement avec Didier Blavette, Frédéric Danoix et Thomas Sourmail que je remercie pour leur encadrement et discussions tout au long de cette thèse. Merci également à Simon Catteau pour son aide sur le sujet d'étude. Merci à Nathalie Gey et Lionel Germain pour m'avoir permis et formée à l'utilisation de leur code, MEREENGUE2, pour mes reconstructions, sans cela l'étude expérimentale n'aurait pas été possible dans d'aussi bonnes conditions. Merci également à David Gibouin pour avoir réalisé les analyses NanoSIMS pour moi, Fabien Cuvilly et Emmanuel Cadel pour m'avoir appris à utiliser le SEM/FIB Nvision. Merci à Charly Vaudolon pour avoir fabriqué mes supports d'échantillons "multi-instrument" tels que je les avais conçus. Merci à Nicolas Rolland pour son implication dans mon sujet d'étude avec la programmation du modèle numérique qui est un des outils principaux de cette thèse.

Mes remerciements vont également au personnel du CREAS : merci pour ces bons moments passés ensemble, pour votre accueil si chaleureux que je n'oublierai jamais, pour ces virées au bar et au marché de Noël de Metz. Merci à Mathilde Meheux pour m'avoir fait découvrir le livre de recettes des petits gâteaux d'Alsace, et à Cécile Fizianne-Michel pour sa recette de gâteau aux noix. Je suis également ravie d'avoir rencontré des gens formidables lors du voyage à Bali organisé par le CE d'Ascométal, une dédicace spéciale à Franck et Eveline, Jérémy et enfin Florian avec qui j'ai passé de très bons moments.

Je remercie l'ensemble des personnes du GPM, pour leur accueil et la bonne ambiance qu'ils ont su créer au laboratoire qui est un établissement dans lequel on se sent bien. Je n'oublierai pas les repas du midi et les pauses café dans les salles de convivialité du 2<sup>ème</sup> et du 3<sup>ème</sup> étage, ou les séances de sport à l'INSA. Je tiens également à remercier sincèrement Laure Paris, Marie-Ange Derue, Leslie Louette, Germain Martigny, Béatrice Foulon, Philippe Pareige, Xavier Sauvage et Denis Lebrun. Un grand merci pour votre aide dans mes actions en tant que représentante des doctorants et post-doctorants du GPM, et présidente de l'ADDED (Association des Doctorants et Docteurs des Ecoles Doctorales PSIME et MIIS). Merci à mes collègues de l'ADDED, à ceux du

comité d'organisation des JDD, pour nos grands moments comme ceux plus compliqués lors des événements et de la vie de l'association : Steven Araujo, Xavier Monnier, Soufiane Belharbi, Javier Anez Perdomo, Safa Mbarek, Miguel Kpakpo, Sahar Albosaily, Selim Zahour, Bernardo Mora Villalobos.

Ma présence au laboratoire GPM ne se serait pas aussi bien déroulée sans la présence des doctorants et post-doctorants. Merci à mes voisins de bureau Romain Badyka, Amandine Duchaussoy, Antoine Vaugeois, Mykola Lavrskyi, Mohit Raghuvanshi, Manon Bonvalet, Leifeng Zang, Alexander Dahlstrom qui mettaient toujours de la bonne humeur dans le bureau et en dehors. Je vous souhaite les plus belles choses dans votre avenir. Et bien sûr une dédicace spéciale aux plus "anciens" Alexis Divay, Charly Mougel, Andrès Echeverri, Nooshin Amirifar, Thomas Philippe, George Beainy, Florian Moyon, Nicolas Maat, Norman Rocancourt, Begoña Gomez Ferrer, Arantxa Vilalta Clemente. Merci à mes collègues "du 3<sup>ème</sup>" Steven Araujo et Xavier Monnier, pour ces bons moments passés ensemble, ces moments beaucoup plus compliqués d'organisations d'évènements et de la gestion de l'association, merci pour votre aide, vos conseils muscu et votre bonne humeur les gars, sans vous ça n'aurait vraiment pas été pareil. Sans toutes ces personnes, et d'autres que j'oublie peut-être, la conférence de Vancouver, les Noël des doctorants/post-doctorants et tout simplement la vie au laboratoire et en dehors auraient été bien moins mémorables.

Et enfin, je remercie de tout mon cœur ma famille toute entière et mes amis pour leurs questions parfois bizarres mais leur soutien indéfectible, et bien entendu mon compagnon pour son soutien, son aide et sa patience infinie.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Contexte de l'étude : transformations de phase et ségrégation intergranulaire, le cas du bore</b>	<b>5</b>
1.1 Les transformations de phase de l'austénite . . . . .	7
1.1.1 Transformations en conditions d'équilibre . . . . .	7
1.1.2 Transformations en conditions hors-équilibre . . . . .	8
1.2 La ségrégation intergranulaire, le cas du bore dans les aciers . . . . .	16
1.2.1 La ségrégation à l'équilibre . . . . .	16
1.2.2 La ségrégation hors-équilibre . . . . .	20
1.2.3 Contribution des deux mécanismes de ségrégation aux joints de grains . . . . .	24
1.2.4 Mesure de la ségrégation du bore aux joints de grains . . . . .	27
1.3 Conclusion . . . . .	36
1.4 Références . . . . .	38
<b>2 Effet bore, le choix du traitement thermique</b>	<b>43</b>
2.1 Facteurs influençant la cinétique de transformation des aciers . . . . .	45
2.1.1 L'effet du bore . . . . .	45
2.1.2 La précipitation . . . . .	48
2.1.3 Les conditions d'austénitisation . . . . .	48
2.1.4 Interactions avec la ségrégation . . . . .	49
2.1.5 Les éléments d'alliage . . . . .	50
2.2 Le traitement thermique . . . . .	51

---

2.2.1 Nuances étudiées . . . . .	51
2.2.2 La Dilatométrie . . . . .	52
2.2.3 Cinétiques de transformation . . . . .	54
2.3 Conclusion . . . . .	59
2.4 Références . . . . .	60
<b>3 La modélisation : un nouveau modèle mixte de ségrégation</b>	<b>63</b>
3.1 Développement d'un modèle mixte intégrant ségrégation d'équilibre et hors-équilibre	64
3.1.1 Le modèle numérique . . . . .	66
3.1.2 Évolution temporelle des profils de concentration . . . . .	73
3.2 Prédications du modèle mixte de ségrégations . . . . .	75
3.2.1 Analyse des simulations et prédictions . . . . .	75
3.2.2 Effet de la taille de grains . . . . .	76
3.2.3 Étude numérique de la ségrégation hors-équilibre . . . . .	80
3.3 Conclusion . . . . .	88
3.4 Références . . . . .	90
<b>4 Moyens de caractérisation et protocole expérimental</b>	<b>93</b>
4.1 Moyens de caractérisation . . . . .	95
4.1.1 Microscopie électronique à balayage – les électrons rétrodiffusés et la technique EBSD . . . . .	95
4.1.2 La reconstruction cristallographique par le code MERENGUE2 . . . . .	98
4.1.3 La diffraction de Kikuchi en transmission (TKD) . . . . .	101
4.1.4 Spectrométrie ionique au NanoSIMS . . . . .	103
4.1.5 Tomographie Atomique (APT) . . . . .	105
4.2 Étude de la ségrégation intergranulaire à l'échelle atomique : procédure de préparation des échantillons . . . . .	119
4.2.1 Dispositifs et paramètres expérimentaux utilisés . . . . .	120
4.2.2 Protocole d'analyse . . . . .	122
4.3 Conclusion . . . . .	129
4.4 Références . . . . .	130
<b>5 Résultats</b>	<b>135</b>
5.1 Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore . . . . .	136

5.1.1	Données expérimentales . . . . .	136
5.1.2	Discussion . . . . .	170
5.2	Confrontation qualitative au modèle . . . . .	175
5.2.1	Données issues du modèle numérique . . . . .	176
5.2.2	Discussion . . . . .	182
5.3	Conclusion . . . . .	190
5.4	Références . . . . .	193
	<b>Conclusion générale</b>	<b>195</b>
<b>A</b>	<b>Correction du profil fraction atomique</b>	<b>I</b>
A.1	Références . . . . .	III





# Introduction

Industriellement on distingue deux objectifs à l'ajout de bore dans les aciers spéciaux : celui destiné à l'augmentation de la trempabilité, qui définit le potentiel de l'acier à former de la martensite à la suite d'un refroidissement rapide et continu jusqu'à température ambiante; et celui destiné à l'augmentation de la ténacité, qui définit la résistance à la propagation de fissures. Ce travail de thèse est centré sur les aciers spéciaux pour lesquels on cherche à augmenter la trempabilité par addition de bore. Ils sont désignés comme *aciers trempants au bore* selon la terminologie couramment employée. Ces aciers regroupent les nuances bainitiques, dont les gammes de fabrication utilisées conduisent à la microstructure bainitique, et les nuances destinées à être trempées, qui sont définies par la norme ISO 683. Les aciers trempants au bore sont notamment utilisés pour réaliser des pièces aux dimensions modestes comme par exemple des cardans, ou vilebrequins dans l'automobile, ou encore pour de l'emboutissage à chaud dans le cas de produits plats.

L'intérêt suscité par l'addition de bore dans les aciers trempants apparait depuis de très nombreuses années. Ajouté en de faibles quantités, de l'ordre de quelques dizaines de ppm poids, le bore ralentit la germination de la phase ferritique au refroidissement lorsque les conditions sont réunies, ce qui favorise la formation de martensite. Bien que d'autres éléments d'addition aient un effet similaire sur la trempabilité, comme le nickel, le chrome, ou le molybdène par exemple, la faible quantité de bore utilisée minore les coûts ce qui en fait un élément de choix. L'effet du bore sur la trempabilité est dépendant de nombreux facteurs. Ainsi, selon les conditions, le bore a un effet favorable ou défavorable sur la trempabilité de l'acier. Cet effet, parfois caractérisé "d'aléatoire", du bore résulte d'une mauvaise maîtrise du procédé de fabrication liée à une connaissance incomplète du rôle du bore dans les aciers.

Il est admis que l'effet du bore sur la trempabilité des aciers est lié à la ségrégation intergranulaire du bore dans la phase austénitique. Dans des conditions favorables, cette ségrégation gêne la germination hétérogène de la ferrite sur les joints de grains austénitiques lors du refroidissement. La diminution de la germination aux joints de grains défavorise la ferrite, ce qui favorise donc la formation de martensite. Dans ces aciers, deux mécanismes de ségrégations du bore peuvent avoir lieu : la ségrégation à l'équilibre et la ségrégation hors-équilibre. La ségrégation à l'équilibre est un mécanisme piloté par la thermodynamique. La ségrégation intergranulaire du bore minimise alors l'énergie libre du système. La ségrégation hors-équilibre est un phénomène différent se produisant lors d'une trempe. Ce processus est piloté par la migration et l'élimination des défauts ponctuels

en sursaturation après trempe vers les puits de défauts que sont les joints de grains. Une des complexités de l'étude de ces phénomènes réside dans le fait que ces deux mécanismes de ségrégation interfaciale coexistent généralement. Ils ont une force motrice et une cinétique différente, et donc une dépendance en température et en temps différente. Ainsi, selon les conditions de traitement thermique, la teneur en bore aux joints de grains austénitiques varie en produisant un effet sur la trempabilité qu'il s'agit d'optimiser. Un traitement thermique a été défini pour étudier l'évolution temporelle de la ségrégation interfaciale du bore sur un palier de température dans un acier trempant au bore : austénitisation à 1000°C, suivie d'une trempe jusqu'à 600°C, température à laquelle un traitement isotherme est effectué, pendant différents temps de maintien. La thèse comporte deux volets, l'un expérimental, l'autre théorique avec le développement d'une modélisation de la cinétique de ségrégation. Le modèle numérique développé intègre les deux types de ségrégations du bore.

Les expériences sont menées sur une nuance d'acier trempant au bore de l'entreprise Ascométal visant à caractériser la teneur en bore aux joints de grains austénitiques après trempe depuis 1000°C (austénitisation), et après maintien isotherme à 600°C. Toutes les mesures sont réalisées après une trempe rapide jusqu'à température ambiante dans l'ambition de figer la ségrégation. La trempe conduit à une transformation de l'austénite en martensite. Bien que l'acier soit alors majoritairement martensitique, les joints de grains austénitiques peuvent encore être repérés. La martensite présente en effet l'avantage de conserver la trace des joints de grains austénitiques parmi la multitude d'autres interfaces qu'elle présente après transformation. On parlera alors d'*anciens joints de grains austénitiques* (ou *PAGB* de l'anglais *prior austenite grain boundary*) pour désigner ces joints particuliers. La ségrégation aux PAGB dans une matrice martensitique est la configuration la plus complexe qui puisse être rencontrée : une interface dont la trace est noyée parmi des dizaines d'autres doit être prélevée très précisément pour être analysée. Par ailleurs, le bore est un élément léger dont la quantification pour des teneurs inférieures à 100 ppm dans les aciers nécessite une technique dont la limite de détection et de quantification est très basse. Sa localisation dans un joint de grains, dont l'épaisseur avoisine 1 nm, nécessite également une bonne résolution spatiale. Peu de techniques d'analyses permettent d'approcher de telles exigences. La sonde atomique tomographique, grâce à sa haute résolution spatiale, est une approche très prometteuse pour de telles études. Elle nécessite la préparation d'échantillons sous la forme d'une fine pointe de faible rayon de courbure (10-50 nm). Un protocole original combinant NanoSIMS, MEB-FIB, EBSD et reconstructions cristallographiques a été mis au point afin de préparer de tels échantillons.

Le manuscrit est divisé en 5 chapitres. Le chapitre 1 présente le contexte de l'étude. La première partie de ce chapitre s'attache à décrire les transformations spécifiques de la phase austénitique, en ferrite ou en martensite et leurs liens. La seconde partie est consacrée à la description des mécanismes de ségrégation intergranulaire du bore. Enfin, un état de l'art des techniques les plus fréquemment employées pour l'analyse du bore aux joints de grains est présenté en dernière partie de ce chapitre. Le chapitre 2 a pour objectif de présenter l'effet du bore sur les cinétiques de transformations de l'austénite, ainsi que la composition et le traitement thermique spécifiques appliqués à la nuance étudiée. Le chapitre 3 présente le modèle de ségrégation spécifiquement

développé pour cette étude, intégrant la ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre induite par une variation de la température, qui peut également être utilisé pour étudier la ségrégation intergranulaire dans d'autres cas de figures. La première partie du chapitre 4 est consacrée à la présentation du principe physique des différentes techniques utilisées pour les analyses expérimentales. Une approche de microscopie corrélative est proposée en seconde partie de ce chapitre pour préparer des pointes contenant un joint de grains. Le 5<sup>ème</sup> et dernier chapitre présente les résultats obtenus expérimentalement et numériquement. Une conclusion générale et des perspectives sont données en fin de manuscrit.



# Chapitre 1

## Contexte de l'étude : transformations de phase et ségrégation intergranulaire, le cas du bore

### Sommaire

---

<b>1.1 Les transformations de phase de l'austénite</b> . . . . .	<b>7</b>
1.1.1 Transformations en conditions d'équilibre . . . . .	7
1.1.2 Transformations en conditions hors-équilibre . . . . .	8
<b>1.2 La ségrégation intergranulaire, le cas du bore dans les aciers</b> . . . . .	<b>16</b>
1.2.1 La ségrégation à l'équilibre . . . . .	16
1.2.2 La ségrégation hors-équilibre . . . . .	20
1.2.3 Contribution des deux mécanismes de ségrégation aux joints de grains . . . . .	24
1.2.4 Mesure de la ségrégation du bore aux joints de grains . . . . .	27
<b>1.3 Conclusion</b> . . . . .	<b>36</b>
<b>1.4 Références</b> . . . . .	<b>38</b>

---

*L'objectif de ce chapitre est de présenter le contexte de l'étude. Celle-ci porte sur l'évolution temporelle de la ségrégation intergranulaire du bore dans les aciers trempants lors d'un maintien isotherme.*

*Les matériaux étudiés sont des aciers pour lesquels on cherche à augmenter la trempabilité par addition de bore. Le bore ralentit la germination de la phase ferritique au refroidissement de la phase austénitique lorsque les conditions sont réunies, ce qui favorise notamment la formation de martensite. L'étude des aciers trempants au bore passe donc par la compréhension du rôle du bore dans les processus de transformation de la phase austénitique et des modifications de microstructure qu'il entraîne. La première partie de ce chapitre s'attache à décrire les transformations spécifiques de l'austénite, en ferrite ou en martensite et leur lien. La composition et le traitement thermique spécifiques appliqués à la nuance étudiée seront discutés au [chapitre 2](#).*

---

*L'effet du bore sur la trempabilité des aciers est lié à la ségrégation du bore aux joints de grains austénitiques. Dans ces aciers, deux mécanismes de ségrégations du bore peuvent avoir lieu, la ségrégation à l'équilibre et la ségrégation hors-équilibre. Ces deux mécanismes ont une cinétique différente. Une des complexités de l'étude de ces phénomènes réside dans le fait que ces deux mécanismes peuvent coexister. Leurs poids respectifs dépend des conditions de trempé et de traitement thermique. Une connaissance approfondie du comportement de chacun des mécanismes de ségrégation est donc nécessaire à leur maîtrise vers un effet du bore optimal. La seconde partie de ce chapitre est ainsi consacrée à décrire la ségrégation intergranulaire du bore. L'étude des joints de grains, siège de la ségrégation intergranulaire, devient essentielle dans la compréhension et la maîtrise de l'effet du bore sur les aciers trempants. En ce sens, une partie de cette étude s'est attachée à quantifier la teneur en bore dans les joints de grains austénitiques d'un acier trempant au bore. Toutefois, détecter un élément léger comme le bore ( $m=10,8$  uma), qui plus est présent en faible proportion et dans une zone fine telle qu'un joint de grains (épaisseur inférieure à 1 nm), constitue une difficulté expérimentale. Un état de l'art des techniques employées pour l'analyse du bore aux joints de grains est présenté en dernière partie de ce chapitre.*

## 1.1 Les transformations de phase de l'austénite

### 1.1.1 Transformations en conditions d'équilibre

Dans des conditions d'équilibre et entre 912 et 1394°C, le fer pur est de structure cubique à face centrée (CFC), noté fer  $\gamma$ . En diminuant lentement et continuellement la température, il se transforme en fer  $\alpha$  en dessous de 912 °C, de structure moins compacte cubique centrée (CC). La transformation du fer  $\gamma$  en fer  $\alpha$  est une transformation dite *allotropique* (i.e avec changement de structure cristalline).

Les aciers sont composés pour partie de fer et de carbone, avec une teneur en carbone inférieure à 2,11% poids. L'ajout de carbone dans le fer  $\gamma$  ou  $\alpha$ , forme des solutions solides appelées respectivement *austénite* CFC, notée  $\gamma$ , et *ferrite* CC, notée  $\alpha$ , ainsi qu'une troisième phase  $Fe_3C$ , appelée *cémentite* de structure orthorhombique. La teneur en carbone dans les aciers modifie les domaines d'existence de ces solutions solides. Le diagramme Fer-Cémentite décrit les domaines d'équilibres attendus pour les aciers binaires fer et carbone, figure 1.1.

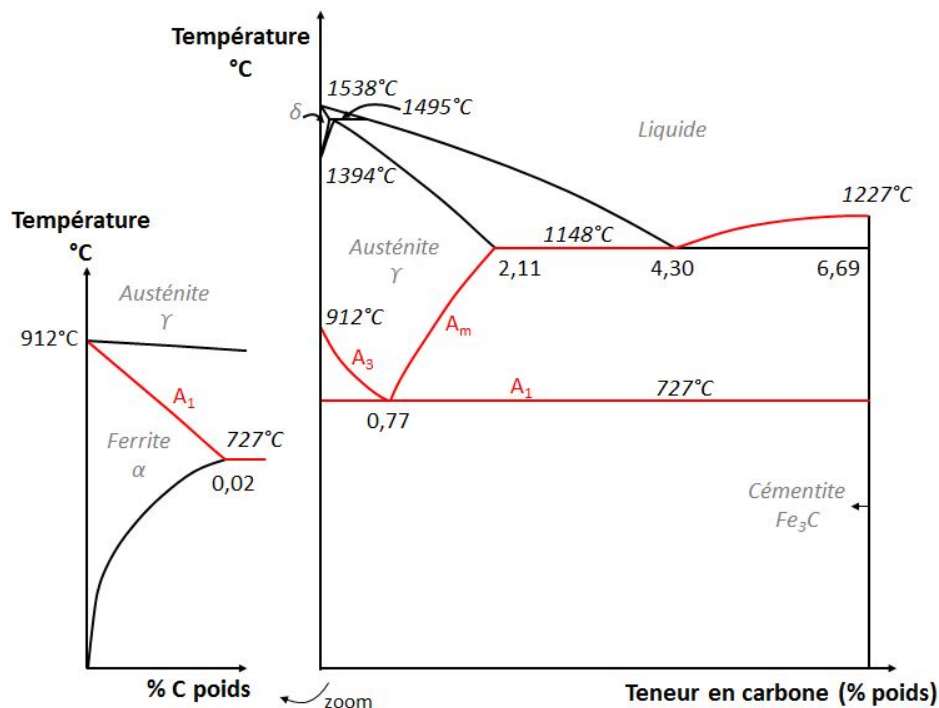


FIGURE 1.1 – Diagramme d'équilibre Fer-Cémentite ( $Fe - Fe_3C$ ). En abscisse le pourcentage massique de carbone dans l'acier et en ordonnée la température en °C. A<sub>3</sub> est la limite supérieure du domaine d'existence de la ferrite  $\alpha$ . A<sub>1</sub> est la limite inférieure du domaine d'existence de l'austénite  $\gamma$ . A<sub>m</sub> est la limite supérieure du domaine d'existence de la cémentite  $Fe_3C$ .

La présence d'éléments d'addition en faible quantité dans les aciers modifie les domaines d'existence des phases stables par rapport au diagramme d'équilibre binaire Fer-Cémentite. L'addition d'éléments tels que le nickel, le manganèse ou encore le cuivre, stabilise la phase austénitique des aciers, ces éléments sont dits gammagènes. Le chrome ou le silicium, entres autres,



sont des éléments qui stabilisent la formation de la phase ferritique dans les aciers, ce sont des éléments alphagènes [1].

### 1.1.2 Transformations en conditions hors-équilibre

Les diagrammes d'équilibre, comme celui présenté en figure 1.1, indiquent l'état à l'équilibre thermodynamique de l'alliage. Ils ne donnent cependant aucune information sur la cinétique de transformation ou encore l'existence d'états hors-équilibre (aussi appelés métastables). Le changement de phase à l'état solide est possible suivant deux modes de transformations : la germination-croissance ou la décomposition spinodale. Seules les transformations par germination et croissance seront abordées dans ce manuscrit car les aciers étudiés ne présentent pas de décomposition spinodale. Aussi, lorsque la germination d'une phase est affectée, les gammes de transformations d'équilibre présentées en figure 1.1 sont modifiées.

La transformation par germination et croissance s'amorce par la formation de petites particules appelées *germes* suivant deux types de processus : une germination *homogène* ou *hétérogène*. Du point de vue thermodynamique, un système à l'équilibre à une température  $T_1$  est défini par une enthalpie libre  $G_1$  minimum. Le changement de phase à l'état solide suite à la diminution de la température ( $T_2 < T_1$ ) s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre du système,  $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ . La formation d'un germe de ferrite dans la phase austénitique à  $T_2$  à partir d'un ensemble homogène d'atomes, est appelée germination homogène. Elle s'accompagne d'une variation de l'énergie libre du système dans laquelle on distingue deux composantes l'une proportionnelle au volume du germe,  $V_\alpha$  et l'autre à sa surface,  $A_\alpha$ , équation 1.1 [1].

$$\Delta G_{hom} = -V_\alpha(\Delta G_v - \Delta G_s) + A_\alpha \gamma_{\gamma\alpha} \quad (1.1)$$

Avec  $r$  le rayon du germe,  $\gamma_{\gamma\alpha}$  l'énergie interfaciale entre le germe de ferrite et la phase austénitique, et  $\Delta G_v - \Delta G_s$  la variation de l'énergie libre de formation du germe par unité de volume (suivant la force motrice de germination et l'énergie de déformation par unité de volume). Pour de faibles valeurs de  $r$ , la contribution de l'interface est dominante et l'énergie libre du système augmente. Pour de grandes valeurs de  $r$ , la contribution du volume du germe est dominante, l'énergie libre du système diminue. Lorsque la taille du germe dépasse un rayon critique  $r^*$ , le germe est stable et le mécanisme de croissance peut débuter. Il tendra à disparaître si sa taille est inférieure à  $r^*$ .

Dans certaines conditions, un germe peut se former sur un défaut cristallin comme un joint de grains, une dislocation ou une interface, qui joue le rôle de catalyseur de la germination, c'est la germination hétérogène. La présence d'un joint de grains diminue l'énergie de formation d'un germe proportionnellement à son énergie interfaciale. La variation totale d'énergie libre du système suite à la germination hétérogène de ferrite sur un joint de grains austénitiques est décrite par l'équation 1.2 [1], figure 1.2. Avec  $A_{JG}$  la surface de joint de grains supprimée par la formation

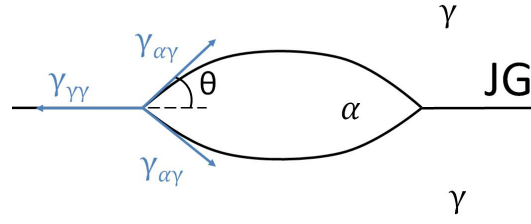


FIGURE 1.2 – Germination hétérogène d'un germe de ferrite sur un joint de grains austénitiques.

du germe et  $\gamma_{\gamma\gamma}$  énergie interfaciale du joint de grains. La présence du germe sur un défaut cristallin réduit ainsi la variation totale d'énergie libre de formation d'un germe,  $\Delta G$ , d'une composante proportionnelle à la variation d'énergie interfaciale du joint de grains.

$$\Delta G_{hét} = -V_{\alpha}(\Delta G_v - \Delta G_s) + A_{\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} - A_{JG}\gamma_{\gamma\gamma} \quad (1.2)$$

On définit la dépense énergétique nécessaire pour initier la germination par  $\Delta G^*$ . Dans le cas d'une germination hétérogène, la barrière de germination  $\Delta G_{hét}^*$  est proportionnelle à  $\Delta G_{hom}^*$  et à un facteur  $S_f$  qui dépend uniquement de  $\cos\theta$ , *i.e.* de la forme du germe (avec  $S_f \leq 1$ , et  $\cos\theta = \gamma_{\gamma\gamma}/2\gamma_{\alpha\alpha}$ ), équation 1.3 [1]. Le potentiel d'un joint de grains à réduire  $\Delta G_{hét}^*$  est donc proportionnel au ratio  $\gamma_{\gamma\gamma}/2\gamma_{\alpha\alpha}$ . La germination homogène est un processus moins favorisé d'un point de vue énergétique vis-à-vis de la germination hétérogène. La vitesse de germination, exprimée en germe par unité de volume et de temps, est proportionnelle à  $\exp(-\Delta G^*/kT)$  [1] [2], avec  $k$  la constante de Boltzmann. La germination hétérogène sera donc plus rapide qu'une germination homogène ( $\Delta G_{hét}^* \leq \Delta G_{hom}^*$ ).

$$\Delta G_{hét}^* = \Delta G_{hom}^* S_f \quad (1.3)$$

La plupart des transformations de phases des aciers qui se produisent par un mécanisme de germination-croissance, font intervenir un processus de germination hétérogène car les défauts cristallins y sont nombreux.

La croissance des germes est ensuite amorcée par les mécanismes de diffusion. La vitesse de croissance est donc contrôlée par la température. Lorsque la température est basse, la vitesse de croissance est ralentie voire quasiment nulle, la transformation ne se produit pas malgré un grand nombre de germes, le système est à l'état hors-équilibre (métastable). L'intersection entre les germes qui ont crû forme les joints de grains, ce sont des zones de forte énergie qui accommodent la désorientation entre les grains.

La variation de température influence donc la vitesse de germination des nouvelles phases, mais également leur croissance. Ainsi, selon les conditions de traitement thermique et la composition de l'acier, plusieurs transformations de la phase austénitique peuvent se produire aboutissant

## 1.1. Les transformations de phase de l'austénite

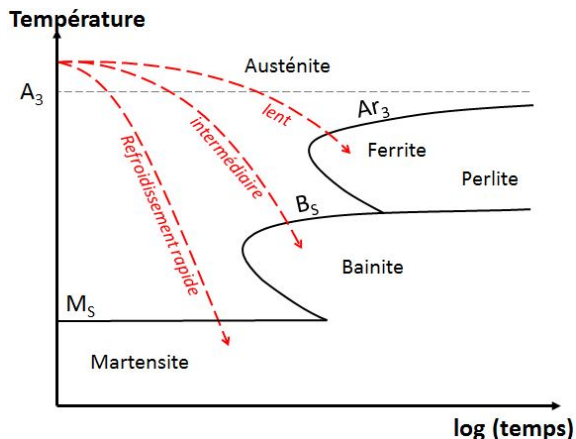


FIGURE 1.3 – Diagramme typique de transformation en refroidissement continu (TRC) pour un acier hypoeutectoïde non allié à partir d'une température de trempe supérieure à la limite supérieure du domaine d'existence de la ferrite  $\alpha$ .

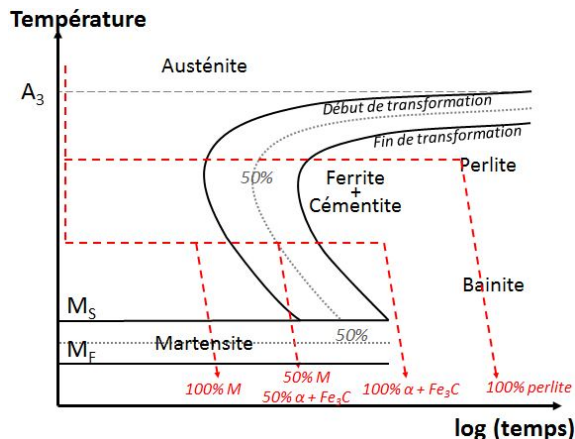


FIGURE 1.4 – Diagramme typique de transformation en conditions isothermes (TTT, Transformation-Temps-Température) pour un acier hypoeutectoïde non allié austénitisé puis refroidit rapidement jusqu'à différentes températures de maintien.

à l'obtention de phases ou composés stables ou métastables. Les travaux de recherches présentés ici sont menés sur un acier hypoeutectoïde à 0,36% poids de carbone (teneur inférieure au point eutectoïde à 0,77%C poids). Davantage de détails seront donnés sur le choix de la nuance au [chapitre 2](#). Seules les transformations de phase à l'état solide de ces aciers seront abordées dans ce manuscrit.

Les transformations de la phase austénitique en conditions hors-équilibre peuvent être obtenues après deux types de traitements thermiques : lors de maintiens isothermes, et lors de refroidissements continus. Les transformations lors de refroidissements continus sont résumées sur un diagramme de transformation en refroidissement continu (TRC), un diagramme typique est présenté en figure 1.3 pour un acier non allié. Les transformations lors de maintiens isothermes sont résumées sur un diagramme de transformations en conditions isothermes (TTT), figure 1.4 pour un acier non allié.

L'étude des TRC, permet de définir les transformations de l'austénite au cours de refroidissements plus ou moins rapide. Les vitesses de refroidissement sont ici données à titre d'illustration, elles peuvent varier en fonction de la composition de l'acier. Pour un refroidissement lent, environ 1°C/s, les transformations prévues par le diagramme d'équilibre sont respectées. En dessous de la température  $A_{r3}$ , l'austénite se transforme en ferrite (dite proeutectoïde pour les aciers hypoeutectoïdes) et cémentite. Si la température diminue en dessous de la température  $A_{r1}$ , qui est la limite du domaine d'existence de l'austénite lors d'un refroidissement lent, la phase austénitique peut se transformer en *perlite*, qui est un mélange de ferrite et de cémentite. La formation de ce composé est issue de l'appauvrissement local de l'austénite en carbone lors de la germination de la cémentite. Cette austénite locale appauvrie en carbone va former de la ferrite. Des colonies de lamelles alternées de ferrite puis de cémentite se développent et constituent la *perlite*, figure 1.6. Lors d'un refroidissement rapide, supérieur à 50°C/s, le carbone ne diffuse pas, la structure de l'austénite passe alors sans diffusion à une nouvelle organisation moins instable à

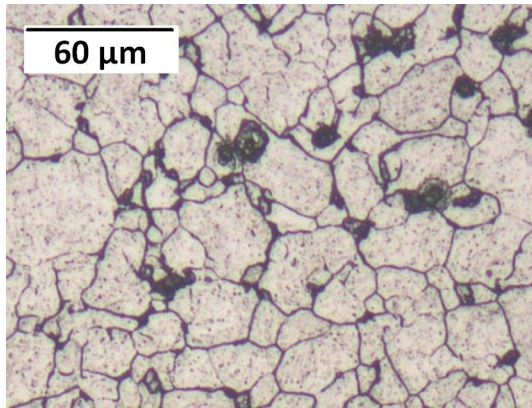


FIGURE 1.5 – Microstructure austénitique. Micrographie optique issue de l'étude.

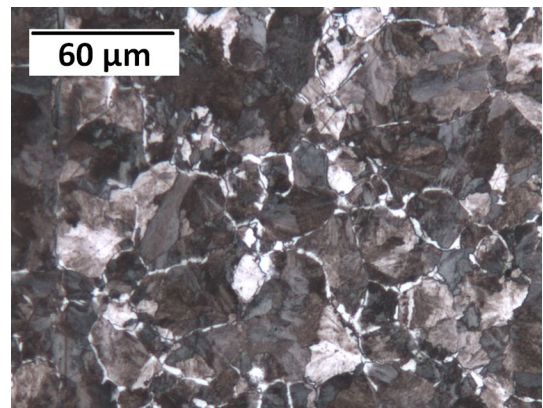


FIGURE 1.6 – Microstructure ferrito-perlitique (ferrite phase blanche, perlite constituant sombre). Micrographie optique issue de l'étude.

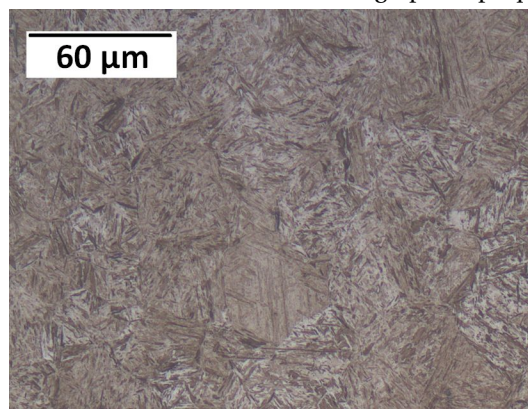


FIGURE 1.7 – Microstructure de la martensite. Micrographie optique issue de l'étude.

basse température que l'austénite : la *martensite*, figure 1.7. La formation de martensite débute à la température  $M_S$ . D'avantage de détails sur cette transformation seront apportés dans la partie suivante de ce chapitre. Pour un refroidissement que nous qualifierons d'intermédiaire (entre  $1^\circ\text{C/s}$  et  $50^\circ\text{C/s}$ ), l'austénite se transforme en un composé appelé *bainite*. La température de début de transformation est notée  $B_S$ . La bainite est un agrégat constitué de plaquettes de ferrite séparées par de la cémentite, de l'austénite résiduelle ou de la martensite. La microstructure de la bainite dépend principalement de la température à laquelle elle se forme. Ces transformations peuvent également avoir lieu lors de maintiens en température plus ou moins longs. On regroupe les résultats des transformations de l'acier au cours du temps sur un TTT, figure 1.4. Le traitement thermique appliqué pour la construction de ce graphique consiste à porter un échantillon à l'état austénitique, puis à le tremper rapidement à une température à laquelle il est maintenu. La transformation de l'acier au cours du temps est alors étudiée et les résultats pour différentes températures de maintien sur des durées plus ou moins longues sont reportées sur le TTT.

Les éléments d'additions peuvent également influencer les cinétiques de transformations. Dans certains aciers, l'ajout d'éléments comme le bore, ou encore le manganèse, le chrome, le molybdène, ou le nickel, permet par différents mécanismes d'améliorer la trempabilité de l'acier [3] [4], qui définit le potentiel de l'acier à former de la martensite à la suite d'un refroidissement rapide et continu jusqu'à température ambiante. C'est cet effet du bore sur la trempabilité des aciers trem-

pants qui est à l'origine de cette étude sur la ségrégation du bore. Dans des conditions favorables, la ségrégation du bore gêne la germination hétérogène de la ferrite lors du refroidissement. Il est communément admis que la ferrite germe aux joints de grains austénitiques [5–7]. La présence de bore sur ces joints de grains diminue leur énergie interfaciale  $\gamma_{\gamma\gamma}$  [7], ce qui augmente la dépense énergétique  $\Delta G_{\text{hét}}^*$  nécessaire pour initier la germination hétérogène (la réduction de  $\Delta G_{\text{hét}}^*$  est proportionnelle à  $\cos\Theta = \gamma_{\gamma\gamma}/2\gamma_{\gamma\alpha}$ , équation 1.2). La germination hétérogène devient ainsi moins favorable en présence de bore aux joints de grains. La germination de la ferrite est ralentie, voire retardée, ce qui favorise la formation de martensite. D'avantage de détails sur l'effet bore dans les aciers seront donnés en [chapitre 2](#).

Les analyses expérimentales, menées dans notre étude de la ségrégation intergranulaire du bore, ont été effectuées sur des échantillons à température ambiante. Il est admis que la ségrégation intergranulaire du bore est localisée aux joints de grains austénitiques [6–9]. Cependant, l'acier hypoeutectoïde ne peut pas être obtenu sous forme 100% austénitique pour une température inférieure à la limite de stabilité de la ferrite, notée  $A_3$  ( $\approx 800^\circ\text{C}$  pour les aciers qui nous intéressent). Les aciers trempants au bore sont alors étudiés sous forme martensitique, car la martensite présente l'avantage de conserver la trace des joints de grains austénitiques après transformation. On parlera alors d'*anciens joints de grains austénitiques* ou *PAGB* de l'anglais *prior austenite grain boundary* pour désigner ces interfaces particulières. La suite de cette section s'attache à décrire la transformation de l'austénite en martensite et leurs relations.

### La transformation martensitique

Au cours d'un refroidissement très rapide, les atomes de carbone de la phase austénitique CFC n'ont pas le temps de diffuser. Ils vont rester piégés dans le réseau en cours de transformation CFC  $\rightarrow$  CC et former un nouveau composé : la *martensite*, notée  $\alpha'$ , de structure tétragonale centrée (TC). C'est un composé métastable, *i.e.* non prévu par le diagramme d'équilibre Fer-Cémentite. Il est obtenu par refroidissement rapide de la phase austénitique ( $>50^\circ\text{C/s}$ ). Cette transformation est dite *displacive*, elle se manifeste par un changement du réseau cristallin grâce à de très faibles déplacements des atomes de fer (bien inférieurs au paramètre de maille), on admet de ce fait qu'elle se produit sans diffusion. La martensite possède ainsi la même composition chimique que la phase mère austénitique. Malgré cette similarité, c'est un composé très dur grâce à sa microstructure particulière, d'avantage de détails seront donnés dans les paragraphes suivant. Dans ce manuscrit, seule la martensite obtenue dans le cas d'un acier dont la teneur en carbone est de l'ordre de 0,36%C poids, teneur des aciers trempants au bore étudiés, sera abordée.

Le cristal de martensite formé, la *latte*, pivote ou s'incline dans une nouvelle orientation par rapport au cristal parent d'austénite suivant un plan commun aux deux microstructures appelé *plan invariant*, ou *plan d'accolement*. Dans les aciers étudiés, le plan invariant est proche des plans  $\{111\}$  de l'austénite [10]. La déformation hétérogène s'opère parallèlement à ce plan, ce qui entraîne des déformations plastiques à l'interface entre la phase mère, l'austénite, et la microstructure fille, la martensite, illustration en figure 1.8.

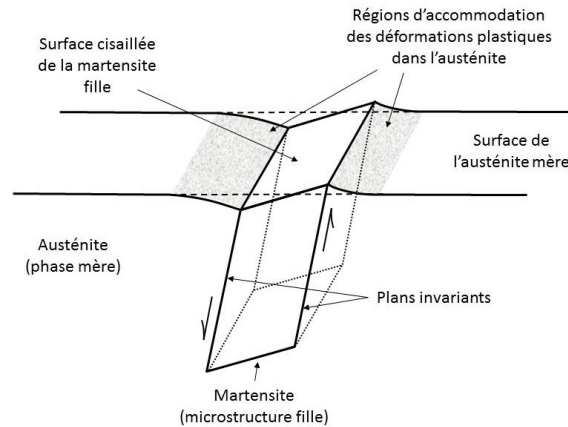


FIGURE 1.8 – Représentation de la formation d'une latte de martensite dans une matrice austénitique. Adaptation [11]

Dans les aciers, il y a deux paramètres cristallins qui soulignent la dépendance entre ces deux microstructures mère et fille : le plan invariant, et la relation d'orientation entre le cristal de la phase mère et la microstructure fille (plans et directions de chacune des deux microstructures). Certaines relations d'orientations entre les deux microstructures sont identifiées, comme les relations de Kurdjumov et Sachs (K-S, relation 1.4) [12] ou celles découvertes par Nishiyama et Wassermann (N-W, relation 1.5) [13] [14] entre autres. Ces relations incluent des orientations équivalentes entre les familles de plans et directions, on parle alors de *variants cristallographiques*. Un variant est donc une orientation équivalente entre la phase mère et fille qui respecte les relations d'orientations de K-S ou encore de N-W. Par exemple, dans les relations d'orientations décrites par K-S il y a 24 variants possible, ce qui signifie qu'une orientation d'austénite peut engendrer 24 orientations de martensite. Dans ce système, les variants martensitique sont notés V1, V2, ..., V24 et regroupés en plusieurs groupes selon leur relation avec le plan austénitique de formation. L'austénite peut présenter 4 plans de la famille {111}, ils permettent la classification des variants en 4 groupes (cf. figure 1.9). La figure 1.10 illustre les 6 variants qui peuvent se former à partir d'un même plan austénitique (111), ils constituent le premier groupe. Cette relation d'orientation qui existe entre les deux microstructures sera exploitée dans la partie expérimentale de cette étude, chapitre 4.

$$\begin{matrix} \{111\}_{\gamma} || \{110\}_{\alpha'} \\ < 110 >_{\gamma} || < 111 >_{\alpha'} \end{matrix} \quad (1.4)$$

$$\begin{matrix} \{111\}_{\gamma} || \{110\}_{\alpha'} \\ < 112 >_{\gamma} || < 110 >_{\alpha'} \end{matrix} \quad (1.5)$$

L'existence d'orientations équivalentes entre les variants permet d'expliquer l'existence de lattes d'orientations différentes. Les variants peuvent s'arranger pour accommoder la déformation résultant du changement de structure. L'auto-accommodation de la martensite engendre donc une microstructure particulière constituée d'une multitude de lattes orientées différemment. On définit leur agencement suivant deux entités : les *blocs* et les *paquets*, comme l'illustre schématiquement la figure 1.11. Ce regroupement s'effectue en fonction des relations entre variants et plans invariants existants. Un bloc est le regroupement de lattes d'orientations cristallines proches issues d'un seul variant. Un paquet est le regroupement de plusieurs blocs issus du même plan in-

## 1.1. Les transformations de phase de l'austénite

Variant	Plane parallel	Direction parallel
V1	$(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}01]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V2	$(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}0\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V3	$(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[01\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V4	$(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[01\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V5	$(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[1\bar{1}0]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V6	$(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[1\bar{1}0]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V7	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[10\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V8	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[10\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V9	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V10	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V11	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[0\bar{1}1]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V12	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[0\bar{1}1]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V13	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V14	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V15	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}0\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V16	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}0\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V17	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}10]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V18	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}10]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V19	$(11\bar{1})_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}10]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V20	$(11\bar{1})_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[\bar{1}10]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V21	$(11\bar{1})_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V22	$(11\bar{1})_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V23	$(11\bar{1})_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[10\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$
V24	$(11\bar{1})_{\gamma} // (011)_{\alpha}$	$[10\bar{1}]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$

FIGURE 1.9 – Tableau résumant les 24 variants cristallographiques entre l'austénite et la martensite selon les relations de K-S [15].

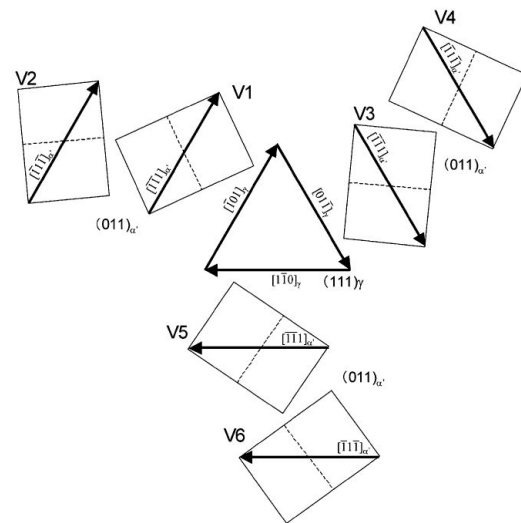


FIGURE 1.10 – Schématisation de six variants respectant les relations d'orientation de K-S à partir du plan austénitique (111) - le triangle représente le plan (111) de l'austénite avec les directions associées au relations d'orientations de K-S, et les rectangles les plans (011) de la martensite [15].

variant. L'austénite peut former plusieurs plans invariants, il peut donc y avoir la formation de plusieurs paquets au sein d'un seul grain d'austénite. La figure 1.12 illustre une microstructure martensitique en lattes agencées en blocs et paquets. La désorientation angulaire à l'interfaces entre deux lattes, deux blocs et deux paquets ne sont pas du même ordre. La désorientation aux joints de paquets est l'ordre de 45-60°, lorsque celle aux joints de blocs est de l'ordre de 5-20°, quand à la désorientation entre lattes au sein d'un même bloc elle est généralement inférieure à 5° [16][15]. C'est cette microstructure particulière, constituée d'une multitude de petits grains que sont les lattes, qui confère à la martensite sa dureté importante par rapport à d'autre phase ou composé métallique. La présence des lamelles de martensites accommodées dans tous les sens rigidifient le matériau, le mouvement des dislocations à travers les différentes orientations (variants) est plus difficile ce qui augmente la dureté, c'est l'effet hall-petch.

Il est également important de noter que la transformation martensitique est *athermale* et progresse en fonction de l'abaissement de la température. L'absence de diffusion explique qu'il n'y ait pas d'influence du temps, elle se produit à la vitesse du son dans les solides. Ainsi, pour la martensite parle-t-on de *Martensite start* ( $M_s$ ), pour la température à laquelle la transformation commence, et de *Martensite finish* ( $M_f < M_s$ ), pour la température en dessous de laquelle il n'y a plus de formation de martensite avec la diminution de la température. La température  $M_s$  peut être influencée à la hausse ou à la baisse suivant différents paramètres comme la nature des éléments d'addition, la grosseur du grain d'austénite parent ou l'application de contraintes. La fraction de martensite formée dépend uniquement de la température (inférieure à  $M_s$ ), l'austénite non transformée restante est instable à basse température, elle est appelée *austénite résiduelle*. Dès que l'on augmente la mobilité atomique par augmentation de la température, la martensite se transforme

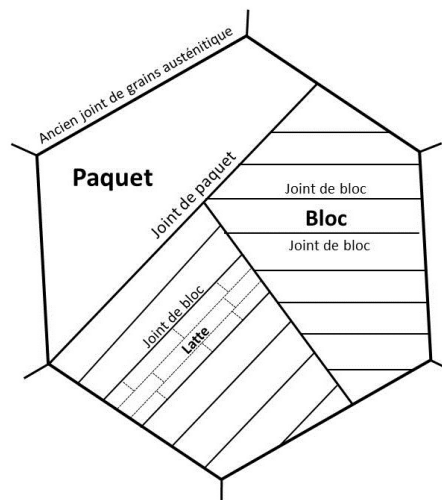
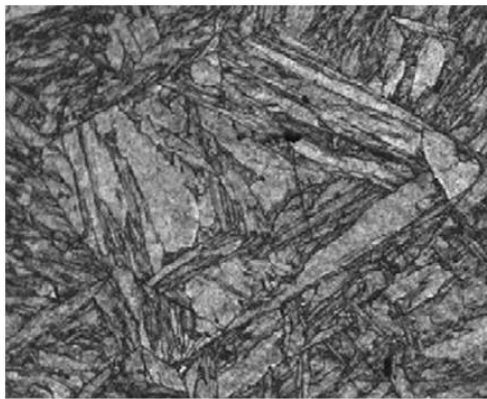
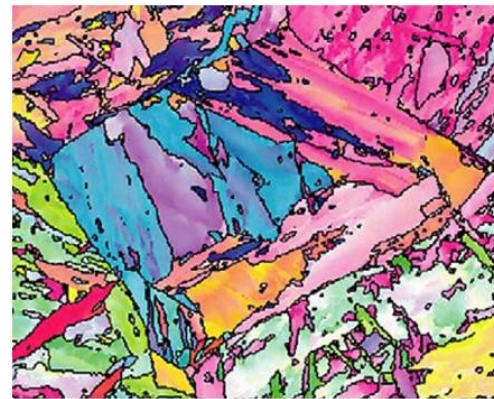


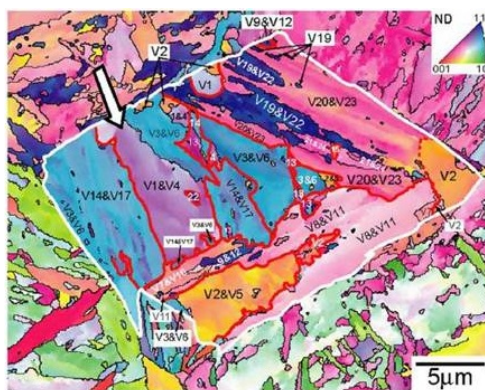
FIGURE 1.11 – Conformation typique de la martensite en lattes, blocs et paquets. Traduction [15]



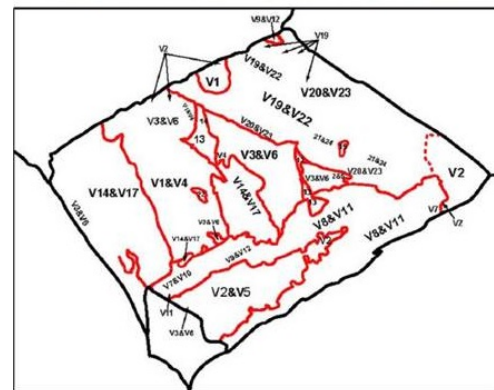
(a) Cartographie du contraste de bande indiquant la qualité de l'indexation EBSD sur la surface de l'échantillon - du clair au sombre, respectivement de la meilleure qualité d'indexation à la moins bonne.



(b) Cartographie couleurs IPF (*inverse pole figure*) indiquant les orientations cristallines de chaque cristal indexé sur la surface de l'échantillon issue de l'analyse EBSD - les lignes noires sur la cartographie indiquent des joints de grains ayant une désorientation supérieure à 10°.



(c) Superposition de la cartographie IPF avec la position des joints de paquets, en rouge, et des anciens joints de grains austénitiques, en blanc.



(d) Position des joints de paquets, en rouge, et des anciens joints de grains austénitiques, en noir

FIGURE 1.12 – Cartographie EBSD typique d'une microstructure martensitique en lattes, images d'un ancien grain austénitique sur la même zone [15].



en phases ou composés prévus par le diagramme d'équilibre comme la ferrite ou la cémentite avec potentiellement la formation de carbures (carbures intermédiaires).

## 1.2 La ségrégation intergranulaire, le cas du bore dans les aciers

Une étude approfondie des phénomènes de ségrégations intergranulaires est nécessaire pour comprendre le rôle du bore sur les processus de transformation de la phase austénitique. Dans le cas du bore, deux mécanismes entrent en jeu : la ségrégation à l'équilibre et la ségrégation hors-équilibre.

### 1.2.1 La ségrégation à l'équilibre

Cette ségrégation est caractérisée par des redistributions locales de solutés aux joints de grains pilotés par la minimisation de l'énergie libre. Ce mécanisme est piloté par la thermodynamique, la teneur au joint de grains et dans la matrice (le grain) tendent vers une valeur d'équilibre dépendant de la température. L'équation de McLean ci-dessous [17], relation 1.6, donne la teneur à l'équilibre de solutés, ici le bore, aux joints de grains,  $X_B^J$ , en relation avec la température et la fraction atomique de solutés libres présents dans la matrice,  $X_B^m$ , pour un système binaire. Il suppose dans cette dernière que l'interaction entre le soluté et les joints de grains peut être caractérisée par une énergie d'interaction négative  $\Delta E$  constante. L'équation de McLean, relation 1.6, peut être simplifiée par la relation 1.7 lorsque  $X_B^m \ll 1$  comme c'est le cas pour le bore dans les aciers étudiés. Dans la notation de McLean, X se réfère à la fraction atomique des espèces (plutôt que la concentration par unité de volume  $C = X/V_{at}$ , avec  $V_{at}$  le volume atomique du matériau). Dans le reste de ce manuscrit, nous utiliserons le formalisme de McLean avec le terme X pour parler de la fraction atomique.

$$\frac{X_B^J}{1 - X_B^J} = \frac{X_B^m}{1 - X_B^m} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (1.6)$$

$$X_B^J = \frac{X_B^m}{X_B^m + \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (1.7)$$

Avec,

$X_B^J$  : fraction atomique à l'équilibre de bore dans le joint de grains

$X_B^m$  : fraction atomique de bore libre dans la matrice

$\Delta E < 0$  : gain d'énergie dû à la ségrégation (J/mol)

k : constante de Boltzmann (J/K)

T : température (K)

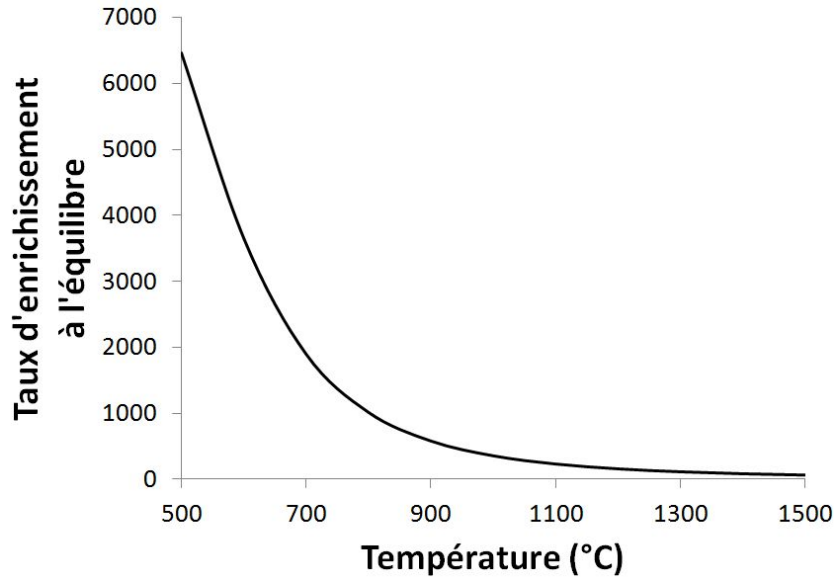


FIGURE 1.13 – Illustration de l'évolution du taux d'enrichissement à l'équilibre,  $s_e^T$ , en bore dans le joint de grains austénitique en fonction de la température appliquée, équation 1.8. Les valeurs présentées ici ont été obtenues avec  $\Delta E = 0,65$  eV [18] ainsi qu'avec l'approximation  $X_B^m = X_B^0 = 97$  ppm.

Ainsi, la teneur à l'équilibre en solutés ségrégés aux joints de grains croit lorsque la température baisse. La figure 1.13 illustre l'évolution du taux d'enrichissement à l'équilibre en bore au joint de grains, noté  $s_e^T$ , à une température  $T$  pour  $t \rightarrow \infty$ , équation 1.8. Il est intéressant de noter que le temps nécessaire pour atteindre la valeur d'équilibre varie avec la température car il est lié à la mobilité des atomes de solutés. Lorsque la température augmente, la mobilité des atomes augmente. La teneur à l'équilibre en solutés sera donc atteinte plus rapidement à une température  $T_1$  que à température plus basse  $T_2$ .

$$s_e^T = \frac{X_B^J}{X_B^m} = \frac{1}{X_B^m + \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (1.8)$$

Dans le cas d'une trempe infiniment rapide depuis  $T_1$  jusqu'à  $T_2 < T_1$  suivie d'un maintien en température à  $T_2$  dans le domaine austénitique, figure 1.14, les solutés présent à  $T_1$  aux joints de grains sont conservés après la trempe. Ainsi, si l'équilibre était atteint à  $T_1$ , on s'attend à ce que cette valeur soit conservée au début du palier. A la température  $T_2$  est attendue une teneur à l'équilibre plus élevée que à  $T_1$ . La ségrégation des solutés a toujours lieu, mais la diffusion y est plus lente que à  $T_1$  où la température est plus élevée. McLean [17] décrit ainsi la cinétique de ségrégation à  $T_2$  après une trempe idéale (infiniment rapide) depuis l'équilibre thermodynamique à  $T_1$  jusqu'à  $T_2 < T_1$  par l'équation 1.9.

$$X_B^{J(T_2)}(t) = X_B^{J(T_2)}(\infty) - X_B^m * (s_e^{T_2} - s_e^{T_1}) * E(t) \quad (1.9)$$

Avec le terme  $E(t)$  décrit dans la relation 1.10.

$$E(t) = \exp(\chi(t)^2) * \operatorname{erfc}(\chi(t)) \quad (1.10)$$

Où,

$$\chi(t) = \frac{2\sqrt{D_B^{T_2} t}}{e s_e^{T_2}} \quad (1.11)$$

Avec,

$X_B^{J(T_2)}(t)$  : fraction atomique en bore dans le joint de grains après un temps  $t$  à  $T_2$ ;

$X_B^{J(T_2)}(\infty)$  : fraction atomique en bore à l'équilibre dans le joint de grains atteinte pour un temps infini à  $T_2$ , équation 1.7;

$X_B^m$  : fraction atomique en bore libre à l'intérieur du grain, supposée constante dans les conditions d'équilibre. Pour les calculs analytiques, on admet l'approximation suivante  $X_B^m \approx X_B^0$ , avec  $X_B^0$  la fraction atomique nominale en bore de l'alliage. En effet d'après la conservation de la matière  $X_B^0 = X_B^J f_J + X_B^m (1 - f_J)$ , lorsque la fraction de joints de grains, notée  $f_J$ , est faible ( $f_J < 0,05\%$ , pour des grains de diamètre plus large que 1 micromètre dans notre étude),  $X_B^m$  devient proche de la valeur de  $X_B^0$ ;

$s_e^{T_2}$  : taux d'enrichissement à l'équilibre caractéristique de la température de trempe si l'échantillon a été maintenu à cette température pendant un certain temps, ici  $s_e^{T_2} = \frac{X_B^{J(T_2)}(\infty)}{X_B^m}$ ;

$s_e^{T_1}$  : taux d'enrichissement à l'équilibre  $s_e^{T_1} = \frac{X_B^{J(T_1)}(\infty)}{X_B^m}$ ;

$D_B^{T_2}$  : coefficient de diffusion du bore à  $T_2$  ( $m^2/s$ );

$t$  : temps de maintien à  $T_2$  après la trempe (s);

$e$  : épaisseur du joint de grains (m);

$T_1$  : Température de début de trempe;

$T_2$  : Température de sortie de trempe ( $T_1 > T_2$ )

On peut alors décrire le taux d'enrichissement temporel à la température  $T_2$  par le facteur  $s_e^{T_2}(t)$ , équation 1.12, dont l'évolution est présentée en figure 1.15. Notons que  $E(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$  de manière à ce que  $s_e^{T_2}(t \rightarrow \infty) \rightarrow s_e^{T_2}$ . De même que  $E(t = 0) = 1$  de manière à ce que  $s_e^{T_2}(t = 0) = s_e(T_1)$ .

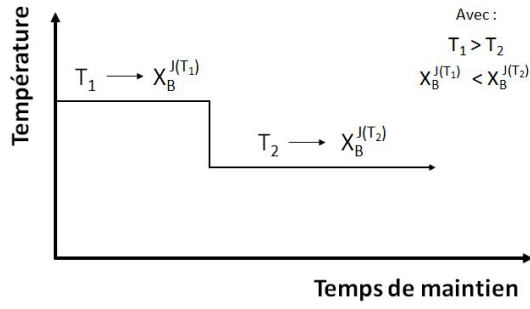


FIGURE 1.14 – Représentation du traitement thermique de trempes infiniment rapide de  $T_1$  jusqu'à  $T_2 < T_1$ . Les températures  $T_1$  et  $T_2$  sont comprises dans le domaine austénitique.

$T_1$  : température de trempes, avec  $X_B^{J(T_1)}$  la fraction atomique de bore au joint de grains à l'équilibre à cette température

$T_2$  : température de maintien isotherme, avec  $X_B^{J(T_2)}$  la fraction atomique de bore au joint de grains à l'équilibre à cette température

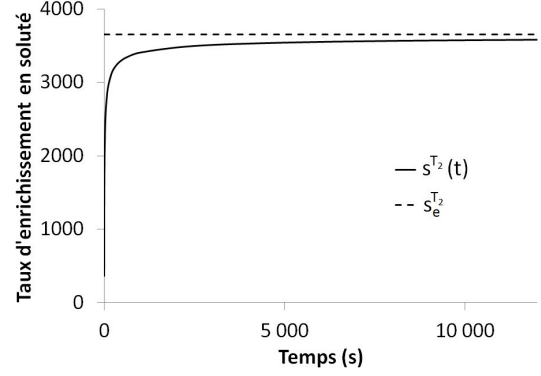


FIGURE 1.15 – Illustration de l'évolution du taux d'enrichissement en soluté,  $s^{T_2}(t)$ , équation 1.12, en fonction du temps de maintien à  $600^\circ\text{C}$  après une trempes infiniment rapide de  $1000^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ . Les valeurs présentées ici ont été obtenues avec

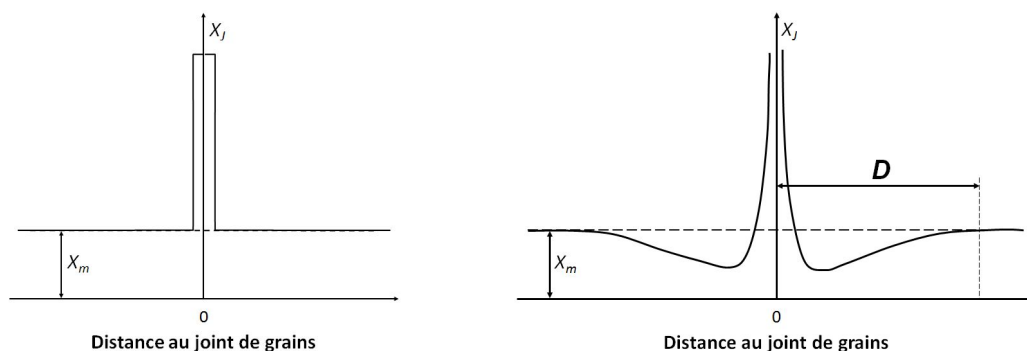
$D_B = 2.10^{-7} \exp\left(\frac{-1,15(\text{eV})}{kT}\right) \text{m}^2/\text{s}$  [18],  $e=0,5 \text{ nm}$ ,  $\Delta E = 0,65 \text{ eV}$  ainsi qu'avec l'approximation  $X_B^m = X_B^0 = 97 \text{ ppm}$ .

$$\begin{aligned}
 s^{T_2}(t) &= \frac{X_B^{J(T_2)}(t)}{X_B^m} \\
 &= \frac{X_B^{J(T_2)}(\infty) - X_B^m * (s_e^{T_2} - s_e^{T_1}) * E(t)}{X_B^m} \\
 &= s_e^{T_2} - (s_e^{T_2} - s_e^{T_1}) * E(t)
 \end{aligned} \tag{1.12}$$

A l'équilibre thermodynamique, la teneur  $X_B^m$  dans la matrice est équilibrée, on s'attend donc à ce que la forme du profil de ségrégation autour du joint de grains soit proche de la figure 1.16(a). Lors d'un traitement thermique tel que celui de la figure 1.14, l'équilibre n'est atteint qu'après un certain temps de maintien à  $T_2$ . La forme du profil de ségrégation pour un système en état hors-équilibre devrait être proche de la figure 1.16(b). L'étendue de la zone d'appauvrissement autour du joint de grains, notée  $D$  sur la figure, dépend de l'étendue de la zone dont proviennent les atomes de solutés lors de leur diffusion, et donc de leur mobilité. Si la mobilité est importante (température élevée) la diffusion des atomes couvre de grandes distances, ce qui étalera l'appauvrissement en bore dans la matrice sur des zones importantes.

Il est important de noter que pendant la trempes une ségrégation à l'équilibre peut également se produire, cela dépend de la mobilité atomique. Plus la vitesse de refroidissement est basse, plus l'échantillon va passer de temps à de hautes températures avec une forte mobilité des atomes, les solutés sont alors rapides et peuvent couvrir de plus grandes distances de diffusion. Une partie des solutés aura ainsi le temps d'enrichir les joints de grains (afin d'atteindre la teneur à l'équilibre attendue à  $T_2$  qui est plus élevée que à  $T_1$ ). A l'inverse pour de fortes vitesses de refroidissement l'échantillon passera peu de temps à de hautes températures. La mobilité des impuretés sera donc plus faible et sur une zone de faible étendue. La diffusion des solutés sera plus lente engendrant

## 1.2. La ségrégation intergranulaire, le cas du bore dans les aciers



(a) Profil de fraction atomique autour d'un joint de grains à l'équilibre thermodynamique.

(b) Profil de fraction atomique autour d'un joint de grains en état hors-équilibre lors d'une ségrégation à l'équilibre.

FIGURE 1.16 – Schématisation d'un profil de fraction atomique au voisinage d'un joint de grains.

un mécanisme de ségrégation à l'équilibre peu important.

### 1.2.2 La ségrégation hors-équilibre

La théorie de la *ségrégation hors-équilibre* est abordée pour la première fois par Aust *et al.* [19] et Anthony [20] dans les années 60. C'est un phénomène qui a lieu dans un système qui n'est pas en état d'équilibre thermodynamique (toutefois, tous les états hors-équilibres ne correspondent pas à une ségrégation hors-équilibre [21], cf. figure 1.16(b) où l'interface est hors-équilibre mais uniquement pour des raisons de cinétiques). La ségrégation hors-équilibre est pilotée par la diffusion de complexes lacunes-solutés. Dans la matrice, certaines lacunes vont se lier aux atomes de bore pour former des complexes lacune-bore, notés VB. Lorsqu'il existe un excès de lacunes après trempe (passage d'une température  $T_1$  à  $T_2 < T_1$ ), un mouvement des lacunes s'amorce vers les puits de défauts que sont les joints de grains austénitiques pour s'y annihiler. Ainsi, lors de leur élimination, les lacunes (sous forme de complexes) vont emporter le bore aux joints de grains. La concentration en défauts et, plus important encore, leur migration vers les joints de grains régit ainsi la ségrégation hors-équilibre qui a donc trois origines possibles. Elle peut être induite par une variation de température, des irradiations ou encore l'application de contraintes. Pour cette étude, nous ne nous intéresserons qu'à la ségrégation induite par une baisse de la température à la suite d'une trempe.

La fraction de lacunes présente une valeur à l'équilibre, notée  $X_v$ , qui croît avec la température. Le graphique présenté en figure 1.17 illustre cette variation dans l'austénite. A l'équilibre thermodynamique, la fraction de lacunes en fonction de la température peut être décrite par l'équation 1.13, et la fraction atomique de complexes formés,  $X_{vB}$ , par l'équation 1.14 [18] qui n'est pas restreinte à l'équilibre thermodynamique.

$$X_v = K_v \exp\left(\frac{-E_{fv}}{RT}\right) \quad (1.13)$$

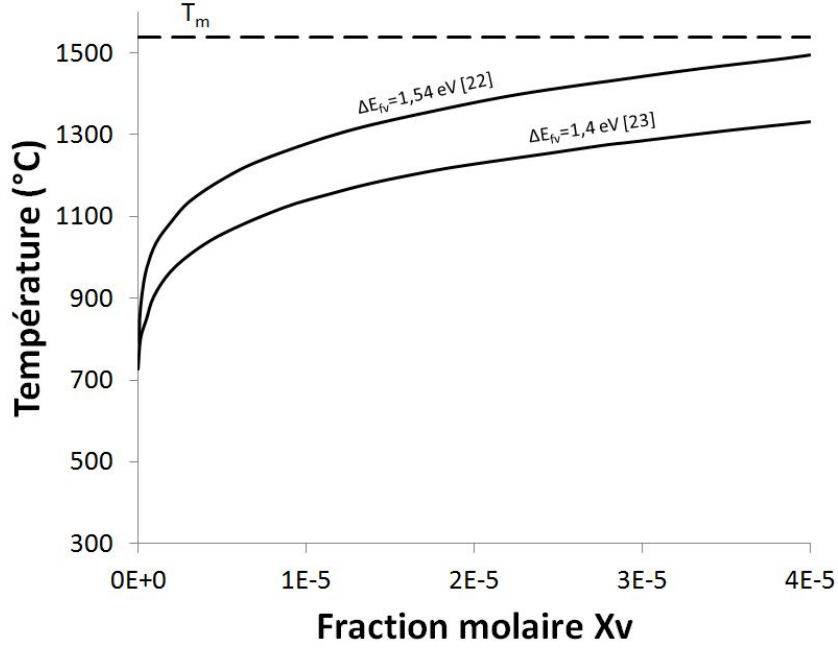


FIGURE 1.17 – Variations de la fraction de lacunes à l'équilibre en fonction de la température dans l'austénite pure;  $T_m$  : température de fusion de l'acier – Adaptations de la figure de Mercier *et al.* [2]. Données : [22], [23].

$$\begin{aligned} X_{vB} &= X_B^m X_v K_{vB} \exp\left(\frac{B_{vB}}{RT}\right) \\ &= X_B^m K_v K_{vB} \exp\left(\frac{B_{vB} - E_{fv}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1.14)$$

Avec,  $X_v$  la fraction de lacunes dans la matrice,  $X_{vB}$  la fraction de complexes formés dans la matrice,  $X_B^m$  la fraction atomique de bore libre dans la matrice. Attention, ici la fraction atomique totale en bore dans la matrice est la somme des atomes libres et de ceux sous forme de complexes soit :  $X_{B_{tot}}^m = X_B^m + X_{vB}$ . La conservation de la matière s'écrit donc selon l'équation 1.15.  $K_v$  et  $K_{vB}$  sont les constantes contenant plusieurs termes géométriques et entropiques,  $E_{fv}$  est l'énergie de formation d'une lacune dans la matrice (J/mol),  $B_{vB}$  est l'énergie de liaison des complexes lacune-bore (J/mol). Dans les aciers austénitiques  $E_{fv} \approx 1,4eV > B_{vB} \approx 0,5eV$  [18].  $R$  est la constante des gaz parfait (J/mol.K), et  $T$  la température en Kelvin.

$$X_B^0 = X_B^J f_j + X_{B_{tot}}^m (1 - f_j) \quad (1.15)$$

Afin de simplifier le raisonnement, prenons le cas d'une trempe infiniment rapide de  $T_1$  à  $T_2 < T_1$  suivie d'un maintien en température à  $T_2$ . Le passage de  $T_1$  à  $T_2$  est instantané, il n'y a donc pas de diffusion des espèces (solutés, complexes et lacunes). Ainsi à  $t=0$  seconde à  $T_2$ , la fraction atomique de solutés au joint de grains  $X_B^{J(T_2)}(t=0)$  reste égale à la fraction atomique de solutés dans le joint de grains à la température initiale  $T_1$ , notée ici  $X_B^{J(T_1)}(t_{trempe})$  (avec  $t_{trempe}$  le

temps auquel débute la trempe à  $T_1$ ). Il en est de même pour la teneur en complexes et en lacunes. Après la trempe, un système en sursaturation aspire à éliminer l'excès de lacunes qu'il contient. Le maintien en température à  $T_2$  permet la diffusion des différentes espèces (bore libre, lacunes et complexes), une ségrégation hors-équilibre s'amorce et enrichit le joint de grains. Une forte proportion d'atomes de bore est amenée aux joints de grains sur un laps de temps court par le mouvement rapide des complexes,  $D_{\nu B} = 2.10^{-6} \exp\left(\frac{-1,15(eV)}{kT}\right) m^2/s$  [18]. En guise de comparaison la diffusion des atomes de bore seuls est dix fois plus lente,  $D_B = 2.10^{-7} \exp\left(\frac{-1,15(eV)}{kT}\right) m^2/s$  [18]. Ainsi, lorsque le maintien à  $T_2$  est suffisamment long, la fraction atomique de bore dans le joint de grains peut dépasser la valeur d'équilibre attendue,  $X_B^{J(T_2)}$  (équation de McLean 1.7). Lorsque c'est le cas, ce surplus de bore aux joints de grains forme un gradient de concentration que le système cherche à éliminer afin d'atteindre l'équilibre. Les atomes de bore vont alors diffuser hors du joint de grains, c'est ce qui est communément appelé la *déségrégation*. Le degré de cette déségrégation dépend de la teneur en soluté contenu dans le joint de grains et de celle d'équilibre à  $T_2$ . A un même instant, des atomes de bore sont déposés aux joints de grains lors de la dissociation des complexes, pendant que d'autres atomes de bore diffusent hors du joint de grains. Nous parlerons alors de  $t_d$ , qui est le temps à partir duquel la déségrégation commence, et de  $t_{max}$ , qui est le temps pour lequel la teneur maximale en bore ségrégué hors-équilibre est obtenue dans le joint de grains et au delà duquel la déségrégation du bore supplante la proportion de bore apporté aux joints de grains. La ségrégation hors-équilibre s'arrête lorsqu'il n'y a plus de lacunes en excès et que l'équilibre thermodynamique est atteint.

On peut imaginer que l'évolution du profil de fraction atomique en bore autour d'un joint de grains austénitiques lors d'une ségrégation hors-équilibre soit proche de la figure 1.18. Dans le cas d'une trempe infiniment rapide de  $T_1$  à  $T_2 < T_1$  suivie d'un maintien en température à  $T_2$ , lorsque la ségrégation s'initie, la migration et la dissociation des complexes au joint de grains enrichit l'interface et crée une zone d'appauvrissement proche du joint de grains ( $t_1$ ). Si la teneur en solutés au joint de grains dépasse la valeur d'équilibre attendue,  $X_B^{J(T_2)}$ , la déségrégation s'amorce ( $t > t_d$ ). Les solutés sortants de l'interface enrichissent la zone proche du joint de grains pendant que la ségrégation continue ( $t_2$ ). Lorsque le processus de déségrégation est dominant ( $t > t_{max}$ ), l'enrichissement autour de l'interface devient plus important. Plus le système se rapproche de l'équilibre thermodynamique, plus le profil s'étale afin d'équilibrer la teneur en bore dans la matrice.

De la même façon, lors d'une trempe (non infiniment rapide), les mécanismes de ségrégation hors-équilibre et de déségrégation peuvent se mettre en place. La diffusion des espèces (bore libre, lacunes et complexes) peut en effet avoir lieu lors de la trempe si les conditions de refroidissement permettent leur mobilité. La figure 1.19(a) montre des profils de fraction atomique mesurés autour d'un joint de grains pour différentes vitesses de refroidissement. Ces mesures montrent que la vitesse de refroidissement affecte non seulement la teneur en bore aux joints de grains mais également le profil de fraction atomique autour du joint de grains. Un modèle développé afin de simuler la ségrégation hors-équilibre du bore [18], en accord avec des données expérimentales [25] [26], montre également une influence de la vitesse de trempe, figure 1.19(b).

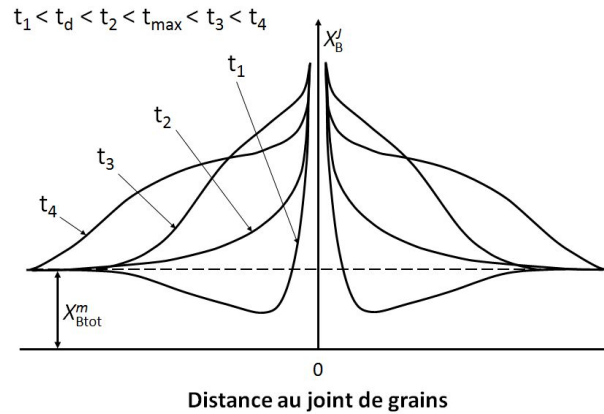
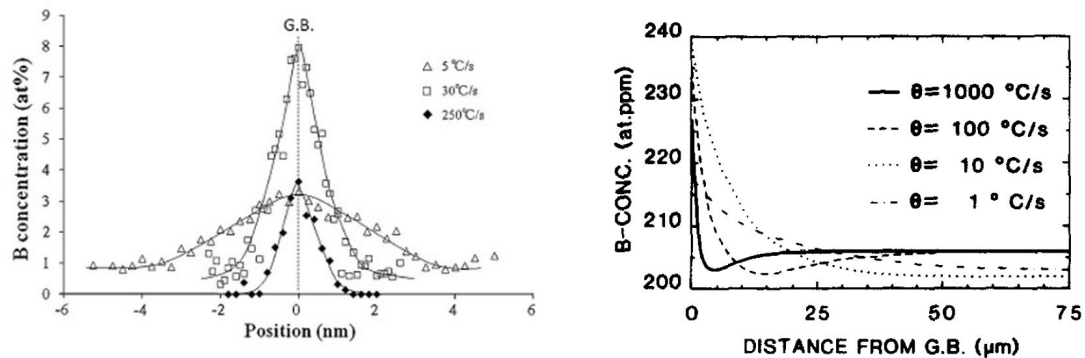


FIGURE 1.18 – Schématisation de l'évolution d'un profil de fraction atomique au voisinage d'un joint de grains lors d'une ségrégation hors-équilibre à la suite d'une trempe infiniment rapide de  $T_1$  jusqu'à  $T_2$ . Schéma inspiré de l'étude de He *et al.* [24].



(a) Profil de fraction atomique autour d'un joint de grains issu de l'analyse EELS [27]. (b) Profil de fraction atomique en bore autour d'un joint de grains issu de la simulation de Karlsson [18].

FIGURE 1.19 – Évolution d'un profil de fraction atomique en bore autour d'un joint de grains austénitique en fonction de la vitesse de trempe, par mesure expérimentale et simulation. L'auteur de la figure 1.19(b) précise que les données de la simulation ne sont pas adaptées pour donner une valeur précise proche du joint de grains, celui-ci est en effet estimé à 750 nm d'épaisseur (contre 1 nm environ dans la réalité) ce qui sous-estime largement la teneur en bore au joint de grains et explique l'écart d'ordre de grandeur observé entre les deux figures. La simulation est également à une dimension, contrairement à la réalité ce qui maximise les coefficients de diffusion des complexes et atomes de bore. Par ailleurs, elle ne tient pas compte de la ségrégation à l'équilibre ou d'une éventuelle précipitation.

Les plus fortes vitesses de refroidissement localisent l'enrichissement en bore sur un faible périmètre autour du joint de grains associé à un appauvrissement en bore, *i.e.* la teneur est inférieure à la teneur nominale de l'alliage, sur une région étroite autour de l'interface. À l'inverse, les vitesses les plus faibles affectent des zones plus étendues allant potentiellement jusqu'au cœur du grain. L'enrichissement est plus largement réparti et une zone appauvrie plus étendue se forme. L'enrichissement maximal en bore aux joints de grains se produit alors pour des vitesses de refroidissement intermédiaires. À cette vitesse, l'enrichissement reste relativement localisé autour du joint de grains avec une zone appauvrie qui n'atteint pas le centre du grain. Ces variations dépendent de la mobilité atomique. La diffusion des impuretés du grain vers les joints de grains (libre et sous



forme de complexes), va créer une zone appauvrie en bore. Plus la vitesse de refroidissement est basse, plus l'échantillon va passer de temps à de hautes températures avec une forte mobilité des lacunes, des atomes et des complexes leur permettant ainsi de couvrir de plus grandes distances de diffusion. Une partie des lacunes aura ainsi le temps de s'évacuer aux joints de grains ce qui diminue l'excès engendré par la variation de température. La diffusion des complexes provenant d'une zone étendue pouvant atteindre le cœur du grain sera également plus rapide. La diffusion des solutés hors du joint de grains, la déségrégation, aura également la possibilité de se mettre en place plus efficacement. A l'inverse pour de fortes vitesses de refroidissement l'échantillon passera peu de temps à de hautes températures. La mobilité des entités (impuretés, lacunes et complexes) sera donc plus faible et sur une zone de faible étendue. L'excès de lacunes ne pourra pas ou peu s'évacuer engendrant un mécanisme de ségrégation hors-équilibre peu important. Tingdong introduit le concept de vitesse de refroidissement critique  $\theta_c$  [28] [29], pour lequel l'enrichissement en bore ségrégré hors-équilibre est maximal. Pour une vitesse de refroidissement supérieure à  $\theta_c$  le processus de ségrégation hors-équilibre est dominant. A l'inverse, lorsque la vitesse de refroidissement est plus lente c'est le phénomène de déségrégation qui est dominant. La figure 1.20 illustre l'apport de solutés au joint de grains *via* une ségrégation hors-équilibre après une trempe.

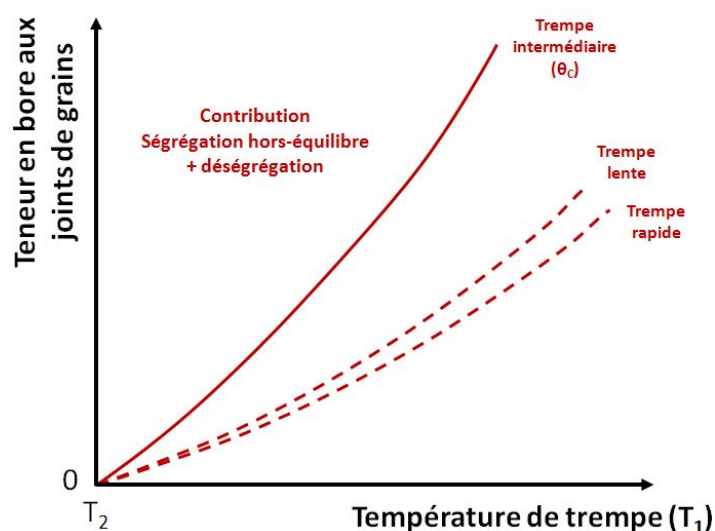


FIGURE 1.20 – Évolution schématisée de l'apport en solutés au joint de grains par les mécanismes de ségrégation hors-équilibre et de déségrégation à la fin d'une trempe depuis une température  $T_1$  jusqu'à une température inférieure  $T_2 < T_1$ , dans le domaine austénitique.  $T_2$  est constante, seule  $T_1$  varie. Lorsque  $T_1 = T_2$  il n'y a pas de trempe. L'évolution est schématisée pour différentes vitesses de trempe. Adaptation du travail de He *et al.* [30].

### 1.2.3 Contribution des deux mécanismes de ségrégation aux joints de grains

Dans le cas de la ségrégation du bore, les deux mécanismes de ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre coexistent bien souvent. Cette coexistence complexifie l'étude. Quelques travaux de simulation ont été effectués sur l'étude de la ségrégation hors-équilibre du bore [18] [28] [31] [32] [33] [34], pourtant aucune étude du même type, à notre connaissance, concerne l'étude globale de la ségrégation du bore incluant la ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre.

Pour un système présentant une coexistence des deux mécanismes de ségrégation intergranulaire, l'évolution de l'enrichissement en bore au joint de grains est la somme des contributions des deux mécanismes, avec une contribution de la déségrégation des solutés lorsque la teneur à l'équilibre est dépassée.

On peut imaginer que, à la suite d'une trempe de l'équilibre thermodynamique à  $T_1$  jusqu'à  $T_2 < T_1$ , pour une valeur  $T_1$  située dans les basses températures (*i.e.* l'écart entre  $T_1$  et  $T_2$  est très faible), l'apport de solutés à l'interface *via* le mécanisme de ségrégation hors-équilibre est faible, la teneur en fin de trempe est donc relativement proche de celle d'avant trempe, à savoir celle de l'équilibre à  $T_1$ . Lorsque la température  $T_1$  augmente, la teneur à l'équilibre de départ à la trempe est plus basse, mais l'enrichissement rapide *via* le mécanisme de ségrégation hors-équilibre enrichit fortement l'interface (le coefficient de diffusion des complexes est dix fois plus élevé que celui des atomes de bore libres [18]). La contribution de l'enrichissement du joint de grains par la diffusion du bore libre pendant la trempe est négligeable devant celle des complexes lacune-bore. La courbe noire en figure 1.21 schématise l'évolution de la teneur en bore au joint de grains à la fin d'une trempe lors de la coexistence des deux mécanismes de ségrégations en ne tenant compte que de la contribution de la ségrégation hors-équilibre et de la déségrégation (courbe rouge), et de l'évolution de la teneur à l'équilibre initiale au début de la trempe (la teneur à l'équilibre à  $T_1$ ).

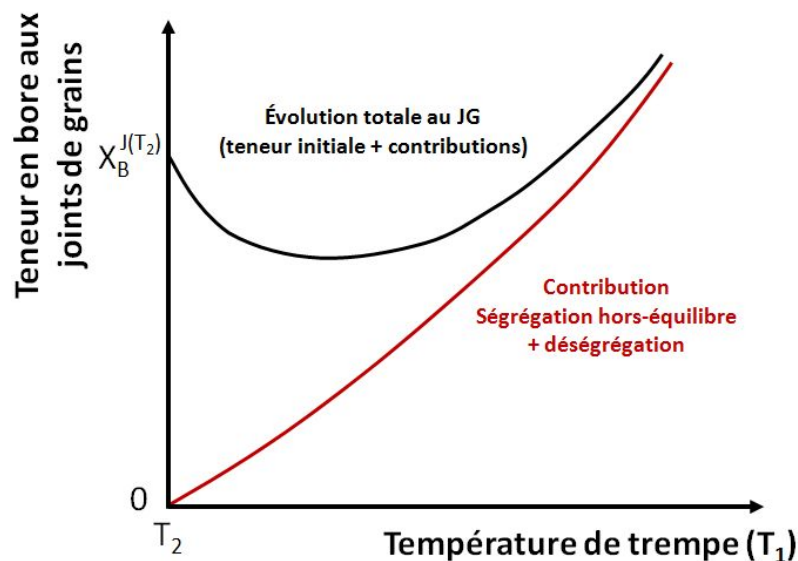


FIGURE 1.21 – Représentation schématique de l'enrichissement en bore aux joints de grains après une trempe d'une température  $T_1$  à une température inférieure notée  $T_2$ .  $T_2$  est constante, seule  $T_1$  varie. La vitesse de refroidissement ne varie pas et elle est non infinie. Lorsque  $T_1 = T_2$  il n'y a pas de trempe. La teneur en bore du joint de grain est relevé en fin de trempe. La courbe noire est tracée par addition des contributions de la ségrégation hors-équilibre et déségrégation (courbe rouge), tout en tenant compte de la teneur à l'équilibre avant trempe à chaque température  $T_1$ , tendance en figure 1.13. Adaptation du travail de He *et al.* [30].

L'effet d'un maintien isotherme est absent dans ces représentations. Dans le graphique 1.23, nous avons schématisé l'évolution de la teneur en bore dans le joint de grains au cours du temps lors d'un maintien en température après une trempe, figure 1.22. Un maintien à une température  $T_1$ , comprise dans le domaine austénitique, est appliquée suffisamment longtemps pour que

la teneur à l'équilibre  $X_B^{J(T_1)}$  soit atteinte en fin de palier. L'échantillon est ensuite trempé à une température  $T_2$ , toujours comprise dans le domaine austénitique, puis maintenu dans le temps à cette température. Au début du maintien à  $T_2$ , à  $t=0$ , le joint de grains présente une teneur en bore notée  $X_B^{J(T_2)}(t=0)$ . Cette teneur est représentative de l'enrichissement du joint de grains en fin de trempe, l'évolution de cette teneur est schématisée en figure 1.21. Dans le cas d'une trempe infiniment rapide, la fraction atomique de bore à  $t=0$  est égale à la fraction atomique de bore à l'équilibre à  $T_1$  ( $X_B^{J(T_2)}(t=0) = X_B^{J(T_1)}$ ). Si  $X_B^{J(T_2)}(t=0)$  est inférieure à la teneur à l'équilibre  $X_B^{J(T_2)}$  attendue à la température  $T_2$ , la ségrégation à l'équilibre se met en place au cours du maintien pour tendre vers cet équilibre thermodynamique, les atomes de bore diffusent vers les joints de grains. Dans le même temps, la variation de la température lors de la trempe a créé un excès de lacunes, la teneur à l'équilibre  $X_B^{T_1}$  étant bien plus importante que la teneur à l'équilibre  $X_B^{T_2}$  attendue. En fin de trempe, si cet excès n'a pas été entièrement annihilé *via* l'élimination des lacunes aux joints de grains, un mécanisme de ségrégation hors-équilibre s'amorcera au cours du maintien à  $T_2$ . Dans les premiers temps du maintien à  $T_2$  peuvent donc coexister les deux mécanismes de ségrégation qui apportent chacun du bore aux joints de grains. Lorsque c'est le cas, la teneur à l'équilibre  $X_B^{J(T_2)}$  est probablement très rapidement atteinte grâce à l'important flux de complexes lacune-bore parvenu aux joints de grains. On retrouve ensuite l'évolution de l'enrichissement en bore abordée en sous-section 1.2.2 pour la ségrégation hors-équilibre. Lorsque l'excès de lacunes présent dans la matrice n'est pas encore entièrement éliminé, la ségrégation hors-équilibre continue. La teneur en bore aux joints de grains dépasse alors la teneur à l'équilibre, et une déségrégation des atomes de bore se met en place afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique ( $t > t_d$ ). Lorsque le temps est inférieur au temps d'enrichissement maximal  $t_{max}$  l'apport de bore aux joints de grains est plus important que la quantité de bore sortant, la teneur en bore aux joints de grains continue donc d'augmenter. Passé  $t_{max}$ , l'apport en bore aux joints de grains *via* la dissociation des complexes lacune-bore ne compense plus la déségrégation, la teneur en bore aux joints de grains diminue pour tendre vers la valeur d'équilibre attendue  $X_B^{J(T_2)}$ . Une bosse, telle que représentée sur le graphique 1.23 de l'évolution temporelle de l'enrichissement en bore, est alors caractéristique de la présence d'une ségrégation hors-équilibre majeure à l'interface. Il est cependant important de noter qu'il n'y a de bosse dans le profil de l'évolution temporelle de l'enrichissement de l'interface lors d'un maintien isotherme, que si il y a une contribution majeure de la ségrégation hors-équilibre. Sans cela il n'y a qu'une augmentation linéaire qui se fond dans la contribution de l'équilibre. Ainsi, un profil linéairement croissant ne signifie pas nécessairement qu'il n'y a pas de ségrégation hors-équilibre.

Par l'existence des deux mécanismes de ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre, l'évolution de la teneur en bore aux joints de grains austénitiques dans le temps et au cours d'un traitement thermique n'est pas monotone, elle peut présenter trois régimes de ségrégation, figure 1.23. La teneur passe par une valeur maximale puis diminue si les conditions de temps et température s'y prêtent.

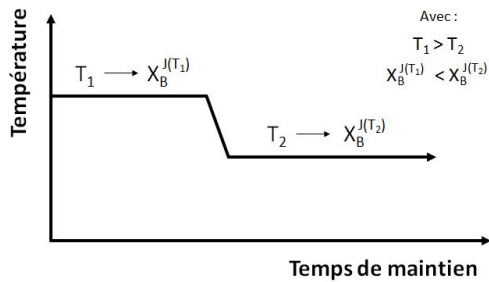


FIGURE 1.22 – Représentation du traitement thermique d'une trempe appliquée depuis l'équilibre thermodynamique à  $T_1$  jusqu'à une température inférieure  $T_2$ , suivie d'un maintien isotherme à  $T_2$  jusqu'à atteindre l'équilibre. La fraction atomique de bore à l'équilibre à  $T_1$  s'écrit  $X_B^{J(T_1)}$ , et s'écrit  $X_B^{J(T_2)}$  à  $T_2$ .

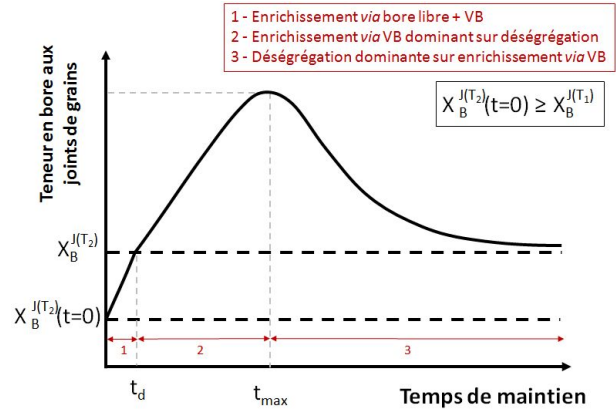


FIGURE 1.23 – Évolution schématisée de la teneur en bore aux joints de grains austénitiques au cours d'un maintien isotherme à  $T_2$  après une trempe depuis  $T_1 > T_2$ . Représentation des trois régimes de ségrégation. Dans le cas d'une trempe infiniment rapide la fraction atomique de bore à  $t=0$  est égale à la fraction atomique de bore à l'équilibre à  $T_1$  ( $X_B^{J(T_2)}(t=0) = X_B^{J(T_1)}$ ). Schéma inspiré de l'étude de He *et al.* [24].

#### 1.2.4 Mesure de la ségrégation du bore aux joints de grains

L'un des objectifs de cette thèse est de quantifier expérimentalement la teneur en bore aux joints de grains austénitiques. Peu d'études expérimentales ont été menées sur la quantification de la ségrégation du bore [27] [35–38]. Il y a deux raisons principales à cela. Premièrement le bore est un élément léger dont la quantification pour des teneurs nominales généralement inférieures à 100 ppm dans les aciers nécessite une limite de détection et de quantification très basse. Sa localisation dans un joint de grains, dont l'épaisseur avoisine 1 nm, nécessite également une bonne résolution spatiale. Aussi, peu de techniques d'analyses permettent d'approcher de telles exigences. La seconde raison est liée à la ségrégation qu'adopte le bore dans les aciers puisqu'il peut ségréger par les deux mécanismes de ségrégation à la fois. Cette coexistence complique donc l'identification expérimentale des proportions apportées par chacune d'elles et leurs possibles interactions. L'étude expérimentale de la ségrégation intergranulaire date de la fin des années 60 [39] avec l'autoradiographie, puis dans les années 70 [40] avec l'imagerie ionique au SIMS. Voici une liste des techniques parmi les plus répandues qui permettent aujourd'hui d'étudier la ségrégation intergranulaire, en se limitant à celles ayant permis l'étude de la ségrégation intergranulaire du bore dans un joint de grains. On sélectionnera parmi ces techniques celle qui sera la plus adaptée pour quantifier le bore aux joints de grains austénitiques.

#### Autoradiographie (PTA)

L'autoradiographie, de l'anglais *Particle Tracking Autoradiography (PTA)*, est l'une des premières techniques utilisées dans l'étude de la ségrégation du bore [39] [41, 42]. Elle permet d'observer qualitativement la ségrégation intergranulaire à partir de la détection de particules alpha

## 1.2. La ségrégation intergranulaire, le cas du bore dans les aciers

---

émises par des noyaux radioactifs lors d'une irradiation. Lorsque le bore contenu dans l'acier est irradié par des neutrons thermiques dans un réacteur à 140°C, également appelés neutrons lents, des particules alpha sont émises. La réaction de fission associée au bore, notée  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ , est décrite en équation 1.16. En plaçant alors un film d'acétate de cellulose, ou encore de nitrate de cellulose, sur la surface polie d'un échantillon, il est possible de révéler chimiquement les impacts des particules alpha émises sur le film en le plongeant dans une solution révélatrice fortement alcaline. La distribution des atomes de bore est ensuite directement observable sur le film par micrographie optique (figure 1.24).

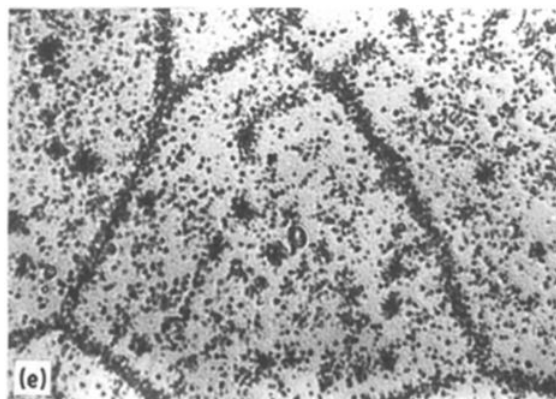


FIGURE 1.24 – Exemple d'analyse PTA – Distribution du bore dans l'échantillon [33]



Le bore est un excellent absorbant neutronique qui est notamment fréquemment utilisé dans les centrales nucléaires. Il doit sa qualité absorbante à la présence d'un isotope pour lequel la probabilité de réaction avec les neutrons est très élevée (environ 3800 barn, avec 1 barn =  $10^{-28} \text{m}^2$ ), le bore 10 ( $^{10}\text{B}$ ). A l'état naturel le bore présente pourtant deux isotopes, le bore 10 présent à 20%, et le bore 11 ( $^{11}\text{B}$ ) présent à 80% [43] mais dont la probabilité de réaction est très faible (5 barn). L'essentiel des réactions a donc lieu avec le  $^{10}\text{B}$ , le désintégrant en un noyau de lithium-7 ( $^7\text{Li}$ ) et un noyau d'hélium (He).

Cette technique permet donc d'observer la distribution du bore et de révéler une différence de concentration entre les joints de grains. La sensibilité à la détection de cette méthode est proche de 1 ppm [44] avec une résolution spatiale d'environ  $2 \mu\text{m}$  [33], ce qui est encore bien trop élevé pour observer la distribution des atomes de bore dans un joint de grains dont l'épaisseur est inférieure à 1 nm.

### Spectroscopie d'électrons Auger (AES)

La Spectroscopie d'électrons Auger, de l'anglais *Auger electron spectroscopy* (AES), est une technique populaire pour l'étude de la ségrégation intergranulaire [45–47]. C'est une méthode d'ana-

lyse de surface qui permet, à partir de la fracture du joint de grains, de détecter et quantifier (par mesure de l'intensité des raies des éléments détectés) la ségrégation de solutés aux joints de grains sur quelques nanomètres de profondeur. Sa résolution spatiale approche les 10 nanomètres pour une sensibilité qui peut atteindre le pourcent atomique.

L'appareil est équipé d'un canon électronique pour bombarder la surface de l'échantillon et d'un détecteur permettant de collecter les électrons Auger issus des interactions de la surface de l'échantillon avec le faisceau incident. Ces électrons présentent une énergie caractéristique de l'élément dont ils sont issus et indépendante de l'énergie du faisceau primaire. Ainsi, l'analyse en énergie des électrons Auger émis permet de déterminer la nature des atomes présent à la surface de l'échantillon analysé. Les électrons Auger ayant une faible énergie, seuls les électrons provenant des premières couches atomiques de surface arrivent à sortir de l'échantillon pour être détectés. Par ailleurs, plus le numéro atomique,  $Z$ , est faible, plus l'élément produira d'électrons Auger en réponse aux interactions du faisceau primaire (les éléments H et He n'étant pas détectable par cette technique car ils ne possèdent pas d'électrons sur les couches électroniques supérieures  $n=1$ ). Cette technique nécessite une propreté de surface irréprochable afin qu'il n'y ait pas de contamination.

Pour l'analyse d'un joint de grains par AES, l'échantillon est fracturé *in-situ* afin de faire apparaître une zone intergranulaire. Cela peut être réalisé avec l'adjonction d' $H_2$  qui fragilise les joints de grains. L'échantillon est généralement analysé à température ambiante sous ultravide, mais il peut être étudié sur un porte échantillon refroidit à l'azote liquide [48], ou un sur porte échantillon chauffé [49], ou encore sous hydrogène [50]. La facette de joint de grains mis à nu est ensuite bombardée par le faisceau incident pour déterminer les éléments composant son volume. Davantage de détails et de références sur l'AES sont disponibles dans les travaux de Hawkins et Chang [51].

Les aciers trempants au bore ne sont pas austénitiques à température ambiante. Ainsi, pour une analyse AES à température ambiante l'austénite sera transformée. Pour un acier trempant au bore sous forme martensitique, les anciens joints de grains austénitiques deviennent des joints de paquets et une multitude d'autres interfaces apparaissent (joints de lattes, blocs et paquets). Les interfaces fracturées ne correspondent pas nécessairement à des anciens joints de grains austénitiques. Avec cette technique, nous ne sommes donc jamais certains de ce que l'on analyse : ancien joint de grains austénitiques, ou ancienne matrice austénitique.

## **SIMS et NanoSIMS**

Le SIMS, de l'anglais *Secondary Ion Mass Spectrometry*, et le NanoSIMS sont des spectromètres de masse qui permettent une analyse à température ambiante de l'extrême surface d'un échantillon à partir d'ions secondaires émis par un bombardement ionique. Les résultats obtenus par ces appareils peuvent être présentés sous forme de cartographies de la répartition des particules émises par la surface analysée, illustration pour le bore en figures 1.25 et 1.26.

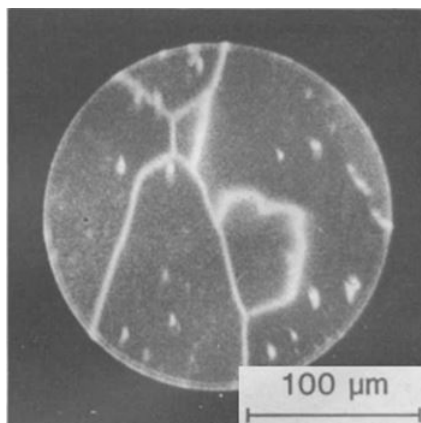


FIGURE 1.25 – Micrographie SIMS montrant la répartition du bore ( $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ ) [25]

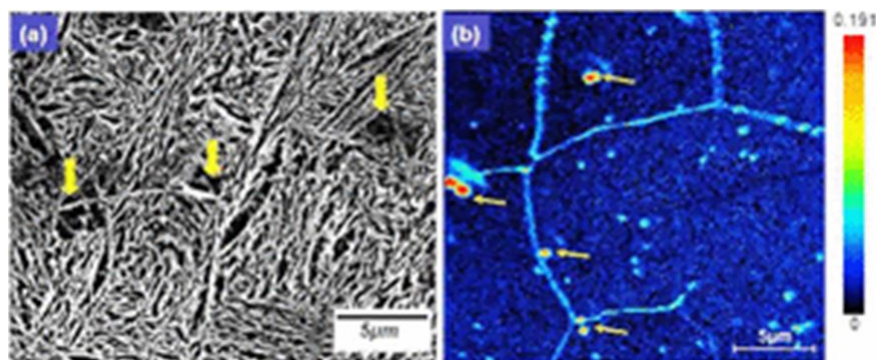


FIGURE 1.26 – (a) Image MEB d'un acier HSLA à 50 ppm de bore - présence de précipités dans la matrice martensitique - (b) Cartographie de la répartition de l'ion  $^{11}\text{B}^-$  obtenue par analyse NanoSIMS, présence de précipités aux joints de grains [52]

Le principe d'un SIMS repose sur l'analyse de particules chargées émises par le bombardement de la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaires de moyenne énergie (quelques dizaines de keV). Les particules secondaires qui en sont pulvérisées sont une combinaison d'électrons, espèces neutres, atomes, molécules, ou ions qui dépendent de la nature des espèces présentes dans la surface analysée. L'analyse du rapport masse sur charge de ces particules secondaires renseigne sur la chimie de surface de l'échantillon. Avec cette technique seuls les ions de surface immédiate sont pulvérisés. Même si les ions incidents peuvent pénétrer jusqu'à quelques dizaines de nanomètres, la plupart des particules émises proviennent des 2 à 3 premières couches atomiques. Ce dispositif permet d'obtenir la répartition des éléments avec une résolution spatiale en surface pouvant atteindre le micron. Elle fut utilisée dès les années 70 pour la détection du bore dans les aciers [7], [40].

Dans les années 2000 l'entreprise Cameca développe un nouvel appareil, le *NanoSIMS*, qui est un SIMS optimisé pour la résolution spatiale. Il devient alors la principale technique pour l'investigation de larges catégories de matériaux, grâce à la combinaison d'une très bonne sensibilité chimique, une excellente résolution en masse, ainsi qu'une résolution spatiale supérieure aux SIMS conventionnels. Ces appareils peuvent atteindre une résolution spatiale allant jusqu'à

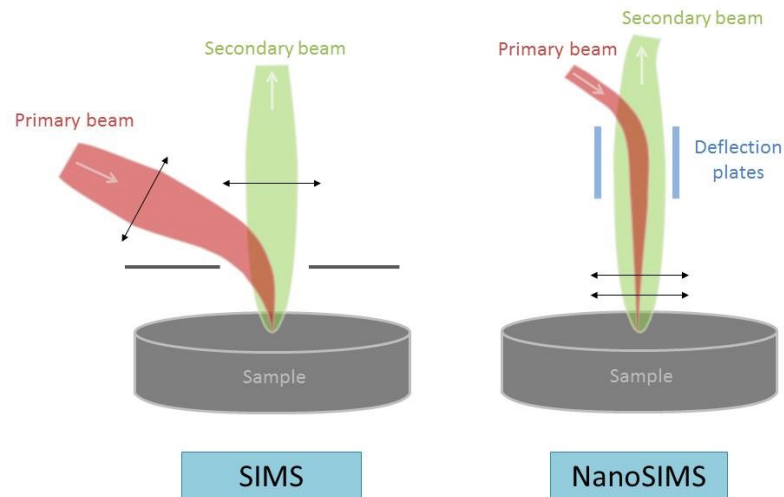


FIGURE 1.27 – Schématisation de la configuration des faisceaux primaire et secondaire pour le SIMS conventionnel et pour le NanoSIMS. Les doubles flèches représentent quelques lentilles de chaque dispositif.

50 nm (mais généralement autour de 150-180 nm) grâce à une configuration particulière du faisceau incident, différente d'un SIMS conventionnel. Les faisceaux primaire et secondaire sont en effet orientés dans un même axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon, figure 1.27, ce qui améliore la collecte des ions secondaires émis. Cette nouvelle configuration permet également d'obtenir un faisceau primaire plus fin et intense, et donc plus précis, grâce à la réduction de la distance entre l'échantillon et la lentille objectif, appelé distance de travail.

Pourtant le NanoSIMS, comme le SIMS conventionnel, n'offre pas de données quantitatives. Les résultats sont qualitatifs et donnent un écart de concentration au sein du volume analysé. Leur résolutions spatiales en surface, respectivement de 150 nm et 1  $\mu\text{m}$ , sont insuffisantes pour l'étude d'un joint de grains dont l'épaisseur est inférieure à 1 nm. Le SIMS et le NanoSIMS ne sont donc pas les dispositifs idéaux pour la quantification du bore contenu dans les anciens joints de grains austénitiques. La résolution latérale du NanoSIMS permet cependant de révéler la présence de joints de grains enrichis en bore. Ainsi si il existe un écart de concentration en solutés entre l'ancienne matrice austénitique et les anciens joints de grains austénitiques il devrait être observable. D'avantage de détails sur cette technique sont apportés au chapitre 4.

### Observations MET et analyses EELS

L'analyse MET, pour *Microscopie Électronique en Transmission*, a été très longtemps la technique permettant d'approcher au plus près un joint de grains. C'est une analyse dans laquelle un faisceau d'électrons de forte énergie (quelques centaines de keV) est focalisé sur un échantillon suffisamment mince pour être transparent aux électrons. La taille de sonde minimale peut atteindre l'Angström. Le faisceau incident va traverser l'échantillon et provoquer des excitations variées générant de nouvelles particules possédant des informations sur la nature de la matière



## 1.2. La ségrégation intergranulaire, le cas du bore dans les aciers

dont il provient. Les utilisations conventionnelles d'un MET sont les suivantes :

- L'imagerie : étude de la microstructure, figure 1.28,
- La diffraction électronique : étude de la cristallographie.

Il est également possible d'utiliser ces interactions électrons/matière pour des analyses chimiques locales, notamment avec la technique EELS, de l'anglais *Electron Energy Loss Spectroscopy* pour *Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons*. C'est une technique qui permet de mesurer, à l'aide d'un faisceau électronique à une haute densité de courant (diamètre d'environ 120 nm), la variation d'énergie des électrons à la sortie de l'échantillon. La spectroscopie EELS permet également d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques. De plus si le microscope est équipé de filtres en énergie, cette technique permet d'obtenir des cartographies chimiques à haute résolution (précises jusqu'à 1 nm) en sélectionnant les électrons qui ont perdu une énergie précise, et dont l'énergie perdue est représentative de l'absorption par un élément donné. Ainsi, par cette technique, la ségrégation du bore dans les anciens joints de grains austénitiques peut être quantifiée en 2D [53], [54].

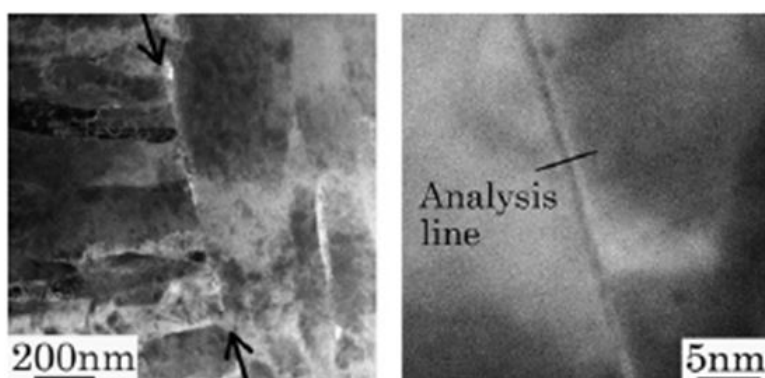


FIGURE 1.28 – Image MET en champ sombre d'un acier trempant au bore - l'ancien joint de grains austénitiques est indiqué par la flèche noire en (a) - en (b) un agrandissement du joint de grains utilisé pour la mesure EELS [54]

Dans le cas de l'étude d'un ancien joint de grains austénitiques, une analyse EELS permet de fournir un profil de fraction atomique autour de cette interface, figure 1.29. La hauteur et la largeur du pic obtenu donne l'étendue spatiale de la zone de ségrégation et sa teneur maximale. Cependant, Shigesato *et al.* [54] ont démontré que pour que ces valeurs reproduisent parfaitement à la largeur et la teneur réelle de l'ancien joint de grains et sa ségrégation, il faut que celui-ci se trouve perpendiculaire au faisceau électronique. Si l'interface n'est pas parfaitement plane, ou si celle-ci est positionnée de biais par rapport au faisceau, le profil obtenu sera plus large et la hauteur du pic plus faible, figure 1.29. Il est donc primordial de placer la normale au plan de l'interface perpendiculairement à l'axe du faisceau primaire. Il est néanmoins difficile d'écarter l'erreur due à la géométrie d'un ancien joint de grains non plan, ou mal positionné, ce qui ne peut pas être observé directement ni corrigé lors de la préparation de l'échantillon.

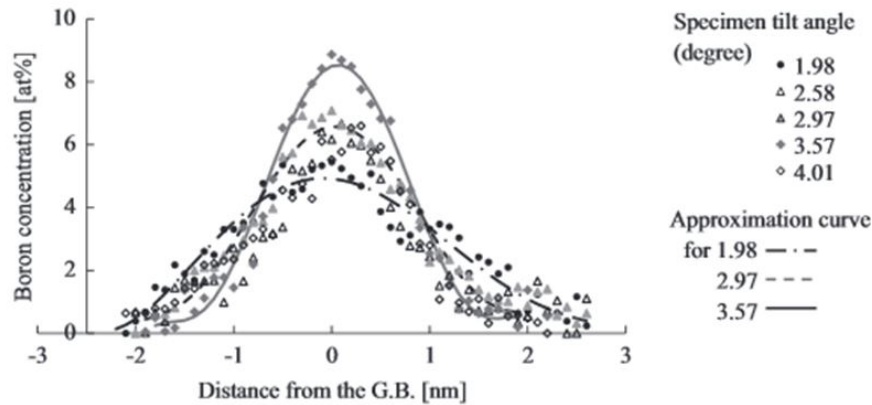


FIGURE 1.29 – Profil de fraction atomique en bore autour d'un ancien joint de grains austénitiques issus de l'analyse EELS pour différentes rotations de l'échantillon face au faisceau électronique [54]

### L'échelle atomique : FIM & APT

Le Microscope ionique à effet de champ, *Field Ion Microscopy* (FIM), et la Sonde atomique tomographique, *Atom Probe Tomography* (APT), sont des techniques de microscopie et de microanalyse reposant sur l'effet de champ. Ces instruments permettent de produire des cartographies 2D et 3D à l'échelle atomique, figures 1.31 et 1.32.

Le FIM fut inventé en 1951 par Erwin Wilhelm Müller [55] [56]. Ce microscope fut le premier à permettre de visualiser l'agencement des atomes en surface d'un alliage métallique. Le principe est le suivant. Un échantillon en forme de pointe est introduit dans une enceinte sous vide rempli de gaz image hélium ou néon, et refroidi entre 20 et 100 K pour minimiser l'agitation thermique des atomes. Un fort potentiel continu positif est ensuite appliqué, ce qui génère un champ électrique très intense à la surface de la pointe. Les atomes de gaz sont alors polarisés par ce champ électrique et attirés vers la surface de l'échantillon. Ils heurtent la surface de la pointe et rebondissent plusieurs fois en perdant une partie de leur énergie cinétique. Ces ions positifs sont alors repoussés par la pointe en suivant des lignes de champs sensiblement normales à la surface. Un détecteur, composé d'un écran de phosphore et d'un amplificateur de charges, est placé face à l'échantillon afin de récolter les ions, permettant ainsi de produire une image de ces impacts, figures 1.30 et (b) 1.31. Les images obtenues grâce au FIM ne permettent pourtant pas d'identifier la nature chimique des atomes.

L'augmentation du potentiel électrique engendre une évaporation des atomes de l'échantillon, ils volent sous l'effet du champ électrique. Leur évaporation laisse ainsi apparaître les couches atomiques inférieures. L'idée est donc venue à Müller en 1969 de mesurer la vitesse des ions émis, avec cette vitesse il est possible de les identifier (les atomes plus légers étant plus rapide que les atomes plus lourds). Le principe de la sonde atomique était né. Elle fut également développée en France dès 1974 [58] [59]. La sonde atomique tomographique fut ensuite inventée, technique principalement utilisée de nos jours [60]. Cette nouvelle technique s'appuie sur l'évaporation un à un des atomes de surface par l'application d'un fort champ électrique, et sur l'identification des ions évaporés par spectrométrie de masse à temps de vol sur un détecteur sensible à la position.

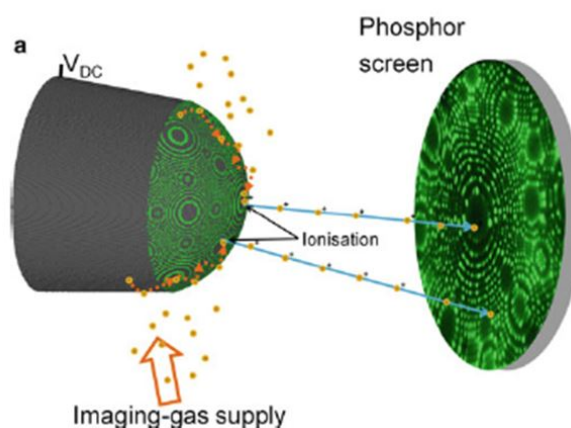


FIGURE 1.30 – Illustration du principe d'évaporation par effet de champs dans la technique FIM [57].

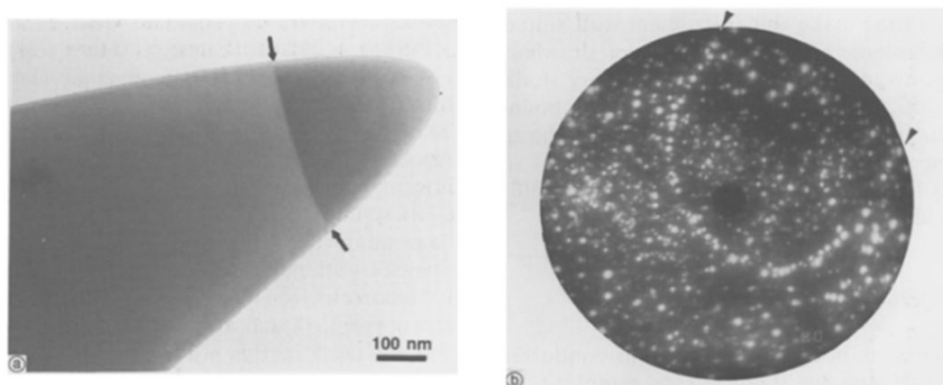


FIGURE 1.31 – (a) micrographie MET d'un joint de grains austénitiques – (b) Analyse FIM du même échantillon, représentation et observation du joint de grains grâce aux atomes de bore qui le décorent [61]

La résolution spatiale en profondeur est inférieure au nanomètre. Le volume évaporé peut ainsi être reconstruit atome par atome tout en identifiant leur nature chimique. Il est ensuite possible de mesurer un profil de fraction atomique à travers le volume reconstruit.

Les analyses en sonde atomique tomographique nécessitent des échantillons en forme de pointes très fines dont l'extrémité est de quelques nanomètres de rayon. Pour l'analyse d'un joint de grains en APT, celui-ci doit être localisé dans le volume d'analyse de l'échantillon qui correspond aux 100 premiers nanomètres environ de l'extrémité de la pointe. Positionner une telle interface à l'extrémité d'une pointe est une difficulté expérimentale. D'autre part, sous l'effet des contraintes intenses appliquées sur l'extrémité de la pointe, il arrive régulièrement qu'une partie de l'échantillon s'arrache en cours d'analyse, ce qui est généralement dû à la propagation d'une fissure à partir d'un défaut de microstructure. L'obtention d'un résultat en sonde atomique n'est donc pas toujours assurée.

Malgré l'avancée technologique, seuls les appareils possédant un bruit de fond suffisamment faible permettent l'étude de la ségrégation intergranulaire du bore dans les aciers trempants au bore (dont la teneur est inférieure à 100 ppm). La quantité de bore présent dans le matériaux doit

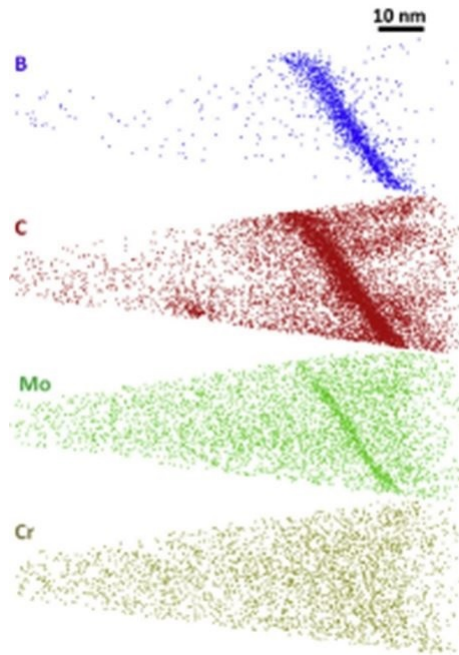


FIGURE 1.32 – Exemple de reconstruction 3D d'un joint de grains austénitiques contenant du bore (en bleu) - Représentation des atomes de carbone en rouge, de molybdène en vert et de chrome en jaune [36].

en effet dépasser la limite de détection de l'appareil pour être identifiable. Quelques études ont déjà montré que la quantification du bore aux anciens joints de grains était possible, comme illustré en figure 1.32. Davantage de détails sur le fonctionnement de cette technique seront donnés en chapitre 4.

L'analyse en sonde atomique tomographique permet donc d'analyser un petit volume, incluant un PAGB, et de le reconstruire en 3D. Le profil de fraction atomique peut être obtenu, strictement perpendiculairement à l'interface ce qui limite les problèmes d'alignement avec leurs effets de convolutions, après analyse.

## Conclusion

Cette partie permet de faire un tour d'horizon des techniques utilisées afin d'étudier la ségrégation du bore aux anciens joints de grains austénitiques. Elles n'ont cependant pas toutes les mêmes résolutions spatiales en matière de détection du bore comme l'ont résumé Blavette et Sauvage [62] en figure 1.33, et plus important encore, elles ne permettent pas toutes de mesurer des teneurs en bore.

La tomographie atomique par APT apparaît être la technique offrant la meilleure adéquation entre résolution latérale et limite de détection pour le bore aux anciens joints de grains austénitiques. C'est la technique qui a été choisie pour cette étude. Il doit être noté que, à l'état martensitique, les aciers trempants au bore contiennent de multiples interfaces (joints de lattes, blocs et paquets dont les PAGB), ainsi la localisation des anciens joints de grains austénitiques devra passer auparavant par des méthodes plus précises. Une approche de microscopie corrélative est

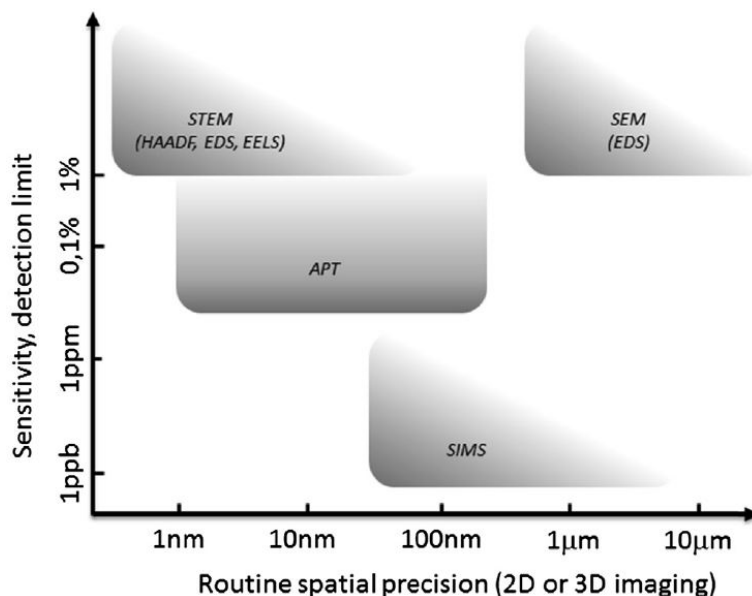


FIGURE 1.33 – Relation entre la résolution spatiale et la limite de détection des instruments [62]. La technique HAADF, High-Angle Annular Dark Field, n'est pas mentionnée dans le manuscrit car elle ne permet pas la quantification du bore dans le type d'acier étudié.

proposée dans ce manuscrit pour préparer systématiquement des pointes contenant un ancien joint de grains austénitiques dans la zone d'analyse de la sonde atomique, [chapitre 4](#).

### 1.3 Conclusion

Ce chapitre a présenté les notions fondamentales dans l'étude de la ségrégation du bore dans les aciers trempants. Nous avons ainsi vu que l'étude de ces aciers passe par la compréhension des processus de transformation de la phase austénitique et des phénomènes de ségrégations intergranulaires du bore. Les deux sujets sont intimement liés car la ségrégation du bore modifie les transformations attendues. La ségrégation intergranulaire du bore est localisée aux joints de grains austénitiques. La présence de bore sur ces interfaces diminue leur énergie interfaciale  $\gamma_{\gamma\gamma}$  [7], ce qui augmente la dépense énergétique nécessaire pour initier la germination hétérogène. La germination hétérogène de la ferrite devient ainsi moins favorable en présence de bore aux joints de grains. La ségrégation du bore dans les aciers trempants permet de ralentir, voire retarder la germination de la ferrite, ce qui influence également la formation de perlite et bainite. Le terme de ségrégation intergranulaire caractérise un enrichissement local d'impuretés sur un joint de grains qui est possible par la diffusion des solutés. Dans le cas de la ségrégation du bore, les deux mécanismes de ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre coexistent bien souvent. Ces deux mécanismes de ségrégations se montrent radicalement différents et influencent de manière non négligeable l'apport de bore aux joints de grains.

- La ségrégation à l'équilibre est un mécanisme qui minimise l'énergie libre du système. La valeur d'équilibre de la teneur au joint de grains,  $X^J$ , augmente lorsque la température dimi-

nue. La cinétique est pilotée par la diffusion du bore vers les joints de grains.

- La ségrégation hors-équilibre est un phénomène transitoire lié à la diffusion rapide de complexes lacune-soluté aux joints de grains. Elle apparaît pendant et après trempe et est pilotée par l'excès de lacunes et leur élimination. Lors de leur élimination vers les puits de défauts que sont les joints de grains, les lacunes (sous forme de complexes) vont emporter le bore. Au joint de grains, les complexes se dissocient, les lacunes s'éliminent et les atomes de bore enrichissent l'interface. L'apport conséquent et rapide de bore dans un joint de grains par ségrégation hors-équilibre éloigne le système de son équilibre thermodynamique. Un phénomène de déségrégation a alors lieu pour rééquilibrer et atteindre la valeur  $X^J$  d'équilibre en redistribuant les atomes de bore hors du joint de grains. Elle présente une grande sensibilité aux conditions de trempe (écart entre les températures de début et de fin, et vitesse de trempe).

La teneur en bore aux joints de grains au cours d'un traitement thermique peut suivre trois régimes de ségrégation. Elle peut passer par une teneur maximale puis diminuer si les conditions de temps et température s'y prêtent en suivant un apport couplé des deux mécanismes, puis une compétition entre ségrégation hors-équilibre et déségrégation. La teneur en bore aux joints de grains austénitiques varie donc en fonction du traitement thermique. L'évolution schématique de la teneur en bore aux joints de grains austénitiques en fonction du temps de maintien à différentes températures austénitiques, figure 1.23, a particulièrement retenu notre attention. Il a semblé essentiel d'étudier cette évolution dans des conditions "réelles" qui incluent la contribution réelle de la ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre lors de la trempe.

Enfin la dernière partie de ce chapitre aborde l'aspect expérimental de ce travail. Les analyses expérimentales s'effectuent sur des échantillons à température ambiante. L'acier ne peut pas être obtenu sous forme 100% austénitique pour une température inférieure à  $A_3$  ( $\approx 800^\circ\text{C}$  pour les aciers qui nous intéressent), c'est donc sous forme martensitique qu'il est étudié. La martensite partage des relations d'orientations avec l'austénite et présente l'avantage de conserver la trace des joints de grains austénitiques qui deviennent des joints de paquets après transformation. Ils sont appelés anciens joints de grains austénitiques ou PAGB. Détecter un élément léger comme le bore ( $m=10,8$  uma), qui plus est présent en faible proportion ( $<100$  ppm) et dans une zone fine et précise telle que les joints de grains (épaisseur  $<1$  nm), est une difficulté expérimentale. Ainsi, l'état de l'art des techniques employées pour l'étude de la ségrégation intergranulaire du bore a montré que celle présentant la meilleure adéquation entre résolution spatiale et limite de détection pour le bore était la sonde atomique tomographique. C'est donc cette technique qui a été employée dans cette étude. Notons cependant que la teneur nominale en bore étant généralement inférieure à 100 ppm poids dans les aciers trempants, la quantification ne pourra se faire que en présence d'un faible bruit de fond. Par ailleurs, à l'état martensitique les aciers trempants au bore contiennent de multiples interfaces (joints de lattes, joints de blocs et joints paquets dont les PAGB). Ainsi, la localisation des anciens joints de grains austénitiques devra passer auparavant par des méthodes dédiées. La préparation d'un échantillon pour la sonde atomique contenant un anciens joints de grains austénitiques est donc très complexe. Une approche de microscopie

corrélative est proposée en [chapitre 4](#) pour préparer systématiquement des pointes contenant un ancien joint de grains austénitique dans la zone d'analyse de la sonde atomique.

## 1.4 Références

- [1] D. A. Porter and K. E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Nelson Thornes Ltd, 2nd revised edition edition, 1992. [8](#), [9](#)
- [2] J. P. Mercier, G. Zambelli, and W. Kurz. *Traité des matériaux : 1 - Introduction à la science des matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 3e édition edition, 1999. [9](#), [21](#)
- [3] M. A. Grossmann. Hardenability calculated from chemical composition. *Trans. AIME*, 150 :227–259, 1942. [11](#)
- [4] I. R. Kramer, R. H. Hafner, and S. L. Tolem. Effect of sixteen alloying elements on hardenability of steel. *Trans. AIME*, 158 :138–156, 1943. [11](#)
- [5] R. M. Goldhoff and J. W. Spretnak. Distribution of boron in gamma iron grains. *Journal of metals transaction AIME*, 209 :1278–1283, 1957. [12](#)
- [6] W. F. Jandeska and J. E. Morral. The distribution of boron in austenite. *Metallurgical Transactions*, 3 :2933–2937, 1972. [12](#)
- [7] S. K. Banerji and J. E. Morral. *Boron in steel : proceedings of the international symposium on boron steels*. The Metallurgical Society of AIME, 1980. [12](#), [30](#), [36](#)
- [8] M. Ueno and T. Inoue. Distribution of boron at austenite grain boundaries and bainitic transformation in low carbon steels. *Trans Iron Steel Inst Jap*, 13 :210–217, 1973.
- [9] J. H. Devletian and R. W. Heine. Effect of boron content on carbon steel welds. *Welding Research Supplement*, pages 45–53, 1975. [12](#)
- [10] Z. Nishiyama. *Martensitic Transformation*. Academic Press, Inc., 1978. [12](#)
- [11] G. Krauss. *Steels : Processing, Structure, and Performance*. ASM International, 2005. [13](#)
- [12] G. V. Kurdjumov and G. Sachs. Über den mechanismus der stahlhärtung. *Zeitschrift für Physik*, 64 :325–343, 1930. [13](#)
- [13] G. Wasserman. Einfluss der alpha-gamma-umwandlung eines irreversiblen nickelstahls auf kristallorientierung und zugfestigkeit. *Archiv Eisenhüttenwesen*, 6 :347–351, 1933. [13](#)
- [14] Z. Nishiyama. X-ray investigation of the mechanism of the transformation from face-centred cubic lattice to body-centred cubic. *Scient. Rep. Tohoku Univ.*, 23 :637–668, 1934. [13](#)
- [15] H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, and Y. Minamino. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel. *Acta Materialia*, 54 :1279–1288, 2006. [14](#), [15](#)

- [16] E. Boucard. *Étude de l'influence de l'état métallurgique de l'austénite sur la microstructure de transformation de phase dans les aciers bas carbone*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2014. [14](#)
- [17] D. McLean. *Grain boundaries in metals*. Oxford University Press, 1957. [16](#), [17](#)
- [18] L. Karlsson. Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—III computer simulation. *Acta Metallurgica*, 36 :25–34, 1988. [17](#), [19](#), [20](#), [21](#), [22](#), [23](#), [24](#), [25](#)
- [19] K. T. Aust, J. S. Armijo, E. F. Koch, and J. H. Westbrook. Intergranular corrosion and electron microscopic studies of austenitic stainless steels. *American society for metals*, 60 :360–372, 1967. [20](#)
- [20] T. R. Anthony. Solute segregation in vacancy gradients generated by sintering and temperature changes. *Acta metallurgica*, 17 :603–609, 1969. [20](#)
- [21] F. Christien. *Ségrégation interfaciale dans les métaux*. PhD thesis, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2013. [20](#)
- [22] H. E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger, and J. Diehl. Vacancy formation in iron investigated by positron annihilation in thermal equilibrium. *Scripta Metallurgica*, 11 :803–809, 1977. [21](#)
- [23] H. Matter, J. Winter, and W. Triftshäuser. Phase transformations and vacancy formation energies of transition metals by positron annihilation. *Applied physics*, 20 :135–140, 1979. [21](#)
- [24] X. L. He, Y. Y. Chu, and J. J. Jonas. The grain boundary segregation of boron during isothermal holding. *Acta Metallurgica*, 37 :2905–2916, 1989. [23](#), [27](#)
- [25] L. Karlsson, H. Nordén, and H. Odelius. Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—I large scale segregation behaviour. *Acta Metallurgica*, 36 :1–12, 1988. [22](#), [30](#)
- [26] L. Karlsson and H. Norden. Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—II fine scale segregation behaviour. *Acta Metallurgica*, 36 :1–12, 1988. [22](#)
- [27] G. Shigesato, T. Fujishiro, and T. Hara. Grain boundary segregation behaviour of boron in low alloy steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 :1876–1882, 2014. [23](#), [27](#)
- [28] X. Tingdong. The critical time and critical cooling rate of non-equilibrium grain-boundary segregations. *Journal of materials science letters*, 7 :241–242, 1988. [24](#)
- [29] S. Shenhua, X. Tingdong, and Y. Zhexi. Determination of critical time and critical cooling rate of non-equilibrium grain boundary segregation. *Acta metallurgica*, 37 :319–323, 1989. [24](#)
- [30] X. L. He, Y. Y. Chu, and J. J. Jonas. Grain boundary segregation of boron during continuous cooling. *Acta Metallurgica*, 37 :147–161, 1989. [24](#), [25](#)



- [31] R. G. Faulkner. Non-equilibrium grain-boundary segregation in austenitic alloys. *Journal of materials science*, 16 :373–383, 1981. [24](#)
- [32] X. Tingdong. Non-equilibrium grain-boundary segregation kinetics. *Journal of materials science*, 22 :337–345, 1987. [24](#)
- [33] X. Tingdong, S. Shenhua, Y. Zhexi, and Y. Zongsen. Two types of boron segregation at austenite grain boundaries and their mutual relation. *Journal of Materials Science*, 25 :1739–1744, 1990. [24](#), [28](#)
- [34] X. Tingdong, S. Shenhua, S. Huazhong, W. Gust, and Y. Zhexi. A method of determination the diffusion coefficient of vacancy-solute atom complexes during the segregation to grain boundaries. *Acta metallurgica et materialia*, 39 :3119–3124, 1991. [24](#)
- [35] K. Seto, D. J. Larson, P. J. Warren, and G. D. W. Smith. Grain boundary segregation in boron added interstitial free steels studied by 3-Dimensional atom probe. *Scripta Materialia*, 40 :1029–1034, 1999. [27](#)
- [36] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe. Segregation of boron at prior austenite grain boundaries in a quenched martensitic steel studied by atom probe tomography. *Scripta Materialia*, 96 :13–16, 2015. [35](#)
- [37] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe. Atomic scale investigation of non-equilibrium segregation of boron in a quenched Mo-free martensitic steel. *Ultramicroscopy*, 159 :240–247, 2015.
- [38] G. Da Rosa, P. Maugis, A. Portavoce, J. Drillet, N. Valle, E. Lentzen, and K. Hoummada. Grain-boundary segregation of boron in high-strength steel studied by Nano-SIMS and atom probe tomography. *Acta Materialia*, 182 :226–234, 2020. [27](#)
- [39] J. D. H. Hughes and G. T. Rogers. High-resolution autoradiography of trace boron in metals and solids. *Journal of the Institute of Metals*, 95 :299–302, 1967. [27](#)
- [40] Ph. Maitrepierre, D. Thivellier, and R. Tricot. Influence of boron on the decomposition of austenite in low carbon alloyed steels. *Metallurgical Transactions A*, 6 :287–301, 1975. [27](#), [30](#)
- [41] J. D. H. Hughes, M. A. P. Dewey, and G. W. Briers. Boron autoradiography with the electron microscope. *Nature*, 223 :498–499, 1969. [27](#)
- [42] J. D. Garnish and J. D. H. Hughes. Quantitative analysis of boron in solids by autoradiography. *Journal of Materials Science*, 7 :7–13, 1972. [27](#)
- [43] K. J. R. Rosman and P. D. P. Taylor. Isotopic compositions of the elements 1997. *International union of pure and applied chemistry*, 70(1) :217–235, 1998. [28](#)
- [44] X. He and Y. Chu. The application of the  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  fission reaction to study boron behaviour in materials. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 16 :1145–1158, 1983. [28](#)
- [45] H. E. Bishop and J. C. Riviere. Surface segregation in boron-doped iron observed by auger emission spectroscopy. *Acta metallurgica*, 18 :813–817, 1970. [28](#)

- [46] A. P. Coldren, A. Joshi, and D. F. Stein. Identification of atomic boron in steel by auger electron spectroscopy. *Metallurgical transactions A*, 6A :2304–2305, 1975.
- [47] S. Suzuki, M. Tanino, and Y. Waseda. Phosphorus and boron segregation at prior austenite grain boundaries in low-alloyed steel. *ISIJ International*, 42 :676–678, 2002. [28](#)
- [48] M. P. Seah and E. D. Hondros. Grain boundary segregation. *Proceedings of the Royal Society A*, 335 :191–212, 1973. [29](#)
- [49] J. M. Walsh, K. P. Gumz, and N. P. Anderson. In situ auger electron spectroscopy tensile fracture study of nickel alloys. *American society for testing and materials*, 643 :72–82, 1978. [29](#)
- [50] R. P. Wei and G. W. Simmons. A technique for determining the elemental composition of fracture surfaces produced by crack growth in hydrogen and in water vapor (auger spectrometry, steel). *Scripta Metallurgica*, 10 :153–7, 1976. [29](#)
- [51] D. T. Hawkins and C. C. Chang. *Auger Electron Spectroscopy*. Springer, 1977. [29](#)
- [52] J. B. Seol, N. S. Lim, B. H. Lee, L. Renaud, and C. G. Park. Atom probe tomography and nano secondary ion mass spectroscopy investigation of the segregation of boron at austenite grain boundaries in 0.5 wt.% carbon steels. *Metals and Materials International*, 17 :413–416, 2011. [30](#)
- [53] J. B. Seol, G. H. Gu, N. S. Lim, S. Das, and C. G. Park. Atomic scale investigation on the distribution of boron in medium carbon steels by atom probe tomography and EELS. *Ultramicroscopy*, 110 :783–788, 2010. [32](#)
- [54] G. Shigesato, T. Fujishiro, and T. Hara. Boron segregation to austenite grain boundary in low alloy steel measured by aberration corrected STEM–EELS. *Materials Science and Engineering: A*, 556 :358–365, 2012. [32](#), [33](#)
- [55] E. W. Muller. Field ion microscopy. Technical report, Pennsylvania State Field Emission Laboratory, for the Office of Naval Research, 1969. [33](#)
- [56] E. W. Muller and T. T. Tsong. *Field ion microscopy - Principles and applications*. American Elsevier Publishing Co., 1969. [33](#)
- [57] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer. *Atom Probe Microscopy*, volume 160 of *Springer Series in Materials Science*. Springer New York Heidelberg Dordrecht Lond, 2012. [34](#)
- [58] J. Gallot, J. M. Sarrau, and A. Bostel. Design and performance of a FIM atom probe. In *21th International field emission symposium*, Marseille (France), July 1974. [33](#)
- [59] D. Blavette. *Contribution à l'exploitation des résultats d'une sonde atomique. Application à l'analyse d'un alliage Fe-Cr-Ni-Al*. PhD thesis, Université de Rouen, May 1981. Sous la direction de Gallot J. [33](#)
- [60] D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout, and A. Menand. An atom probe for three-dimensional tomography. *Nature*, 363 :432–435, 1993. [33](#)

#### 1.4. Références

---

- [61] G. M. Carinci. Grain boundary segregation of boron in an austenitic stainless steel. *Applied Surface Science*, 76–77 :266–271, 1994. [34](#)
- [62] W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage. *Atom probe tomography : put theory into practice*. Elsevier, 2nd edition edition, 2016. [35](#), [36](#)

## Chapitre 2

# Effet bore, le choix du traitement thermique

### Sommaire

---

<b>2.1 Facteurs influençant la cinétique de transformation des aciers</b> . . . . .	<b>45</b>
2.1.1 L'effet du bore . . . . .	45
2.1.2 La précipitation . . . . .	48
2.1.3 Les conditions d'austénitisation . . . . .	48
2.1.4 Interactions avec la ségrégation . . . . .	49
2.1.5 Les éléments d'alliage . . . . .	50
<b>2.2 Le traitement thermique</b> . . . . .	<b>51</b>
2.2.1 Nuances étudiées . . . . .	51
2.2.2 La Dilatométrie . . . . .	52
2.2.3 Cinétiques de transformation . . . . .	54
<b>2.3 Conclusion</b> . . . . .	<b>59</b>
<b>2.4 Références</b> . . . . .	<b>60</b>

---

*L'intérêt suscité par l'apport de bore dans les aciers apparait depuis de très nombreuses années. Les premières études datent des années 1920 [1], sur des aciers développés au cours la Première Guerre Mondiale. Dès cette époque, l'effet avantageux du bore est mis en évidence. Ajouté en de faible quantité (de l'ordre de quelques dizaines de ppm poids) le bore augmenterait considérablement la trempabilité des aciers, c'est-à-dire que la vitesse de refroidissement minimale pour former de la martensite diminue.*

*Bien que d'autres éléments d'addition aient un effet similaire, le coût moindre de l'utilisation de bore en fait un élément de choix [2] [3]. Cependant, un certain nombre d'études montrent que cet effet dépend de nombreux facteurs et qu'il peut avoir un effet inverse à celui souhaité, à savoir diminuer la trempabilité [4]. Il n'est donc pas suffisant d'ajouter du bore dans un acier pour obtenir "l'effet bore", encore faut-il appliquer des conditions optimales de préparations. Cet effet parfois caractérisé d'aléatoire du bore résulte d'une connaissance incomplète du rôle du bore dans les aciers. Il*

---

*est donc devenu essentiel de bien comprendre l'action du bore afin d'en optimiser les effets. Plusieurs études et congrès spécialisés sur l'étude du bore dans les aciers ont vu le jour dans les années 70-80 [4], [5]. Actuellement, un nouvel engouement pour l'étude du bore dans les aciers est apparu [6–12], principalement du fait de la disponibilité de techniques de caractérisation directe, comme la Sonde Atomique Tomographique.*

*Ce chapitre a pour objectif de présenter les facteurs qui influencent la trempabilité des aciers afin de cerner la complexité entourant l'effet du bore. Puis d'expliquer le cheminement qui a été suivi pour définir les traitements thermiques qui ont été utilisés dans cette étude pour obtenir cet effet bore.*

## 2.1 Facteurs influençant la cinétique de transformation des aciers

### 2.1.1 L'effet du bore

Depuis des années l'*effet bore* est connu des sidérurgistes : apporté en faible proportion il suffit à augmenter de la trempabilité des aciers trempants en retardant le nez de transformation ferritique, bainitique et perlitique, figure 2.1. Ce ralentissement favorise alors la formation de martensite, une des phases les plus dures des aciers. On relie donc généralement cet effet du bore à l'obtention d'une dureté importante dans les aciers. Llewellyn et Cook avancent que l'addition de bore entre 10 et 30 ppm poids équivaut à l'addition de 0,6% de Mn, 0,7% de Cr, 0,5% de Mo ou 1,5% de Ni [2]. La substitution de ces éléments d'alliage par une faible teneur en bore minore les coûts ce qui constitue un moteur non négligeable pour les sidérurgistes.

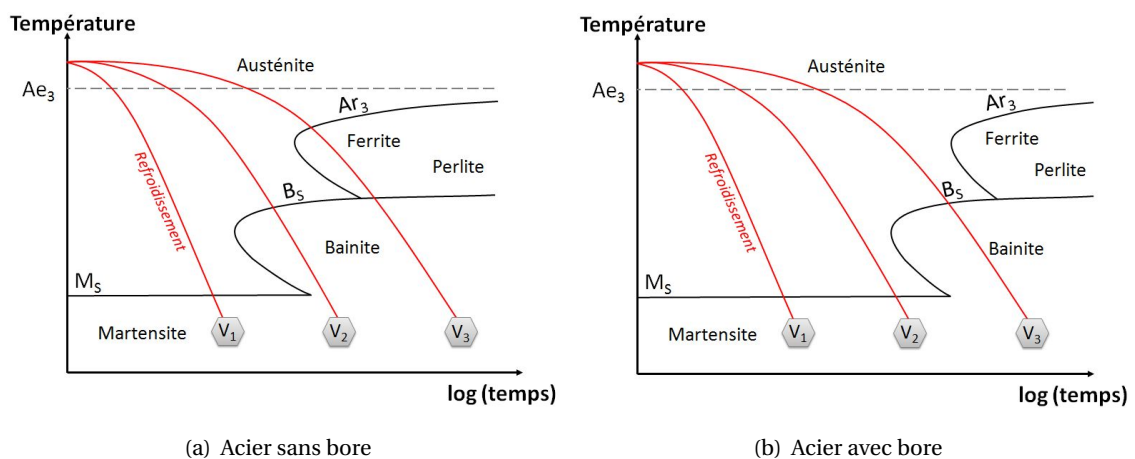


FIGURE 2.1 – Représentations schématiques des transformations pour un acier avec et sans bore en fonction du temps pour un refroidissement continu – vitesses de refroidissement  $V_1 > V_2 > V_3$ .

Comme cela a été décrit dans le chapitre 1, la présence de bore aux joints de grains austénitiques diminue leur énergie interfaciale  $\gamma_{\gamma\gamma}$  [5], la germination hétérogène devient moins favorable, ce qui ralentit voire retarde la germination de la ferrite. Toutefois, Sharma et Purdy ont montré dans une étude [13] que la réduction d'énergie interfaciale produite par la ségrégation de solutés aux joints de grains est estimée au maximum à une diminution de 1%, ce qui serait trop faible pour avoir un effet significatif. Morral et Cameron [14] ont néanmoins démontré par la suite qu'un changement de 1% de l'énergie interfaciale peut ralentir la cinétique de transformation ferritique d'un facteur de 10. L'ampleur des effets dépendrait ainsi de la forme des germes. Avec de bonnes conditions de forme de germe, et d'énergie interfaciale, un ralentissement significatif de la cinétique de transformation ferritique peut être observé. Lorsque l'on considère les joints de grains comme un ensemble de sites privilégiés pour la germination de la ferrite, il est envisageable de considérer que le bore gêne la germination de la ferrite en occupant ces sites. Dans ce cas, la ferrite devrait se former sur des sites moins favorables ralentissant, voire retardant, sa germination. Morral et Cameron [5] avancent que lorsque le bore occupe la moitié des sites de germination aux

## 2.1. Facteurs influençant la cinétique de transformation des aciers

joints de grains, la courbe de transformation de la ferrite dans le diagramme TTT peut être décalée d'un facteur 2. Ils notent également qu'il y a théoriquement suffisamment d'atome de bore présent dans un alliage pour saturer les sites de germination au joint de grains.

En dépit de l'effet indéniablement avantageux qu'offre le bore, son utilisation par les sidérurgistes dans les aciers reste peu fiable. Il a en effet été observé que l'ajout de bore avait un effet non monotone sur la trempabilité des aciers trempants. La figure 2.2 illustre parfaitement cela. Il existerait alors une valeur critique qui assurerait un effet maximal du bore dans les aciers.

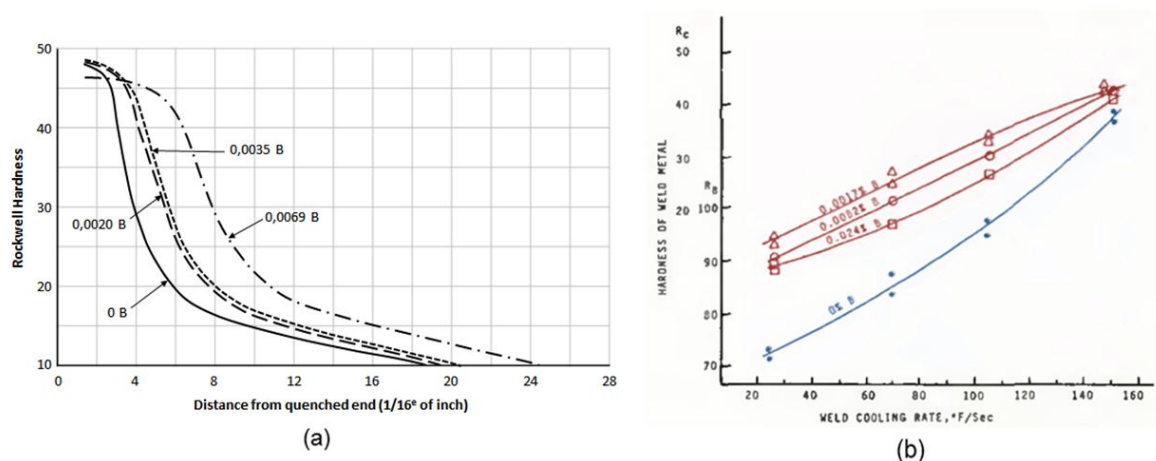


FIGURE 2.2 – Évolution de la dureté en fonction de la teneur en bore. (a) Essais Jominy sur des aciers à 0,28%C pour 0 à 69 ppm de bore [15] – (b) Soudures en acier à 0,2%C pour 0%B - 0,0017%B - 0,0082%B et 0,024%B [3].

Grossman décrit cet effet variable du bore dans un facteur appelé le facteur de bore  $F_B$  [16] [17]. Ce facteur est un paramètre empirique qui décrit l'écart de trempabilité entre un échantillon au bore et son identique sans bore. Lorsque  $F_B = 1$ , il n'y a pas d'effet bore, l'ajout de bore n'influence pas la trempabilité de l'acier. Dans leur étude, Melloy *et al.* [4] mettent en évidence une évolution non continuellement croissante du facteur bore en fonction de la teneur en bore nominale de l'acier, figure 2.3. Ainsi l'évolution non monotone de la dureté en fonction de la teneur en bore dans les études menées par Devletian et Heine [3] en figure 2.2, qui est similaire à celle de l'évolution du facteur bore, serait liée à l'effet bore. Il existe alors une teneur en bore optimale qui offre un effet bore maximal dans les aciers.

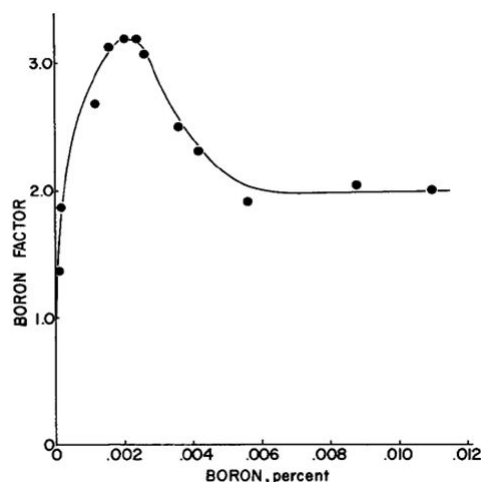


FIGURE 2.3 – Évolution du facteur bore de Grossman  $F_B$ , en fonction de la teneur en bore nominale [4].

La teneur en bore n'est pas le seul paramètre pouvant expliquer la perte d'effet trempant que peuvent présenter les aciers. L'étude des mécanismes d'augmentation de la trempabilité d'un acier en présence de bore a conduit à attribuer cet effet à la localisation ainsi qu'à l'état du bore en phase austénitique. La littérature montre de nombreux exemples sur la compétition ségrégation/précipitation du bore dans l'austénite qui constitue la clé pour résoudre les problèmes d'efficacité du bore [18]. Ainsi, il est préférable de raisonner en termes de teneur en bore en solution, disponible pour ségréger aux joints de grains, plutôt que nominale. Ces considérations ont conduit Ueno et Inoue [19] à illustrer l'évolution de l'état du bore dans un diagramme présenté en figure 2.4.

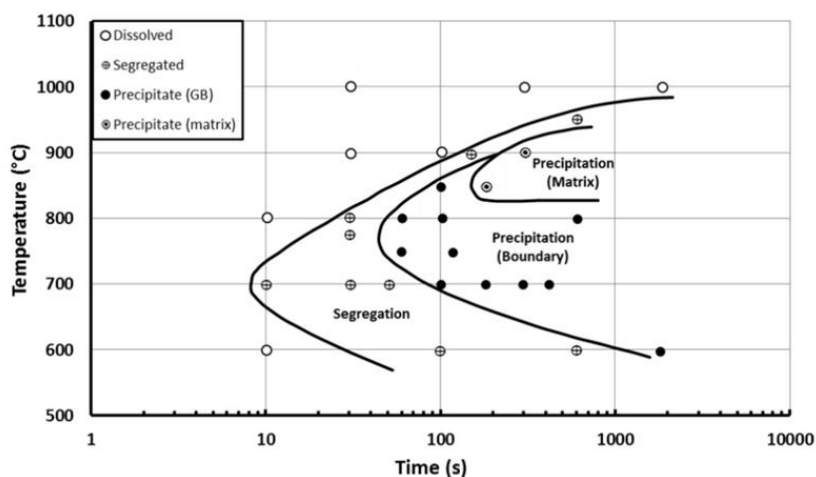


FIGURE 2.4 – Courbes de ségrégation et de précipitation du bore tracées sous forme d'un diagramme Temps-Température-Précipitation pour un acier 3Mn5B préalablement austénitisé à 1350°C pendant 30s. [19]

Les différentes études qui ont été ainsi menées ont permis de comprendre de façon générale le rôle du bore sur la trempabilité. Cependant, la maîtrise de l'effet bore ne peut s'établir qu'en démêlant l'ensemble des facteurs influant sur la cinétique de transformation des aciers.



### 2.1.2 La précipitation

La limite de solubilité du bore dans les aciers est très faible, figure 2.5. Dès lors qu'il y a un enrichissement en bore aux joints de grains par les mécanismes de ségrégation, cette limite de solubilité peut être dépassée à proximité de l'interface. Lorsque elle est atteinte, des précipités peuvent se former. Dans le cas du bore, on retrouve principalement des précipités de la forme  $M_{23}(B,C)_6$ , figure 2.6 [18]. La précipitation de borocarbures attire alors le bore hors du joint de grains ce qui annule l'effet qu'il aurait pu avoir sur la germination de la ferrite [4] [5] [20]. Des chercheurs ont également observés que la précipitation du bore en borocarbures,  $Fe_{23}(B,C)_6$ , pouvait être un précurseur à la formation de ferrite [19] [21]. Cependant, une des interprétations suggère que les borocarbures bloquent la germination de ferrite uniquement lorsqu'ils sont petits, mais qu'ils l'encouragent sur leur propre interface lorsqu'ils sont suffisamment grands [13]. Ainsi, la germination et la croissance des borocarbures contrôleraient en partie la germination de la ferrite.

Le bore présente également une forte aptitude à précipiter sous forme de nitrure de bore (BN), figure 2.7. Ces précipités favoriseraient la germination de la ferrite sur leurs interfaces fortement désorientées. Ce qui est intéressant est qu'il y a toujours de l'azote, N, dans les aciers. Cette précipitation est récurrente, mais il est possible de l'éviter par l'ajout de titane, Ti, qui consomme l'azote en formant des précipités TiN. On appelle cela, le bore protégé.

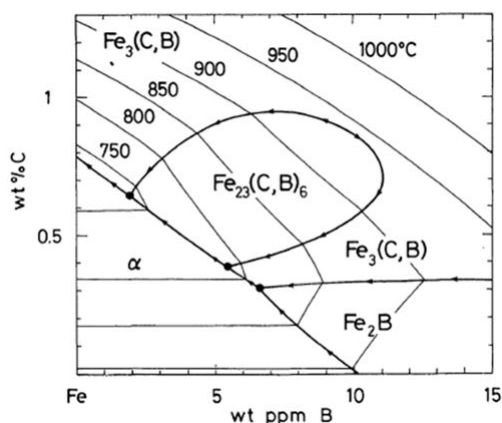


FIGURE 2.5 – Diagramme de d'équilibre C-B dans l'austénite, évolution en fonction de la température [22]

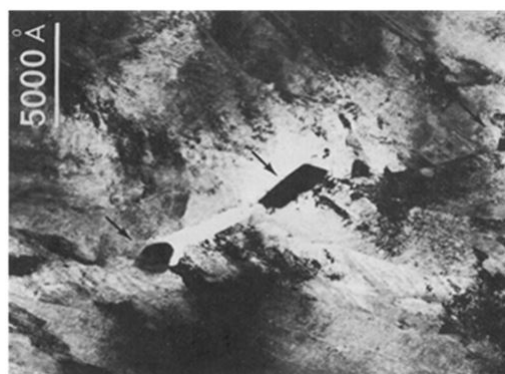


FIGURE 2.6 – Borocarbures  $M_{23}(B,C)_6$  précipités aux joints de grains austénitiques – image MET [18]

### 2.1.3 Les conditions d'austénitisation

Les conditions d'austénitisation influencent la transformation ferritique, notamment parce qu'elles impactent la dissolution des éventuels carbures présents initialement dans l'acier [18] mais également la taille des grains d'austénite. La ferrite germe préférentiellement aux joints de grains austénitiques. La taille des grains austénitiques influence la densité de joints de grains et donc de site de germination hétérogène. Lorsque l'on considère la surface de joint de grains aus-

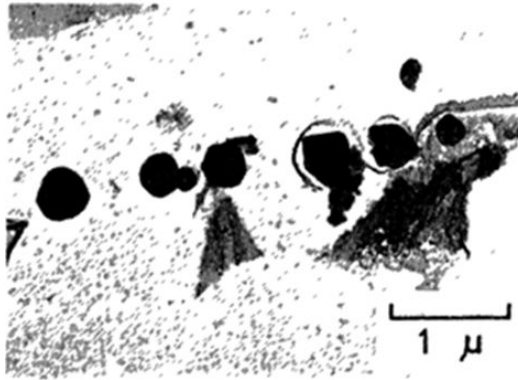


FIGURE 2.7 – Précipitation de BN aux joints de grains austénitiques, micrographie MET [23].

ténitiques dans un échantillon, pour un même volume, plus la taille des grains est grande plus la surface de joint de grains diminue. Il y aura donc potentiellement moins de sites pour la germination hétérogène, et donc un ralentissement de la cinétique de formation de la ferrite, c'est ce que l'on appelle l'effet taille de grain. La taille des grains est influencée par la température d'austénitisation, qui influence elle-même les mécanismes de ségrégation. Il est important de noter que la taille des grains austénitiques est influencée par la température d'austénitisation, et que la température influence les mécanismes de ségrégations. De nombreuses études ont ainsi montrées l'influence de la température d'austénitisation sur l'effet bore [2] [7] [24]. Du reste, Grinberg *et al.* [25] ont montré que l'ajout de bore augmente la taille des grains d'austénite, ce qui influence la dureté. Pourtant, en pratique les aciers trempants au bore présentent de plus petits grains austénitiques que les aciers de composition similaires sans bore. Cette différence pourrait être due à la présence d'éléments d'alliage ajoutés pour protéger le bore de l'oxygène et de l'azote, avec qui il a une très grande affinité, et qui auraient également comme propriété d'affiner la taille de grain [5] [24].

#### 2.1.4 Interactions avec la ségrégation

L'effet du bore sur la germination de la ferrite, et donc sur la trempabilité, est lié à la ségrégation intergranulaire du bore. Par conséquent tout ce qui influence la ségrégation influence potentiellement l'effet bore. Comme énoncé en chapitre 1, le bore enrichit les joints de grains à travers deux types de ségrégation : la ségrégation à l'équilibre et la ségrégation hors-équilibre. Ces deux ségrégations peuvent avoir lieu en même temps. Suivant les conditions de traitement thermique appliquées, ces deux mécanismes ont des proportions différentes [26], offrant un apport différent de bore aux joints de grains. Lors d'une trempe, les conditions de départ à la trempe vont déterminer la teneur initiale en bore au joint de grains avant la trempe. L'écart entre la température de début et de fin à la trempe va impacter le potentiel de la ségrégation hors-équilibre en déterminant l'excès en lacunes suite à la trempe. Et la vitesse de trempe, tout comme l'ajout éventuel d'un maintien isotherme, va impacter la mobilité des espèces (bore libre, lacune et complexe) et le temps qu'auront ces espèces pour diffuser, ce qui va nécessairement agir sur la ségrégation intergranulaire et la déségrégation. L'évolution des contributions respectives de ces deux mécanismes

## 2.1. Facteurs influençant la cinétique de transformation des aciers

de ségrégation en fonction du traitement thermique est primordiale dans la compréhension et la maîtrise de l'effet bore.

### 2.1.5 Les éléments d'alliage

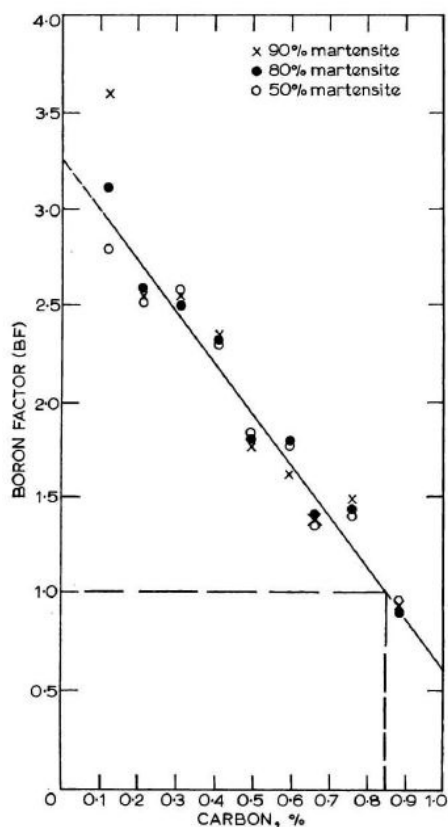


FIGURE 2.8 – Influence de la teneur en carbone sur le facteur bore  $F_B$  [2]. Rappel : lorsque  $F_B = 1$  il n'y a pas d'effet du bore sur la trempabilité, en dessous de 1 la présence de bore affecte de façon néfaste la trempabilité.

La composition chimique peut influencer l'effet bore en jouant sur la taille des grains ou en occupant le bore sous forme de borures. Il peut également y avoir des effets de co-ségrégation, de compétition de site et/ou de synergie avec les différents éléments d'alliages qui composent l'acier.

L'effet du bore est ainsi minimisé lorsque la teneur en carbone de l'acier augmente et dans certains cas il peut même avoir un effet néfaste sur la trempabilité, figure 2.8. L'une des interprétations avancées est que puisque le bore agit sur la germination de la ferrite, son effet n'est marqué que lorsque la transformation de l'austénite en ferrite est prépondérante. Dans la mesure où l'augmentation de la teneur en carbone dans l'acier modifie les gammes de transformations, cela réduit l'apport de la transformation de l'austénite en ferrite jusqu'à la faire disparaître (voir diagramme d'équilibre Fer-Cémentite, figure 1.1 chapitre 1). La teneur critique en carbone à partir de laquelle le bore commence à produire un effet néfaste sur la trempabilité est dépendante de la composition de base de l'acier. Dans la pratique il a été observé que plus l'alliage possédait d'éléments d'alliage plus cette teneur critique était basse [2].

Pakrasi *et al.* [5] montrent que l'aluminium, ajouté afin de désoxyder l'acier en formant des oxydes d'aluminium, influence l'effet du bore sur la trempabilité en formant des nitrures d'aluminium à l'état solide. Lors d'une austénitisation à basse température, les nitrures d'aluminium sont stables et agissent comme catalyseurs à la germination de la ferrite sur leur interface ce qui masque l'effet du bore sur la trempabilité. A haute température les nitrures se dissolvent, ce qui ne joue plus sur la trempabilité.

Il existe donc une multitude de paramètres et de mécanismes qui influencent la cinétique de transformation des aciers, et peuvent accentuer ou atténuer l'effet du bore. C'est pourquoi il est essentiel de comprendre le comportement du bore, en tenant compte de tous ces facteurs, et d'identifier les effets potentiels de couplage entre eux. L'efficacité du bore sur trempabilité des aciers s'obtient au moyen d'un pilotage très précis et réfléchi du procédé de mise en œuvre. Il ne peut exister de recette générale permettant de garantir un effet bore pour l'ensemble des nuances d'acier. Aussi, pour mettre au point cette étude avons nous réfléchi à une préparation minutieuse des échantillons étudiés.

## 2.2 Le traitement thermique

Bien avant d'étudier les joints de grains austénitiques et leur teneur en bore à l'échelle nanométrique, il faut déterminer un traitement thermique pour lequel la présence de bore créer un ralentissement de la germination de la ferrite. Expérimentalement, cet effet peut être mis en évidence en comparant les cinétiques de transformation de l'austénite en ferrite pour une coulée témoin sans bore et une coulée au bore. L'étude dilatométrique d'un acier permet de suivre une telle cinétique de transformations en mesurant la dilatation inhérente aux changements de phases qu'il subit. Ce type de matériel permet également d'appliquer des traitements thermiques homogènes et reproductibles. Cette technique constitue alors un outil idéal pour mettre en évidence un effet bore lorsqu'il y en a un. Des essais ont été réalisés pour déterminer les conditions à appliquer afin d'observer un effet bore dans l'acier de l'étude.

### 2.2.1 Nuances étudiées

L'étude qui a été menée ici s'est focalisée sur un acier trempant pour lequel l'effet du bore sur la trempabilité devrait apparaître distinctement. Les deux alliages Ascometal étudiées sont nommées Réf et Réf+B, où l'alliage Réf se veut la copie sans bore de l'alliage Réf+B. La composition des aciers est présentée en tableaux 2.1 et 2.2, respectivement pour les alliages Réf+B et Réf. Le Ni, Cu, Mo et V sont présent en quantités inférieures à 0,25% et identiques entre les deux alliages.

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ti	Al	B*	Nb
0,361	0,206	1,207	0,025	0,012	0,699	0,022	0,016	19	0,029

TABLEAU 2.1 – Composition chimique de l'alliage Réf+B, % en poids sauf \* en ppm

## 2.2. Le traitement thermique

$C_{Ieco}$	Si	Mn	S	P	Cr	Ti	Al	B*	Nb
0,346	0,247	1,255	0,033	0,014	0,733	0,030	0,011	2	0,038

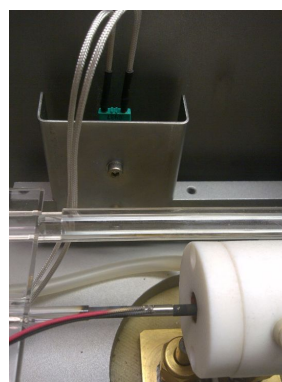
TABLEAU 2.2 – Composition chimique de l’alliage Réf, % en poids sauf \* en ppm

### 2.2.2 La Dilatométrie

Les traitements thermiques sont appliqués sur des éprouvettes cylindriques pleines de diamètre 3 mm et de longueur 12 mm dans un dilatomètre horizontal DIL805A de la société Bähr au centre de recherche CREAS de l’entreprise Ascometal, figure 2.9. La chauffe des échantillons est assurée par un système de chauffage à induction dans une enceinte en téflon, et leur refroidissement par projection de gaz (azote ou hélium). Afin de limiter l’oxydation au cours du traitement thermique, les essais sont réalisés sous vide secondaire. Durant l’essai, les variations de températures sont relevées par un thermocouple de type S (platine/platine et rhodium) soudé sur le milieu d’un échantillon nettoyé et dégraissé. Les variations volumiques sont relevées horizontalement avec une précision de 0,1  $\mu\text{m}$ .



(a) Vue d'ensemble



(b) Vue de l'intérieur de la chambre

FIGURE 2.9 – Dilatomètre horizontal DIL805A Bähr utilisé au CREAS

Les caractérisations microstructurales par métallographie sont réalisées sur le sens longitudinal des éprouvettes cylindriques après enrobage et polissage. La phase ferritique et le composé perlitique sont révélés par attaque au Nital 2% puis observés par microscopie optique. La position des anciens joints de grains austénitiques dans la matrice martensitique est révélée par attaque Béchet-Beaujard, solution à base d’acide picrique additionnée de teepol.

En dilatométrie, il est possible de présenter les résultats sous forme de courbes qui permettent le suivi de transformations de phases résultant de conditions de refroidissement ou de chauffage données, de déterminer les températures de formations de ces phases, leur coefficient de dilatation thermique, ou encore étudier les cinétiques de dilatations de ces transformations de phases. Aussi, parmi les données issues d’un tel essai, l’étude des dilatations en fonction de la tempé-

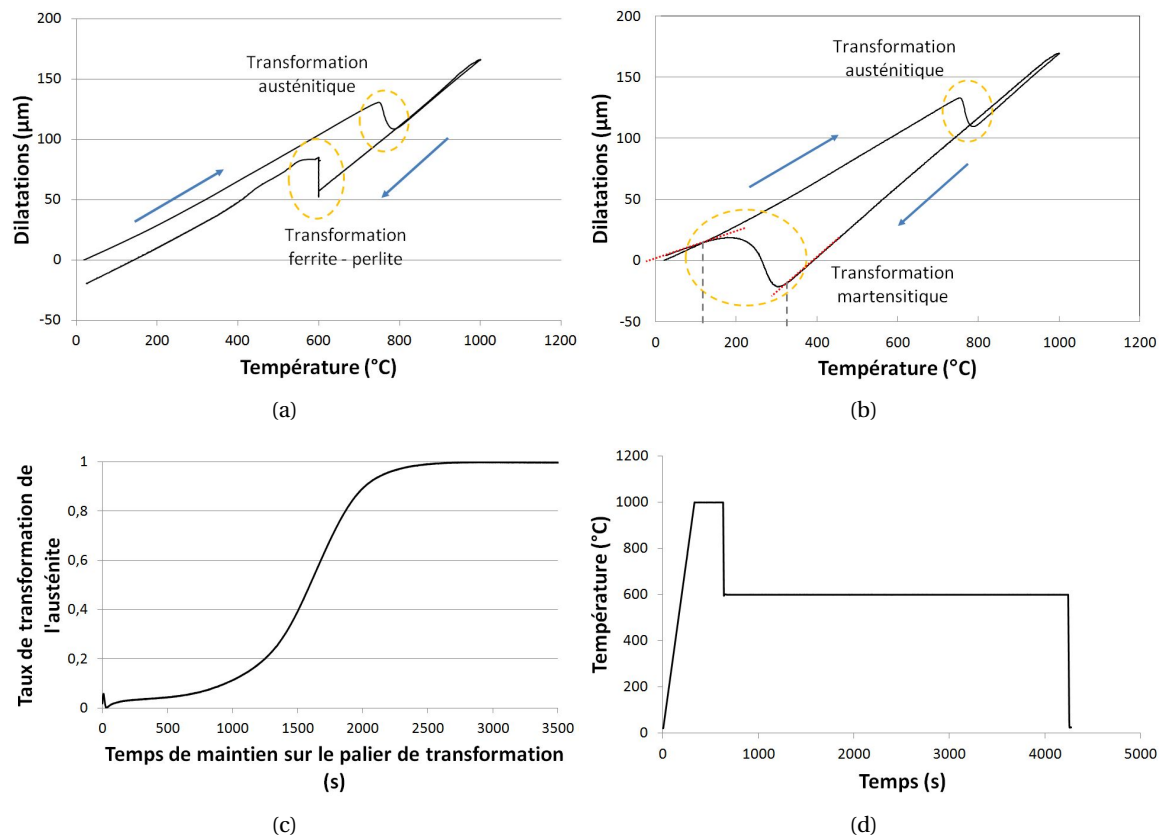


FIGURE 2.10 – Exemple de courbes obtenues à partir des données de dilatation. a) Courbe dilatation-température pour une transformation austénite-ferrite (+perlite) b) Courbe dilatation-température pour une transformation austénite-martensite avec un refroidissement à l'hélium depuis le palier austénitique c) Cinétique de dilatation d'un échantillon sur le palier de transformation ferritique d) traitement thermique appliqué pour obtenir la cinétique de transformation en c)

rature renseigne sur les transformations s'étant opérées au cours du traitement thermique. Par exemple, la transformation de l'austénite en ferrite engendre une variation de volume de l'ordre du pourcent [27] lors du passage d'un réseau CFC à un réseau CC. D'après les paramètres de mailles extraits du travail de Onink *et al.* [28] pour du fer pur, la transformation d'un cristal d'austénite en ferrite, engendre une variation de volume de 0,4% lors du changement de structure CFC → CC. Alors que le changement de structure cristalline au cours de la transformation de l'austénite en martensite engendre une variation de volume pouvant atteindre plusieurs pourcents. D'après les données tirées des travaux de Roberts [29] pour l'alliage Fe-0,3C, la transformation d'un cristal d'austénite en martensite engendre un gain de volume de 4,8% lors du changement de structure CFC → TC.

Le traitement thermique est déterminé en fonction des gammes de températures données pour lesquelles on sait que la nuance au bore peut être austénisée, puis transformée en ferrite. Le traitement thermique présenté en figure 2.10(d) a été étudié par dilatométrie. Il consiste en une austénitisation à 1000°C pendant 5 minutes, suivie d'un refroidissement à 50°C/s jusqu'à 600°C, température à laquelle un traitement isotherme est effectué jusqu'à transformation totale de l'austénite.

Dans l'exemple présenté en figure 2.10(a) deux discontinuités dans la dilatation de l'échantillon apparaissent ce qui traduit deux types de transformations (cerclées en jaune). La première discontinuité lors du chauffage traduit la transformation de l'état initial de l'échantillon en austénite. La seconde discontinuité a lieu après un premier refroidissement et lors d'un maintien en température. Après confirmation par observation microstructurale, cette discontinuité traduit la transformation de l'austénite en ferrite et perlite. Dans le second exemple en figure 2.10(b), il y a toujours deux discontinuités, la première étant toujours celle de la transformation austénitique, et la seconde étant cette fois celle d'une transformation de l'austénite en martensite. Ce type de courbe permet de sortir les températures de début et fin de transformation (pointillés gris), mais également les coefficients de dilatation thermique des phases en présence (pente des asymptotes tracées en rouges, ici celui de l'austénite et celui de la ferrite). La température de début de transformation martensitique,  $M_s$ , observée pour l'alliage au bore est d'environ 310°C.

Pour étudier plus en détails une transformation il faut réaliser une étude de la cinétique de dilatation de l'échantillon, elle permet d'approcher les cinétiques de transformations qui ont pu se produire au cours du traitement thermique. La figure 2.10(c) est un exemple de cinétique complète de transformation de l'austénite en ferrite et perlite sur un palier de transformation à 600°C dans l'acier trempant au bore de l'étude. Dans cette figure la courbe a été normalisée, c'est-à-dire que la transformation de l'austénite en ferrite était complète à environ 3500 secondes. L'étude des cinétiques de transformation permet ici de comparer les transformations de l'austénite en ferrite et perlite dans l'acier trempants au bore et son pendant sans bore. Si la présence de bore influence la germination de la ferrite, le début de la cinétique de transformation de l'austénite en ferrite (qui correspond à la phase de germination) est ralenti, voire retardée, par rapport à un alliage à la composition identique mais ne contenant pas de bore. La suite de la cinétique de transformation se rapporte d'avantage à la croissance des germes ainsi qu'à la formation éventuelle de perlite. Ainsi, l'effet bore peut être mis en évidence par les premiers temps de la cinétique de transformation.

### 2.2.3 Cinétiques de transformation

Une étude métallographique réalisée sur les alliages au bore et sans bore a mis en évidence une forte disparité dans la taille de grains austénitique de départ (non présentée ici). Cet écart influence la cinétique de transformation de l'austénite en ferrite qui est relevée par dilatométrie, c'est l'effet taille de grains. Comme expliqué dans la partie précédente [sous-section 2.1.3](#), en présence de gros grains la surface de joints de grains disponible pour la germination de la ferrite est plus faible que pour de petits grains. Ainsi l'alliage présentant les plus petits grains (qui dans notre cas était l'alliage sans bore) devrait avoir une cinétique de transformation plus rapide. Du point de vue de la cinétique de transformation la présence de ces gros grains austénitiques dans l'alliage au bore va alors dans le même sens que l'effet du bore : les deux provoquent un ralentissement de la cinétique par rapport à l'alliage témoin sans bore à plus petits grains austénitiques. Il est alors impossible de décorréler l'effet bore de l'effet taille de grains sur les cinétiques de transformation de l'austénite.

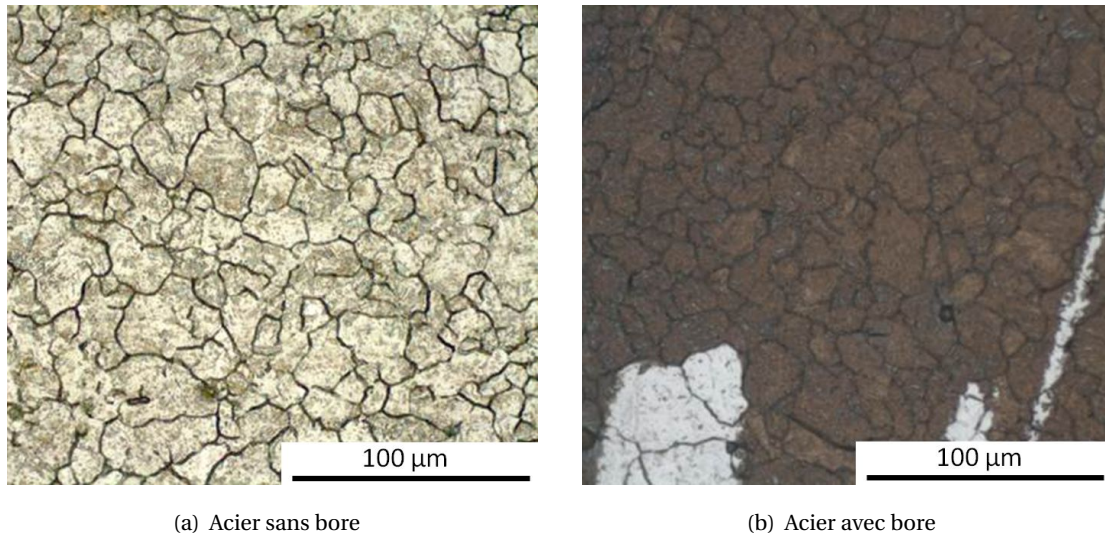


FIGURE 2.11 – Révélation des anciens joints de grains austénitiques suite à une attaque "Béchet-Beaujard" sur une matrice martensitique. Austénitisation à 1000°C 5 minutes suivie d'une trempe rapide jusqu'à l'ambiante. Alliages RéfH et RéfH+B.

Pour écarter l'influence de la taille de grains austénitique de départ, les deux alliages sont homogénéisés pendant 48h à 1250°C. Les deux nuances étudiées sont désormais nommées RéfH et RéfH+B, où le H indique que l'alliage a été homogénéisé avant l'étude dilatométrique. La taille des grains austénitiques est désormais en moyenne identique entre les deux alliages, avec un peu moins de 30 µm en moyenne (la taille de grains moyenne est calculée en 3D à partir de mesures manuelles 2D sur les micrographies optiques, selon la formule  $\bar{D} = \frac{1,55}{N_S}$ , avec  $N_S$  le nombre de grains par unité de surface sur le plan de la micrographie [18]). La microstructure à l'issue de cette homogénéisation est présentée en figure 2.11. Le traitement thermique présenté en figure 2.10(d) est appliqué aux deux alliages homogénéisés pour une transformation complète de l'austénite en ferrite. Les cinétiques de transformations sont présentées en figure 2.12.

La figure 2.12 met en évidence un retard et un ralentissement de la cinétique de transformation lorsque l'alliage contient du bore. Comme il n'y a pas de différence de taille de grains moyenne, ce temps d'incubation peut raisonnablement être attribué à la présence de bore dans l'acier.

Ainsi, un maintien à 600°C permet d'observer un effet du bore marqué entre l'alliage témoin et l'acier trempant au bore de l'étude. Des essais complémentaires ont été menés avec une température d'austénitisation plus élevée : 1150°C pendant 3 minutes, suivi d'un refroidissement à 50°C/s jusqu'à 600°C où un maintien est effectué jusqu'à transformation totale de l'austénite. L'augmentation de la température d'austénitisation augmente la taille des grains austénitiques, ce qui diminue la surface de joint de grains disponible pour la germination hétérogène de la ferrite. La cinétique de transformation devrait donc être ralentie pour une température d'austénitisation plus élevée. L'augmentation de la température d'austénitisation augmente l'écart entre la température de départ à la trempe (désormais de 1150°C au lieu de 1000°C) et de fin de trempe (conservée à 600°C), ce qui augmente l'excès de lacunes à la suite de la trempe par rapport au précédent trai-



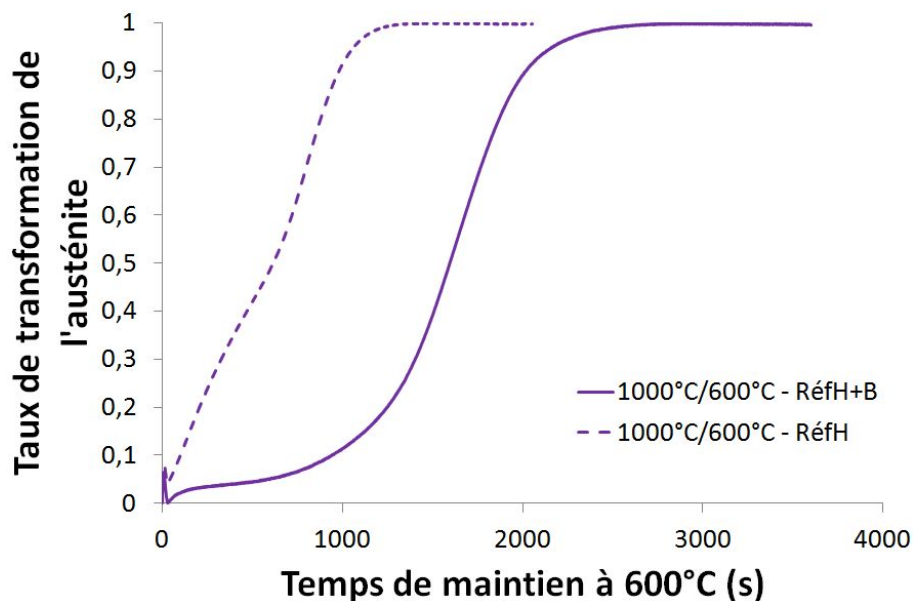


FIGURE 2.12 – Cinétiques de transformation de l'austénite sur le palier de transformation à 600°C, après austénitisation à 1000°C pendant 5 minutes. Alliage RéfH+B en trait plein et RéfH en pointillés.

tement thermique (trempe de 1000°C à 600°C). L'effet de la ségrégation hors-équilibre devrait être plus marqué. Cela apporterait donc d'avantage de bore aux joints de grains avec comme effet potentiel d'augmenter l'effet bore (*cf.* première partie du chapitre). Les cinétiques de transformation issues de ce traitement thermique sont comparées aux cinétiques précédentes, obtenues pour une austénitisation à 1000°C suivie d'un maintien à 600°C, figure 2.13. Les cinétiques de transformation sont ralenties lorsque la température d'austénitisation est augmentée (pour l'alliage avec et sans bore), ce qui est lié à un effet de la taille des grains austénitiques. Le début des cinétiques de transformations est ralenti en présence de bore dans l'alliage quelle que soit la température d'austénitisation, 1000°C ou 1150°C. Il y a donc un effet du bore sur la germination de la ferrite pour les deux températures d'austénitisation testées. Néanmoins, dans le cas d'une austénitisation à 1150°C, le début de la cinétique de transformation est ralenti en présence de bore, puis elle accélère jusqu'à être plus rapide que la cinétique de transformation de la nuance sans bore. L'étude des microstructures de ces deux échantillons (après transformation totale de l'austénite), figures 2.14, montre que les deux échantillons présentent une microstructure ferrito-perlitique, et que l'alliage sans bore présente d'avantage de ferrite que l'alliage au bore. L'accélération de la cinétique de transformation de l'austénite se rapporte donc certainement à la formation de perlite dans l'alliage au bore. Une austénitisation à 1000°C permet d'observer un effet du bore plus marqué sur la germination de la ferrite, c'est donc la température d'austénitisation que nous avons choisie pour les essais.

La dilatométrie permet donc de sélectionner, pour l'étude, un traitement thermique pour lequel il y a un effet bore. L'objectif de cette étude est d'observer l'évolution de la teneur en bore en fonction du temps lors d'un maintien en température. Il faut donc sélectionner des temps pour lesquels une étude des PAGB est possible sans qu'ils ne soient entièrement décorés par de la ferrite.

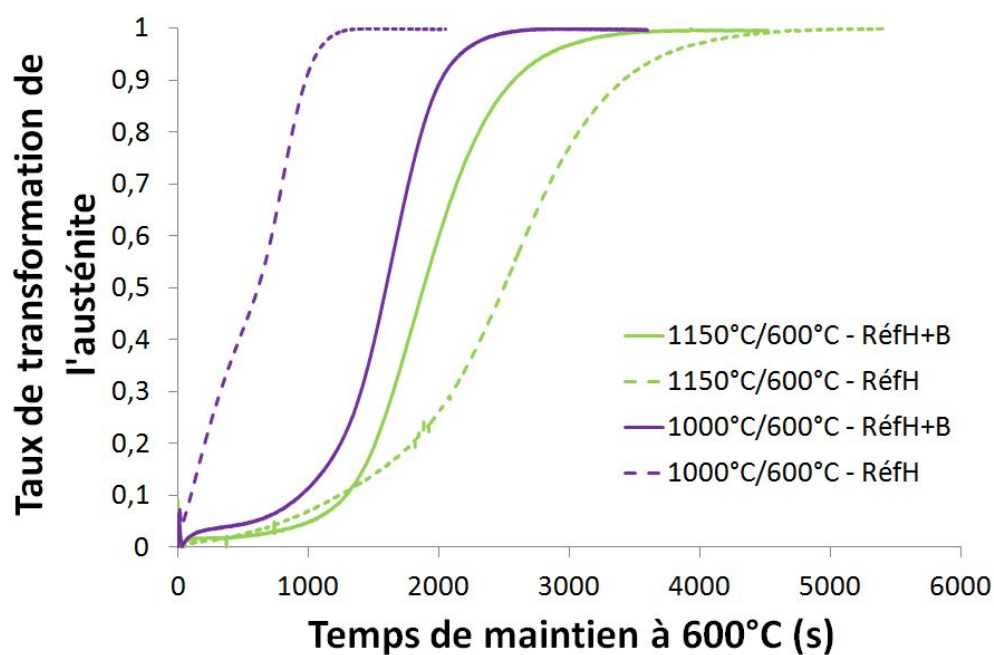


FIGURE 2.13 – Cinétiques de transformation de l'austénite lors d'un maintien à 600°C à la suite d'une austénitisation à 1000°C ou à 1150°C. Alliage RéfH+B en trait plein et RéfH en pointillés.

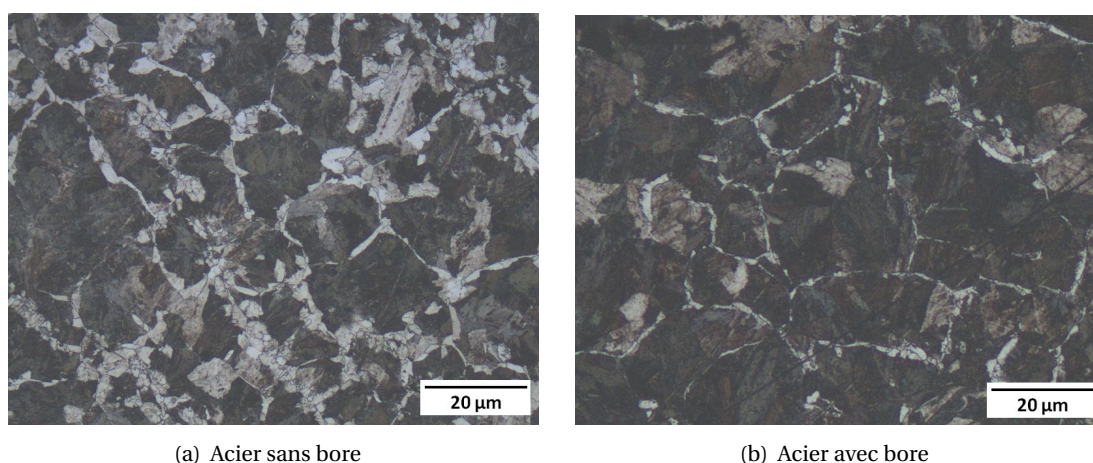


FIGURE 2.14 – Micrographies optiques après attaque Nital 2% sur des échantillons homogénéisés et austénitisés à 1150°C/3min puis transformés à 100% en ferrite+perlite à 600°C. Alliages RéfH et RéfH+B. Les cinétiques de dilatations de ces échantillons sont représentées en figure 2.13.

## 2.2. Le traitement thermique

L'étude de la microstructure après 500 secondes de maintien à 600°C, à la suite d'une austénitisation à 1000°C, a permis de définir que de la ferrite s'est formée mais qu'elle ne décore pas la totalité des PAGB et qu'il n'y a pas de perlite, figure 2.15. Aussi, pour des maintiens inférieurs à 500 secondes à 600°C, les PAGB sont en grande majorité non décorés par de la ferrite et peuvent aisément permettre l'étude d'une interface  $\gamma$ - $\gamma$ . Afin de construire l'évolution temporelle de l'enrichissement en bore d'un joint de grains austénitiques, comme présenté en figure 1.23 dans le chapitre 1, 4 temps de maintien à 600°C sont étudiés : 0, 5, 25 et 100 secondes (après austénitisation à 1000°C pendant 5 minutes suivie d'un refroidissement à 50°C/s jusqu'à 600°C). Ainsi qu'un état représentatif de l'équilibre thermodynamique à 1000°C, en sortie de palier austénitique. Rappelons que la figure 1.23 en chapitre 1 est schématisée pour des températures comprises dans le domaine austénitique. Dans notre étude, les alliages ne permettent pas une observation à température ambiante de la phase austénitique. Pour rester au plus proche du domaine austénitique, les échantillons sont trempés à l'hélium (refroidissement à environ 300°C/s) depuis le palier isotherme jusqu'à température ambiante. Les cinq états thermiques étudiés dans ce travail sont résumés dans la figure 2.16 et le tableau 2.3.

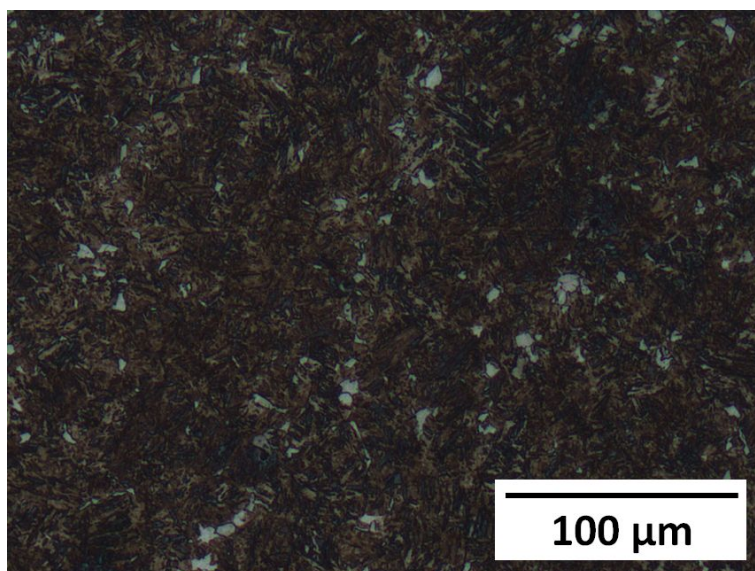


FIGURE 2.15 – Micrographies optiques après attaque Nital 2% sur un échantillon austénitisé à 1000°C/5min puis maintenu 500 secondes à 600°C. Alliage RéfH+B.

L'état thermique des échantillons dans lesquels sont prélevés les joints de grains, est référencé en fonction du traitement thermique appliqué, figure 2.16. L'état noté AQ, de l'anglais *as quenched*, est représentatif de l'état de départ, l'état d'équilibre à 1000°C. L'échantillon est maintenu à 1000°C jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique, puis trempé à 300°C/s jusqu'à température ambiante (trempe notée  $\Theta'$ ). On suppose qu'une trempe à 300°C/s est suffisamment rapide pour qu'il n'y ait pas de diffusion parmi les différentes espèces (solutés, lacunes et complexes), l'état est supposé figé. Une fois à  $T_{amb}$  le mouvement atomique est supposé insuffisant pour ré-équilibrer les teneurs en bore aux PAGB. Les mesures réalisées aux PAGB à l'état AQ (mesure de la fraction atomique de bore au PAGB, du taux d'enrichissement, etc.) sont ainsi supposées être représentatives de celles de l'équilibre thermodynamique à 1000°C. Les autres traitements ther-

miques ont une appellation qui dépend du temps passé sur le palier à 600°C : 0sec. pour 0 seconde de maintien, 5sec. pour 5 secondes de maintien, etc. Il ont suivi une trempe à 50°C/s entre 1000°C (après avoir atteint l'équilibre) et 600°C, notée  $\Theta$ , puis ont été maintenu à 600°C pendant un temps donné, et sont enfin figés par une trempe à 300°C/s jusqu'à l'ambiante. On s'attend à ce que l'état 0sec. présente un fort enrichissement du joint de grains en solutés par le mécanisme de ségrégation hors-équilibre dû à l'élimination des lacunes en excès après la trempe  $\Theta$  vers les joints de grains. Les états thermiques 5sec., 25sec. et 100sec. sont représentatifs de l'évolution temporelle de la ségrégation intergranulaire au joint de grains lors d'un maintien à 600°C.

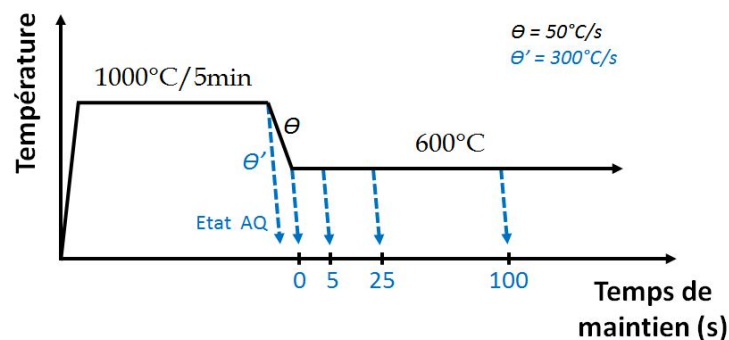


FIGURE 2.16 – Traitements thermique appliqués aux échantillons d'acier trempant au bore par dilatométrie, réparti en 5 états thermiques. Données reportées en Tableau 2.3.  $\Theta$  et  $\Theta'$  sont les vitesses de refroidissement de consigne des traitements thermique.

État thermique	Traitement thermique
État 0	1000°C (5min) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
État 1	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (0 sec) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
État 2	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (5 sec) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
État 3	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (25 sec) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
État 4	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (100 sec) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$

TABEAU 2.3 – États thermiques réalisés pour l'étude de la ségrégation du bore aux PAGB dans les aciers trempants au bore. Chaque état correspond à un seul échantillon massif dans lequel plusieurs joints de grains peuvent être prélevés pour être analysé en sonde atomique tomographique.

## 2.3 Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis de cerner la complexité de l'effet du bore sur la trempabilité des aciers. En effet, bien que cette pratique soit établie depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, la compréhension de l'effet bore reste encore aujourd'hui complexe et incomplète.

Les conditions de traitement thermique influencent les mécanismes de ségrégation, la taille de grains austénitiques, mais également la précipitation. La précipitation du bore en  $Fe_{23}(B,C)_6$  intervient rapidement autour des joints de grains étant donné la faible solubilité du bore dans

l'austénite. La germination et la croissance des borocarbures contrôlerait en partie la germination de la ferrite, soit sur leurs interfaces, soit en consommant le bore. L'effet du bore présente donc une forte dépendance aux conditions de traitements thermiques qui s'explique par la compétition ségrégation/précipitation de cet élément. A cela s'ajoute l'effet des éléments d'alliages, comme le carbone, l'aluminium, l'oxygène ou encore l'azote. Il peut également exister des effets de co-ségrégation, de compétition de site et/ou de synergie avec les différents éléments d'alliages qui composent l'acier. La présence de bore aux joints de grains austénitiques n'est donc pas le seul facteur qui permet d'influencer la germination de la ferrite à partir de l'austénite. A son effet d'autres facteurs peuvent s'ajouter, qui augmentent la trempabilité de l'alliage (ce qui va dans le même sens que l'effet du bore), ou qui diminuent la trempabilité (ce qui peut masquer ou annuler l'effet du bore).

La seconde partie de ce chapitre est une application de toutes les connaissances obtenues sur l'effet bore. Elle est centrée sur la définition des traitements thermiques appliqués qui permettent d'obtenir un effet du bore sur la trempabilité des échantillons étudiés, figure 2.16. Les temps de maintien ont été sélectionnés de sorte que la grande majorité des anciens joints de grains austénitiques ne soient pas décorés par de la ferrite afin de conserver une interface  $\gamma$ - $\gamma$  et permettre leur étude à l'échelle nanométrique.

Ainsi au cours d'un traitement thermique tel que celui que nous avons sélectionné :

- A haute température sur le palier d'austénitisation, la teneur en bore peut être homogénéisée à condition d'avoir pris la précaution de le protéger de l'azote afin d'éviter sa précipitation en nitrures de bore, BN (ajout d'Al, ou de Ti par exemple).
- A plus basse température sur le palier de maintien isotherme après une trempe, les phénomènes de ségrégation s'établissent selon deux mécanismes qui dépendent du temps de maintien et de la trempe : le mécanisme d'équilibre, plus marqué lorsque la température diminue et le mécanisme transitoire hors-équilibre qui dépend de l'intensité du flux de lacunes vers les joints de grains.

Ces conclusions permettent d'établir que l'efficacité du bore sur trempabilité des aciers s'obtient au moyen d'un pilotage très précis et réfléchi du procédé de mise en œuvre. Les facteurs à prendre en compte sont multiples et peuvent co-exister. Il ne peut donc pas exister de recette générale permettant de garantir un effet bore pour l'ensemble des nuances d'acier.

## 2.4 Références

- [1] G. K. Burgess and R. W. Woodward. *Manufacture and properties of steel plates containing zirconium and other elements*, volume 16. Washington, Govt. Print. Off., 1922. 43
- [2] D. T. Llewellyn and W. T. Cook. Metallurgy of boron-treated low-alloy steels. *Metals Technology*, 1 :517–529, 1974. 43, 45, 49, 50
- [3] J. H. Devletian and R. W. Heine. Effect of boron content on carbon steel welds. *Welding Research Supplement*, pages 45–53, 1975. 43, 46

- [4] G. F. Melloy, P. R. Summon, and P. P. Podgursky. Optimizing the boron effect. *Metallurgical Transactions*, 4(10) :2279–2289, 1973. [43](#), [44](#), [46](#), [47](#), [48](#)
- [5] S. K. Banerji and J. E. Morral. *Boron in steel : proceedings of the International Symposium on Boron Steels*. The Metallurgical Society of AIME, 1980. [44](#), [45](#), [48](#), [49](#), [51](#)
- [6] D. J. Mun, E. J. Shin, K. C. Cho, J. S. Lee, and Y. M. Koo. Cooling rate dependence of boron distribution in low carbon steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43 :1639–1648, 2011. [44](#)
- [7] B. Hwang, D.-W. Suh, and S.-J. Kim. Austenitizing temperature and hardenability of low-carbon boron steels. *Scripta Materialia*, 64 :1118–1120, 2011. [49](#)
- [8] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe. Atomic scale investigation of non-equilibrium segregation of boron in a quenched Mo-free martensitic steel. *Ultramicroscopy*, 159 :240–247, 2015.
- [9] S. Mandal, K. G. Pradeep, S. Zaeferrer, and D. Raabe. A novel approach to measure grain boundary segregation in bulk polycrystalline materials in dependence of the boundaries' five rotational degrees of freedom. *Scripta Materialia*, 81 :16–19, 2014.
- [10] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe. Segregation of boron at prior austenite grain boundaries in a quenched martensitic steel studied by atom probe tomography. *Scripta Materialia*, 96 :13–16, 2015.
- [11] G. Da Rosa. *Mechanisms and consequences of boron segregation at austenite grain boundaries in advanced high strength steels*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille, 2018.
- [12] G. Da Rosa, P. Maugis, A. Portavoce, J. Drillet, N. Valle, E. Lentzen, and K. Hoummada. Grain-boundary segregation of boron in high-strength steel studied by Nano-SIMS and atom probe tomography. *Acta Materialia*, 182 :226–234, 2020. [44](#)
- [13] R. C. Sharma and G. R. Purdy. Nucleation limitation and hardenability. *Metallurgical Transactions*, 4 :2303–2311, 1973. [45](#), [48](#)
- [14] J. E. Morral and T. B. Cameron. A model for ferrite nucleation applied to boron hardenability. *Metallurgical Transactions A*, 8 :1817–1819, 1977. [45](#)
- [15] T. G. Digges and F. M. Reinhart. *Influence of boron on some properties of experimental and commercial steels*. National Bureau of Standards, 1947. [46](#)
- [16] M. A. Grossmann. Hardenability calculated from chemical composition. *Trans. AIME*, 150 :227–259, 1942. [46](#)
- [17] ASTM A255-10. Standard test methods for determining hardenability of steel. *ASTM International*, 2014. [46](#)
- [18] Ph. Maitrepierre, D. Thivellier, and R. Tricot. Influence of boron on the decomposition of austenite in low carbon alloyed steels. *Metallurgical Transactions A*, 6 :287–301, 1975. [47](#), [48](#), [55](#)

## 2.4. Références

---

- [19] M. Ueno and T. Inoue. Distribution of boron at austenite grain boundaries and bainitic transformation in low carbon steels. *Trans Iron Steel Inst Jap*, 13 :210–217, 1973. [47](#), [48](#)
- [20] X. L. He, Y. Y. Chu, and J. J. Jonas. The grain boundary segregation of boron during isothermal holding. *Acta Metallurgica*, 37 :2905–2916, 1989. [48](#)
- [21] Y. Ohmori. The isothermal decomposition of an Fe-C-B austenite. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 11 :339–348, 1971. [48](#)
- [22] H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida, and T. Nishizawa. Calculation of Fe-C-B ternary phase diagram. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 28 :1043–1050, 1988. [48](#)
- [23] S. Watanabe and H. Ohtani. Precipitation behavior of boron in high strength steel. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 23 :38–42, 1983. [49](#)
- [24] B. M. Kapadia. *Hardenability concepts with applications to steel*, chapter Prediction of the boron hardenability effect in steel - A comprehensive review, pages 448–480. 1978. [49](#)
- [25] E. M. Grinberg, E. S. Miroshnik, and G. G. Laricheva. Application of track radiography to estimation of austenite grain size in boron steels. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 21 :367–368, 1993. [49](#)
- [26] X. Tingdong, S. Shenhua, Y. Zhexi, and Y. Zongsen. Two types of boron segregation at austenite grain boundaries and their mutual relation. *Journal of Materials Science*, 25 :1739–1744, 1990. [49](#)
- [27] H. Bhadeshia and R. Honeycombe. *Steels, Microstructure and properties*. Butterworth-Heinemann (Elsevier), 3 edition, 2006. [53](#)
- [28] M. Onink, C. M. Brakman, F. D. Tichelaar, E. J. Mittermeijer, and S. Van Der Zwaag. The lattice parameters of austenite and ferrite in Fe-C alloys as functions of carbon concentration and temperature. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29 :1011–1016, 1993. [53](#)
- [29] C. S. Roberts. Effect of carbon on the volume fraction and lattice parameters of retained austenite and martensite. *Transactions AIME*, 197 :203–204, 1953. [53](#)

## Chapitre 3

# La modélisation : un nouveau modèle mixte de ségrégation

### Sommaire

---

<b>3.1 Développement d'un modèle mixte intégrant ségrégation d'équilibre et hors-équilibre</b> . . . . .	<b>64</b>
3.1.1 Le modèle numérique . . . . .	66
3.1.2 Évolution temporelle des profils de concentration . . . . .	73
<b>3.2 Prédiction du modèle mixte de ségrégations</b> . . . . .	<b>75</b>
3.2.1 Analyse des simulations et prédictions . . . . .	75
3.2.2 Effet de la taille de grains . . . . .	76
3.2.3 Étude numérique de la ségrégation hors-équilibre . . . . .	80
<b>3.3 Conclusion</b> . . . . .	<b>88</b>
<b>3.4 Références</b> . . . . .	<b>90</b>

---

*Ce chapitre présente un modèle de ségrégation intégrant les deux types de ségrégations, à savoir la ségrégation d'équilibre et hors-équilibre induite dans le cas d'une variation de la température. Ce modèle numérique a été spécifiquement développé en collaboration avec le Dr. Rolland Nicolas pour cette étude de la ségrégation du bore aux PAGB dans les aciers au bore. Il peut néanmoins être utilisé pour étudier la ségrégation intergranulaire dans d'autres cas de figures.*

*L'influence des paramètres thermodynamique, des vitesses de trempe et de la taille de grains sera discutée. Les résultats que nous avons obtenus avec ce modèle pour nos aciers et dans les conditions thermiques étudiées, sont présentés en [chapitre 5](#).*



## 3.1 Développement d'un modèle mixte intégrant ségrégation d'équilibre et hors-équilibre

Il est établi que la ségrégation interfaciale d'impuretés, comme le bore (noté B), peut prendre place *via* deux mécanismes distincts appelés ségrégation à l'équilibre et ségrégation hors-équilibre [1]. Si la ségrégation à l'équilibre est intrinsèque aux propriétés thermodynamiques des joints de grains, le second mécanisme, moins connu, prend place *via* la diffusion de complexes lacune-soluté (ici notés VB, de l'anglais *vacancy-boron*). La ségrégation hors-équilibre requière d'importantes concentrations de lacunes (notées V) et est rencontrée lorsque la concentration en lacunes est artificiellement élevée, comme après une trempe (présence de lacunes de trempe), ou après irradiation (lacunes issues des dommages dues aux radiations).

Plusieurs théories ont été développées pour la ségrégation à l'équilibre [2], les premières ayant été établies par McLean en 1957 [3] [4]. Elles ont ensuite été affinées, notamment par Guttman qui incorpore les interactions soluté-soluté, la co-ségrégation et l'effet de la compétition entre sites dans les joints de grains [5] [6] [7]. De son côté Faulkner fut un pionnier dans la compréhension des processus de ségrégation hors-équilibre [8]. En 1986, Militzer et Wieting [9] développèrent une théorie sur la cinétique de ségrégation incluant la ségrégation hors-équilibre.

Ce chapitre présente un modèle numérique pour l'étude de la ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre aux joints de grains lors d'une variation de la température. L'approche suivie dans ce travail est similaire à celle développée par Karlsson *et al.* [10] et Sanhong *et al.* [11], qui décrivent parallèlement les deux types de ségrégations. Ce modèle sera utilisé pour étudier les effets des vitesses de trempe et de maintien. Les résultats obtenus avec les mêmes conditions que celles de l'étude expérimentale et leur comparaison avec les résultats expérimentaux seront présentés dans le [chapitre 5](#).

Il doit être précisé que l'approche proposée dans ce chapitre a été développée et appliquée à la ségrégation du bore dans les aciers austénitiques au bore, mais n'est pas limitée à ce seul cas. Elle peut en principe être adaptée à n'importe quelle situation où les deux types de ségrégations à l'équilibre et hors-équilibre sont impliquées.

Dans ce chapitre nous allons nous focaliser sur la cinétique de ségrégation du bore au cours d'un chemin thermique particulier développé pour cette étude. Plus de détails sont donnés en [chapitre 2](#). Ce traitement correspond à une austénitisation à 1000°C, suivie d'une trempe jusqu'à 600°C dans le domaine intercritique (domaine de coexistence de la phase austénitique et ferritique), l'acier est ensuite maintenu à cette température pendant un temps donné, suffisamment court pour que la ferrite ne décore pas tous les PAGB. Contrairement au traitement thermique appliqué sur les échantillons destinés à être analysés par sonde atomique, la seconde trempe de 600°C jusqu'à l'ambiante n'est pas considérée dans le modèle numérique.

Les valeurs des principaux paramètres thermodynamiques utilisés dans le modèle numérique sont reportées dans le tableau 3.1, elles ont été obtenues à partir de la littérature, principalement

à partir du travail de Karlsson *et al.* [10]. Afin de simplifier le raisonnement, les énergies utilisées dans les simulations sont considérées indépendantes de la température. La position des atomes de bore dans le réseau austénitique (interstitielle ou substitutionnelle) reste sujette à controverses. La taille de l'atome de bore est intermédiaire entre les interstitiels, et les substitutionnels ( $r_N < r_C < r_B < r_{Fe} < r_{Cr} < r_{Mo}$ ). Goldschmidt [12] montre que le réseau Fe- $\gamma$  peut absorber la déformation associée à l'insertion d'atomes de bore sur les sites substitutionnels. Seulement, lorsque l'on considère les valeurs de diffusion généralement associées au bore, on constate que la vitesse de diffusion et l'énergie d'activation de sa diffusion sont proches de celles des interstitiels [10]. Les expériences tendent à démontrer également que le bore diffuse dans le fer CFC en interstitiel. En effet, les simulations développées par Zhang [13] tendent à montrer que le bore se place essentiellement sur les sites interstitiels octaédriques, tout comme le carbone. Wang *et al.* [13] en viennent également à cette conclusion en comparant leur résultats sur le bore avec ceux sur le carbone. Pourtant cela reste difficile à démontrer clairement. Par ailleurs, Goldhoff et Spretnak [14] montrent qu'un changement de position des atomes de bore est possible entre 900 et 1200°C dans le Fe- $\gamma$ . Les conclusions issues de mesures expérimentales doivent cependant être prises avec précaution. Si les interactions entre le bore et les défauts du réseau sont importants, les mesures expérimentales de paramètres physiques qui permettent de remonter à la position du bore, peuvent être sensibles à des variations mineures dans les conditions de traitement thermiques et à la déformation de l'échantillon qui modifie la concentration en défauts, et qui donc font apparaître la position du bore comme étant interstitiel ou substitutionnel. Il reste difficile encore aujourd'hui de trancher. Pour établir le modèle numérique, nous avons rejoint les considérations de Karlsson [10], qui a remarqué que la relativement faible énergie d'activation pour la diffusion du bore suggère que cet élément est, ou du moins se comporte comme, un élément interstitiel dans l'austénite. Ainsi, il crée un effet de taille positif en dilatant la maille. L'énergie baisse donc en associant un atome de bore en interstitiel avec une lacune dont l'effet de taille est négatif. Les complexes lacune-bore sont donc relativement stables et leur stabilité est traduite par une énergie de liaison  $B_{\nu B}$ . Cette considération sera appliquée dans le reste de ce manuscrit. Plus de détails sur la diffusion du bore dans des aciers austénitiques peuvent être trouvés dans les travaux de McLellan et Ko [15], et Wang *et al.* [13].

$X_B^0$	$D_B^0$ ( $m^2/s$ )	$Q_B$ (eV)	$D_V^0$ ( $m^2/s$ )	$Q_V$ (eV)	$D_{\nu B}^0$ ( $m^2/s$ )	$Q_{\nu B}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$K_{\nu B}$	$B_{\nu B}$ (eV)	$K_V$	$E_{fV}$ (eV)
97 ppm	$2.10^{-7}$	1,15	$1,4.10^{-5}$	1,4	$2.10^{-6}$	1,15	0,65	6	0,5	4,5	1,4

TABLEAU 3.1 – Données d'entrée utilisées dans les simulations de la ségrégation du bore dans les aciers austénitiques.  $X_B^0$  est la fraction atomique nominale en bore libre;  $D_B^0, D_V^0, D_{\nu B}^0$  le facteur pré-exponentiel de la diffusivité des espèces B, V et VB;  $Q_B, Q_V, Q_{\nu B}$  l'énergie d'activation de la diffusion des espèces B, V et VB;  $\Delta E$  l'énergie de ségrégation à l'équilibre;  $K_V, K_{\nu B}$  constantes entropiques pour le calcul des fractions atomiques des espèces V et VB;  $B_{\nu B}$  l'énergie de liaison des complexes;  $E_{fV}$  l'énergie de formation d'une lacune. La teneur en bore est celles des aciers analysés dans la partie expérimentale de cette étude, les autres données sont issues du jeu de données n°2 utilisées par Karlsson *et al.* [10]. Les énergies sont considérées indépendantes de la température. L'énergie de ségrégation était notamment dérivée des mesures en sonde atomique [16].

La dernière partie de ce chapitre s'attache à discuter l'influence des paramètres numériques

### 3.1. Développement d'un modèle mixte intégrant ségrégation d'équilibre et hors-équilibre

tels que l'énergie de liaison entre les lacunes et les solutés formant les complexes lacune-bore impliqués dans la mise en place du processus de ségrégation hors-équilibre. L'effet de la variation de l'énergie de formation d'une lacune ou l'énergie d'activation pour la diffusion des lacunes ou encore la vitesse de refroidissement est également étudié. L'influence des paramètres numériques a également été examinée pour assurer la convergence dans toutes les situations.

#### 3.1.1 Le modèle numérique

Les principes physiques du modèle numérique qui a été conçu sont discutés dans la partie qui suit. Les ordres de grandeur des paramètres utilisés sont discutés pour le cas de la ségrégation du bore dans les aciers austénitiques en utilisant les données répertoriées dans le tableau 3.1.

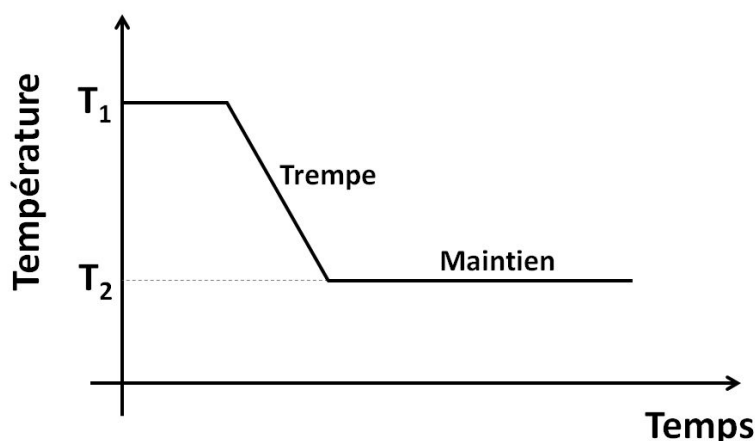


FIGURE 3.1 – Évolution temporelle de la température  $T(t)$  pour une vitesse de trempe donnée entre  $T_1$  et  $T_2$ .

Le modèle numérique est développé pour un système binaire, fer-bore dans notre cas. Le modèle repose sur un traitement 1D des profils de fraction atomique, figure 3.2, pour un traitement thermique schématisé en figure 3.1. Le joint de grains est traité ici comme une phase très fine, dont l'épaisseur est notée  $e$ . La variable  $x$ , fait référence à la distance entre l'interface du joint de grains et la position dans le grain, figure 3.2. Les positions les plus proches de l'interface du joint de grains, dans le joint lui-même et dans la matrice du grain, seront respectivement mentionnées dans ce manuscrit comme  $0^-$  et  $0^+$ . Le joint de grains est considéré comme homogène, *i.e.* sans aucun gradient de concentration, de manière à ce que  $X_B(x = 0^-) = X_B(x < 0) = X_B^J$  (avec  $X_B^J$  la fraction atomique de soluté au cœur du joint de grains et  $X_B(x)$  la fraction atomique de soluté libre à la distance  $x$ ). Un atome qui entre dans le joint de grains est donc supposé pouvoir modifier de manière homogène la concentration de celui-ci. Le joint de grains est considéré comme un parfait puits de lacunes. Ainsi, chaque lacune qui entre dans le joint de grains est instantanément annihilée et n'existe donc plus pour le modèle. Dans les résultats présentés ici, la taille du joint de grains,  $d$ , a été prise égale à  $30 \mu\text{m}$ , ce qui est proche de la taille moyenne des grains de l'alliage étudié. Dans la modélisation chaque grain est identique, le profil de fraction atomique à travers un joint de grains et les deux grains environnants est donc symétrique. Un gain de temps en calculs numé-

riques est réalisé en ne modélisant que la moitié du profil. Le profil de fraction atomique modélisé dans ce travail est ainsi calculé jusqu'au cœur du grain à  $x=d/2$  (ici  $d/2=15 \mu\text{m}$ ). Ce modèle repose sur l'hypothèse d'un équilibre local au joint de grains à  $x=0$ , à la fois pour les atomes de solutés (B) et les lacunes (V).

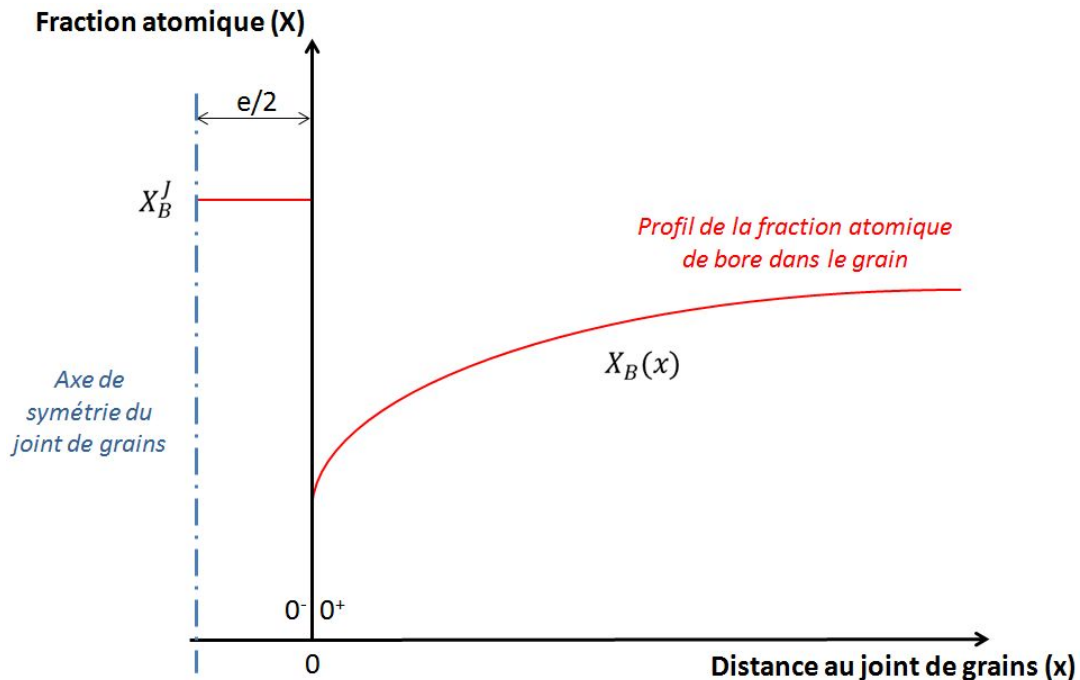


FIGURE 3.2 – Illustration schématique de la teneur en soluté libre proche du joint de grains lors d'une ségrégation intergranulaire - représentation des positions  $0^-$  et  $0^+$ .

### Les Solutés

Considérons dans un premier temps la ségrégation à l'équilibre des solutés (B) libres vers le joint de grains (JG). On suppose l'équilibre local à  $x=0$  vrai durant toute l'histoire thermique du matériau modélisé, à la fois durant la trempe et le maintien isotherme. Cela implique que des deux cotés du JG, les teneurs en bore libre (B) soient liées par la relation 3.1.

$$X_B^J(x=0^-) = s_e^T \cdot X_B^m(x=0^+) \quad (3.1)$$

Où  $s_e^T$  le taux d'enrichissement à l'équilibre donné par les isothermes de McLean (relation 1.8 en chapitre 1 rappelée ici en équation 3.2).

$$\begin{aligned} s_e^T &= \frac{X_B^J}{X_B^m} \\ &= \frac{1}{X_B^m + \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)} \end{aligned} \quad (3.2)$$

### 3.1. Développement d'un modèle mixte intégrant ségrégation d'équilibre et hors-équilibre

Avec,

$X_B^J$  et  $X_B^m$  respectivement la fraction atomique de bore dans le joint de grains et dans le grain à l'équilibre thermodynamique;

$k$  la constante de Boltzmann;

$\Delta E$  le gain d'énergie lors du mouvement d'un soluté du grain vers le joint de grains

Examinons l'évolution temporelle des teneurs au cours de la trempe entre  $T_1$ , où l'équilibre thermodynamique est atteint, et  $T_2$  (figure 3.1). Le refroidissement est décomposé en paliers de température  $\delta T$  (soit au premier palier  $T_1' = T_1 - \delta T$ ), avec un pas de temps  $\delta t$ , jusqu'à atteindre  $T_2$  avec une vitesse de trempe donnée ( $\delta T / \delta t$ ). Sur chaque palier, la baisse de la température  $\delta T$  est instantanée, elle est suivie d'un maintien à  $T - \delta T$  sur un temps très court  $\delta t$ . La baisse de la température entraîne une augmentation du taux d'enrichissement,  $s_e^{T_1'}$  est supérieur à la valeur à l'équilibre à  $T_1$  ( $s_e^{T_1} = 361$ ), conformément à l'équation 3.2. Sur les paliers, le refroidissement est instantané, il n'y a donc pas de diffusion de solutés, ainsi à  $x = 0^-$  la fraction atomique de soluté au joint de grains  $X_B^J(x = 0^-)$  reste égale à la fraction atomique de solutés dans le JG à la température initiale  $T_1$ . Afin de remplir la condition d'équilibre local de l'équation 3.1,  $X_B^m(x = 0^+)$  décroît. Cela génère un gradient de concentration en solutés proche du JG, ce qui provoque un flux de diffusion d'atomes de soluté de la matrice vers le JG, conformément à la première loi de Fick, équation 3.3. Les simulations qui sont décrites à la fin de ce chapitre, révèlent que l'appauvrissement en bore proche du JG ( $x = 0^+$ ) peut chuter jusqu'à 40% de la fraction atomique nominale de bore (97 ppm) (après une trempe à 50°C/s depuis l'équilibre à 1000°C jusqu'à 600°C, avec les paramètres du tableau 3.1).

$$J_B = -D_B \cdot \nabla \left( \frac{X_B^m}{V_{at}} \right) \quad (3.3)$$

Avec,

$J_B$  le flux d'atome de bore ( $at.m^{-1}.s^{-1}$ );

$D_B$  le coefficient de diffusion des atomes de bore dans le grain ( $m^2/s$ );

$X_B^m$  la fraction atomique de bore libre dans le grain;

et  $V_{at}$  le volume atomique moyen dans le grain ( $m^3$ ).

Ce flux en direction du joint de grains tend à augmenter la teneur à  $x = 0^+$  sur le palier de temps  $\delta t$ . L'équilibre est alors maintenu par le rejet d'atomes de solutés vers le JG de la position  $0^+$  vers  $0^-$ . Lors de la trempe, la température continue de chuter jusqu'à  $T_2$ . Le taux d'enrichissement  $s_e^T$ , ainsi que la différence de teneur entre  $0^+$  et  $0^-$ , doivent continuer d'augmenter pour respecter l'équilibre local au JG, équation 3.1. Ainsi, lors d'une trempe de  $T_1$  à  $T_2$ , il y a un enrichissement graduel du JG lors de la baisse de température. Lorsque la température  $T_2$  est atteinte, le gradient de soluté entre  $0^+$  et la matrice existe toujours, de même que la diffusion des solutés de la matrice vers le JG. Lorsque le maintien à  $T_2$  est suffisamment long, le gradient de soluté disparaît progressivement, et donne finalement lieu à un équilibre à  $T_2$ . Cet équilibre est défini par la fraction atomique de solutés au JG et par la fraction atomique de solutés constante à travers la matrice, respectivement  $X_B^J$  et  $X_B^m$ , selon l'équation de McLean (équation 3.2), et la condition de conservation

de la matière. La conservation de la matière est assurée par le maintien de l'équation 3.3.

### Les lacunes

L'existence de l'équilibre local proche du joint de grains s'applique également aux lacunes (V). Les joints de grains sont considérés comme de parfaits puits de défauts. La fraction de lacunes à l'équilibre pour la température considérée T est notée  $X_v^T$ . Les conditions pour un équilibre local des lacunes imposent que la fraction de lacune dans le grain à la position  $0^+$ , soit à tout temps  $X_v^T$ , équation 3.4.

$$X_v(x = 0^+) = X_v^T \quad (3.4)$$

On rappelle l'équation 1.13 du chapitre 1 qui exprime la teneur à l'équilibre en lacunes dans le grain, en équation 3.5.

$$X_v^T = K_v \exp\left(\frac{-E_{fv}}{kT}\right) \quad (3.5)$$

Où  $K_v$  est un terme constant d'entropie, qui est pris égal à  $K_v = 4,5$  (donné par  $K_v = \exp \Delta S_v / k$  avec  $\Delta S_v = 1,5k$ , tableau 3.1), et  $E_{fv}$  l'énergie de formation d'une lacune dans la matrice, prise égal à  $E_{fv} = 1,4$  eV.

La fraction à l'équilibre des lacunes diminue avec la température, équation 3.4. Lors du refroidissement instantané de T à  $T - \delta T$  suivie d'un maintien à  $T - \delta T$  sur un temps très court  $\delta t$ , la fraction de lacunes proche du joint de grains à la position  $0^+$  diminue jusqu'à  $X_v^{T-\delta T}$  pour respecter la condition d'équilibre local, alors que la fraction de lacunes dans le cœur du grain reste inchangée. Au cours du maintien  $\delta t$  un gradient de concentration se développe entre  $0^+$  et le cœur du grain, ce qui crée un flux de lacunes vers le joint de grains. Ainsi, lors d'une trempe de  $T_1$  à  $T_2$ , il y a une élimination graduelle de l'excès de lacunes dans le joint de grains lors de la baisse de température. Les paramètres issus de la littérature (tableau 3.1), montrent que  $X_v^T$  varie de trois ordres de grandeur entre  $1000^\circ\text{C}$  ( $X_v^{1000^\circ\text{C}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ ) et  $600^\circ\text{C}$  ( $X_v^{600^\circ\text{C}} = 3,7 \cdot 10^{-8}$ ). Cette différence donne lieu à une sursaturation initiale significative en lacunes dans le grain, et donc à un important flux de lacunes vers les joints de grains au cours de la trempe et du maintien à  $T_2$ .

### Complexes lacune-bore

Considérons maintenant la ségrégation hors-équilibre des solutés (B) par la présence de lacunes (V) en excès suite à une trempe. De par le processus de formation/dissociation des complexes, les lacunes vont s'éliminer aux JG ce qui donne lieu à un enrichissement additionnel et transitoire de solutés aux JG. Ainsi, la fraction atomique de B au JG peu potentiellement atteindre

une valeur plus haute que celle d'équilibre donnée par les isothermes de McLean (équation 3.2). Si tel est le cas, cet enrichissement transitoire va disparaître au cours du temps lors du maintien, pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il est intéressant de noter qu'à n'importe quelle température  $X_v^T < X_B^0$  dans le matériau considéré (par exemple à 1000°C  $X_v^T = 10^{-5} < X_B^0 = 97 \text{ ppm} \approx 10^{-4}$ ). Ainsi, même si la totalité des lacunes formait des complexes avec le bore, il resterait du bore libre.

On rappelle (équation 1.14 chapitre 1) que à tout  $x$ , la fraction de complexes VB, notée  $X_{vB}$ , augmente avec la fraction locale à la fois des lacunes,  $X_v$ , et des solutés libres,  $X_B^m$ , mais également l'énergie de liaison des complexes,  $B_{vB}$ , relation 3.6.

$$\begin{aligned} X_{vB}(x) &= X_B^m(x)X_v(x)K_{vB} \exp\left(\frac{B_{vB}}{kT}\right) \\ &= X_B^m(x)K_vK_{vB} \exp\left(\frac{B_{vB} - E_{fv}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

$K_{vB}$  est une constante qui correspond aux effets entropiques.  $B_{vB}$  est l'énergie de liaison des complexes lacune-bore. L'augmentation de  $B_{vB}$  donne lieu à une augmentation de  $X_{vB}$  puisque les complexes deviennent plus stables. Dans la matrice proche du joint de grains (position  $0^+$ ), et dans des conditions locales d'équilibre, la fraction à l'équilibre de lacunes est supposée atteinte.

Notons que dans l'équation 3.6,  $X_B^m$  est la fraction atomique locale de bore libre dans le grain, *i.e.* excluant le bore contenu dans les complexes VB, qui diminue au fur et à mesure que les complexes se forment. La fraction atomique totale en bore à n'importe quelle abscisse  $x$ ,  $X_{Btot}^m$ , est décrite par l'équation 3.7.

$$X_{Btot}^m(x) = X_B^m(x) + X_{vB}(x) \quad (3.7)$$

Si on compare la fraction de complexes VB,  $X_{vB}$ , avec celle des atomes de bore libres dans le grain,  $X_B^m$ , l'équation 3.6 donne  $X_{vB}/X_B^m \sim 7,4 \cdot 10^{-3}$  à 1000°C et  $1,7 \cdot 10^{-4}$  à 600°C. Dans cette étude, la teneur en complexes VB est manifestement négligeable devant la teneur en bore libre. En conséquence, une approximation peut être faite dans l'équation 3.7 entre  $X_{Btot}^m$  et  $X_B^m$ . La conservation de la matière (équation 1.15 chapitre 1) montre que  $X_{Btot}^m$  est très proche de la valeur de la teneur nominale en bore  $X_B^0$  (la fraction de joints de grains  $f_j$  est faible :  $f_j < 0,05\%$ , pour des grains de diamètre plus large que 1 micromètre dans notre étude; avec  $f_j = e/(e+d)$  pour un grain cubique en 1D, et  $e$  l'épaisseur du joint de grains, habituellement de l'ordre de  $e \approx 0,5 \text{ nm}$ ). Ainsi, à moins que cela ne soit spécifié, c'est  $X_B^0$  qui sera utilisé dans le calcul de  $X_{vB}$  au lieu de  $X_B^m$  (équation 3.6).

Pour des énergies typiques de formations de lacunes dans l'austénite et de liaison de complexes (respectivement,  $E_{fv} = 1,4 \text{ eV}$  et  $B_{vB} = 0,5 \text{ eV}$ , tableau 3.1),  $E_{fv} - B_{vB}$  est toujours positif. Tous les autres termes de l'équation 3.6 sont également positifs, ainsi avec une énergie de liaison  $B_{vB}$  qui n'excède pas l'énergie de formation des lacunes, la fraction de complexes VB proche du joint de grains (en  $0^+$ ),  $X_{vB}$ , diminue donc lorsque la température diminue. Les valeurs de  $X_{vB}$

en  $0^+$ , calculées avec  $X_B^0$ , varient entre  $7,2 \cdot 10^{-7}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , et  $1,7 \cdot 10^{-8}$  à  $600^\circ\text{C}$ . Lors de la trempe, la diminution de  $X_{vB}$  entraîne ainsi une diminution de la fraction atomique de B et de V proche du JG (en  $0^+$ ) où l'équilibre local pour ces deux espèces est imposé (figure 3.3). La diminution de la fraction de complexes est souvent plus importante que ne le suggère l'équation 3.6, où  $X_B^m$  est considéré constant en fonction de la température. L'équilibre local imposé dans le modèle montre que les chutes de  $X_B^m$  à la position  $0^+$  amplifient la chute de  $X_{vB}$ . De la même façon que pour B et V, un gradient de complexes VB se développe au joint de grains, qui alimentera la diffusion des complexes VB vers le JG et permettra un enrichissement en B au joint de grains *via* ce mécanisme de ségrégation hors-équilibre. Rappelons que le ratio  $X_{vB}/X_B^m$  diminue de  $7,4 \cdot 10^{-3}$  à  $1000^\circ\text{C}$  jusqu'à  $1,7 \cdot 10^{-4}$  à  $600^\circ\text{C}$ .

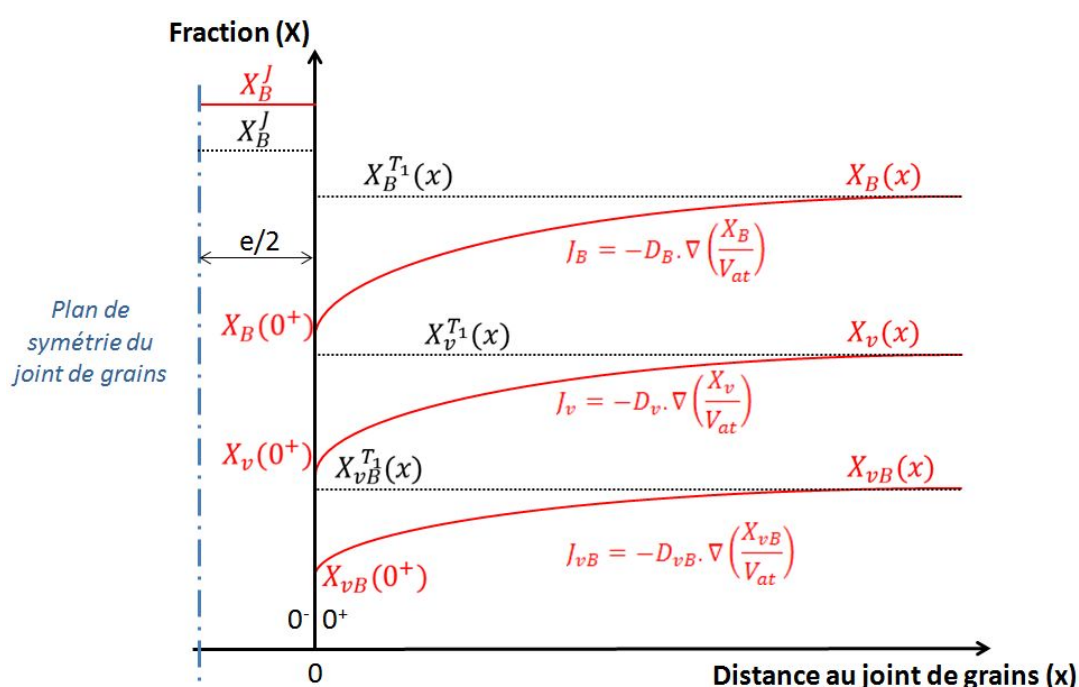


FIGURE 3.3 – Représentation schématique des profils de fraction atomique proche du joint de grains. En pointillés noir,  $X_i(x)$  à l'équilibre à la température  $T_1$  (avec  $T_1$  température de trempe et  $i=(B, V, VB)$ ). En rouge,  $X_i(x)$  après une trempe jusqu'à  $T_2 < T_1$  avant d'atteindre l'équilibre à  $T_2$ .

Par ailleurs, il convient de mentionner que le temps  $t_{vB}$  nécessaire à la formation d'un complexe est relativement faible. En effet, comme il est indiqué dans le tableau 3.2 les lacunes V sont plus rapides que les atomes B. Ainsi, le temps moyen  $t_{vB}$  que met une lacune pour rejoindre un atome de B est principalement contrôlé par la diffusion de V,  $D_v$ , plutôt que par celle de B. En écrivant que la distance moyenne entre les atomes de bore,  $d_B$  (donnée par  $d_B = (a^3/4X_B^m)^{1/3}$ , où  $a^3/4$  est le volume atomique moyen,  $V_{at}$ , dans la structure CFC de l'austénite avec le paramètre de maille  $a$ ), est égale à la distance de diffusion des lacunes sur un temps  $t_{vB}$ , il est possible de définir le temps moyen de formation d'un complexe, équation 3.8. Il est important de comparer le temps  $t_{vB}$  pour la formation des complexes VB au palier de temps  $\delta t$  de la simulation pour garantir la stabilité numérique.



### 3.1. Développement d'un modèle mixte intégrant ségrégation d'équilibre et hors-équilibre

$$\left(\frac{X_B^m}{V_{at}}\right)^{-1/3} = \sqrt{6D_v t_{vB}} \quad (3.8)$$

Avec,

$$D_v = D_v^0 \cdot e^{\frac{-Q_v}{kT}} \quad (3.9)$$

Ce qui donne par exemple  $t_{vB} = 0,04$  ms pour  $D_v = 1.2 \cdot 10^{-13} m^2/s$  à  $600^\circ C$ , tableau 3.2, et  $a=0,360$  nm.

T	$s_e^T(t)$	$X_v$	$X_{vB}$	$X_{vB}/X_B^m$	$D_B$ ( $m^2/s$ )	$D_v$ ( $m^2/s$ )	$D_{vB}$ ( $m^2/s$ )
<b>1000°C</b>	361	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
<b>600°C</b>	3651	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$4,6 \cdot 10^{-13}$

TABLEAU 3.2 – Données à l'équilibre, coefficients de diffusion des espèces B, V et VB à  $600^\circ C$  et  $1000^\circ C$  pour 97 ppm de bore dans un acier CFC associé aux données d'entrées du tableau 3.1.  $X_{vB}$  est calculé à partir de l'approximation  $X_B^m \approx X_B^0$ .

La même équation est retenue pour les atomes de bore libres, équation 3.10, avec un temps  $t_B$  qui correspond au temps pour lequel un atome de bore parcourt la distance moyenne séparant deux atomes. Ainsi que pour les lacunes, avec un temps  $t_v$  pour lequel une lacune parcourt la distance moyenne séparant deux lacunes, cela donne l'équation 3.11.

$$\left(\frac{X_B^m}{V_{at}}\right)^{-1/3} = \sqrt{2D_B t_B} \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{X_v}{V_{at}}\right)^{-1/3} = \sqrt{2D_v t_v} \quad (3.11)$$

Les effets de la déségrégation vont apparaître durant le maintien à  $600^\circ C$  pour ramener le taux d'enrichissement en B vers sa valeur d'équilibre (définie par l'équation 3.2). Au cours du maintien les gradients de concentration en B et en complexes VB, figure 3.3, peuvent s'inverser ( $\delta X/\delta x < 0$ ) ce qui explique le flux d'atomes B sortant des joints de grains. Le taux d'enrichissement calculé dans le modèle est défini comme le rapport entre la teneur dans le JG et celle au coeur du grain à  $x=x_{max}$ , équation 3.12 (ici  $x_{max}=15 \mu m$  ce qui correspond à la moitié de la taille de grain étudiée).

$$s = \frac{X_B^J}{X_B^m(x=x_{max})} \quad (3.12)$$

### 3.1.2 Évolution temporelle des profils de concentration

Les données du tableau 3.2 montrent que les complexes lacune-bore se déplacent plus rapidement que les atomes de bore seuls (en interstitiel), et montrent une mobilité proche de celle des lacunes (la diffusivité du bore est de un dixième de celui des complexes lacune-bore). La ségrégation hors-équilibre va donc "vite" en comparaison de la diffusion des atomes de bore seuls qui alimentent la ségrégation à l'équilibre. Vraisemblablement, alors que la fraction de complexes lacune-bore est plus faible que celles des atomes de bore seuls, notamment à 600°C, leur mobilité est plus importante. La ségrégation de bore aux joints de grains sera en partie le résultat d'une interaction entre la teneur et la mobilité de B et VB.

Le problème est finalement de suivre l'évolution temporelle des profils de fraction atomique  $X_i(x)$  pour chaque espèce  $i$  ( $i= B, V, VB$ ). La restriction du problème en une dimension dans la direction perpendiculaire au joint de grains ( $x$ ) permet l'étude temporelle. Les évolutions dans le temps des trois teneurs d'espèces à travers le grain qui sont données par la seconde loi de Fick ont été numériquement résolues en utilisant une méthode des éléments finis. En supposant que la diffusivité  $D_i$  est la même à tout  $x$ , on peut alors écrire les 3 équations 3.13, 3.14 et 3.15 [11].

$$\frac{\delta X_{vB}}{\delta t} = D_{vB} \text{div}(\nabla X_{vB}) - F \quad (3.13)$$

$$\frac{\delta X_v}{\delta t} = D_v \text{div}(\nabla X_v) + F \quad (3.14)$$

$$\frac{\delta X_B}{\delta t} = D_B \text{div}(\nabla X_B) + F \quad (3.15)$$

Où  $F$  est la vitesse de dissociation des complexes VB. Comme l'a montré Sanhong [11], ce paramètre additionnel est difficile à évaluer. Il peut être éliminé en écrivant l'évolution temporelle à la fois de la teneur totale en lacunes ( $V + VB$ ), en sommant les équations 3.13 et 3.14, et la fraction atomique totale d'atomes de bore ( $B + VB$ ), en sommant les équations 3.13 et 3.15. Cela permet d'écrire les équations 3.16 et 3.17.

$$\frac{\delta X_{vB}}{\delta t} + \frac{\delta X_v}{\delta t} = D_{vB} \text{div}(\nabla X_{vB}) + D_v \text{div}(\nabla X_v) \quad (3.16)$$

$$\frac{\delta X_{vB}}{\delta t} + \frac{\delta X_B}{\delta t} = D_{vB} \text{div}(\nabla X_{vB}) + D_B \text{div}(\nabla X_B) \quad (3.17)$$

Une troisième équation indépendante est désormais nécessaire pour obtenir les trois teneurs  $X_i(x, t)$  ( $i= B, V, VB$ ) à partir des équations 3.16 et 3.17. Supposons un équilibre local pour les complexes partout dans le grain, l'équation 3.6 peut être utilisée dans les équations 3.16 et 3.17, quel

que soit  $x$ .

Lorsque le temps nécessaire à atteindre l'équilibre est plus important que les paliers de temps  $\delta t$  des simulations, l'équilibre local pour les complexes VB ne peut pas être atteint. Les résultats sont alors faussés puisque les conditions d'équilibre local ne sont plus respectées (ce sujet n'est pas traité dans le travail de Sanhong *et al.* [11]). Suivant la méthode introduite par Karlsson [10], nous introduisons un paramètre  $\alpha$  donnant le taux de formation des complexes au cours de la simulation d'un palier de temps  $\delta t$ . L'expression de la distance de diffusion en une dimension donne l'équation 3.18, avec  $a$  le paramètre de maille de l'austénite CFC.

$$\alpha = \frac{\delta t}{t_{\nu B}} = \frac{\delta t}{\sqrt{t_B} \sqrt{t_\nu}} = 2\delta t \frac{\sqrt{D_B} \sqrt{D_\nu}}{\left( \frac{a^3}{4X_B} \frac{a^3}{4X_\nu} \right)^{1/3}} \quad (3.18)$$

Lorsque  $\alpha \geq 1$ , l'équilibre local entre B, V et VB est atteint dans  $\delta t$ ; l'équation 3.6 est donc utilisée pour calculer  $X_{\nu B}$ . Notons que cela est vrai partout excepté à  $x = 0^+$ , où  $X_\nu + X_{\nu B}$  n'est pas constant, puisque la teneur en lacunes libres  $X_\nu$  est toujours égale à sa valeur d'équilibre (équation 3.4). Lorsque  $\alpha < 1$ , les complexes VB ne sont plus à l'équilibre et une correction proportionnelle à  $\alpha$  est alors apportée, équation 3.19. Avec  $X'_{\nu B}$  la fraction de complexes corrigée.

$$X'_{\nu B}(t + \delta t) = X_{\nu B}(t) + \alpha (X_{\nu B}^{eq} - X_{\nu B}(t)) \quad (3.19)$$

Les simulations ont été conduites avec une taille de grains  $d$  de 30  $\mu\text{m}$  et un pas de calcul à  $\delta x = d/200 = 150 \text{ nm}$  (la valeur de  $\delta x$  est choisie arbitrairement car elle ne modifie pas fondamentalement les résultats de simulation).

Proche du joint de grains, à  $x = 0^+$ , et parce que le flux de diffusion dans le centre du joint de grains est nul ( $J(-e/2) = 0$  par raison de symétrie), on peut écrire l'équation 3.20.

$$\text{div } J = \frac{J(0)}{e/2} \quad (3.20)$$

L'évolution temporelle de la fraction atomique totale en bore peut désormais s'écrire sous la forme de l'équation 3.21.

$$\frac{\delta ((X_B + X_{\nu B}) \cdot s)}{\delta t} = \frac{2(D_B \nabla X_B + D_{\nu B} \nabla X_{\nu B})}{e} \quad (3.21)$$

La stabilité numérique est assurée tant que l'incrément de temps  $\delta t$  est suffisamment petit. Le critère  $\delta t$  est basé sur la longueur de diffusion en une dimension ( $\langle \delta x^2 \rangle = 2 \cdot D \cdot \delta t$ ) pour lequel un algorithme de convergence est assuré s'exprime selon l'équation 3.22.

$$\delta t < (\delta x)^2 / 2D_M \quad (3.22)$$

Où  $\delta x$  est la distance entre les teneurs calculées, et  $D_M$  est la diffusivité maximale parmi les trois différentes espèces ( $D_M = \max(D_v, D_B, D_{vB})$ ). Comme indiqué dans le tableau 3.2, VB est l'espèce la plus rapide avec une diffusivité légèrement plus élevée que celle des lacunes seules. On définit un facteur  $r$  par la formule 3.23. L'intérêt de ce facteur est qu'il dépend de tous les paramètres sensibles et qu'il est sans dimension. Il permet donc de contrôler les limites raisonnables de stabilité, sans avoir à calculer indépendamment  $\delta x$ ,  $\delta t$  et  $D_M$ .

$$r = D_M \cdot \delta t / (\delta x)^2 \quad (3.23)$$

Suivant l'équation 3.22,  $r$  doit être plus petit que 1/2. Dans de nombreux cas, les simulations sont construites avec un  $r=1/4$ . Cependant, des problèmes de stabilité étaient parfois rencontrés ce qui a conduit à utiliser un facteur  $r$  bien en dessous de cette valeur critique. Ces instabilités apparaissent pour certaines valeurs de données d'entrée qui étaient différentes de leurs valeurs nominales données dans le tableau 3.1. Ces instabilités proviennent d'une valeur de  $\delta x$  proche de l'épaisseur du joint de grains. Dans l'équation 3.23, lorsque les problèmes d'instabilités sont résolus,  $\delta x$  est égal à  $e/2=0,25$  nm, ce qui est une valeur bien plus faible que la discrétisation des pas dans le grain (150 nm), cela requiert donc un pas de temps  $\delta t$  plus petit (équation 3.22). Incontestablement,  $r$  doit être choisi le plus petit possible pour éviter les instabilités. L'inconvénient est évidemment l'augmentation du temps de calcul qui peut augmenter d'un facteur  $10^5$ .

## 3.2 Prédications du modèle mixte de ségrégations

### 3.2.1 Analyse des simulations et prédictions

La fiabilité des simulations a d'abord été estimée en comparant l'évolution temporelle théorique du taux d'enrichissement à l'équilibre selon le modèle de McLean (équation 1.12 au chapitre 1, ici rappelée en équation 3.24), et l'évolution observée avec notre modèle numérique et notre définition du taux d'enrichissement, dans les mêmes conditions. Cette comparaison a été réalisée à 1000°C en partant d'un système sans ségrégation.

$$s_e^{T_2}(t) = s_e^{T_2} - (s_e^{T_2} - s_e^{T_1}) * E(t) \quad (3.24)$$

Avec le terme  $E(t)$  en équation 3.24 décrit dans la relation 3.25,  $D_B^{T_2}$  le coefficient de diffusion du bore à la température  $T_2$ , et  $t$  le temps passé à la température  $T_2$ .

$$E(t) = \exp(\chi(t)^2) * \operatorname{erfc}(\chi(t)) \quad (3.25)$$

Où,

$$\chi(t) = \frac{2\sqrt{D_B^{T_2} t}}{e s_e^{T_2}} \quad (3.26)$$

Dans le but de respecter les conditions de traitements de McLean, plusieurs paramètres doivent être choisis avec attention. Premièrement, les atomes de solutés sont considérés comme distribués de manière homogène dans le joint de grains et dans la matrice (le grain), ce qui donne lieu à un taux d'enrichissement d'équilibre  $X_B^J/X_{B_{tot}}^m$  égal à 1. En adéquation avec l'équation 3.2, cela correspond à une température théorique initiale infinie. Deuxièmement, le système est instantanément porté à  $T_1=1000^\circ\text{C}$ , et retenu à cette température jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'évolution temporelle du taux d'enrichissement  $s^{T_1}(t)$ , est le ratio entre les fractions atomiques au joint de grains (position  $x = 0^-$ ) et dans le centre du grain (position  $x = x_{max}$ ). Pour des temps infinis de maintien,  $s^{T_1}(t \rightarrow \infty) \rightarrow s_e^{T_1}$ . Enfin, dans les traitements de McLean, les lacunes et les complexes lacune-soluté ne sont pas considérés. Cela est obtenu en fixant  $K_v = 0$  dans le modèle, ce qui annule la concentration de lacunes. Enfin, la taille du grain dans les simulations a été choisie à 1 m, pour permettre d'approcher l'hypothèse d'une taille de grain infiniment grande intrinsèque aux calculs de McLean.

Afin d'estimer  $s^{T_1}(t)$  donné par McLean dans l'équation 3.24, le facteur  $E(t)$  doit être calculé. Cependant, sa forme analytique donnée en équation 3.25, peut être calculée numériquement uniquement pour des temps inférieurs à 1 seconde avec les paramètres choisis. Ce problème bien connu dans les processus de diffusion est résolu par l'utilisation d'une forme approximative de  $\exp(\chi(t)^2) \operatorname{erfc}(\chi(t))$  [17–20]. Parmi les différentes approximations, celle donnant les meilleures correspondances pour de grandes valeurs de  $\chi(t)$  est sélectionnée [17]. Une comparaison entre les valeurs issues de la formule exacte et de son approximation montre une différence relative inférieure à  $3.10^{-5}$  pour les plus grandes valeurs possibles de  $\chi(t)$  accessibles avec la formule analytique.

Les taux d'enrichissement obtenus en utilisant la formule analytique et son approximation, et le modèle numérique sont identiques, avec une précision relative de  $10^{-5}$ . Cette différence est de l'ordre de la précision de l'approximation utilisée. Il est donc conclu que ces résultats valident le schéma de la simulation numérique proposée dans ce travail.

#### 3.2.2 Effet de la taille de grains

Comme précisé précédemment, les calculs analytiques de McLean sont seulement validés pour des grains infiniment grands, et ne permettent pas une étude de l'effet de la taille des grains

sur les taux d'enrichissement et les cinétiques de ségrégation. Mais cet aspect peut être étudié numériquement. La figure 3.4 illustre par exemple l'évolution des taux d'enrichissement obtenu analytiquement (pour des grains infinis) et numériquement pour des grains de 30 microns (toujours sans considérer la ségrégation hors-équilibre, ce qui est numériquement obtenu gardant  $K_v = 0$ ).

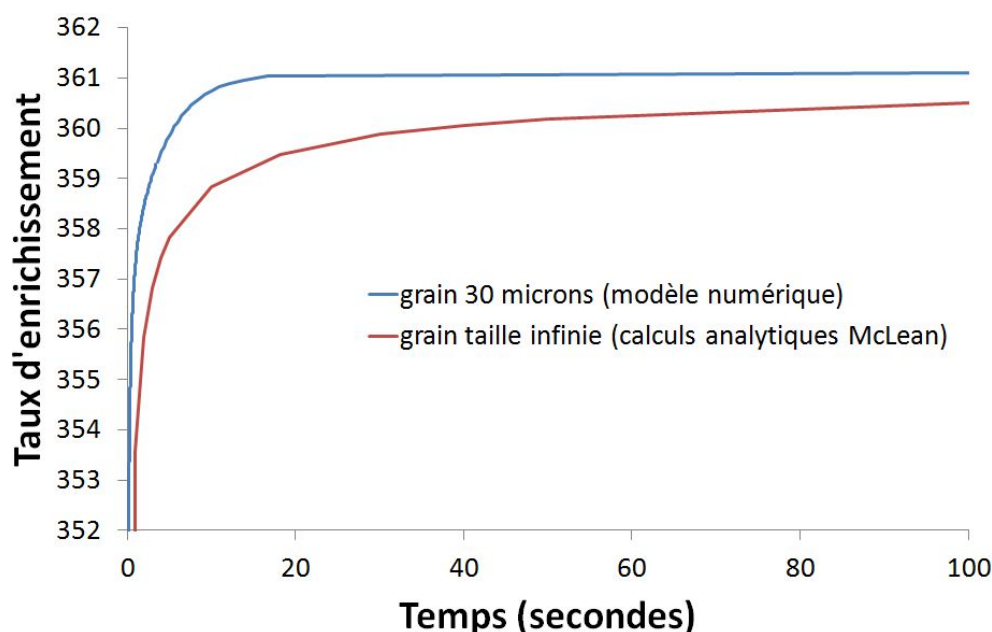


FIGURE 3.4 – Comparaison directe entre les taux d'enrichissement obtenus à 1000°C pour une ségrégation à l'équilibre dans un grain infiniment grand avec les calculs analytiques de McLean (équations 3.24, 3.25, et équation 1.15 chapitre 1), et dans un grain de 30  $\mu\text{m}$  de diamètre avec le modèle numérique ( $K_v = 0$ ).

Une différence significative des taux d'enrichissement est observée dans les premières secondes du maintien. Cette différence diminue pour de plus longs temps de maintien, mais une légère différence existe encore à l'équilibre (pour des temps de maintien extrêmement long  $> 10^5$  s). La différence observée pour les derniers temps, illustrée en figure 3.4, est due à l'aspect cinétique de la ségrégation. En effet, 18,2 secondes sont nécessaires pour atteindre 99,5% de la valeur du taux d'enrichissement à l'équilibre avec une taille de grain infiniment grande, alors que seulement 3,3 s sont nécessaires pour les grains de 30 microns. La principale raison est que la distance sur laquelle les atomes de solutés doivent diffuser pour que l'équilibre soit atteint est limitée par la taille de grains. L'équilibre peut donc être atteint plus rapidement que dans le cas du traitement utilisé dans les calculs de McLean, où l'équilibre exact ne peut, théoriquement, jamais être complètement atteint. Le premier effet de la taille de grain est donc que cela affecte le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre : plus la taille de grains est faible, plus la cinétique de mise à l'équilibre est rapide.

### 3.2. Prédications du modèle mixte de ségrégations

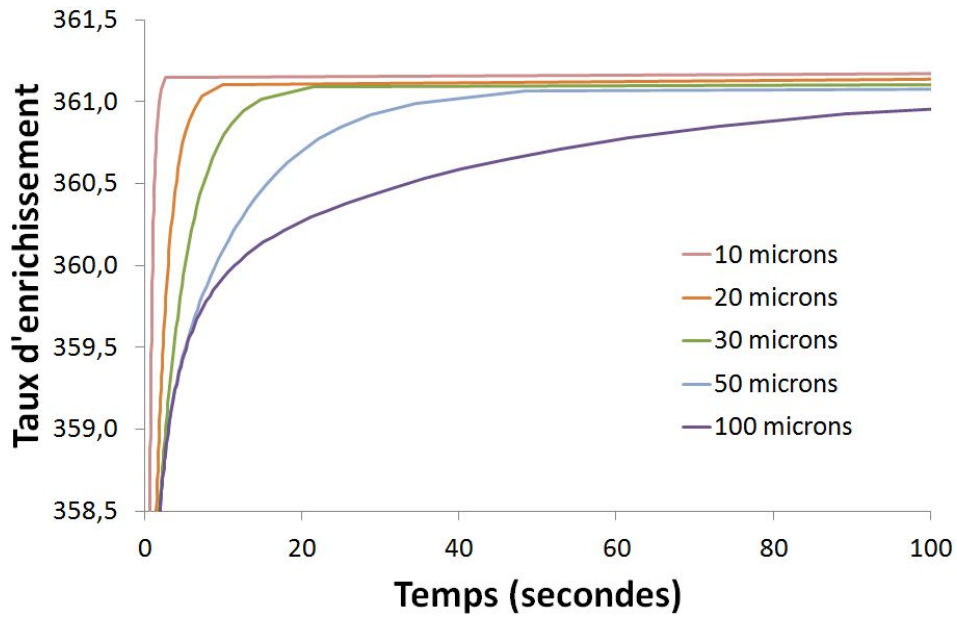
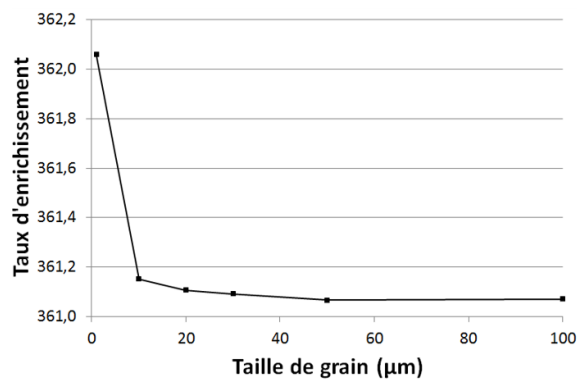
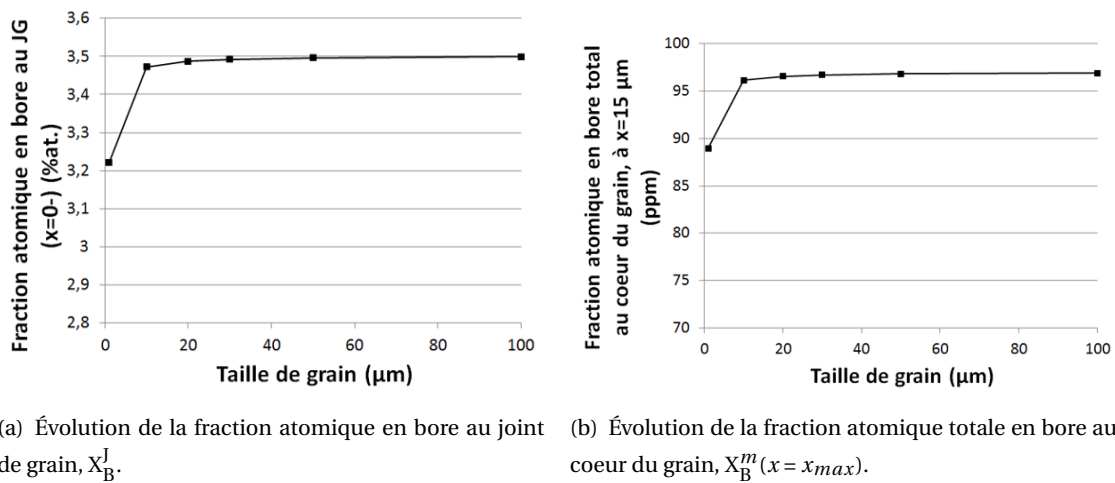


FIGURE 3.5 – Évolution temporelle du taux d'enrichissement pour différentes tailles de grains lors d'un maintien à 1000°C. A partir des données du tableau 3.1.



(c) Évolution du taux d'enrichissement,  $s = X_B^J / X_B^m(x = x_{max})$  équation 3.12.

FIGURE 3.6 – Données extraites des simulations lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint à 1000°C pour différentes tailles de grains. A partir des données du tableau 3.1.

La cinétique n'est pas le seul paramètre à augmenter lorsque la taille de grain diminue, la valeur du taux d'enrichissement à l'équilibre augmente également, figure 3.5. Les conditions de conservation de la matière sont respectées dans les calculs numériques. Aussi, la diminution de la taille de grain entraîne une diminution à la fois de la teneur totale en solutés dans chaque grain, et dans les joints de grains. Pour de petits grains, la teneur totale en solutés restant dans le cœur du grain, et au JG chutent vers un zéro virtuel, comme montré par les simulations, figure 3.6. La chute plus importante de la teneur totale en bore dans le coeur du grain semble alors piloter l'évolution du taux d'enrichissement qui, rappelons le, est le rapport entre  $X_B^J$  et  $X_B^m(x = x_{max})$  équation 3.12.

La question de l'évolution du taux d'enrichissement à l'équilibre avec la taille de grain a été étudiée plus en détails. Les calculs ont été réalisés pour plusieurs tailles de grains et à différentes températures. Le résultat est présenté en figure 3.7. La figure 3.7 illustre clairement une forte augmentation du taux d'enrichissement à l'équilibre pour des grains de taille inférieure à 10 microns. Les taux d'enrichissement à l'équilibre calculés pour de plus grands grains ( $10^6$  microns) sont cohérent avec les taux d'enrichissement de McLean, et montrent la tendance attendue avec la température (le taux d'enrichissement à l'équilibre augmente lorsque la température diminue). Un des points intéressants illustré dans ces figures est que la transition entre grands et petits grains se passe entre 1 et 10 microns, quelle que soit la température.

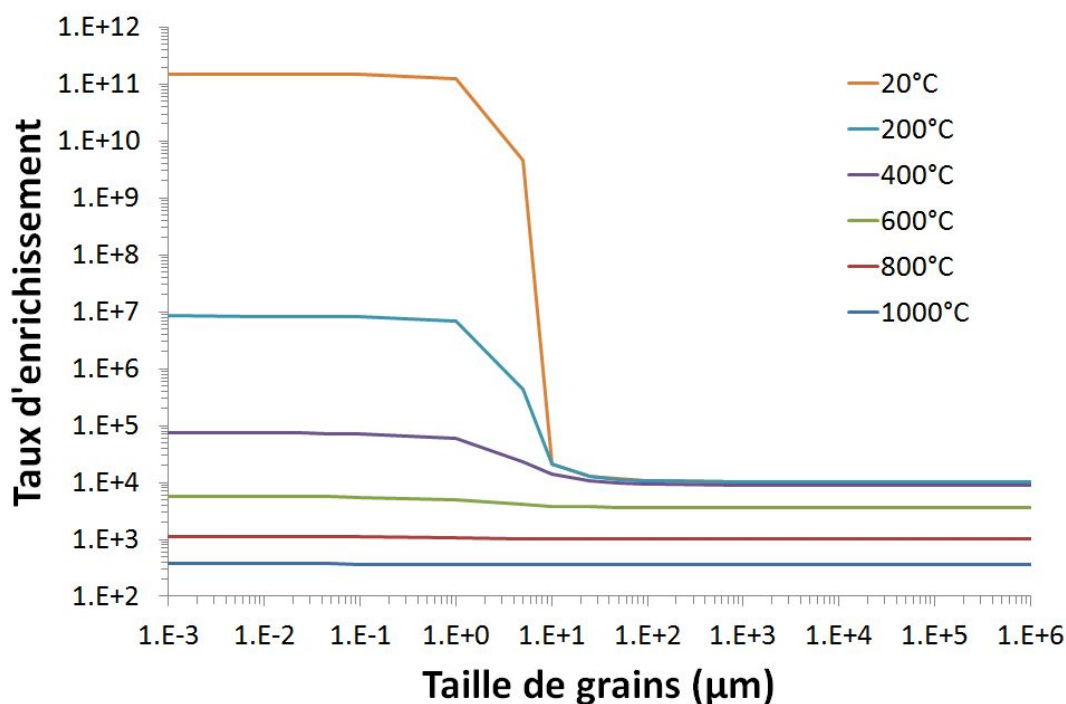


FIGURE 3.7 – Évolution du taux d'enrichissement à l'équilibre à différentes températures pour différentes tailles de grains. Ce graphique est obtenu à partir de la résolution des équations de conservation de la matière et de McLean (respectivement les équations 1.15 et 1.7 au chapitre 1, qui donnent :  $s = X_B^J / ((X_B^0 - X_B^J f_j) / (1 - f_j))$ ), avec une application aux données de l'étude ( $\Delta E = 0,65$  eV,  $f_j = e / (e + d)$ ,  $e = 0,5$  nm,  $X_B^0 = 97$  ppm) et varie en fonction de la température.



3.2.3 Étude numérique de la ségrégation hors-équilibre

Après validation, le code développé a été utilisé pour étudier le rôle respectif des processus de ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre sur la ségrégation du bore aux joints de grains austénitiques après une trempe depuis l'équilibre thermodynamique à  $T_1$  jusqu'à  $T_2$ , respectivement 1000°C et 600°C.

L'évolution du profil de fraction atomique en bore autour du joint grains après une trempe pour différents temps de maintien à 600°C est illustrée en figure 3.8. Les simulations ont été réalisées jusqu'à  $x=15 \mu\text{m}$  ce qui correspond à la moitié de la taille de grain utilisée. La transformation austénite-ferrite qui peut avoir lieu lors de long maintien était évidemment non considérée. Les paramètres d'entrée sont les paramètres standards utilisés par Karlsson [10] (tableau 3.1). Dans cette simulation, la température a été descendue jusqu'à 600°C avec une vitesse de trempe à  $10^{11}\text{°C/s}$  pour se rapprocher numériquement au plus près d'une trempe infiniment rapide.

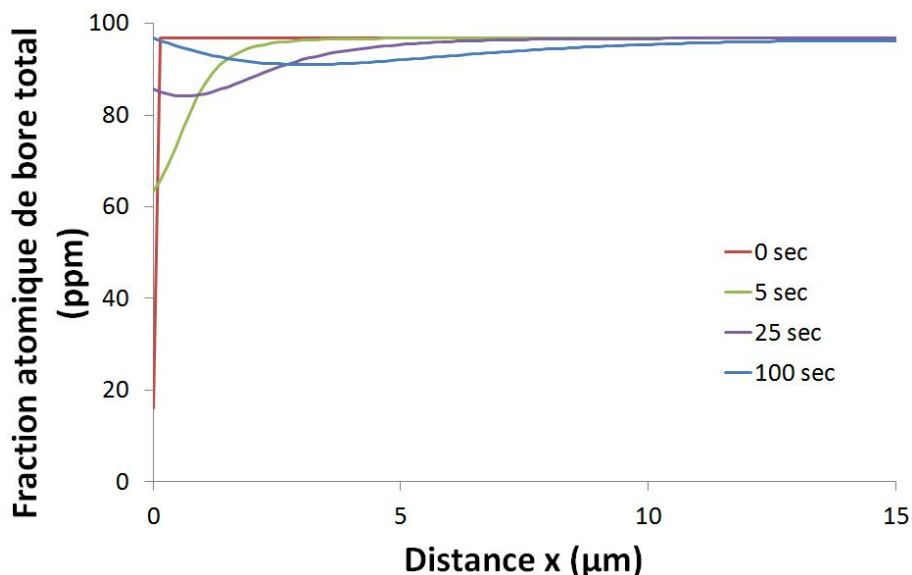


FIGURE 3.8 – Evolution de la fraction atomique totale en bore,  $X_{Btot}^m$ , dans le demi grain pour différents temps de maintien à 600°C, après une tempe de 1000°C à  $10^{11}\text{°C/s}$ , se rapprochant numériquement au plus près d'une trempe infiniment rapide.

Afin de simplifier le raisonnement, nous allons considérer que cette simulation correspond au résultat d'une trempe infiniment rapide depuis le palier à 1000°C jusqu'à celui à 600°C. A  $t=0$  secondes sur le palier à 600°C, juste après la trempe, il n'y a pas de diffusion, la fraction atomique de bore initiale dans le joint de grains est égale à la teneur à l'équilibre à 1000°C. A  $x = 0^+$  (proche du joint de grains), pour respecter la condition d'équilibre locale, la teneur en bore libre est égale à la valeur qui respecte la teneur à l'équilibre à 600°C ( $s^{600\text{°C}} = X_B^l / X_{Btot}^m(x = 0^+)$ ) donnée par les isothermes de McLean pour 600°C (équation 3.2). Cela crée un gradient qui donne lieu à une migration du bore vers les joints de grains et à leur enrichissement. Au cours du maintien isotherme à 600°C, et en fonction de l'enrichissement du joint de grains en bore, la teneur en bore proche du joint de grains ( $x = 0^+$ ), augmente pour respecter l'équilibre local à chaque pas de temps. Dans la

simulation dont le résultat est illustré en figure 3.8, on observe que la valeur asymptotique de la fraction atomique en bore total atteinte lorsque  $x > 10 \mu\text{m}$  (96,7 ppm), est légèrement inférieure à la fraction atomique nominale (97 ppm) puisqu'il y a eu un enrichissement en bore au JG et que la conservation de la matière s'applique dans le grain. Entre 0 et 25 secondes, le gradient entre le JG et le coeur du grain persiste encore, l'équilibre n'est pas encore atteint. Les différentes espèces (bore libre, lacune et complexe) continuent de diffuser. L'équilibre est atteint lorsque le flux de soluté au joint de grains,  $J = -D\nabla X$ , est égal à 0. A  $t=100$  secondes il y a une inversion du gradient de concentration entre le coeur du grain et le JG, c'est la déségrégation. La figure 3.9 montre l'évolution temporelle de la teneur totale en bore dans le JG,  $X_{B_{tot}}^J$ , au cours du traitement thermique appliqué. La simulation montre que l'équilibre n'est pas atteint avant environ  $t=5100$  s.

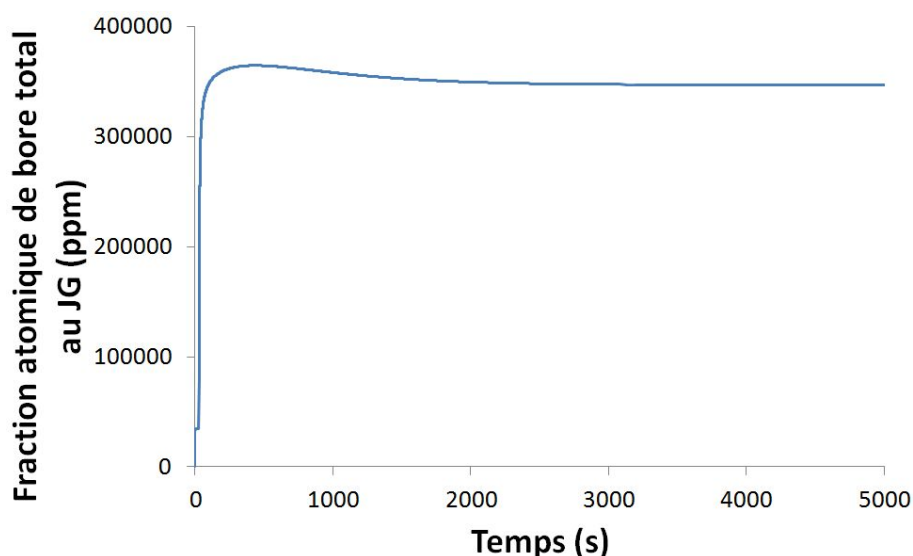


FIGURE 3.9 – Evolution de la fraction atomique totale en bore dans le joint de grains,  $X_{B_{tot}}^J$ . La simulation débute à  $1000^\circ\text{C}$ , après 30 s l'échantillon est refroidit à une vitesse de  $10^{11}^\circ\text{C/s}$  (se rapprochant numériquement au plus près d'une trempe infiniment rapide) jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  où il est maintenu jusqu'à atteindre l'équilibre à cette température.

### Étude des différents paramètres thermodynamiques

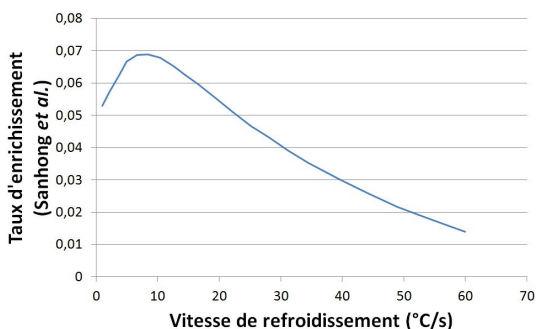
L'influence des grandeurs de quelques paramètres physique d'entrée sur les cinétiques de ségrégation a été étudiée. Par soucis de clarté, seul un paramètre à la fois a été changé, les autres paramètres de la simulation ont été conservés à leur valeur initiale (tableau 3.1).

#### - Influence de la vitesse de trempe

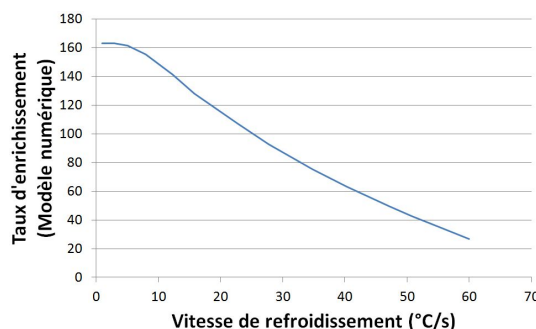
L'influence des paramètres physique du tableau 3.1 sur la ségrégation est étudié dans un second temps. Ces paramètres dépendent en effet du matériau et ne peuvent pas être ajustés pour correspondre à une valeur spécifique de bore dans le joint de grains qui permettrait un effet bore optimal. Le seul moyen d'action est alors le traitement thermique appliqué au matériau : température d'austénitisation, vitesse de trempe, température de maintien et temps de maintien isotherme si il y a.

### 3.2. Prédications du modèle mixte de ségrégations

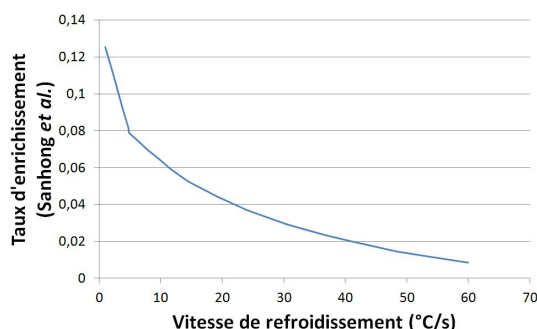
L'impact de la vitesse de trempe sur le taux d'enrichissement a été étudié par Sanhong *et al.* [11], les auteurs ont conclu qu'une vitesse de trempe intermédiaire est requise pour maximiser la ségrégation du bore. Cette conclusion est basée sur une simulation de la ségrégation du bore dans un acier après une chauffe à 1000°C et une trempe à température ambiante. Le jeu de paramètres physiques appliqués est proche de celui utilisé dans ce travail, mais la définition du taux d'enrichissement utilisée par Sanhong *et al.* est très différente de celle utilisée ici. En effet, dans le but de faire des comparaisons avec les données expérimentales, ils définissent le taux d'enrichissement comme  $s = (X_{JG} - X_{grain})/X_{grain}$ , où  $X_{JG}$  inclus la teneur en soluté du joint de grains et celle sur une distance de 2,5 µm autour du joint de grains;  $X_{grain}$  est la teneur en soluté dans le reste du grain. Sanhong *et al.* supposent également que la diffusion peut être négligée en dessous de 630°C et donc que le taux d'enrichissement obtenu après une trempe depuis une température inférieure à 630°C jusqu'à température ambiante est similaire à celui obtenu à la température de début de trempe. Les raisons derrière cette hypothèse sont liées au code de Sanhong *et al.* qui ne peut pas traiter la température en dessous de 600°C car les auteurs n'ont pas implémenté l'établissement d'un équilibre local des complexes VB sur l'incrément de temps  $\delta t$  de leur modèle.



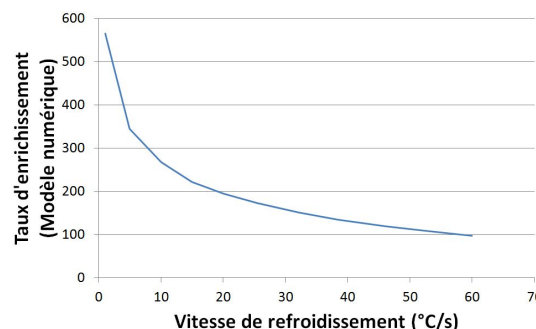
(a) Taux d'enrichissement obtenu après une austénitisation à 1000°C et un refroidissement jusqu'à 630°C, d'après la définition du taux d'enrichissement par Sanhong *et al.*.



(b) Taux d'enrichissement obtenu après une austénitisation à 1000°C et un refroidissement jusqu'à 630°C, d'après la définition du taux d'enrichissement utilisée dans ce travail.



(c) Taux d'enrichissement obtenu après une austénitisation à 1000°C et un refroidissement jusqu'à 20°C, d'après la définition du taux d'enrichissement par Sanhong *et al.*.



(d) Taux d'enrichissement obtenu après une austénitisation à 1000°C et un refroidissement jusqu'à 20°C, d'après la définition du taux d'enrichissement utilisée dans ce travail.

FIGURE 3.10 – Illustration de l'influence de la vitesse de trempe sur le taux d'enrichissement d'après la définition du taux d'enrichissement par Sanhong *et al.* [11], et celle utilisée dans ce travail.

L'influence de la vitesse de trempe issue du travail de Sanhong *et al.* est présentée en figure 3.10(a), un maximum apparaît pour le taux d'enrichissement pour une vitesse de trempe entre 1 et 10°C/s. La même étude a également été réalisée avec notre définition du taux d'enrichissement, qui est le paramètre important au regard des propriétés du joint de grains. La comparaison entre les deux définitions du taux d'enrichissements (celle de Sanhong *et al.* et la nôtre) et la vitesse de trempe est reportée dans la figure 3.10(b). Cette figure montre que le pic de ségrégation présent dans la définition du taux d'enrichissement de Sanhong et ses collègues, est remplacé par un plateau pour les faibles vitesses de trempe. Le bien fondé de négliger la diffusion en dessous de 630°C a été également étudié, et par extension le refroidissement jusqu'à 20°C, pour les deux définitions du taux d'enrichissement. Dans les deux cas, une relation monotone entre le taux d'enrichissement et la vitesse de trempe est trouvée. Manifestement, plus la vitesse de trempe est faible, plus le taux d'enrichissement est important, en opposition avec les résultats de Sanhong *et al.*, figure 3.10(a). Cette conclusion est vraie pour les paramètres utilisés dans les travaux de Sanhong *et al.* [11], et pour leur traitement thermique spécifique introduit précédemment.

Nous nous sommes intéressés aux effets de la vitesse de trempe sur les paramètres utilisés dans le reste du manuscrit, tableau 3.1, et sur le traitement thermique particulier que nous étudions : trempe jusqu'à 600°C depuis l'équilibre thermodynamique à 1000°C, suivie d'un maintien isotherme à 600°C. L'évolution temporelle du taux d'enrichissement en fonction de la vitesse de trempe est reportée en figure 3.11. Lorsque la vitesse de trempe augmente, une bosse apparaît et s'accroît dans l'évolution temporelle du taux d'enrichissement. Cette bosse est caractéristique d'une ségrégation hors-équilibre marquée où s'augmente au delà de la valeur d'équilibre puis diminue *via* la déségrégation des solutés hors de l'interface. Plus la vitesse de trempe augmente, moins les lacunes ont le temps de s'éliminer pendant la trempe. L'excès de lacunes issu de la trempe augmente donc avec la vitesse de trempe, ce qui augmente les effets de la ségrégation hors-équilibre lors du maintien à 600°C, et accroît la bosse observée sur la figure 3.11. La ségrégation hors-équilibre devient donc de plus en plus marquée lorsque la vitesse de trempe augmente. Il est intéressant de noter que pour ce traitement thermique particulier, un maximum du taux d'enrichissement apparaît autour de 580 s ( $t_{max}$ , chapitre 1), pour la vitesse de trempe la plus rapide (1000°C/s).

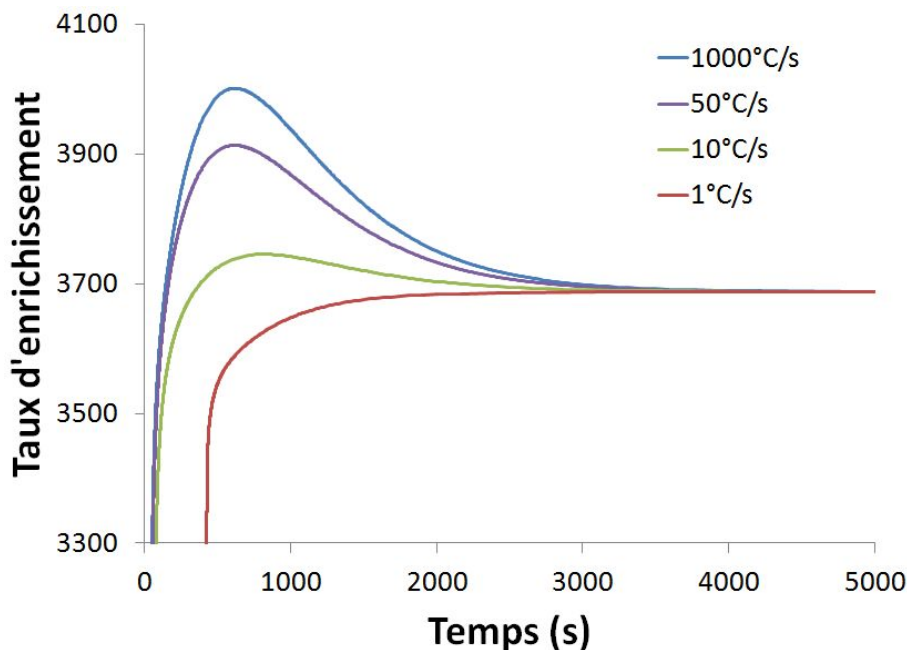


FIGURE 3.11 – Évolution du taux d'enrichissement en bore en fonction de la vitesse de trempe. La simulation débute à 1000°C, après 30 s l'échantillon est refroidi à une vitesse donnée jusqu'à 600°C où il y est maintenu pendant un temps donné. Le taux d'enrichissement est contrôlé au cours du maintien isotherme à 600°C qui suit le refroidissement.

Dans la suite de ce chapitre, la vitesse de trempe choisie entre les deux paliers à 1000°C et 600°C, est 50°C/s afin de correspondre aux traitements thermiques sélectionnés pour l'étude au chapitre 2. Comme le montre la figure 3.11, cette vitesse de refroidissement conduit à des taux d'enrichissement proches de ceux obtenus lors de la trempe à 1000°C/s.

#### - Effet de l'énergie de liaison des complexes lacune-bore

Un des principaux paramètres qui contrôle la compétition entre les processus de ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre est l'énergie de liaison entre les lacunes et les atomes de bore libre,  $B_{\nu B}$ , car elle gouverne la stabilité des complexes. L'augmentation de  $B_{\nu B}$  donne lieu à une augmentation de  $X_{\nu B}$ , équation 3.6. La figure 3.12 montre l'évolution temporelle du taux d'enrichissement  $s(t)$  pour plusieurs valeurs de  $B_{\nu B}$  variants de 0,1 eV à 1 eV. Les cinétiques de ségrégation commencent au début de la trempe à  $t=30$  s (temps de maintien à 1000°C). Vraisemblablement, pour les plus faibles valeurs de  $B_{\nu B}$  ( $<0,5$  eV), une augmentation rapide du taux d'enrichissement à 600°C ( $s^{T_2=600^\circ C}(t)$ ) est observée à partir de sa valeur initiale  $s_e^{1000^\circ C}=361$  jusqu'à un plateau qui est proche de la valeur de ségrégation à l'équilibre à 600°C ( $s_e^{600^\circ C}=3651$ , tableau 3.2). Pour ces très faibles valeurs, le comportement se rapproche ainsi d'une cinétique de ségrégation à l'équilibre vu par McLean.

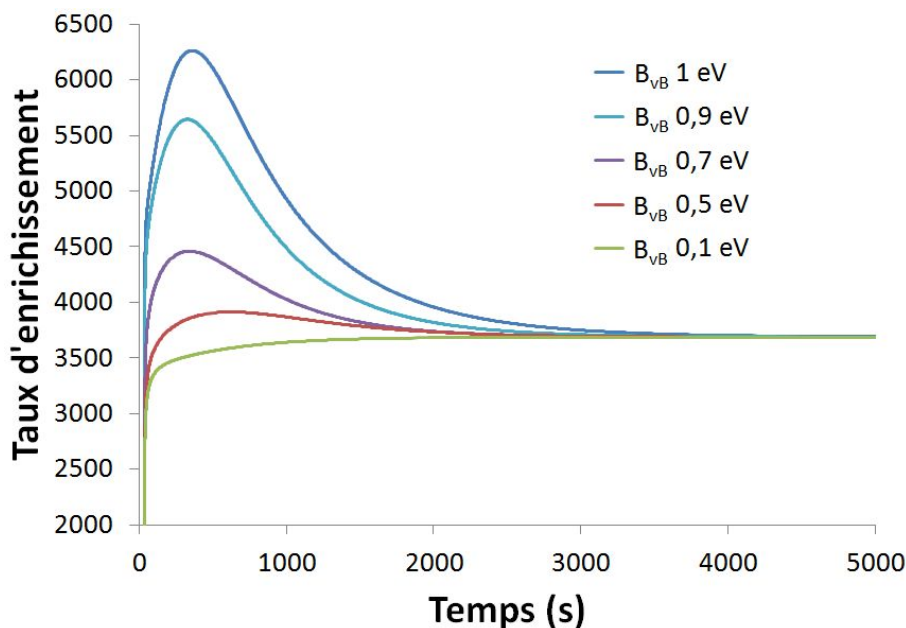


FIGURE 3.12 – Évolution temporelle du taux d'enrichissement  $s(t)$  à  $600^{\circ}\text{C}$  pour différentes énergies de liaisons  $B_{vB}$ . La simulation débute à  $1000^{\circ}\text{C}$ , après 30 s l'échantillon est refroidit à une vitesse donnée jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  où il y est maintenu pendant un temps donné. Le taux d'enrichissement est contrôlé au cours du maintien isotherme à  $600^{\circ}\text{C}$  qui suit le refroidissement.

Pour des énergies de liaison plus importantes, l'évolution temporelle de  $s^{600^{\circ}\text{C}}(t)$  présente une bosse, dont la hauteur augmente avec  $B_{vB}$ . C'est la manifestation d'une contribution croissante de la ségrégation hors-équilibre. Le maximum est atteint à 5644 pour 0,9 eV et 6263 pour 1 eV. Les courbes présentent une asymptote dont la valeur approche celle du taux d'enrichissement à l'équilibre attendu pour de long temps de maintien ( $>6000$  s). Manifestement, cette bosse révèle que les complexes VB apportent trop de bore dans le joint de grains. Une déségrégation apparaît ce qui rapporte donc le taux d'enrichissement à sa valeur d'équilibre. Lorsque l'on examine la courbe obtenue avec  $B_{vB}=0,5$  eV, on décèle la présence d'une légère bosse. Mais une telle variation est difficile, voire impossible, à détecter expérimentalement. Les résultats de la simulation montrés en figure 3.12, suggèrent que la ségrégation hors-équilibre deviendrait aisément détectable expérimentalement pour des énergies de liaison supérieures ou égale à 0,5 eV.

#### - Effet de l'énergie d'activation de la diffusion

Augmenter la mobilité du bore ou des complexes VB à travers une diminution des énergies d'activation de la diffusion provoque une augmentation rapide du taux d'enrichissement  $s(t)$  (non montré), ce qui est attendu. L'influence de la mobilité des lacunes est bien plus subtile. Moins il y a de lacunes mobiles, et plus l'enrichissement du joint de grains est rapide. La figure 3.13 montre que l'enrichissement le plus rapide est obtenu pour la mobilité des lacunes la plus faible (*i.e.* pour l'énergie la plus élevée  $Q_v=1,4$  eV), ce qui suggère que les effets hors-équilibre sont plus importants. Une des interprétations pourrait être la suivante. La diminution de la mobilité des lacunes favorise la formation de complexes VB qui se déplacent aux joints de grains et contribuent à un enrichissement rapide de l'interface. Les effets de la ségrégation hors-équilibre sont donc accen-

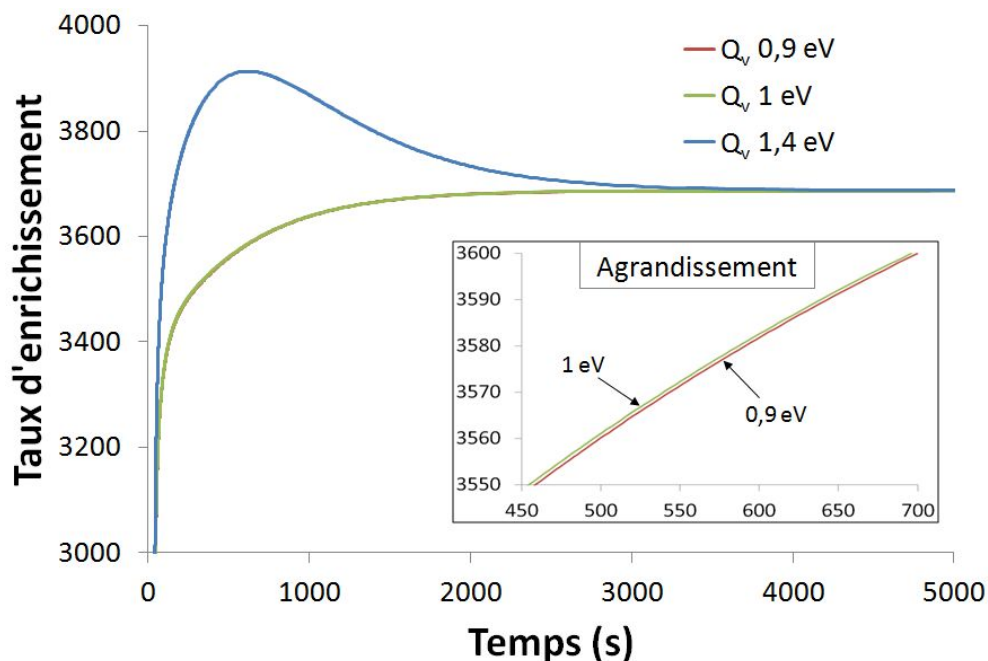


FIGURE 3.13 – Évolution temporelle du taux d'enrichissement  $s^{600^\circ\text{C}}(t)$  pour des valeurs d'énergie d'activation pour la diffusion des lacunes,  $Q_v$ , croissantes. La simulation débute à  $1000^\circ\text{C}$ , après 30 s l'échantillon est refroidi à une vitesse donnée jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  où il y est maintenu pendant un temps donné. Le taux d'enrichissement est contrôlé au cours du maintien isotherme à  $600^\circ\text{C}$  qui suit le refroidissement.

tués lorsque la mobilité des lacunes diminue. Cette observation est confirmée par la figure 3.14 qui montre l'évolution temporelle du taux d'enrichissement dans les conditions d'une ségrégation hors-équilibre accentuée, possible avec une énergie de liaison des complexes VB plus élevée ( $B_{vB}=0,9 \text{ eV}$ ). Les simulations montrent que la détection d'un apport marqué de la ségrégation hors-équilibre devrait être possible expérimentalement pour un  $Q_v$  de  $1,4 \text{ eV}$  (valeur choisie pour l'étude, qui est dérivée de la littérature).

- Effet de l'énergie de formation des lacunes

L'influence de l'enthalpie de formation des lacunes  $E_{fv}$  est également intéressante. La variation de  $E_{fv}$  impacte la concentration de lacunes (équation 3.5) ce qui conduit à modifier le taux d'enrichissement, figure 3.15. Pour  $1,0 \text{ eV}$ , un effet drastique de la ségrégation hors-équilibre est observée. Le taux d'enrichissement atteint de très hautes valeurs (proche de 10000) dépassant la valeur asymptotique à l'équilibre ( $s_e^{600^\circ\text{C}}=3651$ ) dès le début du palier de maintien à  $600^\circ\text{C}$  (0 seconde). Le temps requis pour atteindre l'équilibre lors du maintien isotherme est d'environ 7300 s (pour  $E_{fv} = 1 \text{ eV}$ ). Diminuer  $E_{fv}$  augmente radicalement la fraction atomique de lacunes dans le matériaux, plus de complexes VB sont ainsi formés, qui se déplacent et enrichissent les joints de grains, ce qui accroît considérablement le taux d'enrichissement. En d'autres termes, augmenter la teneur en lacunes renforce la contribution de la ségrégation hors-équilibre. Les simulations montrent que la détection d'un apport marqué de la ségrégation hors-équilibre devrait être possible expérimentalement pour un  $E_{fv}$  de  $1,4 \text{ eV}$  (valeur choisie pour l'étude, qui est dérivée de la littérature).

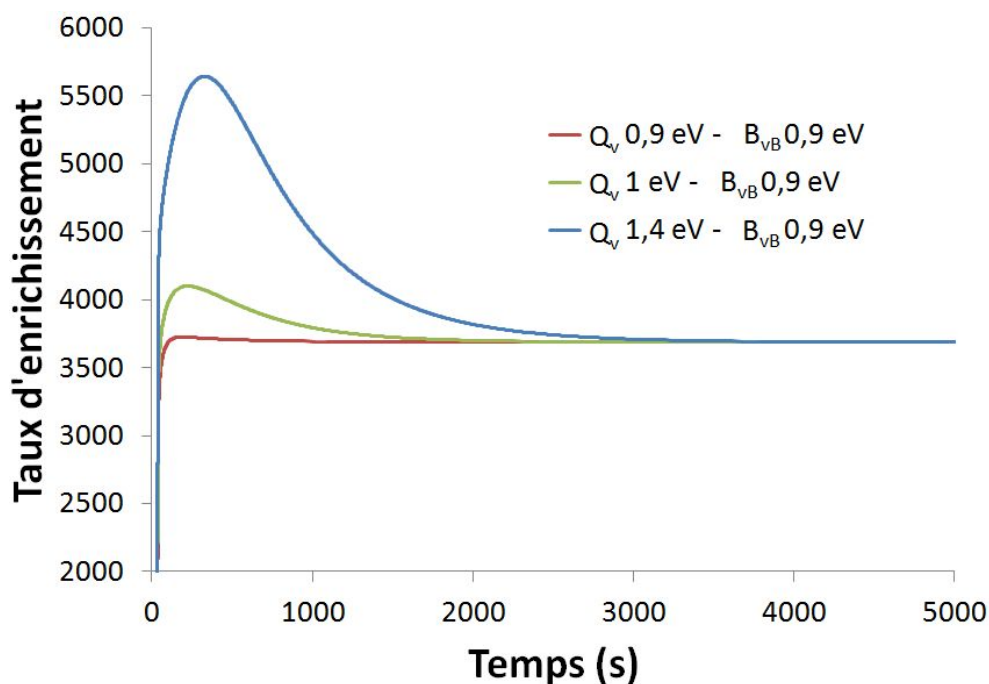


FIGURE 3.14 – Évolution temporelle du taux d'enrichissement  $s^{600^{\circ}\text{C}}(t)$  pour des valeurs d'énergie d'activation pour la diffusion des lacunes,  $Q_v$ , croissantes pour un  $B_{vB}=0,9$  eV. La simulation débute à  $1000^{\circ}\text{C}$ , après 30 s l'échantillon est refroidit à une vitesse donnée jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  où il y est maintenu pendant un temps donné. Le taux d'enrichissement est contrôlé au cours du maintien isotherme à  $600^{\circ}\text{C}$  qui suit le refroidissement.

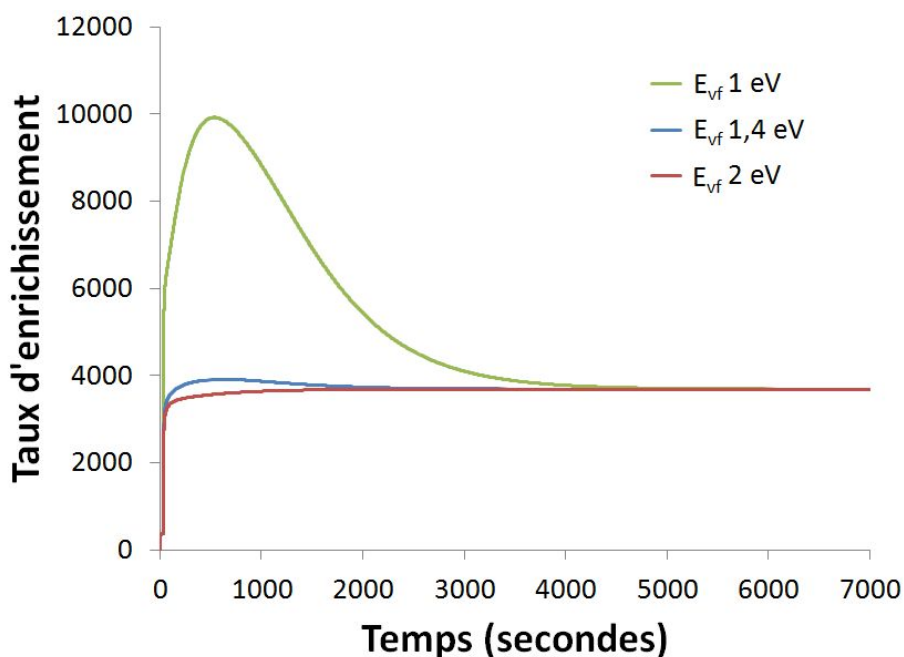


FIGURE 3.15 – Évolution temporelle du taux d'enrichissement  $s^{600^{\circ}\text{C}}(t)$  en fonction du temps pour trois valeurs d'énergie de formation des lacunes,  $E_{fv}$ . La simulation débute à  $1000^{\circ}\text{C}$ , après 30 s l'échantillon est refroidit à une vitesse donnée jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  où il y est maintenu pendant un temps donné. Le taux d'enrichissement est contrôlé au cours du maintien isotherme à  $600^{\circ}\text{C}$  qui suit le refroidissement.



## 3.3 Conclusion

Ce modèle numérique intègre deux types de ségrégations, à savoir la ségrégation d'équilibre et hors-équilibre induite dans le cas d'une variation de la température. Il a été spécifiquement développé pour étudier la ségrégation du bore aux anciens joints de grains austénitiques dans les aciers au bore, mais il peut être utilisé pour étudier la ségrégation intergranulaire dans d'autres cas de figures.

La ségrégation du bore aux joints de grains dans un modèle d'acier austénitique FeB, incluant une contribution à la fois de la ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre, a été simulée. Les effets de la ségrégation hors-équilibre ont été calculés à travers la migration des complexes VB qui migrent vers les joints de grains considérés comme des puits de défauts parfait.

Le modèle numérique a été analysé dans un premier temps à travers une comparaison de prédictions théoriques pour la ségrégation à l'équilibre. Les cinétiques de ségrégation interfaciale à l'équilibre simulées à 1000°C sont en accord avec les prédictions de McLean. Les calculs analytiques de McLean sont seulement validés pour des grains infiniment grands, l'étude numérique de l'influence de la taille de grains sur les taux d'enrichissement et les cinétiques de ségrégation montre que le premier effet de la taille de grain est que cela affecte le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre : plus la taille de grains est faible, plus la cinétique de mise à l'équilibre est rapide. Par ailleurs, la valeur du taux d'enrichissement à l'équilibre augmente avec la diminution de la taille de grain. Une large augmentation du taux d'enrichissement à l'équilibre est observée pour de petits grains (inférieurs à 10 microns). La teneur totale en solutés dans chaque grain diminue avec la taille de grain. Pour de petits grains elle tend vers 0, ce qui augmente le taux d'enrichissement. Les simulations montrent que la transition entre grands et petits grains se passe entre 1 et 10 microns, quelle que soit la température.

Dans un deuxième temps, c'est la contribution de la ségrégation hors-équilibre qui a été étudiée. L'évolution temporelle des profils de fraction atomique proche du joint de grains à 600°C pour une trempe qui se rapproche numériquement d'une trempe infiniment rapide, révèle un enrichissement relativement lent du joint de grains avec une bosse qui est caractéristique d'une ségrégation hors-équilibre marquée où s'augmente au delà de la valeur d'équilibre puis diminue *via* la déségrégation des solutés hors de l'interface. L'équilibre est seulement atteint après 5100 s.

L'influence des différents paramètres thermodynamiques d'entrée du modèle sur les cinétiques de ségrégation a été exploré pour le traitement thermique de l'étude (trempe depuis l'équilibre thermodynamique à  $T_1$  jusqu'à  $T_2$ , respectivement 1000°C et 600°C, suivie d'un maintien à 600°C). Par soucis de clarté, seul un paramètre à la fois a été changé, les autres paramètres de la simulation ont été conservés à leur valeur initiale (définies pour cette étude à partir de la littérature, principalement à partir du travail de Karlsson *et al.* [10]). Les simulations montrent une augmentation des effets de la ségrégation hors-équilibre lors de l'augmentation de l'énergie de liaison entre les lacunes et les atomes de bore libre ( $B_{\nu B}$ ), de la diminution des énergies d'activation de la diffusion du bore libre ou des complexes ( $Q_B$  ou  $Q_{\nu B}$ ), de l'augmentation de l'énergie

d'activation de la diffusion des lacunes ( $Q_v$ ) ou encore de la diminution de l'énergie de formation des lacunes ( $E_{vf}$ ). L'augmentation de la mobilité du bore libre ou des complexes par la diminution des énergies d'activation de la diffusion ( $Q_B$  et  $Q_{vB}$ ) augmente le taux d'enrichissement, ce qui est attendu. La diminution de la mobilité des lacunes par l'augmentation de l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes  $Q_v$ , accentue les effets de la ségrégation hors-équilibre. L'augmentation de  $Q_v$  favorise la formation de complexes VB qui se déplacent aux joints de grains et contribuent à un enrichissement rapide de l'interface. La diminution de l'énergie de formation des lacunes  $E_{fv}$ , augmente radicalement la fraction atomique des lacunes dans le matériaux. Plus de complexes VB sont ainsi formés, ils se déplacent et enrichissent les joints de grains, ce qui accroît considérablement le taux d'enrichissement, *i.e.* renforce la contribution de la ségrégation hors-équilibre. L'augmentation de  $B_{vB}$ , qui gouverne la stabilité des complexes, donne lieu à une augmentation de  $X_{vB}$ . Pour de très faibles valeurs de  $B_{vB}$  (inférieures à 0,5 eV), les simulations montrent que le comportement se rapproche d'une cinétique de ségrégation à l'équilibre vu par McLean. Pour des énergies de liaison plus importantes, l'évolution temporelle de  $s^{600^\circ\text{C}}(t)$  présente une contribution croissante de la ségrégation hors-équilibre avec l'augmentation de  $B_{vB}$ . Les effets de la ségrégation hors-équilibre deviennent donc aisément détectables expérimentalement pour des valeurs de  $B_{vB}$  supérieures ou égales à 0,5 eV. Or, l'énergie de liaison  $B_{vB}$  a été choisie égale à 0,5 eV qui est la valeur dérivée de la littérature et qui est utilisée par d'autres auteurs dans de précédents travaux. L'énergie de liaison  $B_{vB}$  est donc un paramètre majeur dans le modèle numérique. La détection de la ségrégation hors-équilibre pourrait ainsi être difficile expérimentalement.

L'impact de la vitesse de trempe sur le taux d'enrichissement a été étudiée par Sanhong *et al.* [11]. Leur étude montre que le taux d'enrichissement, qui se développe au cours de la trempe jusqu'à température ambiante, est maximum pour une vitesse de trempe intermédiaire. La même étude est réalisée avec les mêmes paramètres que Sanhong et ses collègues, mais avec notre définition du taux d'enrichissement. L'influence de la vitesse de trempe (de 1°C/s à 60°C/s) à partir de 1000°C, sans maintien isotherme, révèle ainsi que plus la vitesse de trempe est importante, plus le taux d'enrichissement est faible. Il n'y a pas de maximum et donc pas de valeur intermédiaire pour laquelle le taux d'enrichissement est optimal. L'impact de la vitesse de trempe (de 1°C/s à 1000°C/s) sur le taux d'enrichissement a ensuite été étudié avec le modèle numérique, pour les paramètres numériques sélectionnés pour l'étude et avec notre définition du taux d'enrichissement. Lorsque l'on trempe jusqu'à 600°C suivi d'un maintien à cette température, les cinétiques de ségrégations apparaissent plus rapides pour des vitesses de trempe importantes, avec une différence moins marquée au delà de 50°C/s. En d'autres termes, plus la vitesse de trempe est importante (ce qui favorise la ségrégation hors-équilibre), plus le joint de grains s'enrichit rapidement en bore.

La confrontation des simulations avec les données expérimentales issues d'analyses en sonde atomique qui ont été réalisées pour ce travail est présentée dans le [chapitre 5](#).

## 3.4 Références

- [1] L. Priester. *Grain boundaries from theory to engineering*, volume 172 of *Series in materials science*. Springer, 2013. [64](#)
- [2] M. P. Seah. Chemistry of solid–solid interfaces – A review of its characterization, theory, and relevance to materials science. *Journal of vacuum science and technology*, 17 :16–24, 1980. [64](#)
- [3] D. McLean and L. Nofrthcott. Micro-examination and electrode-potential measurements of temper-brittle steels. *Journal of the iron and steel institute*, 158 :169–177, 1948. [64](#)
- [4] D. McLean. *Grain boundaries in metals*. Oxford university press, 1957. [64](#)
- [5] M. Guttman. Equilibrium segregation in a ternary solution : a model for temper embrittlement. *surface science*, 53 :213–227, 1975. [64](#)
- [6] M. Guttman. Grain boundary segregation, two dimensional compound formation, and precipitation. *Metallurgical and materials transactions A*, 8A :1383–1401, 1977. [64](#)
- [7] M. Guttman. Thermochemical interactions versus site competition in grain-boundarysegregation and embrittlement in multicomponent systems. *Journal de physique IV*, 5 :85–96, 1995. [64](#)
- [8] R. G. Faulkner. Non-equilibrium grain-boundary segregation in austenitic alloys. *Journal of materials science*, 16 :373–383, 1981. [64](#)
- [9] M. Militzer and J. Wieting. Theory of segregation kinetics in ternary systems. *Acta metallurgica*, 34 :1229–1236, 1986. [64](#)
- [10] L. Karlsson. Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—III computer simulation. *Acta Metallurgica*, 36 :25–34, 1988. [64](#), [65](#), [74](#), [80](#), [88](#)
- [11] Z. Sanhong, H. Xinlai, and T. Ko. Non-equilibrium segregation of solutes to grain boundary. *Journal of materials science*, 29 :2663–2670, 1994. [64](#), [73](#), [74](#), [82](#), [83](#), [89](#)
- [12] H. J. Goldschmidt. Effect of boron addition to austenitic stainless steels. *Journal of the iron and steel institute*, 209 :900–911, 1971. [65](#)
- [13] W. Wang, S. Zhang, and X. He. Diffusion of boron in alloys. *Acta metallurgica et materialia*, 43 :1693–1699, 1995. [65](#)
- [14] R. M. Goldhoff and J. W. Spretnak. Distribution of boron in gamma iron grains. *Journal of metals transaction AIME*, 209 :1278–1283, 1957. [65](#)
- [15] R. B. McLellan and C. Ko. The diffusion of boron in f.c.c. iron. *Journal of physics and chemistry of solids*, 54 :465–468, 1993. [65](#)
- [16] L. Karlsson and H. Norden. Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—II fine scale segregation behaviour. *Acta Metallurgica*, 36 :13–24, 1988. [65](#)

- [17] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*. Applied mathematics series 55. National Bureau of Standards, 1964. [76](#)
- [18] K. B. Oldham. Approximation for the  $x \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$  function. *Mathematics of computation*, 22 :454, 1968.
- [19] M. M. Shepherd and J. G. Laframboise. Chebyshev approximation of  $(1 + 2x) \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$  in  $0 \leq x < \infty$ . *Mathematics of computation*, 36 :249–253, 1981.
- [20] F. G. Lether. An elementary approximation for  $\exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$ . *Journal quantitative spectroscopy radiative transfer*, 43 :511–513, 1990. [76](#)



## Chapitre 4

# Moyens de caractérisation et protocole expérimental

### Sommaire

---

<b>4.1 Moyens de caractérisation</b> . . . . .	<b>95</b>
4.1.1 Microscopie électronique à balayage – les électrons rétrodiffusés et la technique EBSD . . . . .	95
4.1.2 La reconstruction cristallographique par le code MERENGUE2 . . . . .	98
4.1.3 La diffraction de Kikuchi en transmission (TKD) . . . . .	101
4.1.4 Spectrométrie ionique au NanoSIMS . . . . .	103
4.1.5 Tomographie Atomique (APT) . . . . .	105
<b>4.2 Étude de la ségrégation intergranulaire à l'échelle atomique : procédure de préparation des échantillons</b> . . . . .	<b>119</b>
4.2.1 Dispositifs et paramètres expérimentaux utilisés . . . . .	120
4.2.2 Protocole d'analyse . . . . .	122
<b>4.3 Conclusion</b> . . . . .	<b>129</b>
<b>4.4 Références</b> . . . . .	<b>130</b>

---

*La tomographie atomique est une technique clé pour l'étude de la ségrégation interfaciale à l'échelle atomique. C'est la seule technique permettant d'imager et analyser les matériaux à l'échelle sub-nanométrique et en trois dimensions. Les analyses en APT nécessitent des échantillons en forme de pointes très fines dont l'extrémité est de quelques dizaines de nanomètres de rayon. Pour analyser une interface en sonde atomique tomographique, celle-ci doit être localisée dans les 100 premiers nanomètres de l'extrémité de la pointe. Positionner une interface à l'extrémité d'une pointe par la technique courante d'électro-polissage devient hasardeux si l'on compare 100 nanomètres à la taille des grains de quelques dizaines de microns. D'autres méthodes plus précises doivent être employées. Une approche de microscopie corrélative est proposée ici pour préparer des pointes contenant un joint de grains dans la zone d'analyse. La technique EBSD (Electron BackScattered Diffraction) est alliée à une reconstruction cristallographique, ces deux techniques sont utilisées pour localiser les*

---

*anciens joints de grains austénitiques enrichis en bore. Pour finir, afin de placer le joint de grains en position d'analyse, la méthode de lift-out par FIB associée à des analyses TKD (Transmission Kikuchi Diffraction) sont successivement employées lors de l'usinage de l'échantillon APT.*

*Dans l'étude de la ségrégation intergranulaire à l'échelle atomique, la ségrégation du bore aux anciens joints de grains austénitiques dans une matrice martensitique est une configuration complexe : une interface dont la trace est noyée parmi des dizaines d'autres (de la structure martensitique), et qui ne peut pas être identifiée par les méthodes classiques de microscopie électronique doit être prélevée très précisément dans ce même microscope pour être analysée. L'élément étudié, le bore, est léger ( $m=10,8$  uma) et présent en faible proportion dans l'acier étudié (proche des 100 ppm atomique), aussi seules les techniques les plus précises de spectrométrie de masses peuvent être employées pour le localiser. Le protocole développé dans le cadre de cette étude peut être simplifié pour s'appliquer à des études sur la ségrégation interfaciale ne nécessitant pas une approche aussi complexe.*

*Ce chapitre est destiné à présenter les techniques expérimentales employées, et décrire le protocole original qui a été imaginé pour préparer les pointes APT. Un résultat est présenté pour illustrer le protocole dans ce chapitre, mais l'intégralité des résultats est présentée et discutée en [chapitre 5](#).*

## 4.1 Moyens de caractérisation

### 4.1.1 Microscopie électronique à balayage – les électrons rétrodiffusés et la technique EBSD

Les Microscopes Électroniques à Balayage (MEB) permettent de produire des images en haute résolution (jusqu'à quelques nanomètres) de la surface d'un échantillon en utilisant des électrons. Ces microscopes sont équipés de plusieurs détecteurs permettant de collecter deux types d'électrons issus des interactions entre le faisceau d'électrons incident et le volume analysé : les électrons secondaires (*Secondary Electrons*, SE) sensibles aux irrégularités de la surface, et les électrons rétrodiffusés (*Back Scattered Electrons*, BSE) sensibles à la densité de l'échantillon. Les micrographies produites par ce type de microscopes sont construites à partir des informations collectées par les détecteurs. Dans cette étude, le microscope utilisé possède également un détecteur spécifique d'électrons rétrodiffusés permettant d'accéder à l'orientation cristallographique locale par rapport aux repères de l'échantillon. On désigne cette technique par son sigle anglo-saxon EBSD (*Electron Back Scattering Diffraction*).

Dans cette technique, un faisceau d'électrons primaires de 15 keV à 30 keV, est projeté sur un échantillon dont la surface est inclinée à  $70^\circ$  du faisceau incident (configuration qui offre le meilleur taux de rétrodiffusion [1]). Les électrons incidents du faisceau primaire sont diffusés de façon quasi-élastiques et forment une source ponctuelle et divergente d'électrons. Les électrons ainsi rétrodiffusés vont être diffractés par les plans cristallins. Ils ressortent de l'échantillon avec une énergie proche de celle des électrons du faisceau incident. L'information fournie par ces électrons rétrodiffusés en condition de Bragg, qui forment alors deux cônes de diffraction pour chaque famille de plan  $\{hkl\}$ , est récupérée. L'intersection de chacun de ces cônes avec un écran de phosphore, placé face à l'échantillon, fait apparaître une série de deux courbes quasi rectilignes formant une bande dite bande de Kikuchi (*cf.* figure 4.1).

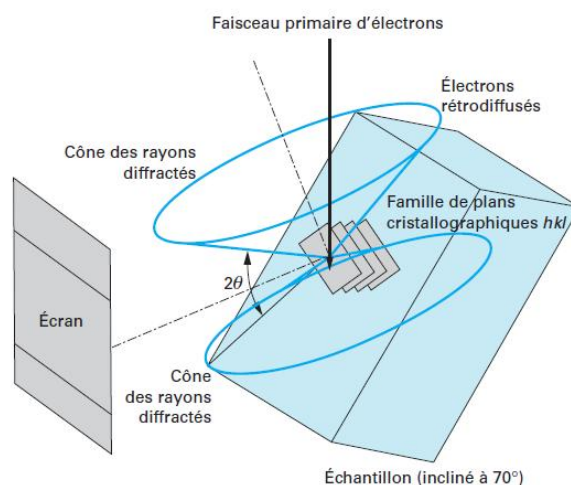


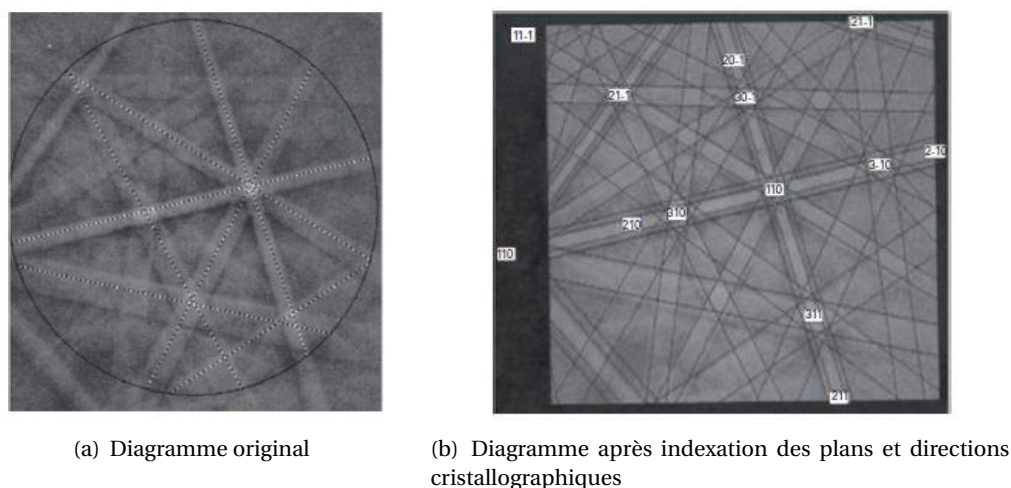
FIGURE 4.1 – Schéma de principe d'obtention d'un diagramme de bandes - Montage EBSD [2].

Les bandes observées sont la trace sur l'écran des plans diffractants, et les intersections entre



## 4.1. Moyens de caractérisation

les différentes bandes de Kikuchi sont la trace des directions cristallographiques. Ce diagramme de bandes (cf. figure 4.2(a)) est appelé diagramme de Kikuchi (ou pseudo-Kikuchi). La mesure de la position de ces bandes permet de relier chaque bande à une famille de plans  $\{hkl\}$  (cf. figure 4.2(b)). L'indexation est basée sur la comparaison entre l'angle entre deux bandes de Kikuchi, avec des valeurs théoriques de référence pour chaque structure analysée [3].



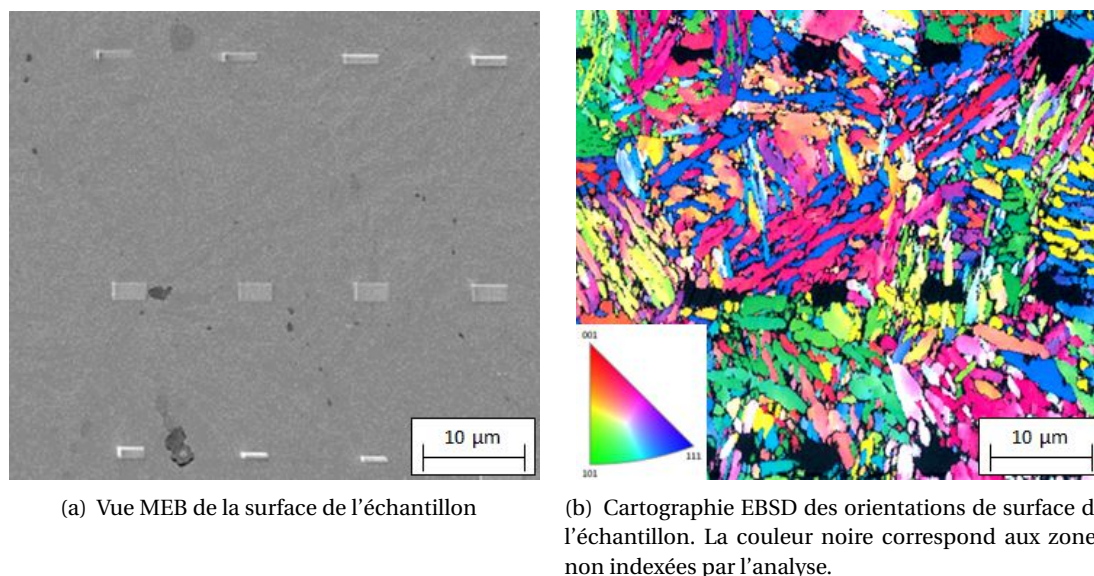


FIGURE 4.3 – La surface d'un échantillon martensitique est analysé par EBSD. La zone analysée est présentée par vue MEB (a), le résultat de l'analyse est présenté en (b) sous la forme d'une cartographie d'orientations de la surface de l'échantillon. IPFY

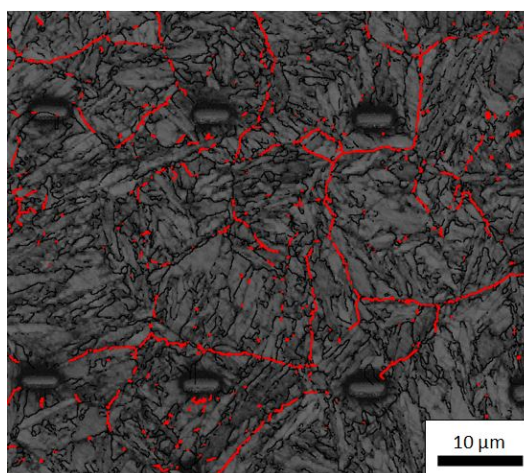


FIGURE 4.4 – Cartographie des désorientations angulaire spécifiques : en rouge les désorientations angulaire entre 20° et 45° (PAGB), en noir les faibles désorientations angulaire inférieures à 20°. La cartographie est superposée au contraste de bande qui définit la qualité des diagrammes de Kikuchi (c'est le rapport d'intensité entre les bandes de Kikuchi détectées et l'intensité moyenne du cliché de diffraction).

ce qui dégrade la qualité du cliché de diffraction. Pour obtenir des diagrammes de Kikuchi de bonne qualité, les échantillons doivent être polis mécaniquement jusqu'au micron, puis avec une solution colloïdale qui permet d'éviter l'écrouissage et de terminer le polissage à environ 0,04 µm.

L'analyse des cartographies d'orientations sur les aciers au bore à température ambiante permet d'obtenir des informations sur la microtexture martensitique. Pour l'étude de la ségrégation interfaciale du bore, l'identification des PAGB par l'utilisation des désorientations angulaires est approximative, une reconstruction de la phase austénitique est alors plus efficace. Dans ce travail, les données EBSD sont exploitées par un logiciel appelé MERENGUE2 (davantage de détails sont

donnés dans la partie suivante) pour remonter aux orientations des grains d'austénite parents permettant d'obtenir une meilleure définition des contours de ces grains.

### 4.1.2 La reconstruction cristallographique par le code MERENGUE2

Lorsque les analyses *in situ* à haute températures sont impossibles, la reconstruction cristallographique numérique devient un outil intéressant pour obtenir des informations sur la microstructure avant transformation de phase. Le logiciel développé par L. Germain et son équipe du laboratoire LEM3 de l'Université de Lorraine, baptisé MERENGUE2, permet la reconstruction de microstructures parentes à partir de cartographies EBSD mesurées après transformation de phase [5–13]. Son principe est présenté succinctement dans ce chapitre.

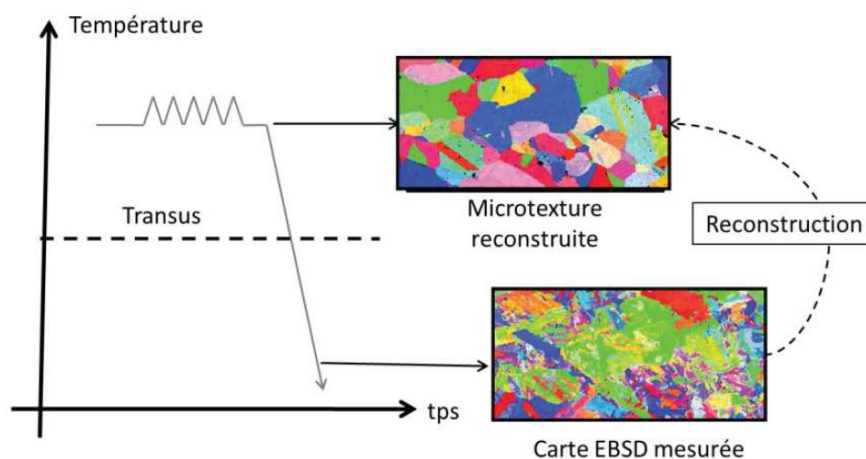


FIGURE 4.5 – Application de la technique de reconstruction pour évaluer une microtexture austénitique à partir de la martensite [5].

Cette méthode s'appuie sur l'existence d'une relation d'orientation moyenne connue reliant la phase présente avant transformation, que nous appellerons *phase parente*, avec la ou les phases obtenue(s) après transformation, appelée *phase héritée*, qui sont dans cette étude, respectivement, la phase austénitique et la microstructure martensitique. Elle repose également sur le fait que la phase héritée germe et croît toujours dans le grain parent qui lui a donné naissance.

Il existe différentes méthodes permettant la reconstruction d'une phase parente à partir de celle mesurée de sa phase héritée, elles sont plus ou moins efficaces selon les microstructures à reconstruire [7, 14–23].

Avec le code MERENGUE2, une reconstruction se déroule en cinq étapes : la reconnaissance des grains, la mesure de la relation d'orientation, l'identification de fragments de parent fiables, l'élargissement de ces fragments et la gestion des ambiguïtés.

### **1. Reconnaissance des domaines cristallins d'orientations proches**

Cette étape est une reconnaissance préalable des domaines cristallins d'orientations proches. Les points de mesures EBSD, pixels, voisins dont l'angle de désorientation est inférieur à un critère  $\omega_{dom}$  fixé, sont regroupés en *domaines* sur la carte héritée, figure 4.6(a). Pour minimiser le temps de calcul dans les étapes suivantes, le logiciel associe à chaque domaine une surface et une orientation moyenne. La nouvelle carte contient également la désorientation moyenne et la longueur de joint entre deux domaines voisins.

### **2. Mesure de la relation d'orientation**

On choisit dans un premier temps une relation d'orientation moyenne connue reliant la phase parente et la phase héritée, comme celle de Kurdjumov-Sachs [24] ou Greninger-Troiano [25] pour la transformation de l'austénite en martensite. Cette relation d'orientation sera appliquée à l'ensemble de la carte EBSD avant de pouvoir être affinée plus tard à l'aide du logiciel.

### **3. Identification de fragments de parent fiables**

On cherche à identifier l'orientation parente la plus probable pour chaque domaine. Lorsque une orientation est déterminée, le domaine devient un fragment d'un grain parent, figure 4.6(b). Le nombre de parents potentiels est donné par le nombre de symétries rotationnelle de la phase héritée (24 pour la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , cf. chapitre 1). Pour chaque parent potentiel, on calcule les écarts entre les variants théoriques déduits de ce parent potentiel et les orientations expérimentales voisines du domaine étudié. Ces écarts permettent de déterminer le nombre de variants présent dans le voisinage. Les parents potentiels sont ensuite classés du plus probable au moins probable avec une valeur seuil que définit l'utilisateur. Si aucun parent potentiel ne passe les seuils, le domaine n'est pas considéré comme un fragment de grain parent.

### **4. Élargissement des fragments**

Les domaines qui n'ont pas été considérés comme fragments de grains parents sont intégrés dans un grain parent proche si il existe entre eux une relation d'orientation, dont la tolérance angulaire  $\omega_{enl}$  est fixée par l'utilisateur. La carte EBSD parente est alors reconstruite pour l'ensemble des pixels appartenant à des fragments de grains parents, figure 4.6(c). On affecte à chaque pixels, l'orientation parente calculée en respectant strictement la relation d'orientation. Lorsque le domaine présente une relation d'orientation avec plusieurs fragments il est considéré comme ambigu (zones blanches sur la figure 4.6(c)).

### 5. Gestion des ambiguïtés

La gestion de ces domaines ambigus, revient à choisir un parent potentiel parmi les fragments avec lesquels il est en relation d'orientation, figure 4.6(d). La présence de domaines ambigus peut être due à l'application d'une tolérance angulaire trop élevée ou, dans le cas d'une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , la mise en commun de variants au niveau des joints de macles. Dans le cas des joints de macles, le variant est bel et bien commun aux deux grains parents mais ne peut pas être associé à l'un ou à l'autre.

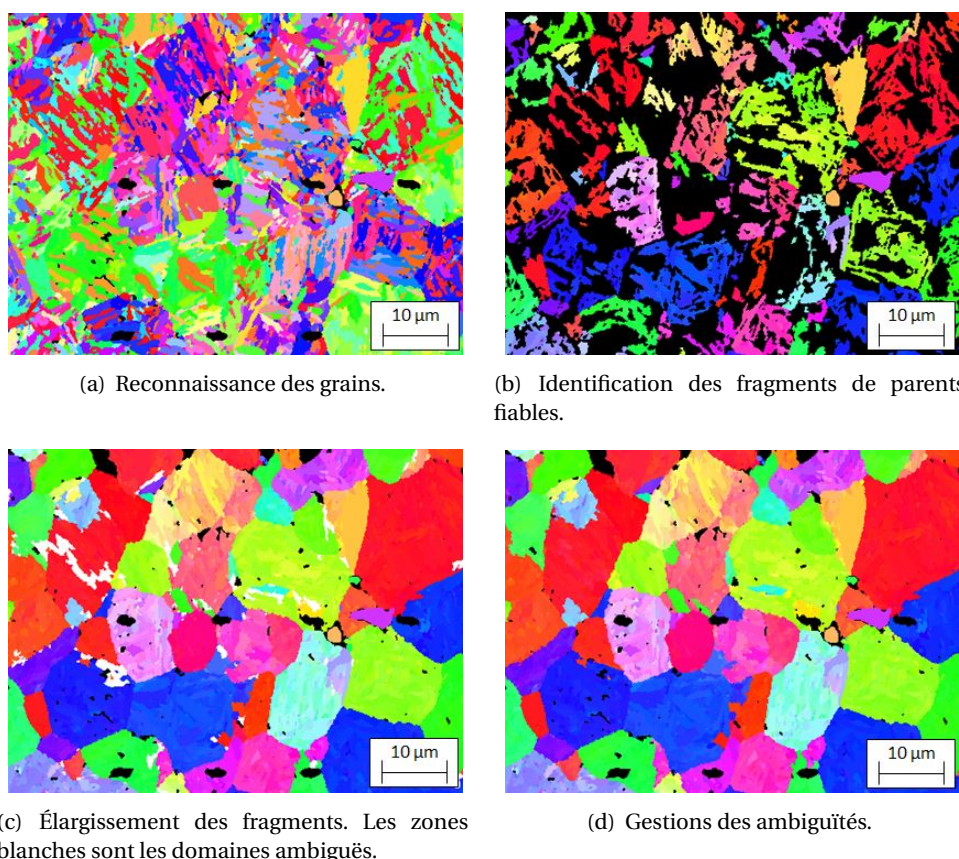


FIGURE 4.6 – Illustration des étapes de reconstruction avec le code MERENGUE2 sur un échantillon de l'étude.

L'interface du logiciel permet de visualiser et valider chaque étape laissant la possibilité de recommencer ou de revenir en arrière si besoin pour adopter les paramètres de reconstruction les plus adaptés.

La reconstruction est entièrement dépendante de l'existence d'une relation d'orientation unique entre la phase parente et la phase héritée. Germain *et al.* [7] ont démontrés que même si les orientations connues dans le cas de la transformation austénitique sont proches, cela suffit à produire des différences significatives dans les reconstructions, figure 4.7. Ainsi est-il important de déterminer avec précision la relation d'orientation associée à l'alliage étudié afin de permettre une meilleure reconstruction. Pour cela le logiciel MERENGUE2 intègre une recherche itérative de la relation d'orientation à la seconde étape, possible uniquement une fois que la carte à déjà été

reconstruite une première fois. Cette nouvelle relation d'orientation moyenne est en effet déterminée à partir des relations d'orientations locales calculées en s'appuyant sur la reconstruction. Elle est ensuite ré-injectée dans la reconstruction et la procédure est réitérée jusqu'à trouver la meilleure relation d'orientation moyenne et ne plus obtenir d'améliorations dans la reconstruction.

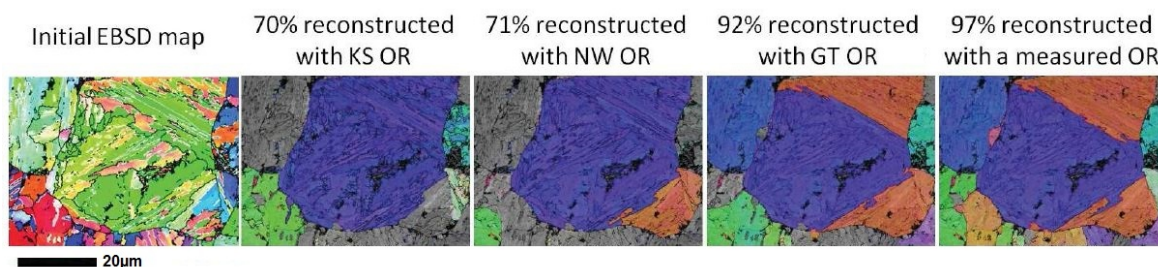


FIGURE 4.7 – Évolution d'une reconstruction de microstructure bainitique en utilisant différentes relations d'orientations [5] [7]. La notation OR se rapporte ici à l'abréviation anglaise de "relation d'orientation".

Un exemple de reconstruction obtenue en appliquant le code MERENGUE2 sur un échantillon de l'étude est présenté en figure 4.8. Elle permet de remonter aux orientations des grains d'austénite parents permettant, entre autre, d'obtenir les contours des grains austénitiques.

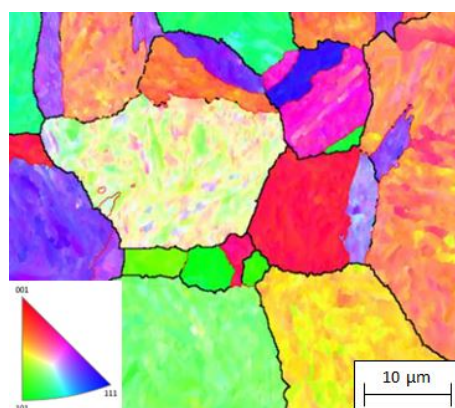


FIGURE 4.8 – Application de la reconstruction par MERENGUE2 sur un des échantillons de l'étude. Cartographie de la microtexture austénitique obtenue à partir de la martensite. En noir, les joints de grains austénitiques (désorientation angulaire entre 20° et 45°). IPFX.

#### 4.1.3 La diffraction de Kikuchi en transmission (TKD)

La technique TKD, pour *Transmission Kikuchi Diffraction* [26] parfois également désignée comme t-EBSD, pour *transmission-Electron Back Scattering Diffraction* [27], est une récente adaptation de la technique EBSD où les électrons ne sont plus étudiés en réflexion mais en transmission. L'échantillon doit donc être transparent aux électrons, c'est-à-dire faire quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cette nouvelle approche permet une meilleure résolution, inférieure à la dizaine de nanomètre d'après le fabricant Oxford Instruments [28]. En comparaison, la technique EBSD conventionnelle présente une résolution limitée (autour d'une centaine de nanomètres) car

## 4.1. Moyens de caractérisation

elle dépend principalement du volume à partir duquel la majorité des électrons rétrodiffusés sont générés. Schwartz et Kumar [3] illustrent la différence de résolution existant entre la technique EBSD conventionnelle et la microscopie en transmission, MET, en comparant leur volumes d'interactions. La taille du faisceau d'électrons incident n'influence que très peu la résolution spatiale de cette technique. Un échantillon fortement incliné présente en effet un fort volume d'interaction, et une profondeur de pénétration,  $\delta_z$ , de l'ordre d'une centaine de nanomètres (propre à la nature chimique de l'échantillon). Pour le MET, la résolution spatiale  $\delta$  est environ égale au diamètre du faisceau incident, et la profondeur d'analyse  $\delta_z$  est égale à l'épaisseur de la lame, soit quelques dizaines de nanomètres. L'analyse EBSD d'un échantillon fin, comme une lame MET ou une pointe APT, même fortement incliné permet donc une meilleure résolution grâce à un signal de diffraction provenant d'une profondeur qui est inférieure à l'épaisseur de l'échantillon [27].

L'excellente résolution du TKD en fait une technique idéale pour les matériaux nanostructurés, dont les tailles de grains sont inférieures à 100 nm, ou simplement pour les petits volumes d'analyses. La technique TKD est donc idéale pour analyser l'extrémité des pointes utilisées pour la sonde atomique tomographique, là où l'épaisseur est suffisamment fine pour laisser passer les électrons. Elle permet d'observer les différentes orientations et de visualiser précisément une interface sur la surface de la pointe. Dans cette étude, des cartographies en transmission par TKD sont effectuées sur l'extrémité des pointes pendant les dernières phases d'usinage de la pointe pour l'analyse en sonde atomique tomographique. Un exemple sur une des pointes de l'étude est présenté en figure 4.9. Cette étape fournit les informations essentielles pour placer le joint de grains dans la zone d'analyse de la sonde atomique tomographique. Davantage de détails seront donnés dans le descriptif du protocole de préparation des échantillons dans la suite de ce chapitre.

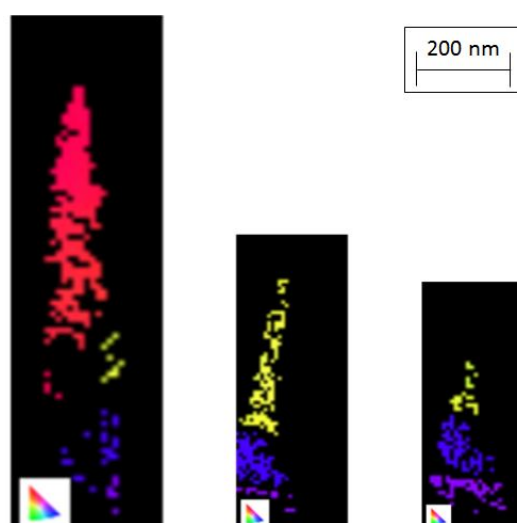


FIGURE 4.9 – Analyses TKD réalisées sur l'extrémité d'une pointe destinée à la sonde atomique tomographique à différentes étapes de son usinage. IPFX.

#### 4.1.4 Spectrométrie ionique au NanoSIMS

##### Principe et spécificités

L'instrument NanoSIMS, de l'anglais *Nano Secondary Ion Mass Spectrometry*, est un spectromètre de masse permettant une analyse à température ambiante de l'extrême surface d'un échantillon à partir d'ions secondaires émis suite à un bombardement ionique primaire. Le NanoSIMS-50 utilisé dans cette étude, est un appareil optimisé pour la résolution latérale. Cette technique permet la combinaison d'une très bonne sensibilité chimique, une excellente résolution en masse, ainsi qu'une résolution latérale non atteinte par d'autres techniques SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) allant jusqu'à 50 nm (mais généralement autour de 150-180 nm). Les résultats obtenus par ces appareils sont qualitatifs et donnent un écart de concentration au sein du volume analysé. Son principe repose sur l'analyse de particules secondaires chargées, émises suite au bombardement de la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions primaires de moyenne énergie (quelques dizaines de keV). Les ions incidents pénètrent dans la matière jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. Cependant, la plupart des particules émises proviennent des quelques premières couches atomiques (1 à 2 nm). Les particules secondaires qui sont émises suite au bombardement de la surface de l'échantillon sont une combinaison d'électrons, d'espèces neutres (atomes, molécules), ou d'ions qui dépendent de la nature des espèces présentes à la surface analysée. Les ions secondaires sont séparés par un champ magnétique (*cf.* figure 4.10). L'analyse du rapport masse sur charge des ions secondaires renseigne sur la chimie de surface de l'échantillon. Les résultats peuvent être présentés sous forme de cartographies de la répartition des ions secondaires émis par la surface analysée.

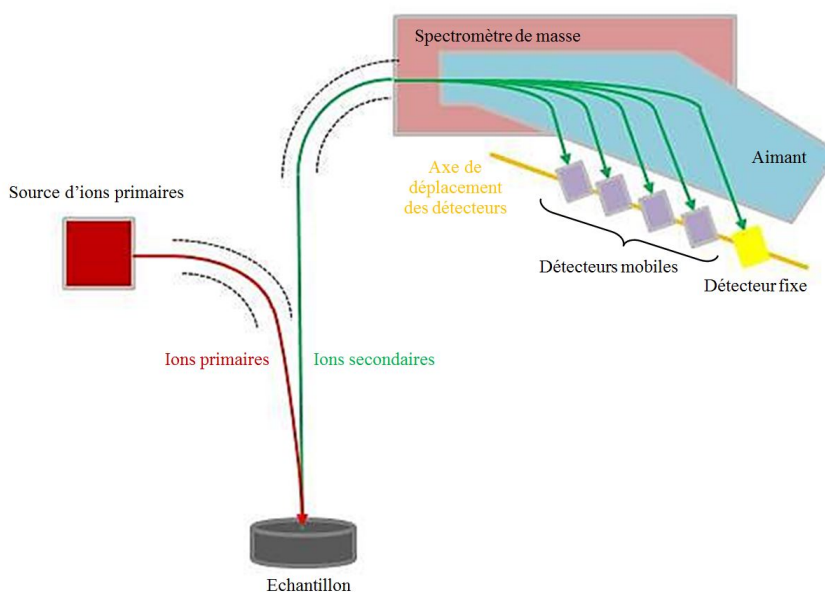


FIGURE 4.10 – Schéma du principe de fonctionnement du NanoSIMS-50 de l'entreprise CAMECA

Le NanoSIMS possède deux sources d'ions primaires : l'oxygène et le césium. Les deux types d'ions que peuvent produire ces sources sont des ions réactifs. L'oxygène extrait des ions secon-



## 4.1. Moyens de caractérisation

---

dares positifs par son électronégativité, tandis que le césium extrait des ions négatifs par son électropositivité. L'utilisation de la source oxygène peut augmenter la réponse de certains éléments, mais la résolution latérale est alors moins bonne, autour de 150 nm au mieux quand avec des ions césium on peut obtenir une résolution allant jusqu'à 50 nm. Dans le cas de la détection du bore, la source oxygène ne permet pas d'augmenter suffisamment la réponse du bore en  $B^+$  (par rapport au  $B^-$  avec la source césium), pour mériter de diminuer la résolution latérale [29]. De ce fait, c'est la source césium qui est utilisée lors des acquisitions dans cette étude.

En NanoSIMS, la détection d'un ion spécifique du faisceau secondaire est possible grâce à la sélection de masse via ses détecteurs. La masse de l'ion cherché est connue. Elle est définie dans des tables regroupant les masses d'une multitude d'ions moléculaires ou monovalents. Pour permettre à un détecteur de collecter un ion à une masse précise, il faut appliquer un champ magnétique dans la chambre du spectromètre, et positionner le détecteur sur la trajectoire de la particule. Pour un même champ magnétique la trajectoire d'une particule est différente suivant sa masse. Plus la masse de la particule est importante, plus la courbure de sa trajectoire sera faible. Cependant, la fenêtre de détection du NanoSIMS durant l'analyse, ne couvre pas toute la gamme de masses que l'instrument est capable de détecter. Cela caractérise la dispersion en masse de l'appareil, qui est limitée à 13,2 pour le NanoSIMS-50 de CAMECA (dispersion en masse =  $\frac{masse\ max}{masse\ min}$ ). Ainsi, là où un champ appliqué permet l'analyse de l'hélium (dont la masse est de 4,0026 unité de masse atomique), il ne permet pas celui de l'uranium qui est beaucoup plus lourd (à 238,029 uma). L'analyse des éléments est donc limitée dans une gamme de masses qui est définie par le champ magnétique et ajustée par l'opérateur.

Pour procéder à de telles analyses, l'ensemble du système étudié est poli mécaniquement jusqu'à l'état miroir, et maintenu sous ultravide ( $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  Pa) afin de limiter la contamination de la chambre d'analyse et de la surface de l'échantillon à analyser.

### Les avantages du NanoSIMS

Cette méthode d'analyse permet, grâce à un balayage du faisceau incident, de construire une image reproduisant la répartition spatiale d'un ion spécifique sur la surface analysée, avec une résolution latérale d'environ 150 à 180 nm. Pour parvenir à cette résolution, les faisceaux primaire et secondaire sont orientés dans un même axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon, ce qui améliore la collecte des ions secondaires émis. Cette configuration permet d'obtenir un faisceau primaire fin et intense, grâce à une faible distance entre l'échantillon et la lentille objectif, appelé distance de travail. C'est une technique à haute résolution en masse, capable de séparer les ions moléculaires secondaires  $^{12}C^{15}N^-$  et  $^{13}C^{14}N^-$  de masses respectives 27,00011 et 27,00643 uma. Le NanoSIMS est ainsi capable de détecter tous les éléments et isotopes de l'hydrogène à l'uranium avec une sensibilité en partie par million pour beaucoup d'éléments. L'autre avantage du NanoSIMS 50 est la possibilité qu'il offre de collecter plusieurs signaux d'ions en même temps. En effet, il possède cinq détecteurs (un fixe et quatre mobiles), qui permettent de détecter cinq masses différentes sur une même analyse de surface (figure 4.10). Cette détection parallèle per-

met une reconstruction simultanée de la même surface en plusieurs images, une pour chaque ion sélectionné.

### Les inconvénients du NanoSIMS

L'analyse au NanoSIMS est une analyse destructive. En effet, avec le bombardement du faisceau primaire, l'organisation atomique de l'échantillon est bouleversée sur quelques dizaines de nanomètres de profondeur. Ainsi, une analyse de cette surface perturbée en sonde atomique ou en microscopie en transmission n'est pas envisageable à la suite d'une étude au NanoSIMS, il faut aller plus profondément dans la matière pour retrouver la structure originale. En outre, cette technique ne donne pas d'informations quantitatives en raison des différents rendements d'ionisation, ou effet de matrice.

Dans le cadre de l'étude de la ségrégation interfaciale du bore, le NanoSIMS permet d'effectuer une cartographie de la répartition du bore sur la surface de l'échantillon. Lorsqu'il existe un écart de concentration en solutés entre l'ancienne matrice austénitique et les anciens joints de grains austénitiques celui-ci est observable par le NanoSIMS. Un exemple de résultat obtenu par NanoSIMS sur un des échantillons de l'étude est présenté en figure 4.11. On rappelle que le NanoSIMS n'offre pas de données quantitatives sur les teneurs en éléments analysés. Davantage de détails sur son utilisation seront apportés en seconde partie de ce chapitre.

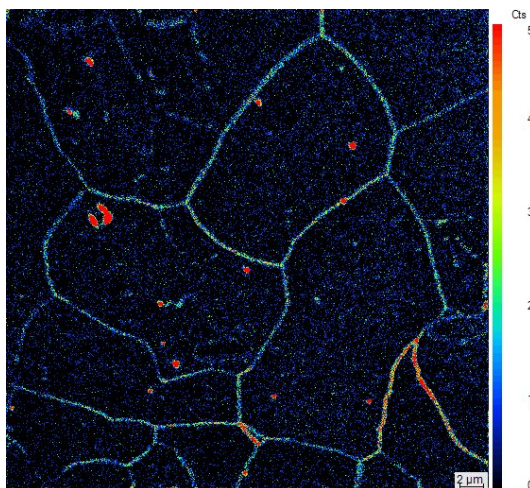


FIGURE 4.11 – Analyses NanoSIMS réalisée sur la surface d'un échantillon martensitique de l'acier trempant au bore de l'étude. Cartographie de la répartition du bore à la surface de l'échantillon. L'échelle de couleur renseigne sur la réponse du matériau, plus celle-ci est "chaude" plus il y a de bore détecté.

#### 4.1.5 Tomographie Atomique (APT)

Dans ce travail, l'étude de la ségrégation intergranulaire du bore à l'échelle atomique et sa quantification sont réalisées par des analyses APT, de l'anglais *Atom Probe Tomography*. Le fonctionnement et le traitement des données de cette technique jouent un rôle majeure sur la fiabilité

et l'exploitation des résultats. Nous nous attacherons donc à décrire plus en détail cette technique.

### Principe

La sonde atomique tomographique est une technique de microanalyse quantitative et destructive. Elle permet de voir en 3D et à l'échelle atomique la distribution spatiale des éléments dans le volume analysé. L'échantillon est placé dans une enceinte sous ultravide ( $10^{-8}$  Pa) et refroidi entre 20 et 80 K pour limiter le mouvement atomique. L'instrument utilisé dans cette étude est un LEAP, *local electrode atom probe*, de la société CAMECA. Cette technique s'appuie sur l'évaporation des atomes de surface ionisés par l'application d'un fort champ électrique, de l'ordre de  $10^{10}$  V/m, et sur l'identification des ions évaporés par spectrométrie de masse à temps de vol. En moyenne, seuls quelques centaines de nanomètres de profondeur sont analysés lors d'une acquisition.

Pour créer un champ électrique permettant l'évaporation des ions, l'échantillon est taillé en pointe fine avec un rayon de courbure de quelques dizaines à une centaine de nanomètres et soumis à une haute tension  $V$ , généralement entre 2 et 8 kV. Le champ électrique à l'extrémité de la pointe est lié à ces grandeurs par la relation 4.1.

$$E = \frac{V}{kR} \quad (4.1)$$

Avec,

$E$  : le champ électrique ;

$V$  : la tension appliquée à l'échantillon lors de l'évaporation ;

$k$  : le facteur de champ (1 pour une sphère, de 3 à 8 pour une pointe) ;

$R$  : le rayon de courbure de la pointe.

Les atomes de surface sont polarisés par l'application d'un potentiel positif continu,  $V_{DC}$ , et lors de l'application additionnelle d'impulsions électriques,  $V_I$ , l'atome est arraché en s'ionisant (avec  $V = V_{DC} + V_I$ ). Les ions positifs ainsi créés sont accélérés par le champ électrique. Ils sont ensuite collectés par un détecteur sensible à la position. Contrôler et connaître précisément l'instant auquel les atomes sont arrachés de la surface, est possible grâce à l'utilisation du potentiel impulsionnel,  $V_I$ . A chaque impulsion, on mesure, dans une fenêtre de détection de quelques microsecondes, le temps entre l'instant où l'impulsion électrique est appliquée et celui où l'ion frappe le détecteur. De cette façon, lors d'une impulsion, tous les ions récoltés à l'intérieur de cette fenêtre seront identifiés comme générés par la même impulsion électrique. Le temps de vol,  $t_v$ , qui correspond au temps s'étant écoulé entre l'émission de l'impulsion électrique et l'enregistrement de l'impact de l'ion sur le détecteur, peut être mesuré avec une précision inférieure à 1 nanoseconde. Il y a souvent un décalage  $t_0$  entre l'ouverture de la fenêtre de détection et l'application de l'impulsion. Le temps de vol  $t_v$  est alors la différence entre le temps de vol mesuré dans la fenêtre de détection  $t_m$ , et  $t_0$  ( $t_v = t_m - t_0$ ). Plus une particule possède une masse faible, plus elle se déplacera rapidement. Le temps mis par un ion pour parcourir la distance entre l'échantillon et le détecteur

renseigne donc sur sa masse. La formule 4.2 [30] exprime la relation entre le temps de vol et le rapport masse sur état de charge permettant l'identification de la nature des ions.

$$M = \frac{m}{n} = 2eV \frac{t_v^2}{L^2} \quad (4.2)$$

Avec,

M : le rapport masse sur charge;

n : l'état de charge de l'ion;

m : la masse de l'ion;

e : la charge d'un électron, d'où ne la charge de l'ion;

V : le potentiel appliqué à l'échantillon;

$t_v$  : le temps de vol;

L : la longueur de vol, soit la distance échantillon/détecteur.

La trajectoire des ions au cours d'une analyse APT peut être décrite par la projection centrale [31] [32] [33]. Le principe de la projection est illustré en figure 4.12. la trajectoire initiale de l'ion évaporé suit une ligne droite partant du centre O de la sphère représentant la courbure de la pointe avec un angle  $\Theta$  par rapport à la direction d'analyse. La trajectoire de l'ion est ensuite progressivement compressée jusqu'à ce qu'il atteigne le détecteur. La trajectoire finale de l'ion entre la pointe et le détecteur peut alors être assimilée à une ligne droite partant d'un point P et formant un angle  $\Theta'$  par rapport à la direction d'analyse. Ce point de projection, P, est situé à une distance mR derrière le point O, où (m+1) est le facteur de compression. Pour calculer la position de l'ion évaporé à partir de la position x et y de son impact sur le détecteur, il faut déterminer la position du point P. Cela est possible en calculant  $\Theta'$  et m à partir des relations suivantes :

$$\Theta' = \arctan\left(\sqrt{\frac{x^2 + y^2}{L}}\right) \quad (4.3)$$

$$\Theta = \Theta' + \arcsin(m \sin(\Theta')) \quad (4.4)$$

Avec,

L : distance entre l'extrémité de la pointe et le détecteur

$\Theta$  : angle entre la trajectoire initiale et la direction d'analyse

$\Theta'$  : angle entre la trajectoire après compression et la direction d'analyse

Sur les modèles de sondes atomiques tomographiques LEAP, l'emploi d'une contre-électrode locale très proche de la pointe (entre 10 et 40  $\mu\text{m}$ ) figure 4.12, permet de réduire la tension V nécessaire pour produire le même champ E par rapport à d'autres modèles de sondes atomiques tomographiques (dans les sondes usuelles, le potentiel V maximum utilisable est inférieur à 20 kV). La proximité entre la contre-électrode et l'extrémité de la pointe permet le localiser et confiner le champ électrique. Ce confinement, permet de diviser le facteur de champ k par deux, et donc

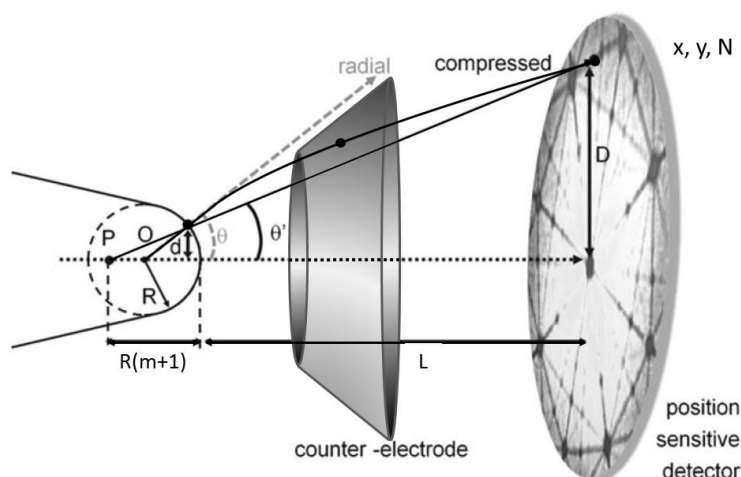


FIGURE 4.12 – Principe de la projection modélisant la trajectoire d'un ion après évaporation. Application au LEAP [32]

de diminuer la tension  $V$  à appliquer, relation 4.1. Cette modification permet ainsi d'augmenter la capacité d'analyse de la sonde par rapport à d'autres modèles de sondes atomiques tomographiques.

Avec ce modèle simple de projection, la position des ions évaporés dans le volume d'analyse de la pointe peut être calculée en 2D. La troisième dimension est proportionnelle aux séquences d'évaporation.

La sonde atomique possède un rendement de détection. Ce rendement représente le pourcentage d'ions récoltés par rapport aux ions évaporés. Le rendement de détection théorique d'une sonde atomique tomographique est situé entre 60% et 80% selon les sondes. Lorsqu'un réflectron (système décrit dans la partie suivante relative à la résolution en masse et spatiale) est ajouté dans la configuration de la sonde, une perte supplémentaire s'ajoute. Le modèle LEAP utilisé dans cette étude présente un rendement de détection de 37% à la sortie du réflectron [31]. Il existe ainsi une perte d'information, mais qui est indépendante de la nature de l'ion et qui n'affecte donc pas la composition chimique.

### Spectre de masse

Les données brutes récoltées par l'analyse peuvent être représentées sous la forme d'un spectre de masse (*cf.* figure 4.13). Ce spectre est un histogramme qui indique le nombre d'ions détectés en fonction de leur rapport masse sur état de charge, souvent exprimés en unité de masse arbitraire (amu) ou en dalton (Da) ( $1 \text{ Da} = 1,00794 \text{ uma}$ ), repartis en classes de masses sur état de charge. Le décompte du nombre d'ions contenus dans chaque pic permet de mesurer la concentration relative de chacun des éléments présents dans le volume analysé. L'incertitude  $\Delta X_i$  sur la teneur mesurée  $X_i$  est pilotée par les incertitudes d'échantillonnage statistique, équation 4.5. Elle dépend

de la taille de l'échantillon, autrement dit, du nombre d'atomes collectés  $N$ , équation 4.6.

$$\Delta X_i = 2\sigma_i \quad (4.5)$$

Où

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{X_i(1 - X_i)}{N}} \quad (4.6)$$

L'identification d'un pic à un élément chimique est possible *via* la combinaison de sa position dans le spectre de masse et la distribution de ses éventuels isotopes. Un élément chimique possède un ou plusieurs isotopes naturellement stables. À chaque isotope correspond une masse, et donc un pic dans le spectre de masse.

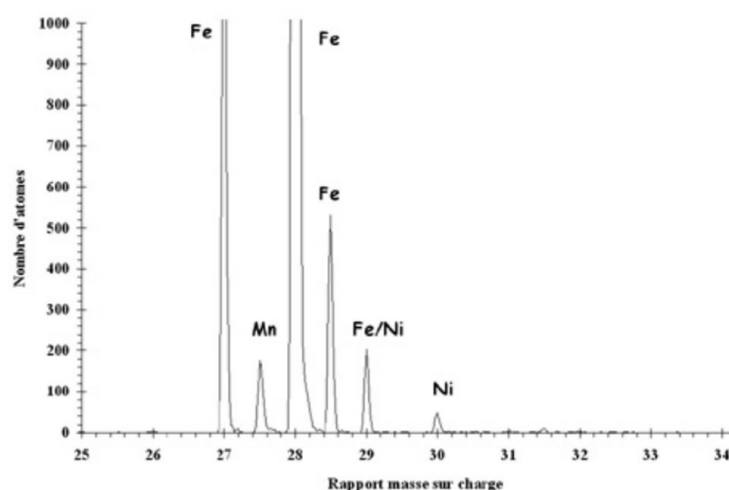


FIGURE 4.13 – Spectre de masse d'un alliage à base de fer, contenant des éléments tel le nickel et le manganèse [34].

Prenons l'exemple du bore qui nous intéresse dans cette étude. Le bore possède deux isotopes stables :  $^{10}\text{B}$  et  $^{11}\text{B}$ , respectivement à 10 et 11 uma. L'abondance naturelle de l'isotope  $^{11}\text{B}$  est de 80%. Il est donc naturellement présent en quatre fois plus grande quantité que l'isotope  $^{10}\text{B}$  (20%). Le rapport isotopique mesuré en APT est proportionnel au rapport naturel, ainsi le nombre relatif d'atomes comptabilisés pour l'isotope  $^{11}\text{B}$  (surface du pic dans le spectre de masse) est quatre fois plus important que celui comptabilisé pour l'isotope  $^{10}\text{B}$ . Chaque pic du spectre de masse correspond à un isotope particulier et à un état de charge particulier pour chaque élément. Ainsi, un élément qui présente  $x$  isotopes et  $y$  états de charge aura  $xy$  pics. Si le bore est présent sous deux états de charges dans l'analyse, on devrait retrouver deux pics pour chaque isotope, soit pour l'isotope  $^{10}\text{B}$  un pic à  $M = 10$  uma et un second à  $M = \frac{10}{2} = 5$  uma ; pour l'isotope  $^{11}\text{B}$  un à 11 uma et un second à 5,5 uma. Pour confirmer la nature des pics sur un spectre de masse il faut donc considérer des isotopes et les états de charge des éléments.

Parfois, plusieurs éléments présentent des isotopes avec un rapport masse sur état de charge identique, il y a recouvrement isotopique. Il est alors impossible de les distinguer sur le spectre de masse. C'est le cas par exemple dans l'alliage étudié pour les ions  $^{54}\text{Fe}^{2+}$  et  $^{54}\text{Cr}^{2+}$  qui sont observés à 27 uma sur le spectre de masse, ou encore pour les ions  $^{58}\text{Ni}^{2+}$  et  $^{58}\text{Fe}^{2+}$  à 29 uma, ou pour les ions  $^{62}\text{Ni}^{2+}$  et  $^{31}\text{P}^+$  à 31 uma. Dans ce cas de figure, la proportion relative d'atomes de chacun des éléments dans le pic peut être déterminée en tenant compte de l'abondance naturelle des isotopes. Cette méthode ne peut cependant pas s'appliquer lors de la reconstruction 3D puisque seul un élément peut être identifié par pic du spectre de masse (*cf.* partie traitement de données ci-après). On identifie alors le pic comme étant composé à 100% par l'élément majoritaire, le ou les autres éléments ne seront pas pris en compte. Les données extraites de la reconstruction, comme l'évolution de la teneur atomique à travers le joint de grains, sont donc biaisées (en plus ou moins grande proportion suivant la surface du pic) pour les éléments concernés par le recouvrement isotopique. Dans notre cas, c'est l'isotope  $^{62}\text{Ni}^{2+}$  qui a été identifié sur le pic à 31 uma. D'après le calcul de la proportion relative d'atomes réalisé sur ce pic, cet isotope constitue environ 55% des atomes du pic. Une partie de l'information relative au phosphore est donc attribuée au nickel. Ainsi si le nickel est observé aux PAGB cela pourrait tout aussi bien être en réalité du phosphore. A 27 uma l'élément majoritaire est le fer, l'ion  $^{54}\text{Fe}^{2+}$  représente plus de 99% du pic à ce rapport masse sur état de charge. A 29 uma l'élément majoritaire est également le fer, mais l'ion  $^{58}\text{Fe}^{2+}$  ne représente qu'environ 55% du pic, le reste étant l'ion  $^{58}\text{Ni}^{2+}$ . Une partie de l'information est donc perdue pour le phosphore, mais également pour le nickel, où le pic majoritaire (présentant l'abondance naturelle la plus importante, de 68% pour  $^{58}\text{Ni}$ ) est masqué par le fer, et pour le chrome.

### Résolution en masse et spatiale

Les performances de la sonde atomique dépendent de la résolution en masse et de la résolution spatiale. La résolution en masse de l'appareil définit la qualité du spectre de masse et son aptitude à séparer deux pics adjacents. Ce paramètre se calcule avec  $M/\Delta M_{x\%}$ , où  $\Delta M_{x\%}$  est la largeur du pic à  $x\%$  (généralement mesurée à 50, 10 et 1% de sa hauteur), figure 4.14. La résolution en masse peut être optimisée par l'instrumentation avec l'ajout d'un réflectron (système électrostatique à compensation de temps de vol), ou avec le traitement des données après analyse (point qui sera abordé plus loin dans la partie traitant du traitement de données). Tous les atomes ne s'évaporent pas lorsque l'impulsion électrique est la plus haute. Des ions de même nature n'ont donc pas tous exactement la même énergie lors de leur évaporation. L'énergie est maximale pour les ions qui s'évaporent lorsque l'impulsion électrique est la plus haute. Pour une énergie plus faible, le temps de vol sera plus long, et le rapport masse sur charge calculé plus important. Ce phénomène crée un élargissement des pics. Pour réduire l'impact des écarts d'énergies sur le spectre de masse, les sondes atomiques modernes sont généralement équipées d'un système de compensation d'énergie appelé réflectron, c'est le cas pour l'instrument utilisé dans cette étude. Le réflectron peut être considéré comme un miroir électrostatique [35] [36], les ions ayant la plus forte énergie pénètrent plus profondément dans le réflectron, ce qui augmente la distance parcourue. Après leur passage dans le réflectron, les écarts de temps de vol entre les ions partis avec

différentes énergies sont significativement réduits.

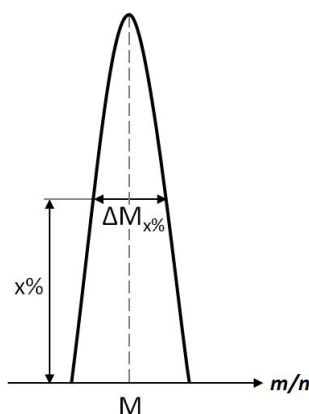


FIGURE 4.14 – Résolution en masse

La résolution spatiale d'une sonde atomique est connue pour être anisotropique, elle est bien meilleure en profondeur (dimension  $z$ ) que latéralement (axes  $x$  et  $y$ ) [37]. Les profils de fraction atomique construit à travers une interface comme un joint de grains sont donc plus précis lorsque l'interface est orientée perpendiculairement à la direction d'analyse. La résolution en profondeur est de l'ordre de la distance interréticulaire puisque les atomes sont évaporés couche atomique après couche atomique lors de l'analyse. La résolution spatiale latérale est moins bonne, elle varie entre quelques dixièmes de nanomètres et 2 nm [38] [39] et dépend des aberrations de trajectoires des ions dans l'environnement proche de la surface de la pointe [37] [39] (d'avantage de détails dans la suite du chapitre).

### Bruit de fond et limite de détection

Le bruit de fond est la ligne de base du spectre de masse à partir duquel se détachent les pics. Il correspond à la mesure de signaux parasites qui se traduit par la détection erronée d'atomes dans le spectre de masse. Ce bruit de fond a plusieurs origines, il est créé par le système de détection de l'instrument ou encore par l'environnement ultravide dans lequel est placé l'échantillon à analyser. Les particules présentes dans la chambre d'analyse peuvent s'ioniser à proximité de la pointe, elles sont ensuite entraînées vers le détecteur par le champ électrique existant entre la pointe et le détecteur. Elles génèrent un impact sur le détecteur et sont donc associées à un temps de vol et une position bien qu'elles ne proviennent pas de l'échantillon. Plus le temps d'analyse est long, plus les signaux parasites s'accumulent, ce qui augmente le niveau de bruit de fond. Dans le LEAP, le bruit de fond varie entre 30 et 60 ppm/nsec. Le bruit de fond sur le spectre en temps de vol est constant, car Les émissions parasites du système de détection et les particules ionisées de la chambre d'analyse sont émises aléatoirement dans le temps lors de l'analyse. Après conversion du temps de vol en rapport  $m/n$ , le bruit de fond est plus important pour les faibles ratio masse sur état de charge. Le spectre de masse est un histogramme construit sur des classes de masses sur état de charges constantes. Lors de la conversion, le bruit de fond est cumulé dans chaque classe. Le rapport  $m/n$  étant proportionnel à  $t_v^2$ , équation 4.2, le niveau du bruit de fond prend la



forme d'une fonction inverse. Le bruit de fond limite les performances de la technique, et affecte plus particulièrement sur la limite de détection. Il est plus élevé sur les faibles valeurs de  $m/n$ , ce qui rend la quantification d'éléments de faible masse, comme le bore, plus difficile. En principe le bruit de fond peut être soustrait du spectre de masse pour estimer plus précisément la composition.

La limite de détection d'une espèce est la plus petite composition mesurable par l'instrument. Le bruit de fond rend difficile la quantification de la composition des espèces présentes en faible teneur, comme le bore dans l'alliage étudié. Le signal dû à ces espèces peut se retrouver noyé dans le bruit de fond et devenir indétectable. Pour être détectable dans le volume analysé, une espèce chimique doit donc émettre un signal supérieur au niveau de bruit.

Un signal sur un spectre de masse dessine un pic qui peut être associé à une forme gaussienne. Dans ce cas, le pic peut être décrit par une distribution gaussienne dont 95% du signal est situé entre  $\mu - 1,645\sigma$  et  $\infty$  [31], avec  $\mu$  le centre de la distribution gaussienne, et  $\sigma$  décrivant l'étalement de la distribution (tel que la largeur à mi hauteur soit égale à  $2,35\sigma$ ). Les pics dépassant du bruit de fond contiennent  $N_T$  ions, avec  $N_T$  le nombre total d'ions dans le pic qui est la somme du signal émis par l'élément et de la contribution du bruit de fond, notés respectivement  $N_S$  et  $N_B$ . Les déviations standards associées à ces grandeurs sont notées  $\sigma_T$ ,  $\sigma_S$  et  $\sigma_B$ , relations 4.7, 4.8 et 4.9. Ainsi, n'importe quelle valeur de  $N_S$  supérieure à  $1,645\sigma_B\sqrt{2}$  devrait être considérée comme un signal statistiquement significatif [31]. Autrement dit,  $2,33\sqrt{N_B}$  est le *niveau critique* au delà duquel un signal peut être identifiable sur un spectre de masse.

$$\sigma_T = \sqrt{N_T} \quad (4.7)$$

$$\sigma_B = \sqrt{N_B} \quad (4.8)$$

Soit,

$$\begin{aligned} N_S &= N_T - N_B \\ \sigma_S &= \sqrt{N_T + N_B} = \sqrt{N_S + 2N_B} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Dans cette étude, il est primordial que la limite de détection du LEAP utilisé permette l'identification du bore présent en faibles proportions dans l'alliage. Des pointes ont été analysées dans deux cas de figures : avec et sans joint de grains. Le tableau 4.1 résume les données extraites du spectre de masse respectif à chaque pointe pour les deux isotopes du bore détectés sous leurs états de charge ( $^{10}\text{B}^+$ ,  $^{10}\text{B}^{2+}$ ,  $^{11}\text{B}^+$ ,  $^{11}\text{B}^{2+}$  et  $^{11}\text{B}^{3+}$ ). Avec 11,8 millions d'atomes détectés au total dans la pointe sans PAGB, le signal total du bore doit dépasser 228 coups pour être significatif ( $N_S > \text{niveau critique}$ ). Son signal étant inférieur à 228 ( $N_S=51$  coups), il n'est pas identifiable sur le spectre de masse. La teneur en bore dans la matrice du grain austénitique est trop faible pour être identifiable sur le spectre de masse. A contrario, dans une pointe du même acier avec un ancien joint de grains austénitiques, et seulement 1,2 million d'atomes, le signal total du bore dépasse les 219 coups nécessaires à son identification ( $N_S = 4361$  coups). Avec un ancien joint de grain austénitiques, l'identification du bore est possible grâce à son enrichissement en bore. Toutes les pointes avec PAGB de l'étude permettent l'identification du bore dans le spectre de

masse. Les pics des ions  $^{10}\text{B}^+$ ,  $^{10}\text{B}^{2+}$ ,  $^{11}\text{B}^+$ ,  $^{11}\text{B}^{2+}$  et  $^{11}\text{B}^{3+}$  sont détectés lors des analyses sur les spectres de masses de pointes contenant un PAGB, figure 4.15. Ces calculs ont été réalisés dans chaque pointe et pour tous les éléments détectés.

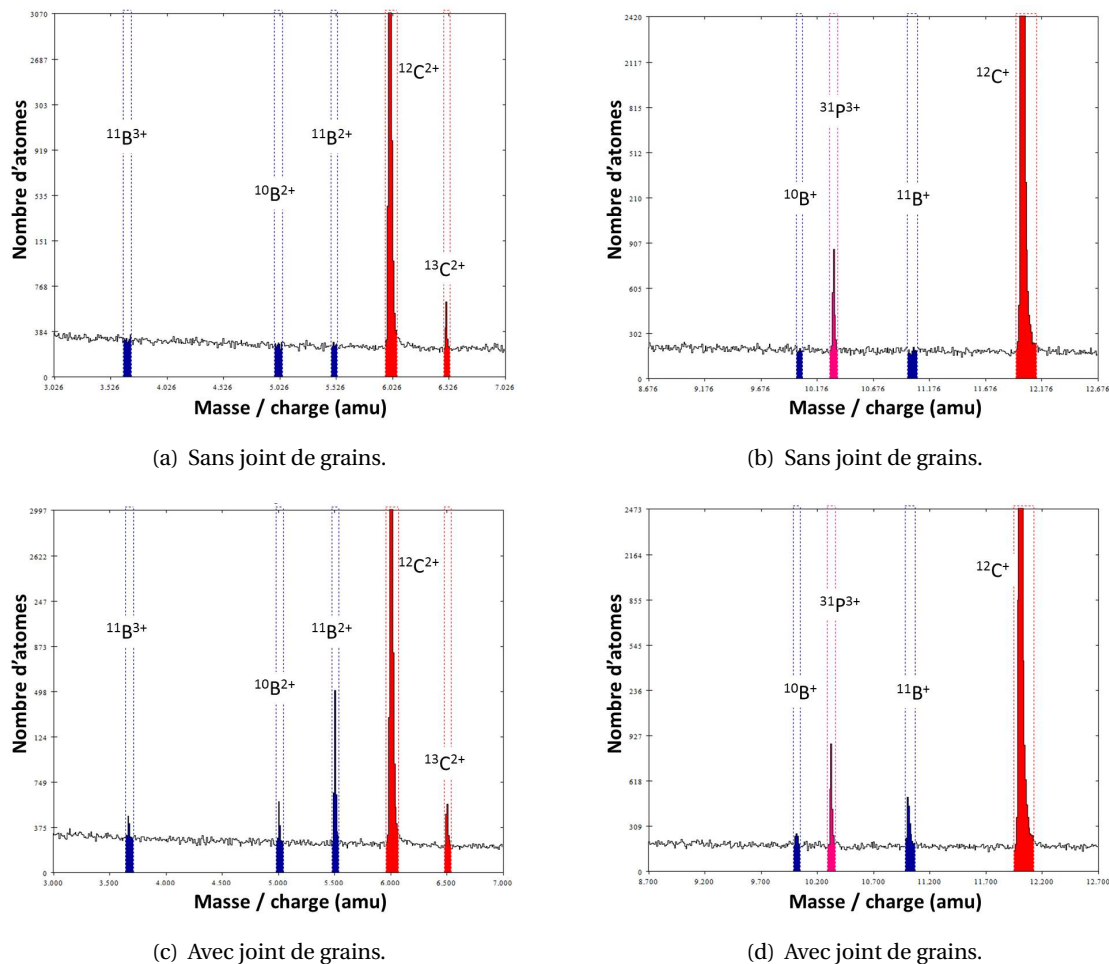


FIGURE 4.15 – Agrandissement de spectre de masse pour des masses proches des isotopes du bore pour deux échantillons. (a)(b) Un échantillon sans joint de grains (11,8M at.). (c)(d) Un second échantillon avec un joint de grains (11,2M at.). Les gammes de masses suivantes ont été sélectionnées pour les isotopes du bore :  $^{11}\text{B}^+$  [10,98;11,07],  $^{11}\text{B}^{2+}$  [5,48;5,54],  $^{11}\text{B}^{3+}$  [3,64;3,71],  $^{10}\text{B}^+$  [9,99;10,05], et  $^{10}\text{B}^{2+}$  [4,98;5,05].

Pointe (Total at.)	$N_T$	$N_B$	$N_S$	Niveau critique
Sans PAGB (11,8M at.)	9671	9620	51	228
Avec PAGB (11,2M at.)	13224	8863	4361	219

TABLEAU 4.1 – Données pour le bore extraites sur une même largeur de pic m/n pour les ions  $^{11}\text{B}^{2+}$ ,  $^{11}\text{B}^+$ ,  $^{10}\text{B}^{2+}$ ,  $^{10}\text{B}^+$ , et  $^{11}\text{B}^{3+}$ , sur le spectre de masse de pointes de l'étude avec et sans PAGB. Le niveau de bruit de fond est estimé pour chaque pic sur une largeur identique à celle des pics. Calculs effectués en considérant 95% du signal total.

#### Artefacts liés à la technique de sonde atomique

Pour ne pas fausser le calcul de la composition chimique du matériau étudié par APT, il faut

s'assurer qu'il n'y a pas de perte sélective d'élément chimique par *évaporation préférentielle* ou par *rétenion*. Les ions s'évaporent lorsque le champ électrique appliqué,  $E$ , est supérieur ou égal au champ permettant l'évaporation de l'espèce chimique, appelé champ d'évaporation. On parle d'évaporation préférentielle lorsque les atomes s'évaporent sous l'application du potentiel continu  $V_{DC}$  seul (sans application additionnelle d'impulsions électrique  $V_I$ ). Pour éviter ce phénomène, il faut jouer sur la hauteur de l'impulsion électrique  $V_I$ , et/ou refroidir l'échantillon. Considérons un échantillon APT d'un alliage binaire AB. A une température  $T_1$ , les éléments A et B sont stables sous le potentiel  $V_{DC}$ , l'application additionnelle d'impulsions électriques  $V_I$  permet leur évaporation, figure 4.16(a). Lorsque le même échantillon est soumis à une température plus élevée  $T_2 > T_1$ , les atomes A s'ionisent et s'évaporent sous le potentiel continu  $V_{DC}$  sans impulsion électrique  $V_I$ , figure 4.16(b). Les ions A ne sont alors pas chimiquement identifiables par spectrométrie de masse à temps de vol, ils font partie du bruit de fond, contrairement aux atomes B qui eux se s'ionisent et s'évaporent correctement. Lorsque l'application du potentiel continu  $V_{DC}$  et l'addition des impulsions  $V_I$  ne sont pas suffisant pour évaporer les atomes, ces derniers restent à la surface de la pointe APT, on appelle ce phénomène la rétenion, figure 4.16(c). Dans ce cas de figure les atomes ne sont pas détectés ce qui conduit à un biais de concentration. Pour éviter ce phénomène il faut jouer sur l'intensité des impulsions électriques  $V_I$  appliquées. Dans cette étude les échantillons étaient refroidis à 50 K avec un  $V_I$  à 20% de  $V_{DC}$ , ce qui était suffisant pour être dans de bonnes conditions.

Des aberrations liées aux effets du champ électrique produisent des déviations dans la trajectoire des ions. Ce type d'aberration est couramment rencontrée, elle est appelée effet de grandissement local [32] [41] [42] [43]. C'est la réponse du matériaux à l'analyse APT qui est à l'origine de ces aberrations. L'évaporation des ions est liée au champ d'évaporation, qui est le champ électrique qui doit être appliqué pour permettre l'évaporation de l'espèce chimique. Le champ d'évaporation est différent suivant les espèces chimiques (voir paragraphe précédent). Dans le cas où les éléments ségrévés à un joint de grains ont un champ d'évaporation différent de celui de la matrice, les interfaces deviennent des zones où le champ électrique nécessaire à leur évaporation est différent de celui de la matrice. Le champ électrique utilisé pour les analyses APT dans ce travail est proche du champ d'évaporation du fer qui compose principalement la matrice. La présence au joint de grains d'éléments à haut champ d'évaporation, comme le bore (64 V/nm et 33 V/nm, respectivement pour le bore et le fer [32] [33]), va créer une protubérance sur la surface de la pointe par la rétenion des éléments à haut champ. Cette discontinuité locale du rayon de courbure  $R$  de la pointe conduit à une défocalisation de la trajectoire des ions. Dans la reconstruction, la densité atomique au joint de grains sera alors plus faible comparativement aux grains adjacents. Si le champ d'évaporation du joint de grains est plus bas que celui de la matrice, la trajectoire des ions sera focalisée, et une haute densité d'atomes au joint de grains apparaîtra sur la reconstruction. Ces aspects sont résumés sur la figure 4.17. Miller [41] a estimé les variations de compositions à une différence d'un facteur entre 2 et 5. L'influence de l'effet de grandissement local peut cependant être minimisé lorsque la normale au plan du joint de grains est alignée sur l'axe de la pointe [43] [44].

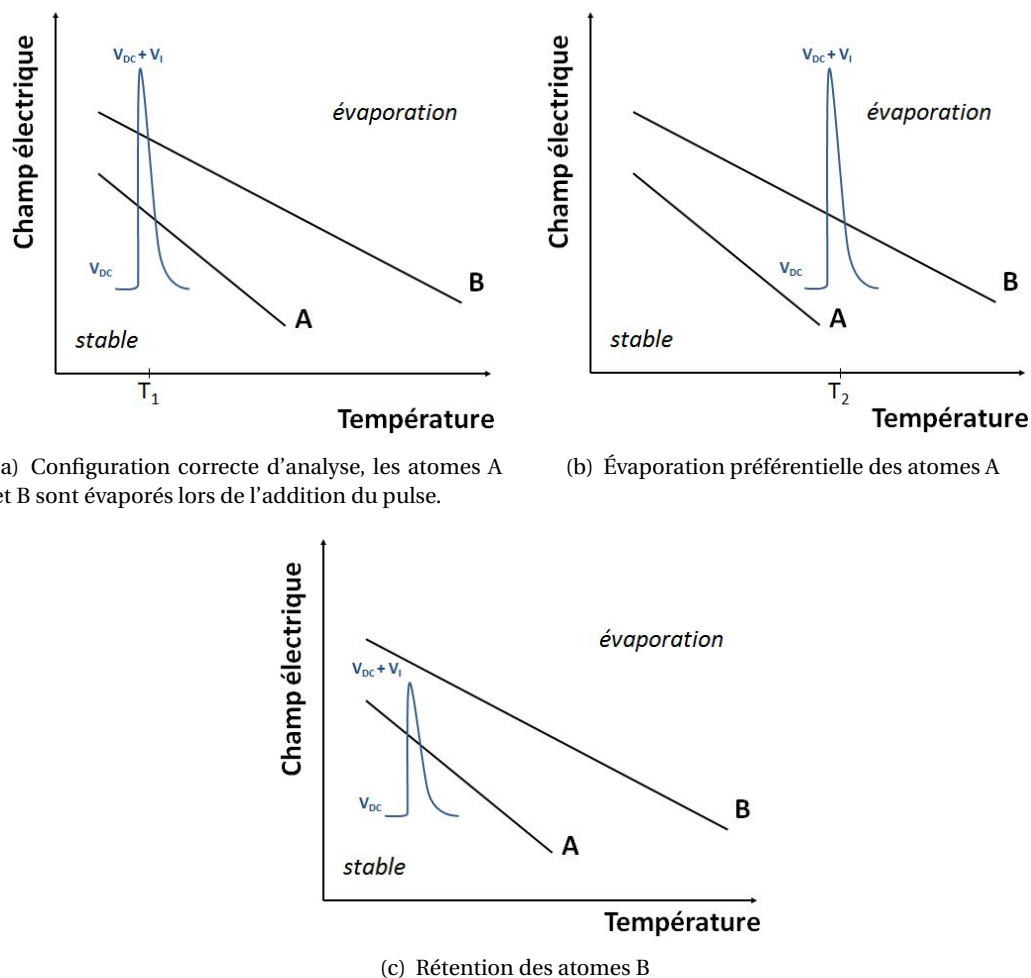


FIGURE 4.16 – Influence du champ électrique et de la température sur l'évaporation d'atomes A et B d'un alliage binaire AB [40]. La ligne noire correspond aux champs d'évaporation respectifs à l'espèce A et B.

### Traitement de données

Le traitement de données APT est une étape importante pour que la reconstruction soit au plus proche de la structure originale de l'échantillon. Elle consiste à récupérer les données brutes directement issues de l'analyse en sonde atomique tomographique afin de les préparer pour la reconstruction 3D. Les données reconstruites peuvent ensuite être exploitées pour extraire des informations nanostructurales. Dans ce travail, les données d'acquisition de la sonde ont été converties avec la version 3.8 du logiciel IVAS de la société CAMECA [31]. Le logiciel guide l'utilisateur à travers plusieurs étapes qui facilitent la conversion des données en positions reconstruites et identification chimique.

Les premières étapes du traitement de données permettent de sélectionner les données à traiter puis de corriger les sources d'erreurs qui influencent la qualité du spectre de masse, qui sont l'erreur sur le potentiel d'évaporation  $V_i$ , sur le temps de vol  $t_v$  et sur la distance de vol  $L$  (relation 4.2). Le spectre de masse est construit à partir des données corrigées, les espèces chimiques qui le composent sont ensuite identifiées. La reconstruction 3D du volume évaporé est la dernière

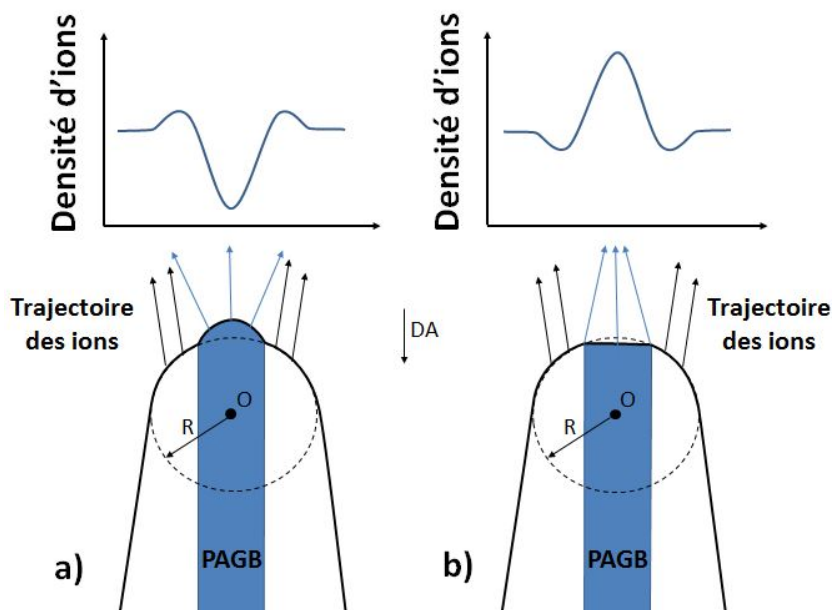


FIGURE 4.17 – Schéma de l'effet de grandissement local apparaissant lors de la présence d'un PAGB dont la normale au plan du joint de grains est perpendiculaire à l'axe de la pointe. Le PAGB est enrichi en élément à haut champ d'évaporation dans le cas (a) et à bas champ d'évaporation dans le cas (b). Si une phase s'évapore plus qu'une autre (grain ou PAGB) une discontinuité du rayon de courbure de la pointe se forme et conduit à une déviation de la trajectoire des ions.

étape. Les spectres présentés précédemment avaient subi ce traitement. Les étapes du traitement de données sont réalisées avec le logiciel IVAS de la société CAMECA.

La première étape dans le traitement de données APT sur IVAS est la sélection du jeu de données à traiter pour la reconstruction, elle se fait en deux phases. Il faut tout d'abord sélectionner la population *via* le graphique de données Potentiel appliqué/Nombre d'ions détectés, figure 4.18. La pointe s'évaporant, le rayon de courbure augmente, et le potentiel  $V$  appliqué à l'échantillon doit augmenter au cours de l'analyse pour conserver un champ électrique constant, relation 4.1. Une augmentation brusque du potentiel au cours de l'acquisition signifie que le champ électrique  $E$  n'est pas constant. La population du début de l'acquisition est donc à retirer, tout comme la fin en cas de rupture de la pointe (*i.e.* une augmentation soudaine et importante du potentiel). Cette étape de sélection permet ainsi d'exclure de la reconstruction le début de l'acquisition où les conditions ne sont pas encore équilibrées, ou une éventuelle contamination de l'échantillon en gallium lors d'une préparation au FIB, ou l'oxydation de la surface de l'échantillon, ou bien encore la fracture d'une partie de la pointe. La seconde phase est de choisir la région utile du détecteur. Seuls les ions détectés sur cette région seront reconstruits. Cette phase permet d'optimiser la qualité des données. Retirer les zones de faible densité de détection sur l'extérieur du détecteur améliore l'uniformité du volume reconstruit et, par là même, la précision de la reconstruction, car les algorithmes de reconstructions utilisent la région sélectionnée sur le détecteur pour calculer l'incrément de profondeur.

La seconde étape permet de corriger les temps de vols individuels. A cette étape, l'histogramme des données est sous la forme du nombre d'ions détectés en fonction du temps de vol. La correc-

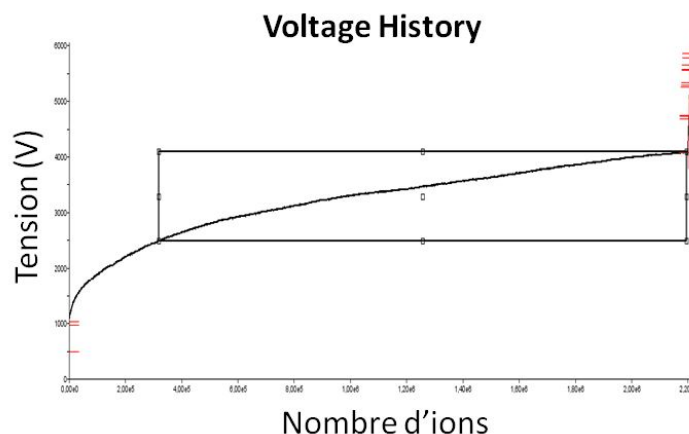


FIGURE 4.18 – Illustration de la sélection d'un jeu de données continues approprié pour la reconstruction APT.

tion des temps de vols permet d'affiner les pics ce qui améliore la résolution en masse. Deux types de corrections sont appliquées pour corriger  $t_v$ . La correction appelée "bowl" permet de corriger les erreurs de mesures de temps issues de la géométrie de l'extrémité de la pointe. Dans la pratique, la distance  $L$  n'est pas constante en tous points entre la surface du détecteur et la surface de la pointe, puisque cette dernière n'est pas plate mais présente un rayon de courbure. Cette différence entraîne une mesure du temps de vol différente (plus longue ou plus courte) de celle attendue pour un  $L$  constant. La correction appelée "voltage" corrige la dispersion des valeurs de potentiel mesurées. Une correction automatique des données est proposée dans le logiciel. Cette correction est itérative et vise à atteindre une valeur maximale de résolution en masse. Consécutivement à ces corrections, le spectre du temps de vol est composé d'une multitude de pics.

Dans ce travail, la méthode par défaut du logiciel IVAS, appelée *méthode de linéarisation*, est utilisée pour convertir le spectre de  $t_v$  en spectre de masse. Cette méthode applique une correction afin de restaurer la position correcte de chaque pic. L'opérateur identifie un pic du spectre, il indique la nature chimique de l'élément et le rapport  $m/n$  attendu. Le logiciel corrige ensuite la position du pic si celui-ci était décalé. En sélectionnant trois pics espacés dont le signal est fort, la correction sera améliorée. Les régions entre deux pics identifiés sont corrigées par interpolation.

L'étape suivante du traitement de données consiste à déterminer la nature chimique des espèces composants le spectre de masse en identifiant chaque pic. Cela peut prendre quelques minutes pour des spectres familiers à l'opérateur, comme des heures pour des spectres inconnus et compliqués (de nombreux isotopes, plusieurs états de charges, recouvrements de pics, etc.). Pour finir, la dernière étape est la reconstruction 3D du volume analysé. Les données d'acquisition APT concernent des ions individuels. La reconstruction en 3D de la position des ions évaporés s'appuie sur la combinaison de la projection de la position  $x$ - $y$  des ions sur le détecteur 2D, et des séquences d'évaporation permettant de déterminer la positions des ions en  $z$ .

Pour être au plus proche de la structure originale de l'échantillon, les caractéristiques cristallographiques de l'échantillon peuvent être utilisées pour calibrer la reconstruction APT à partir

du facteur de champ  $k$  (relation 4.1). La résolution en profondeur de la sonde atomique tomographique est suffisante pour observer les plans denses atomiques dans le volume reconstruit. Lorsque l'identification de ces plans est possible, l'espacement entre plans  $d_{hkl}^{mesuré}$  est utilisé pour calibrer le paramètre  $k$ . La distance interréticulaire est proportionnelle à  $k^2$  [32], cette relation permet d'ajuster la valeur de  $k$  afin d'obtenir la distance théorique entre les plans dans le volume reconstruit.

Pour effectuer cette calibration nous avons utilisé l'outil *Reconstruction Explorer* sur le logiciel IVAS. Cet outil permet de créer une distribution spatiale des atomes, SDM de l'anglais *spacial distribution maps* [45] avec laquelle  $d_{hkl}^{mesuré}$  peut être extrait. L'outil *Reconstruction Explorer* extrait une SDM pour un petit volume d'analyse, appelé ROI (de l'anglais *region of interest*). La ROI peut être sélectionnée de deux façons, *via* le détecteur ou en choisissant un élément spécifique (comme le Fe par exemple). La première méthode utilise un volume cylindrique d'atomes détectés sur une fraction de la surface du détecteur, cette surface est sélectionnée sur le détecteur par l'utilisateur. La seconde méthode utilise le volume total d'atomes détectés pour un élément spécifique, sélectionné par l'utilisateur. Dans cette étude, la ROI utilisée était issue d'une fraction de la surface du détecteur. La position sur le détecteur du centre de ce volume cylindrique est indiquée par l'opérateur à partir des coordonnées X et Y du le détecteur, respectivement appelées *Center X position* et *Center Y position* dans l'outil *Reconstruction Explorer*. Le rayon extérieur du cylindre est réglable sous le nom *Outer Radius*. La distribution spatiale des atomes dans les pointes étudiées dans ce travail, montrait des plans denses dont la normale se rapprochait de l'axe de la pointe. Une illustration de cette configuration est montrée en figure 4.19(a) pour le tungstène [45]. La ROI est placée sur la zone où la normale est visible (direction  $\langle 110 \rangle$  dans l'illustration). Les informations extraites de la SDM dans ce volume permettent de visualiser les plans denses. La figure 4.19(b) illustre un résultat obtenu par SDM. Chaque pic est le signal cumulé des atomes sur les plans  $\{110\}$ . Cette distribution permet de mesurer la distance  $d_{hkl}^{mesuré}$ , ici  $d_{110}^{mesuré}$ . Dans cet exemple, Le facteur  $k$  permettant d'ajuster  $d_{110}^{mesuré}$  à sa valeur théorique, est 4,2. La calibration appliquée aux échantillons analysés dans cette étude, a déterminé systématiquement le même facteur ( $k=4,2$ ). C'est donc cette valeur qui à été appliquée dans la reconstruction des pointes n'ayant pas de plans  $\{110\}$  distinguables.

La figure 4.20 présente une reconstruction 3D obtenue après le traitement des données APT d'une pointe de l'alliage au bore étudié dans ce travail. La pointe contenait un ancien joint de grains austénitiques qui apparaît être plan dans la reconstruction, ce qui est le signe que la reconstruction à été correctement appliquée. Ce résultat est présenté et discuté en chapitre 5.

Le traitement de données APT est une étape très importante qu'il ne faut pas négliger afin d'être au plus proche de la structure originale de l'échantillon évaporé. La préparation des échantillons est également cruciale. En moyenne, seuls quelques centaines de nanomètres de profondeur sont analysés lors d'une acquisition. Aussi, dans le cas de l'analyse d'un joint de grains, la zone d'intérêt doit être placée près de l'extrémité de la pointe. La normale au plan du joint de grains doit également, autant que possible, être placée parallèlement à l'axe de la pointe pour minimiser les effets de grandissement local. Par ailleurs le cas de l'étude d'un ancien joint de grains

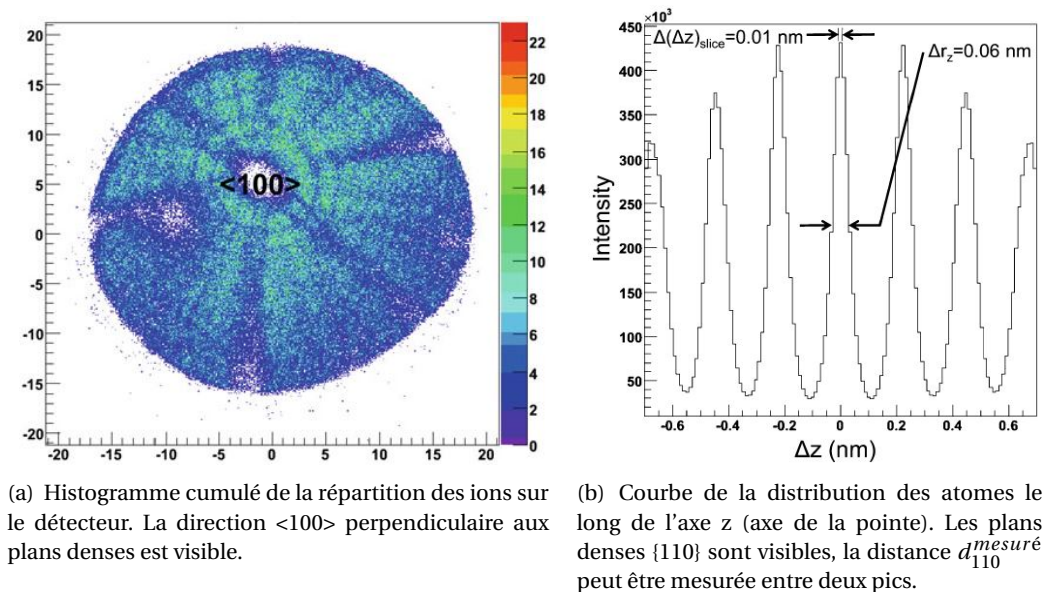


FIGURE 4.19 – Illustration de résultats obtenus par SDM permettant d'obtenir  $d_{hkl}^{mesuré}$  [45].

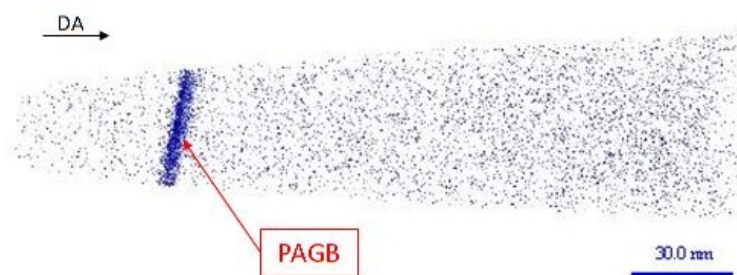


FIGURE 4.20 – Exemple de reconstruction 3D d'une analyse par sonde atomique tomographique des atomes de bore dans une pointe contenant un PAGB. Échantillon issu de cette étude. DA : direction d'analyse.

austénitique dans une matrice martensitique, la procédure de préparation des échantillons APT nécessite une corrélation de plusieurs techniques. La partie suivante présente la procédure utilisée dans ce travail pour la préparation des échantillons APT.

## 4.2 Étude de la ségrégation intergranulaire à l'échelle atomique : procédure de préparation des échantillons

Dans cette partie, une approche de microscopie corrélative est proposée pour étudier la ségrégation interfaciale aux joints de grains jusqu'à l'échelle atomique. Cette procédure permet de caractériser et détecter les changements de concentration aux joints de grains. Toutefois, compte tenu de la taille et de la géométrie non parfaitement plate d'un joint grains, analyser expérimentalement cette interface n'est pas chose aisée lorsque cela doit être fait à l'échelle atomique.

Comme abordé au [chapitre 1](#), quelques techniques permettent aujourd'hui d'analyser la sé-



## 4.2. Étude de la ségrégation intergranulaire à l'échelle atomique : procédure de préparation des échantillons

---

grégation interfaciale comme l'autoradiographie (PTA) [46][47], la spectrométrie d'électrons auger (AES) [48], la spectrométrie d'ions secondaires (SIMS et NanoSIMS) [49] [50], la microscopie électronique en transmission (TEM) [51], [52] ou encore la tomographie atomique par APT [53] [54]. La plupart de ces techniques ne sont pas adaptées à la quantification d'une ségrégation interfaciale, soit parce que leur résolution spatiale n'est pas suffisante en comparaison de la largeur de ségrégation dans un joint de grains (qui peut être d'une fraction de nanomètre), soit parce que la technique ne donne pas de données quantitatives. Seules deux techniques de microscopie, parmi celles précédemment présentées, peuvent être utilisées pour l'étude de la ségrégation interfaciale à l'échelle atomique : le TEM, et l'APT. Dans cette étude c'est la tomographie atomique par APT qui a été choisie pour l'étude de la ségrégation du bore aux anciens joints de grains austénitiques. C'est dans ce cadre que le protocole original qui suit a été imaginé.

La principale difficulté lorsque l'on souhaite analyser d'anciens joints de grains austénitiques dans une matrice martensitique, est de les localiser parmi la multitude d'interfaces présentes, comme les joints de lattes ou de paquets. Rappelons que pour l'analyse d'un joint de grains en APT, celui-ci doit être localisé dans le volume d'analyse de l'échantillon qui se situe dans les 100 premiers nanomètres de profondeur en moyenne de la pointe. Positionner une telle interface à l'extrémité d'une pointe dont l'extrémité est de quelques dizaines de nanomètres de rayon est une difficulté expérimentale, il faut pour cela utiliser la technique dite de *lift-out* suivit d'un usinage annulaire, qui seront décrits plus loin, avec l'utilisation, entre autres, d'un faisceau d'ions lourds focalisés (canon FIB, *Focused Ion Beam*). L'imagerie par FIB permet parfois d'observer les désorientations existant entre deux grains, ce qui sera illustré plus loin dans ce chapitre, dans cette étude elle ne permet cependant pas de différencier les joints de lattes des PAGB. Pour palier ce problème, plusieurs techniques sont alors nécessaires afin de rendre la sélection des interfaces possible. Le protocole proposé pour localiser les PAGB enrichis en bore, utilise une corrélation entre des analyses au NanoSIMS, et une reconstruction cristallographique par le logiciel MERENGUE2 à partir de cartographies EBSD. La préparation des pointes contenant un PAGB pour la sonde atomique tomographique est réalisée par FIB, et associée à des cartographies par TKD. Ce protocole offre une méthode de préparation d'échantillon de sonde atomique tomographique contenant un ancien joint de grains austénitiques dans la zone d'analyse en employant successivement plusieurs techniques d'analyses. Il peut cependant être simplifié pour s'appliquer à des études sur la ségrégation interfaciale ne nécessitant pas une approche aussi complexe (dans le cas où les seules interfaces présentes sont celles à étudier par exemple).

### 4.2.1 Dispositifs et paramètres expérimentaux utilisés

Le principe de chacune des techniques employées dans cette étude a été décrit dans la partie précédente. Les instruments et paramètres appliqués pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse sont donnés ci-après.

Le matériau utilisé est un acier trempant au bore contenant environ 100 ppm atomique de bore. Les traitements thermiques appliqués aux échantillons sont discutés au [chapitre 2](#), et conduisent

à la formation d'une structure entièrement martensitique à température ambiante.

Les échantillons ont été polis mécaniquement jusqu'à  $1\ \mu\text{m}$ , suivit par un polissage de finition à la silice colloïdale afin d'éliminer les contraintes résiduelles et attaquer légèrement la surface pour révéler les lattes et paquets de martensite. Le même échantillon et la même zone ont été utilisés pour toutes les caractérisations du protocole afin de corrélérer les résultats venant des différentes techniques d'analyse. Dans cette optique un système de marquage a été mis en place sur la surface des échantillons. Ce repère est constitué de deux types de marquage. Le premier permet un repérage grossier et rapide de la zone d'analyse grâce à des empreintes en forme de X creusées sur la surface de l'échantillon par pulvérisation ionique au FIB ( $20 \times 20\ \mu\text{m}$  et  $5 \times 5\ \mu\text{m}$ ). Elles sont visibles à la fois par observations au MEB et par les caméras de la chambre du NanoSIMS. Le second type de marquage est constitué de plusieurs dépôts rectangulaires ( $1 \times 5\ \mu\text{m}$  et un carré de  $4 \times 4\ \mu\text{m}$ , espacés de  $15\ \mu\text{m}$ ) d'un composé Carbone-platine réalisés par FIB. Ils permettent un repérage plus fin sur la zone lors des analyses sans endommager la surface et les anciens joints de grains, figure 4.21. L'échantillon est déplacé entre les différents équipements utilisé. Il est donc important que les marques soient posées de manières asymétriques sur la surface de l'échantillon afin de déterminer où est la zone observée dans la zone d'analyse, et ce dans n'importe quelle position de l'échantillon et dans n'importe quel équipement utilisé.

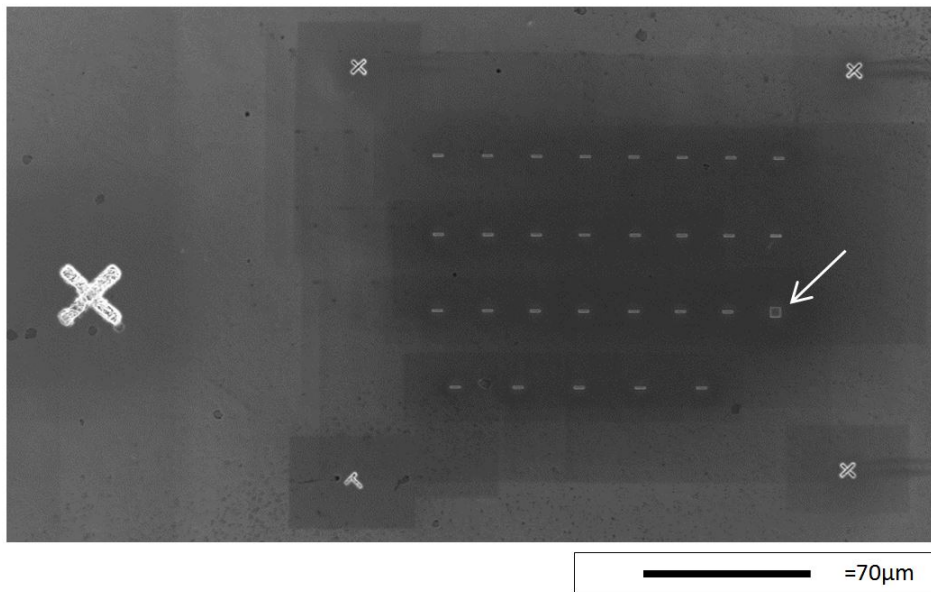


FIGURE 4.21 – Imagerie MEB-FEG en électrons secondaires - Marquages sur la zone d'analyse : empreintes en forme de X creusées par pulvérisation d'ions Ga et dépôts rectangulaires en C-Pt déposés par FIB. La flèche blanche indique une marque plus large permettant de créer une asymétrie dans le marquage.

Les analyses menées par microscopie électronique ont été réalisées sur un MEB équipé d'un canon à électrons de type FEG, possédant une double colonne électronique et ionique, le ZEISS Nvision 40. Ce microscope est équipé d'un micromanipulateur Kleindiek MM3A-EM utilisé pour la manipulation des fragments d'échantillons prélevés par découpe FIB, et d'une caméra EBSD Nordlys sensitive de Oxford qui est utilisée pour les acquisitions EBSD et TKD. L'acquisition des données EBSD a été menée à partir du logiciel Aztec, en utilisant les paramètres suivants : binning mode allant de  $1 \times 1$  à  $4 \times 4$ , un gain haut, et un pas maximum de  $0,1\ \mu\text{m}$ , sur des observations MEB

## 4.2. Étude de la ségrégation intergranulaire à l'échelle atomique : procédure de préparation des échantillons

---

réalisées avec 15 ou 20 keV, 60 à 120  $\mu\text{m}$  d'ouverture de faisceau électronique et une distance de travail de 10 à 15 mm. Pour garantir une bonne exploitation des données EBSD en post-traitement, les paramètres d'acquisitions doivent être choisis pour d'obtenir au minimum 50% de martensite indexée. La suite CHANNEL5 de OXFORD a ensuite été utilisée pour le traitement et corrections des données (suppression des erreurs d'indexations et extrapolations de points d'acquisition non indexés). Elle a également été utilisée pour la reconstruction cristallographique avec le code additionnel MERENGUE2. Concernant les paramètres utilisés pour les acquisitions en TKD, la même caméra EBSD a été utilisée avec les paramètres suivants : binning mode de 1x1 ou 2x2, gain haut, un pas autour de 10 nanomètres pour obtenir une acquisition de une à deux minutes maximum, les images MEB ont été réalisées avec une tension d'accélération de 30 keV pour une ouverture de 60 ou 120  $\mu\text{m}$ .

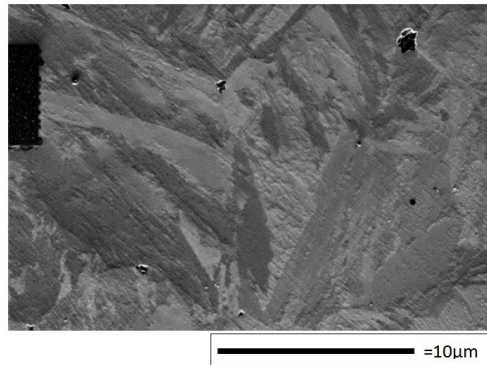
Les analyses au NanoSIMS ont été réalisées sur un NanoSIMS 50 de CAMECA, avec une source au Césium  $\text{Cs}^+$ . Pour pulvériser les ions de la surface de l'échantillon la tension du faisceau primaire était de 16 keV avec une intensité FCO reçue par l'échantillon proche de 1 à 2 pA, ce qui correspond à un faisceau d'environ 100 nm de diamètre. Les ions  $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$  sont les ions contenant du bore qui répondent le plus fortement dans l'alliage pour le bore, ils ont été imagés au NanoSIMS durant cette étude pour localiser les zones enrichies en bore.

Enfin les analyses APT ont été réalisées avec un LEAP 4000 HR de CAMECA, les pointes étaient refroidies à 50 K, l'impulsion électrique additionnelle était de 20% de la tension continue, la fréquence de 200 Hz et le taux de détection à 0,2%. La reconstruction du volume évaporé a été effectuée sur le logiciel IVAS v3.8 de CAMECA pour un champ d'évaporation de 33 V/nm et un facteur k de 4,2. Par la suite c'est le logiciel développé par le laboratoire GPM, le 3DGPMsoftware version 6.1, qui a été utilisé pour l'exploitation des données.

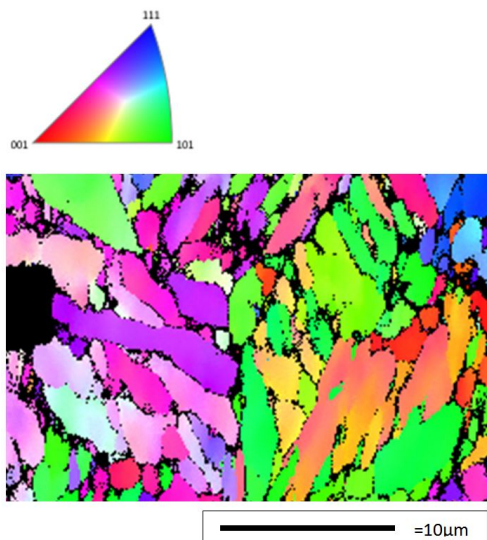
### 4.2.2 Protocole d'analyse

#### Localisation des anciens joints de grains austénitiques

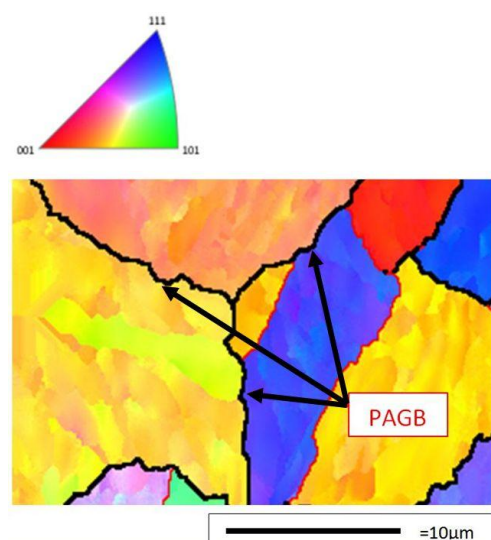
La figure 4.22 présente des analyses effectuées sur une même zone d'échantillon. La figure 4.22(a) montre la surface de l'échantillon par imagerie aux ions gallium par FIB : plusieurs lattes, voire paquets, de martensite peuvent être observés grâce à la désorientation entre chaque lattes, mais les PAGB ne peuvent pas être distingués avec certitude parmi ces interfaces. La figure 4.22(b) montre une cartographie EBSD des orientations de la martensite à la surface de l'échantillon. Chaque couleur représente une orientation spécifique par rapport aux repères de l'échantillon. Il est encore difficile à ce stade de distinguer les PAGB des joints de lattes ou de paquets. Dans le but de localiser les PAGB, le code MERENGUE2 est utilisé. Les anciens grains austénitiques sont reconstruits par le code, ce qui permet de déterminer la position des joints de grains, le résultat obtenu est montré en figure 4.22(c). Les lignes noires définissent la position des PAGB dont les désorientations angulaires sont entre 20° et 45° [4], et les lignes rouges les joints entre deux zones de forte désorientation (>45°), comme les joints de macles. Avec cette reconstruction il est désor-



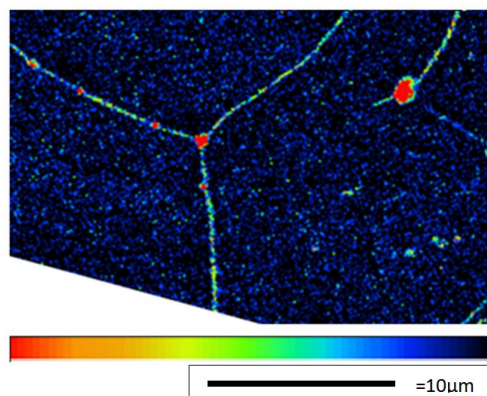
(a) Vue FIB de la surface de l'échantillon et sa structure martensitique. La marque visible en noir à gauche de l'image correspond à celle pointée par la flèche blanche en figure 4.21.



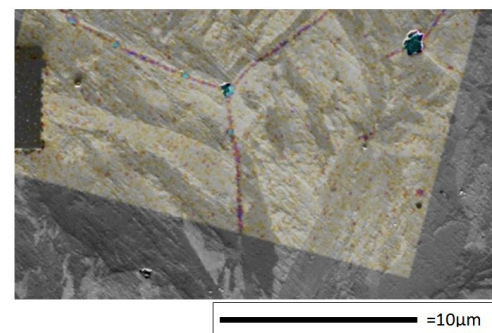
(b) Cartographie EBSD de la surface de l'échantillon et sa structure martensitique. La couleur noire correspond aux points non indexés lors de l'analyse EBSD.



(c) Reconstruction par le code MERENGUE2 des grains austénitiques parents à partir de la carte EBSD mesurée. Le rectangle noir est ici indexé par extrapolation durant les étapes de correction des données. En noir les joints de grains, en rouge les joints de macles.

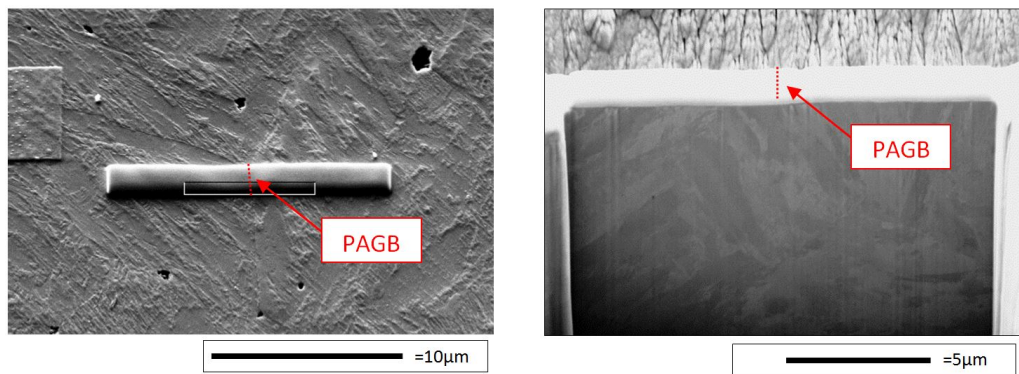


(d) Cartographie de la distribution du bore sur la surface de l'échantillon par NanoSIMS



(e) Superposition de la vue FIB de la surface de l'échantillon avec la distribution du bore au NanoSIMS pour localiser les PAGB enrichi en bore

## 4.2. Étude de la ségrégation intergranulaire à l'échelle atomique : procédure de préparation des échantillons



(f) Vue MEB de la surface de l'échantillon et sa structure martensitique - dépôts de C-Pt sur la surface à prélever par *lift-out*, en rouge le tracé du PAGB à prélever, repéré dans l'étape précédente.

(g) Vue FIB de l'échantillon incliné pour observer la zone dégagée pour le prélèvement. En rouge le tracé du PAGB à prélever

FIGURE 4.22 – Étape pour la localisation et le prélèvement d'un petit volume parallélépipédique contenant un PAGB enrichi en bore

mais possible de différencier les PAGB des joints de lattes ou de paquets afin de les sélectionner pour faire des pointes APT. La reconstruction EBSD offre également des informations cristallographiques qui permettent si nécessaire de sélectionner une désorientation angulaire spécifique entre deux grains pour l'analyser ensuite par APT.

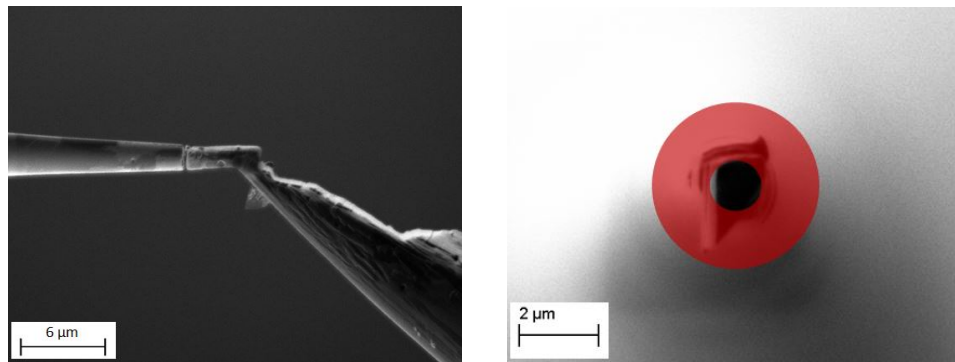
### Dévoiler les zones enrichies en solutés

Il est admis que les joints de grains austénitiques sont le lieu de ségrégations intergranulaires qui enrichissent l'interface en bore, cf. [chapitre 1](#). Si les PAGB des échantillons de l'étude présentent un enrichissement en bore, celui-ci devrait être observable sur des cartographies NanoSIMS (teneur plus importante aux joints de grains que dans la matrice). Ces dernières offrent un large champ d'observation de la distribution des solutés à la surface de l'échantillon, en comparaison du volume d'analyse de la sonde atomique. La superficie de la zone d'analyse NanoSIMS est généralement suffisamment large pour permettre d'englober plusieurs grains, ce qui augmente la probabilité d'observer des PAGB. La figure 4.22(d) montre une cartographie de la distribution du bore dans l'échantillon à l'état martensitique. Ces résultats confirment qu'une ségrégation du bore a eu lieu, et que l'enrichissement en bore est suffisamment marqué sur ces interfaces pour être observé. A cette étape, ces interfaces ne peuvent pas être identifiées parmi les interfaces présentes dans l'échantillon martensitique (PAGB, joints de lattes, etc.).

### Sélectionner les anciens joints de grains austénitiques enrichis

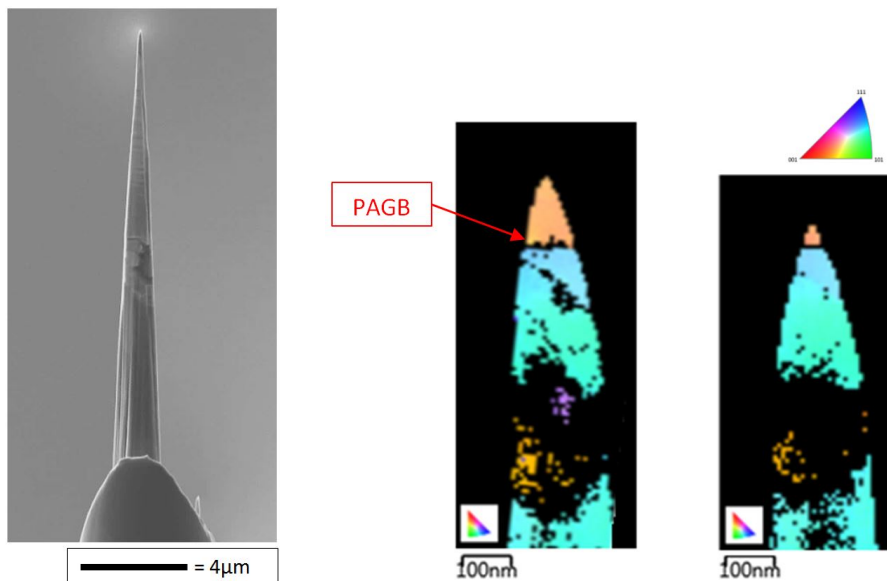
Afin de confirmer que l'enrichissement en bore observé au NanoSIMS est localisé sur les PAGB, la position des anciens joints de grains (obtenus par EBSD/reconstruction MERENGUE2) est corrélée à celle des zones enrichies (obtenues par NanoSIMS). Si les PAGB sont enrichis alors il devrait

y avoir une concordance entre les analyses NanoSIMS et la reconstruction EBSD. Dans la reconstruction EBSD en figure 4.22(c), un point triple entre trois grains austénitiques peut être observé. La figure 4.22(d) montre la même zone observée par NanoSIMS. Lorsque ces deux cartographies sont superposées, les zones enrichies en bore se positionnent parfaitement sur les anciens joints de grains austénitiques, ce qui démontre que ces anciens joints de grains sont enrichis en bore. Les analyses montrent également qu'il n'y a pas d'enrichissement en bore des joints de lattes et de macles (ou bien que celui-ci n'est pas assez important pour être distingué au NanoSIMS). Cette observation a également été faite par Li *et al.* [55] [54] et Da Rosa *et al.* [56] sur des aciers austénitiques trempés jusqu'à l'état martensitique. Cela tendrait à prouver que le bore reste dans le joint de grains austénitique lors de la transformation martensitique et ne ségrège pas aux joints de lattes, ce qui peut être confirmé par les analyses APT de joints de lattes. Une cartographie à grande échelle est possible en réunissant plusieurs cartographies NanoSIMS et EBSD.



(a) Dépôt du fragment prélevé par la méthode de lift-out sur une pointe support.

(b) Une passe d'usinage annulaire. Les ions gallium sont bombardés dans la zone rouge. Lors de la passe d'usinage suivante, le rayon intérieur de l'anneau est diminué.



(c) Pointe contenant un PAGB pour analyse en sonde atomique tomographique

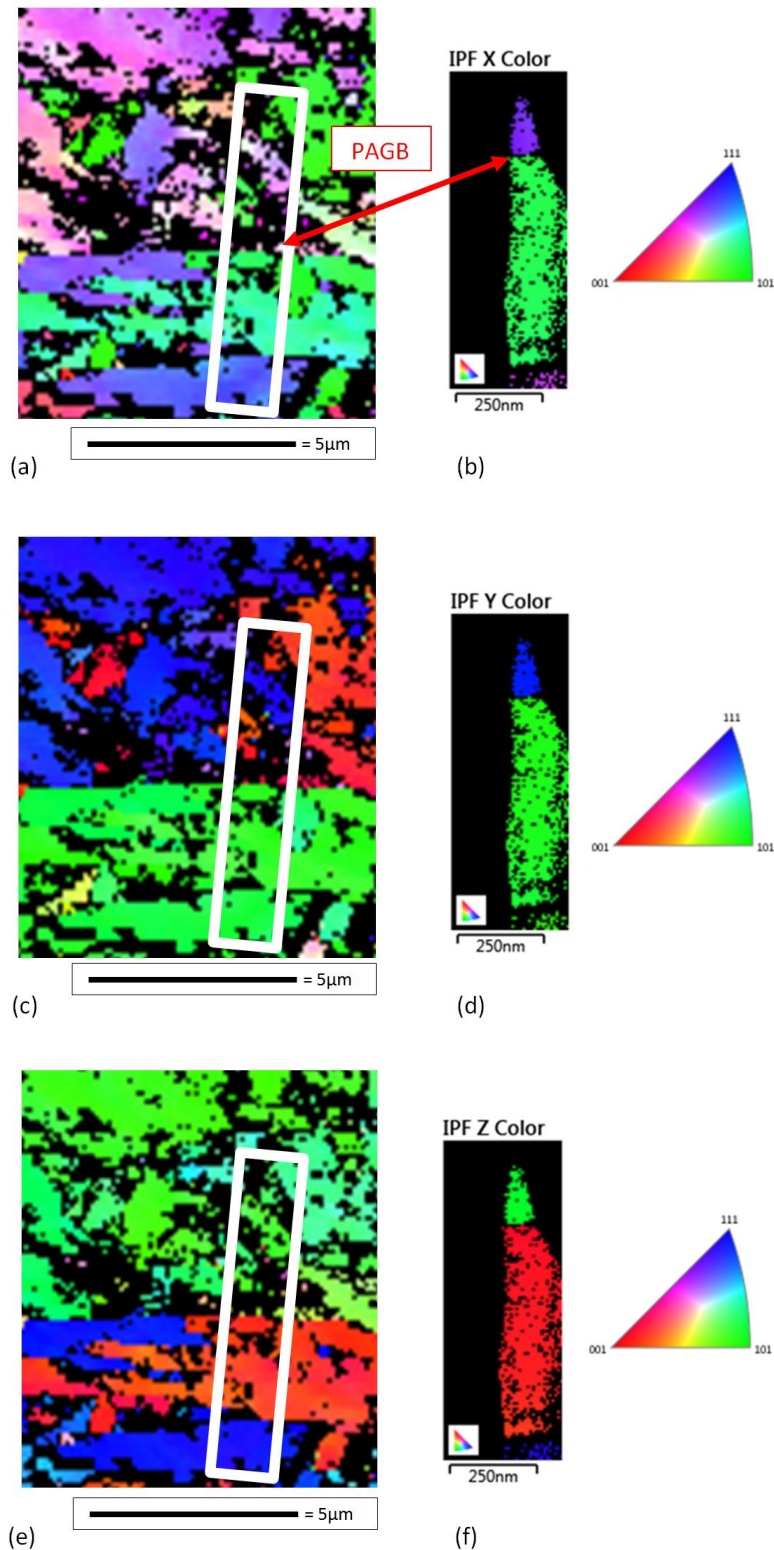
(d) Cartographies TKD réalisées à deux étapes de l'usinage de la pointe - Orientations des lattes de martensite, la couleur noire correspond aux points non-indexés.

FIGURE 4.23 – Préparation d'une pointe pour analyse en sonde atomique

## 4.2. Étude de la ségrégation intergranulaire à l'échelle atomique : procédure de préparation des échantillons

### Préparation d'un échantillon de Sonde Atomique contenant un ancien joint de grains austénitique

La méthode standard de *lift-out* permet de prélever précisément une zone d'intérêt, telle qu'un joint de grains. La méthode est la même que pour la préparation d'un échantillon de microscopie électronique en transmission [57] [58]. Cependant, parce que les PAGB ne peuvent pas être diffé-



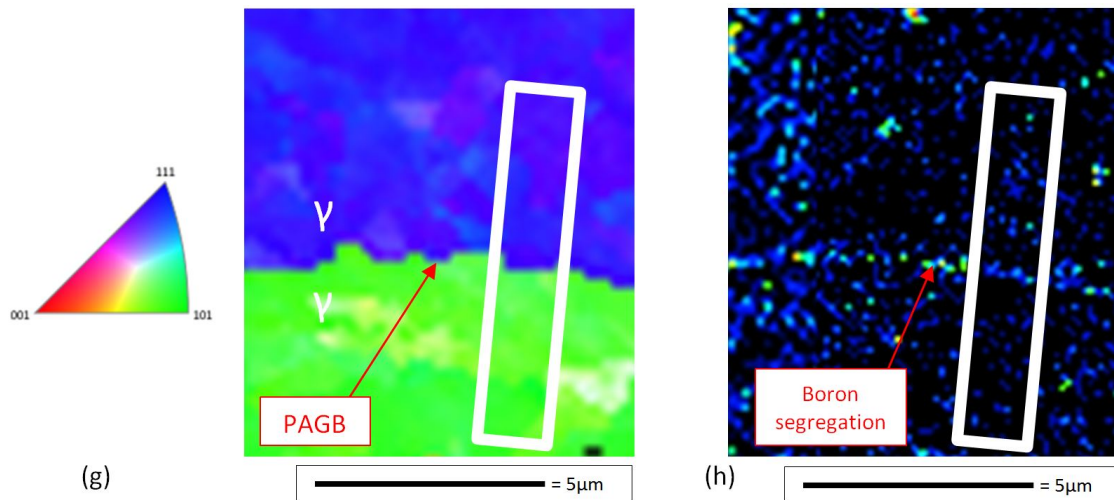


FIGURE 4.24 – Comparaison entre les orientations EBSD et TKD sur le même échantillon - Le rectangle blanc correspond à la zone prélevée pour faire la pointe analysée en TKD - (a) EBSD IPF X (b) TKD IPF X (c) EBSD IPF Y (d) TKD IPF Y (e) EBSD IPF Z (f) TKD IPF Z (g) Reconstruction de la carte EBSD des orientations austénitiques parentes, IPF Z (h) Résultat NanoSIMS sur la même zone.

rençés des joints de paquets ou lattes par de simples observations SEM ou FIB, il est difficile de localiser précisément l'interface à prélever, comme on peut le voir en figure 4.22(a). Pour localiser le PAGB sur la surface de l'échantillon, les reconstructions EBSD et les cartographies NanoSIMS doivent être utilisées en complément des observations SEM, figure 4.22(e). La procédure de *lift-out* peut ensuite être utilisée, figures 4.22(f), figure 4.22(g). Le fragment prélevé est déposé sur une pointe support avec le micromanipulateur, figure 4.23(a). Il est ensuite usiné par FIB par usinage annulaire (bombardement face à la pointe dans la zone rouge en figure 4.23(b), le rayon intérieur de l'anneau est réduit à chaque passe d'usinage), pour aboutir à une pointe contenant l'interface, dont l'extrémité est suffisamment fine pour l'analyse APT, figure 4.23(c).

Rappelons que le PAGB doit être placé près de l'extrémité de la pointe pour être dans la zone d'analyse de la sonde atomique (dans les 100 premiers nanomètres), et que ce dernier n'est pas identifiable par observation SEM/FIB parmi les autres interfaces en présence. Pour placer la bonne interface, non un joint de lattes, dans la zone d'analyse il est primordial de distinguer cette interface parmi les autres. Cela est possible en utilisant la technique TKD alternativement avec l'usinage annulaire par FIB. Mais le TKD, tout comme l'EBSD, ne donne que des informations sur les orientations locales de la phase en présence par rapport au repère de l'échantillon, *i.e.* l'orientation des lattes de martensite, figure 4.23(d). Pour localiser le PAGB il est possible d'utiliser la cartographie des désorientations angulaires (PAGB : désorientations entre 20° et 45°), et de compléter cela par une comparaison des échelles de couleurs des cartographies IPF EBSD et celles TKD, possible dans certaines configurations, figure 4.24.

Lors d'une acquisition EBSD, l'échantillon est incliné de 70° (qui est la meilleure configuration pour la rétrodiffusion), figure 4.25. Dans une analyse TKD l'échantillon est incliné de -36° afin de présenter l'axe de la pointe dans l'axe du canon FIB pour l'usinage annulaire. Les orientations cristallographiques des cartes IPF en TKD peuvent être comparées à celles obtenues en EBSD si les



## 4.2. Étude de la ségrégation intergranulaire à l'échelle atomique : procédure de préparation des échantillons

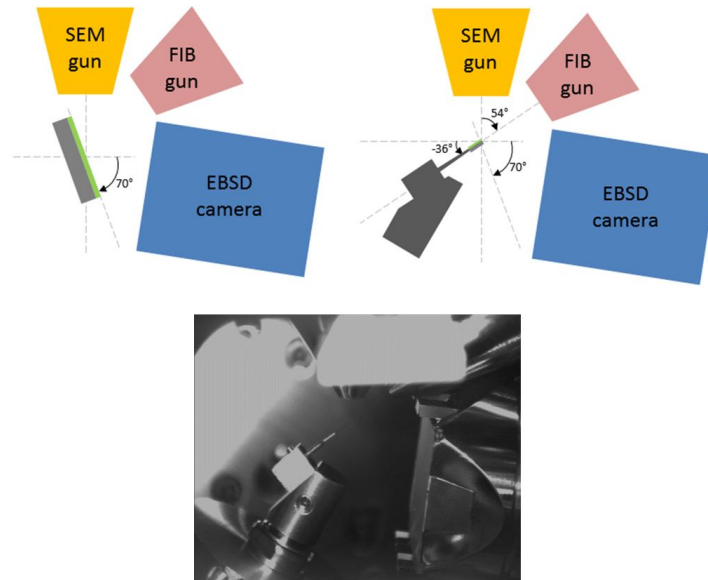


FIGURE 4.25 – Système TKD

repères de l'échantillon lors de l'analyse EBSD, notés  $X_{\text{EBSD}}$ ,  $Y_{\text{EBSD}}$  et  $Z_{\text{EBSD}}$ , sont restés les mêmes pour l'analyse TKD ( $X_{\text{EBSD}} = X_{\text{TKD}}$ ,  $Y_{\text{EBSD}} = Y_{\text{TKD}}$  et  $Z_{\text{EBSD}} = Z_{\text{TKD}}$ ). Dans ce cas, le code couleur des orientations cristallographiques du triangle standard sur les cartographies IPF peut être utilisé pour repérer la position du PAGB dans l'extrémité de la pointe. Il est alors possible de faire un parallèle car les orientations sont identiques. Dans la pratique, les repères X, Y et Z de l'échantillon ne sont pas les mêmes entre l'analyse EBSD et TKD, car le plan de référence bouge légèrement lors du prélèvement du fragment. Il est donc quasiment impossible d'obtenir les mêmes orientations car elles dépendent du repère de l'échantillon. Seule une comparaison entre les familles de couleurs sur le triangle standard des cartes IPF (orientation proches), peut se faire lorsque le plan de référence a très peu varié, figure 4.24. Il est également important de garder en mémoire que ce ne sont pas les mêmes volumes d'analyse entre TKD et EBSD. La profondeur d'interaction du faisceau incident dans l'échantillon par EBSD est de quelques centaines de nanomètres, alors que certaines lattes font entre quelques centaines de nanomètres à 2  $\mu\text{m}$  de large, et jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  de long. Ce faible écart avec la largeur des lattes les plus fines augmente les chances d'analyser deux lattes dans un seul point d'analyse. Dans ce cas de figure, plus d'une orientation est analysée en même temps. Ces deux orientations ne peuvent pas être discriminées l'une de l'autre. Ce point d'analyse n'est associé à aucune phase, il est non-indexé et représenté en couleur noire comme présenté en figure 4.24. Ce problème est réduit en TKD car le volume d'interaction du faisceau incident est plus faible que par EBSD, figure ???. La cartographie d'orientations obtenue par TKD peut être plus précise que celle obtenue par EBSD, et afficher des orientations, et donc des interfaces qui n'étaient pas visibles par EBSD. Dans cette étude, seul un parallèle a été fait entre les données obtenues en EBSD et en TKD pour permettre l'usinage des pointes.

A titre d'illustration, un résultat obtenu par APT sur une pointe préparée avec cette procédure est présenté en figure 4.26. Les résultats sont présentés et discutés dans le chapitre 5.

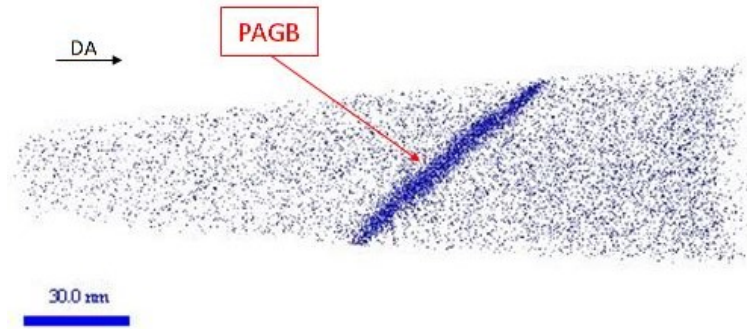


FIGURE 4.26 – Exemple de résultat pour l’analyse d’un PAGB par sonde atomique tomographique. DA = Direction d’Analyse. Reconstruction 3D du volume évaporé, position des atomes de bore en bleu.

### 4.3 Conclusion

La première partie de ce chapitre présente les principes des différentes techniques employées dans cette étude afin de préparer une pointe avec PAGB destinée à l’analyse par APT. L’objectif de ce travail est d’analyser un PAGB à l’échelle atomique par sonde atomique tomographique et d’étudier la ségrégation qui s’y produit. L’hypothèse faite est que la structure du volume 3D reconstruit est représentative de la structure originale de la pointe évaporée. Pour cela les données issues de l’analyse APT suivent un traitement des données post-analyse précis visant à corriger les sources d’erreurs qui influencent la reconstruction 3D. Cependant des artefacts, appelés effets de grandissement local, peuvent exister dans la reconstruction. Ils produisent des déviations dans la trajectoire des ions lors de l’évaporation qui conduisent à une mauvaise localisation des atomes dans la reconstruction. Cet effet affecte grandement les mesures de compositions réalisées aux joints de grains. Les variations de compositions sont estimées à une différence d’un facteur entre 2 et 5. C’est la réponse du matériaux à la physique employée dans l’analyse APT qui est à l’origine de ces artefacts. Les algorithmes de corrections utilisés pour les traitements de données, ne corrigent pas ces artefacts. La position des atomes n’est donc pas correctement localisée par rapport à la structure originale. L’influence de l’effet de grandissement local peut cependant être minimisé lorsque la normale au plan du joint de grains est alignée sur l’axe de la pointe. Dans l’exploitation de données APT cet effet doit être prit en compte.

La sonde atomique utilisée dans cette étude, un LEAP 4000HR, permet l’identification du bore dans le spectre de masse, mais uniquement lorsqu’un PAGB est présent dans le volume évaporé. La teneur en bore dans le grain austénitique est en effet trop faible pour qu’un signal soit visible dans le spectre de masse compte tenu de la taille des échantillons analysés. Les analyses réalisées dans cette étude montrent la présence des isotopes stables du bore sous la forme des ions  $^{10}\text{B}^{2+}$ ,  $^{10}\text{B}^+$ ,  $^{11}\text{B}^+$ ,  $^{11}\text{B}^{2+}$  et  $^{11}\text{B}^{3+}$  dans toutes les pointes contenant un PAGB.

La procédure présentée dans la seconde partie de ce chapitre permet l’analyse d’un ancien joint de grains austénitiques à l’échelle atomique. Cette procédure peut également être utilisée pour n’importe quelle étude de ségrégation interfaciale, chaque étape pouvant être simplifiées lorsque cela est nécessaire, par exemple lorsque les seules interfaces en présence sont celles à

analyser. Les analyses NanoSIMS localisent les zones enrichies en bore à la surface de l'échantillon. L'utilisation des cartographies d'orientations EBSD sur les aciers au bore à température ambiante permet d'obtenir des informations sur la microtexture martensitique. Pour l'étude de la ségrégation interfaciale du bore, la principale difficulté est de localiser les PAGB parmi la multitude d'interfaces présentes, comme les joints de lattes ou de paquets. L'identification des PAGB par l'utilisation des désorientations angulaires à partir des données EBSD est approximative, une reconstruction de la phase austénitique est alors plus efficace. Dans ce travail, les données EBSD sont exploitées par le code MERENGUE2 pour remonter aux orientations des grains d'austénite parents permettant d'obtenir une meilleure définition des contours des grains austénitiques. L'information cristallographique offerte par la reconstruction EBSD permet lorsqu'on le souhaite de sélectionner une désorientation angulaire spécifique à un joint de grains pour réaliser un échantillon. L'association du NanoSIMS et de l'EBSD permet alors de combiner des informations chimiques et cristallographiques dans le but de confirmer que le bore enrichit les anciens joints de grains austénitiques, ce qui confirme la présence de mécanismes de ségrégations intergranulaire du bore. Pour être analysée par APT, l'interface sélectionnée est placée à l'extrémité d'une pointe par les méthodes de *lift-out* et usinage annulaire au FIB associé à des cartographies TKD. Dans ce protocole, la même zone de l'échantillon est observée par tous les instruments, ce qui renforce la garantie d'analyser un PAGB enrichi en bore dans chaque prélèvement.

La corrélation des résultats du NanoSIMS et de la reconstruction EBSD, semble montrer que les joints de macles, ainsi que les joints de lattes ne sont pas enrichis en bore, ce qui confirmerait que la ségrégation intergranulaire du bore n'a pas lieu sur ces interfaces et que le bore reste aux PAGB lors de la transformation martensitique.

Ce protocole permet ainsi d'avoir accès à des informations quantitatives relatives à la ségrégation du bore aux PAGB comme par exemple le taux d'enrichissement en bore, l'étendue de la zone ségrégée, etc. Ces informations sont utilisées pour étudier la nature des mécanismes de ségrégation, *i.e.* la ségrégation à l'équilibre ou hors-équilibre et étudier leur évolution temporelle en fonction d'une température de maintien. Ce protocole a été utilisé pour préparer les échantillons qui sont présentés dans le chapitre suivant.

#### 4.4 Références

- [1] S. L. Dudarev, P. Rez, and M. J. Whelan. Theory of electron backscattering from crystals. *Physical Review B*, 51 :3397–3412, 1995. [95](#)
- [2] J. Ruste. Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements, 2013. [95](#), [96](#)
- [3] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, and D. P. Field. *Electron Backscatter Diffraction in materials science*. Springer, 2009. [96](#), [102](#)
- [4] J. Hidalgo and M. Jesus Santofimia. Effect of prior austenite grain size refinement by thermal

- cycling on the microstructural features of as-quenched lath martensite. *Metallurgical and materials transactions A*, 47A :5288–5301, 2016. [96](#), [122](#)
- [5] L. Germain. Apport des reconstructions des microtextures parentes dans l'étude des aciers et des alliages de titane, 2014. Mémoire de HDR. [98](#), [101](#)
- [6] L. Germain, N. Gey, and M. Humbert. Reliability of reconstructed  $\beta$ -orientation maps in titanium alloys. *Ultramicroscopy*, 107 :1129–1135, 2007.
- [7] L. Germain, N. Gey, R. Mercier, P. Blaineau, and M. Humbert. An advanced approach to reconstructing parent orientation maps in the case of approximate orientation relations : Application to steels. *Acta Materialia*, 60 :4551–4562, 2012. [98](#), [100](#), [101](#)
- [8] L. Germain, D. Kratsch, M. Salib, and N. Gey. Identification of sub-grains and low angle boundaries beyond the angular resolution of EBSD maps. *Materials Characterization*, 98 :66–72, 2014.
- [9] P. Blaineau, L. Germain, M. Humbert, and N. Gey. A new approach to calculate the  $\gamma$  orientation maps in steels. *In Solid State Phenomena*, 160 :203–210, 2010.
- [10] M. Humbert, P. Blaineau, L. Germain, and N. Gey. Refinement of orientation relations occurring in phase transformation based on considering only the orientations of the variants. *Scripta Materialia*, 64 :114–117, 2011.
- [11] M. Humbert, L. Germain, N. Gey, and E. Boucard. Evaluation of the orientation relations from misorientation between inherited variants : Application to ausformed martensite. *Acta Materialia*, 82 :137–144, 2015.
- [12] P. Blaineau. *Restitution de la microtexture parente à partir de la microtexture héritée mesurée par EBSD : une application aux aciers faiblement alliés*. PhD thesis, Université de Metz, 2010.
- [13] E. Boucard. *Etude de l'influence de l'état métallurgique de l'austénite sur la microstructure de transformation de phase dans les aciers bas carbone*. PhD thesis, Université de Rouen, 2014. [98](#)
- [14] M. Abbasi, T. W. Nelson, C. D. Sorensen, and L. Wei. An approach to prior austenite reconstruction. *Materials Characterization*, 66 :1–8, 2012. [98](#)
- [15] N. Bernier, L. Bracke, L. Malet, and S. Godet. An alternative to the crystallographic reconstruction of austenite in steels. *Materials Characterization*, 89 :23–32, 2014.
- [16] C. Cayron, B. Artaud, and L. Briottet. Reconstruction of parent grains from EBSD data. *Materials Characterization*, 57 :386–401, 2006.
- [17] P. S. Davies. *An Investigation of Microstructure and Texture Evolution in the Near- $\alpha$  Titanium Alloy Timetal® 834*. PhD thesis, University of Sheffield, 2009.
- [18] N. Gey and M. Humbert. Specific analysis of EBSD data to study the texture inheritance due to the  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transformation. *Journal of Materials Science*, 38 :1289–1294, 2003.

#### 4.4. Références

---

- [19] M. G. Glavicic, P. A. Kobryn, and S. L. Bieler, T. R. ans Semiatin. An automated method to determine the orientation of the high-temperature beta phase from measured EBSD data for the low-temperature alpha-phase in Ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering*, A351 :258–264, 2003.
- [20] K. V. M. Krishna, V. D. Tripathi, P. ans Hiwarkar, P. Pant, I. Samajdar, D. Srivastava, and G. K. Dey. Automated reconstruction of pre-transformation microstructures in zirconium. *Scripta Materialia*, 62 :391–394, 2010.
- [21] G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama, and T. Furuhashi. Mapping the parent austenite orientation reconstructed from the orientation of martensite by EBSD and its application to austempered martensite. *Acta Materialia*, 58 :6393–6403, 2010.
- [22] V. Tari, A. D. Rollett, and H. Beladi. Back calculation of parent austenite orientation using a clustering approach. *Journal of Applied Crystallography*, 46 :210–215, 2013.
- [23] M. J. Holzweissig, D. Canadinc, and H. J. Maier. Computation of parent austenite grain orientation from product grain orientations upon displacive phase transformations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21 :085009, 2013. [98](#)
- [24] G. Kurdjumov and G. Sachs. Over the mechanisms of steel hardening. *Z. Phys*, 64 :325–343, 1930. [99](#)
- [25] A. B. Greninger and A. R. Troiano. The mechanism of martensite formation. *Trans. AIME*, 185 :590–598, 1949. [99](#)
- [26] P. W. Trimby. Orientation mapping of nanostructured materials using transmission Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope. *Ultramicroscopy*, 120 :16–24, 2012. [101](#)
- [27] R. R. Keller and R. H. Geiss. Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope. *Journal of Microscopy*, 2012. [101](#), [102](#)
- [28] F. Niessen, A. Burrows, and A. Bastos Da Silva Fanta. A systematic comparison of on-axis and off-axis transmission Kikuchi diffraction. *Ultramicroscopy*, 186 :158–170, 2018. [101](#)
- [29] S. Ahmed, J. M. Titchmarsh, M. R. Kilburn, and C. R. M. Grovenor. Examination of the influence of boron on the microstructure and properties of low C ferritic steels using NanoSIMS and TEM. *Applied Surface Science*, 252 :7062–7065, 2006. [104](#)
- [30] E. Muller, J. Panitz, and S.B. Mc Lane. The atom-probe field ion microscope. *Review of scientific instruments*, 39 :83–8, 1968. [107](#)
- [31] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfig, B. P. Geiser, and T. F. Kelly. *Local electrode atom probe tomography*. Springer, 2013. [107](#), [108](#), [112](#), [115](#)
- [32] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer. *Atom Probe Microscopy*, volume 160 of *Springer Series in Materials Science*. Springer New York Heidelberg Dordrecht Lond, 2012. [107](#), [108](#), [114](#), [118](#)

- [33] W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage. *Atom probe tomography : put theory into practice*. Elsevier, 2nd edition edition, 2016. [107](#), [114](#)
- [34] S. Duval. *Technique d'analyse par effet de champ : La sonde atomique*. Technical report, LIFCO, 2005. [109](#)
- [35] E. Bémont, A. Bostel, M. Bouet, S. Da Costa, G. and Chambreland, B. Deconihout, and K. Hono. Effects of incidence angles of ions on the mass resolution of an energy compensated 3D atom probe. *Ultramicroscopy*, 95 :231–238, 2003. [110](#)
- [36] P. Panayi. Reflectron, 2012. Brevet US 8,134,119 B2. [110](#)
- [37] B. Gault, M. P. Moody, F. De Geuser, D. Haley, L. T. Stephenson, and S. Ringer. Origin of the spatial resolution in atom probe microscopy. *Applied Physics Letters*, 95 :034103, 2009. [111](#)
- [38] D. Blavette, P. Duval, L. Letellier, and M. Guttman. Atomic-scale APFIM and TEM investigation of grain boundary microchemistry in Astroloy nickel base superalloys. *Acta Materialia*, 44 :4995–5005, 1996. [111](#)
- [39] F. Vurpillot, A. Bostel, E. Cadel, and D. Blavette. The spatial resolution of 3D atom probe in the investigation of single-phase materials. *Ultramicroscopy*, 84 :213–224, 2000. [111](#)
- [40] E. Cadel. *Etude de la ségrégation intra et intergranulaire de solutés par sonde atomique tomographique et microscopie en transmission*. PhD thesis, Université de Rouen, 2000. [115](#)
- [41] M. K. Miller. The effect of local magnification and trajectory aberrations on atom probe analyses. *Journal de physique*, Colloque C6(11) :565–570, 1987. [114](#)
- [42] M. K. Miller and M. G. Hetherington. Local magnification effects in the atom probe. *Surface Science*, 246 :442–449, 1991. [114](#)
- [43] F. Vurpillot, A. Cerezo, D. Blavette, and D. J. Larson. Modeling image distortions in 3DAP. *Microscopy and Microanalysis*, 10 :384–390, 2004. [114](#)
- [44] L. Letellier. *Etude des joints de grains et interphases dans les superalliages astroloy par microscopie électronique et tomographie atomique*. PhD thesis, Université de Rouen, 1994. [114](#)
- [45] B. P. Geiser, T. F. Kelly, D. J. Larson, J. Schneir, and J. P. Roberts. Spatial distribution maps for atom probe tomography. *Microscopy and Microanalysis*, 13 :437–447, 2007. [118](#), [119](#)
- [46] W. R. Thomas and B. Chalmers. The segregation of impurities to grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 3 :17–21, 1955. [120](#)
- [47] J. D. H. Hughes and G. T. Rogers. High-resolution autoradiography of trace boron in metals and solids. *Journal of the Institute of Metals*, 95 :299–302, 1967. [120](#)
- [48] Y. Ishida, F. Iida, N. Koyama, and H. Shimizu. An analysis of tin diffusion along the grain boundary of an Fe-Mn alloy by micro-auger spectroscopy. *Scripta Metallurgica*, 10 :1021–1024, 1976. [120](#)

- [49] L. Karlsson, H. Nordén, and H. Odelius. Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—I large scale segregation behaviour. *Acta Metallurgica*, 36 :1–12, 1988. [120](#)
- [50] J. B. Seol, N. S. Lim, B. H. Lee, L. Renaud, and C. G. Park. Atom probe tomography and nano secondary ion mass spectroscopy investigation of the segregation of boron at austenite grain boundaries in 0.5 wt.% carbon steels. *Metals and Materials International*, 17 :413–416, 2011. [120](#)
- [51] J. B. Seol, G. H. Gu, N. S. Lim, S. Das, and C. G. Park. Atomic scale investigation on the distribution of boron in medium carbon steels by atom probe tomography and EELS. *Ultramicroscopy*, 110 :783–788, 2010. [120](#)
- [52] G. Shigesato, T. Fujishiro, and T. Hara. Boron segregation to austenite grain boundary in low alloy steel measured by aberration corrected STEM–EELS. *Materials Science and Engineering: A*, 556 :358–365, 2012. [120](#)
- [53] G. M. Carinci. Grain boundary segregation of boron in an austenitic stainless steel. *Applied Surface Science*, 76–77 :266–271, 1994. [120](#)
- [54] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe. Segregation of boron at prior austenite grain boundaries in a quenched martensitic steel studied by atom probe tomography. *Scripta Materialia*, 96 :13–16, 2015. [120](#), [125](#)
- [55] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe. Atomic scale investigation of non-equilibrium segregation of boron in a quenched Mo-free martensitic steel. *Ultramicroscopy*, 159 :240–247, 2015. [125](#)
- [56] G. Da Rosa, P. Maugis, A. Portavoce, J. Drillet, N. Valle, E. Lentzen, and K. Hoummada. Grain-boundary segregation of boron in high-strength steel studied by Nano-SIMS and atom probe tomography. *Acta Materialia*, 182 :226–234, 2020. [125](#)
- [57] M. K. Miller, K. L. Russel, and G. B. Thompson. Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB. *Ultramicroscopy*, 102 :287–298, 2005. [126](#)
- [58] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Yamaguchi, and M. Sugiyama. Development of atom probe specimen preparation techniques for specific regions in steel materials. *Ultramicroscopy*, 107 :744–749, 2007. [126](#)

# Chapitre 5

## Résultats

### Sommaire

---

<b>5.1 Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore</b> . . . . .	<b>136</b>
5.1.1 Données expérimentales . . . . .	136
5.1.2 Discussion . . . . .	170
<b>5.2 Confrontation qualitative au modèle</b> . . . . .	<b>175</b>
5.2.1 Données issues du modèle numérique . . . . .	176
5.2.2 Discussion . . . . .	182
<b>5.3 Conclusion</b> . . . . .	<b>190</b>
<b>5.4 Références</b> . . . . .	<b>193</b>

---

*La ségrégation intergranulaire du bore dans les aciers trempants a été étudiée expérimentalement et numériquement. Les résultats expérimentaux présentés ici ont été obtenus par analyse APT avec l'application du protocole de préparation des échantillons, chapitre 4. Les résultats numériques sont extraits de simulations réalisées avec le modèle présenté en chapitre 3. Une confrontation de ces résultats et une discussion sont proposées pour l'étude de l'évolution temporelle de la ségrégation intergranulaire du bore dans les aciers trempants lors d'un traitement isotherme à 600°C après une trempe à 50°C/s depuis l'équilibre thermodynamique à 1000°C.*



## 5.1 Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

### 5.1.1 Données expérimentales

La liste des anciens joints de grains austénitiques analysés en sonde atomique tomographique lors de cette étude, associés à leur traitements thermiques respectifs, décrits au [chapitre 2](#), est dressée en tableau 5.1. Le référencement des échantillons a été choisi de la manière suivante. Un joint de grains est associé à la lettre *J* ainsi qu'à un numéro. Chaque numéro permet de distinguer individuellement les joints de grains analysés. L'état thermique des échantillons dans lesquels sont prélevés les joints de grains, est référencé en fonction du traitement thermique appliqué, figure 5.1. Pour rappel, l'état noté *AQ*, de l'anglais *as quenched*, est représentatif de l'état de départ, l'état d'équilibre à 1000°C. L'échantillon est maintenu à 1000°C jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique, puis trempé à 300°C/s jusqu'à température ambiante. On suppose qu'une trempe à 300°C/s est suffisamment rapide pour qu'il n'y ait pas de diffusion parmi les différentes espèces (solutés, lacunes et complexes), l'état est supposé figé. Les autres traitements thermiques ont une appellation qui dépend du temps passé sur le palier à 600°C : *0sec.* pour 0 seconde de maintien, *5sec.* pour 5 secondes de maintien, etc. Ils ont suivi une trempe à 50°C/s entre 1000°C (après avoir atteint l'équilibre) et 600°C, puis ont été maintenus à 600°C pendant un temps donné, et sont enfin trempés à 300°C/s jusqu'à l'ambiante. On s'attend à ce que l'état *0sec.* présente un fort enrichissement du joint de grains en solutés par le mécanisme de ségrégation hors-équilibre dû à l'élimination des lacunes en excès après la trempe de 1000°C à 600°C vers les JG. La notation des échantillons analysés par APT comprend le nom du joint de grains analysé et le traitement thermique qui lui est associé. La principale hypothèse qui est faite dans les traitements thermiques est que la trempe de 300°C/s fige l'état d'avant trempe, *i.e.* que rien ne se passe au cours de cette trempe.

Sur les cinq états thermiques qui ont été étudiés (figure 5.1), seul l'état *25sec.* n'a pas pu être étudié par APT. Cela est lié à la réussite aléatoire à la fois de la fabrication des échantillons, qui reste très longue et relativement difficile malgré les précautions prises, et de leur analyse en sonde atomique tomographique, avec des ruptures de la pointe avant l'analyse de la zone d'intérêt. Sur un peu moins de quarante prélèvements de PAGB, 14 ont abouti à une pointe analysable en sonde

État	Traitement thermique	Nom échantillon APT
AQ	1000°C (5min) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$	J1-AQ
		J2-AQ
0 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (0 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$	J3-0
		J4-0
5 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (5 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$	J5-5
25 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (25 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$	Pas d'échantillon
100 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (100 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$	J6-100

TABLEAU 5.1 – Nomenclature des anciens joints de grains austénitiques analysés dans ces travaux par sonde atomique tomographique, et le traitement thermique qui leur a été appliqué. Chaque état correspond à un seul échantillon massif dans lequel plusieurs joints de grains peuvent être prélevés. Les prélèvements réalisés sur l'échantillon maintenu 25 secondes à 600°C n'ont pas abouti à un résultat APT.

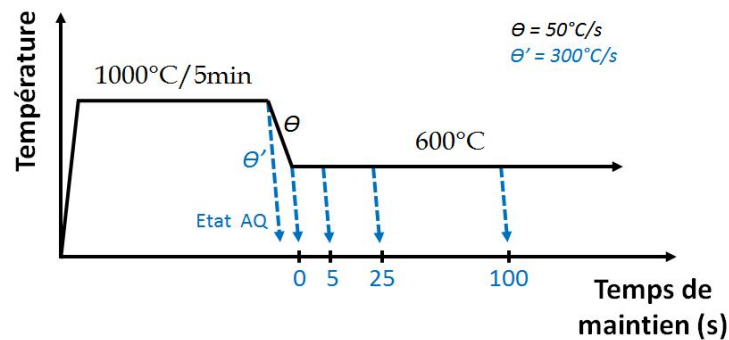


FIGURE 5.1 – Traitements thermique appliqués aux échantillons d'acier trempant au bore par dilatométrie. Données reportées en tableau 5.1.  $\theta$  et  $\theta'$  sont les vitesses de refroidissement de consigne des traitements thermique.

atomique tomographique, dont 6 ont permis l'analyse d'un PAGB.

Les résultats présentés dans la suite de ce chapitre concernent les éléments dont la ségrégation aux anciens joints de grains austénitiques a été observée, ainsi que ceux de deux éléments qui n'ont pas ségrégué (Si et Al), pour comparaison. Les données APT issues des échantillons sont étudiées après un traitement et une reconstruction 3D (chapitre 4). L'analyse de ces données est réalisée avec la version 6.1 du logiciel GPM3Dsoft du laboratoire GPM.

## Exploitation des données : État AQ, échantillons J1-AQ et J2-AQ

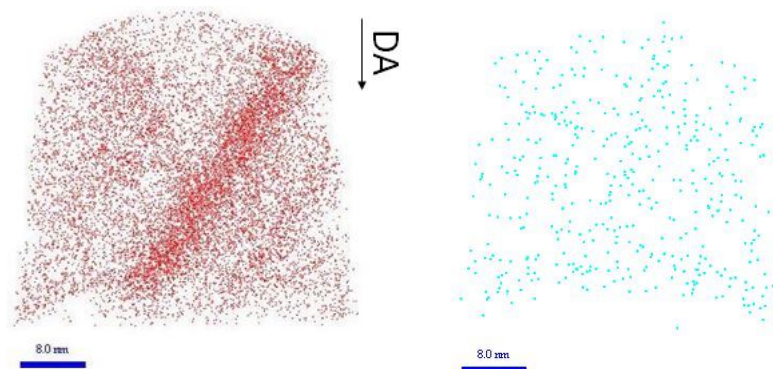
### 1- Résultats bruts de reconstruction

Pour étudier l'état trempé depuis l'équilibre thermodynamique à 1000°C, AQ, les données APT issues des échantillons J1-AQ et J2-AQ sont étudiées. La figure 5.2 et la figure 5.3 regroupent les reconstructions 3D des échantillons J1-AQ et J2-AQ. La composition chimique extraite de chaque pointe analysée de l'état AQ, est présentée dans le tableau 5.2.

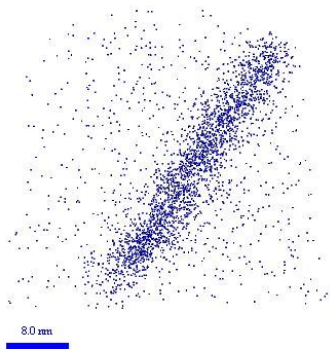
La reconstruction de l'échantillon J1-AQ en figure 5.2, montre une fraction atomique plus élevée en carbone, bore, phosphore, chrome et vanadium autour d'un même plan, ce qui traduit la présence d'une interface. Dans la structure étudiée, les interfaces présentant un enrichissement en ces éléments sont les PAGB. Ainsi, et jusqu'à la fin de ce manuscrit, les interfaces présentant un enrichissement à la fois en carbone, bore, phosphore, chrome et vanadium seront considérées comme des PAGB. Le molybdène, le manganèse, le silicium et l'aluminium ne semblent pas avoir enrichi le PAGB. La différence, si il y en a une, de fraction atomique entre l'interface et la matrice des grains n'est pas suffisamment marquée. L'angle entre la normale au plan du joint de grains et l'axe de la pointe est relevé à 57°. La reconstruction de l'échantillon J2-AQ en figure 5.3, met de nouveau en évidence la ségrégation du carbone, du bore, du phosphore et du vanadium au PAGB. L'angle relevé entre l'axe de la pointe et la normale au plan du joint de grains est de 50°. L'échantillon J2-AQ présente également deux interfaces enrichies uniquement en carbone, figure

## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

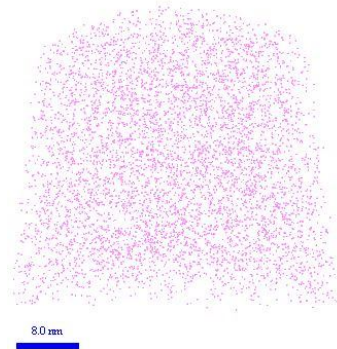
5.3. Les PAGB étant notamment enrichis en bore et en phosphore, leur absence ici traduit la présence d'un autre type d'interface. Dans la structure martensitique, l'interface la plus probable est un joint de lattes. Les analyses NanoSIMS, corrélées aux analyses EBSD, ont par ailleurs montré que les joints de lattes ne présentaient pas de ségrégation de bore, [chapitre 4](#). L'hypothèse sera donc faite tout le long de ce manuscrit qu'en l'absence d'un enrichissement en bore, une interface enrichie en carbone correspond à un joint de lattes. La ségrégation du carbone aux joints de lattes n'a pu avoir lieu qu'après la formation de la martensite et de ses joints de lattes. L'absence de bore,



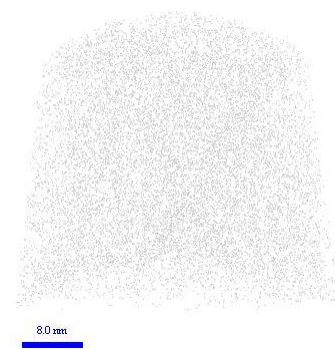
(a) Répartition des atomes de carbone (C) dans le volume reconstruit. (b) Répartition des atomes d'aluminium (Al) dans le volume reconstruit.



(c) Répartition des atomes de bore (B) dans le volume reconstruit.



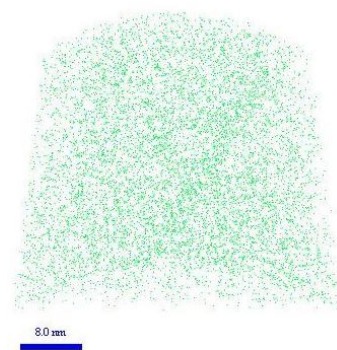
(d) Répartition des atomes de silicium (Si) dans le volume reconstruit.



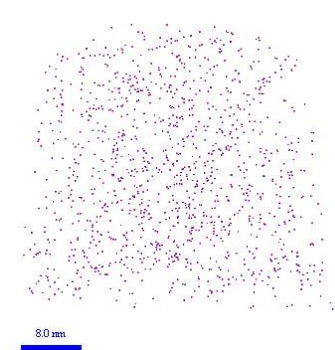
(e) Répartition des atomes de manganèse (Mn) dans le volume reconstruit.



(f) Répartition des atomes de phosphore (P) dans le volume reconstruit.



(g) Répartition des atomes de chrome (Cr) dans le volume reconstruit.



(h) Répartition des atomes de molybdène (Mo) dans le volume reconstruit.

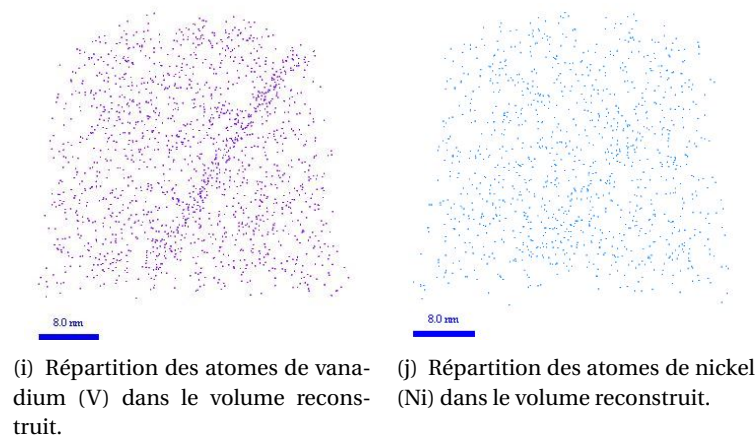


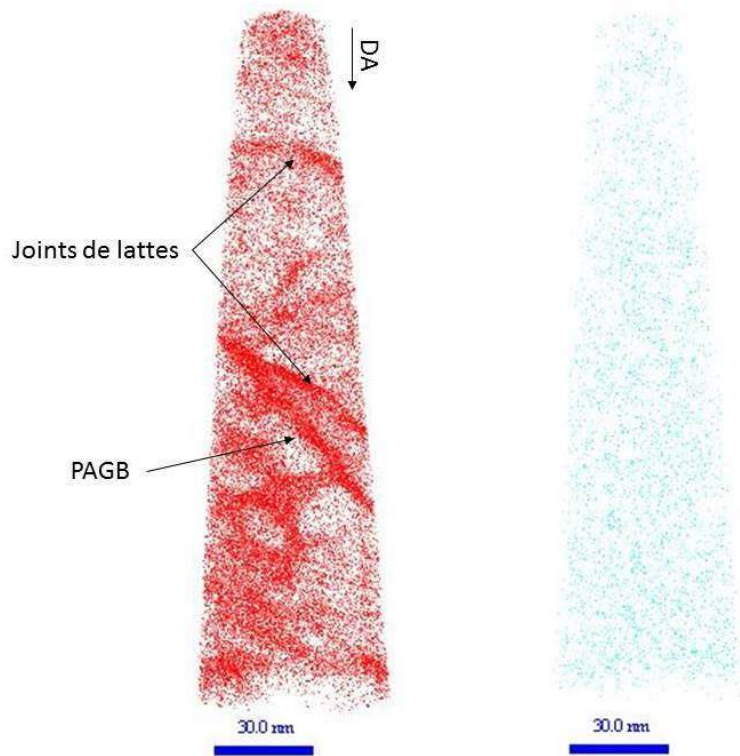
FIGURE 5.2 – Reconstruction 3D de l'échantillon J1-AQ contenant un ancien joint de grains austénitiques (PAGB) orienté à 57° (angle entre la normale au plan du joint de grains et l'axe de la pointe). DA : direction d'analyse.

Échantillons	Teneur des éléments (% atomique)						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
X <sup>0</sup>	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
<b>Compo acier (AQ) sans PAGB</b>	1,515 ±0,013	0,044 ±0,002	0,119 ±0,003	0,547 ±0,006	1,230 ±0,008	0,043 ±0,002	0,845 ±0,007
<b>Compo J1-AQ</b>	1,741 ±0,035	0,039 ±0,004	0,312 ±0,011	0,536 ±0,014	1,259 ±0,021	0,053 ±0,004	0,879 ±0,018
<b>Compo J2-AQ</b>	1,453 ±0,011	0,044 ±0,001	0,164 ±0,003	0,547 ±0,005	1,219 ±0,007	0,045 ±0,001	0,837 ±0,006

TABLEAU 5.2 – Composition chimique moyenne des échantillons de l'état thermique AQ, obtenue par analyse APT avec le logiciel GPM3Dsoft, pour deux échantillons avec PAGB, notés de J1-AQ et J2-AQ et un échantillon sans PAGB représentatif de la composition de la matrice. X<sup>0</sup> est la composition nominale de l'alliage

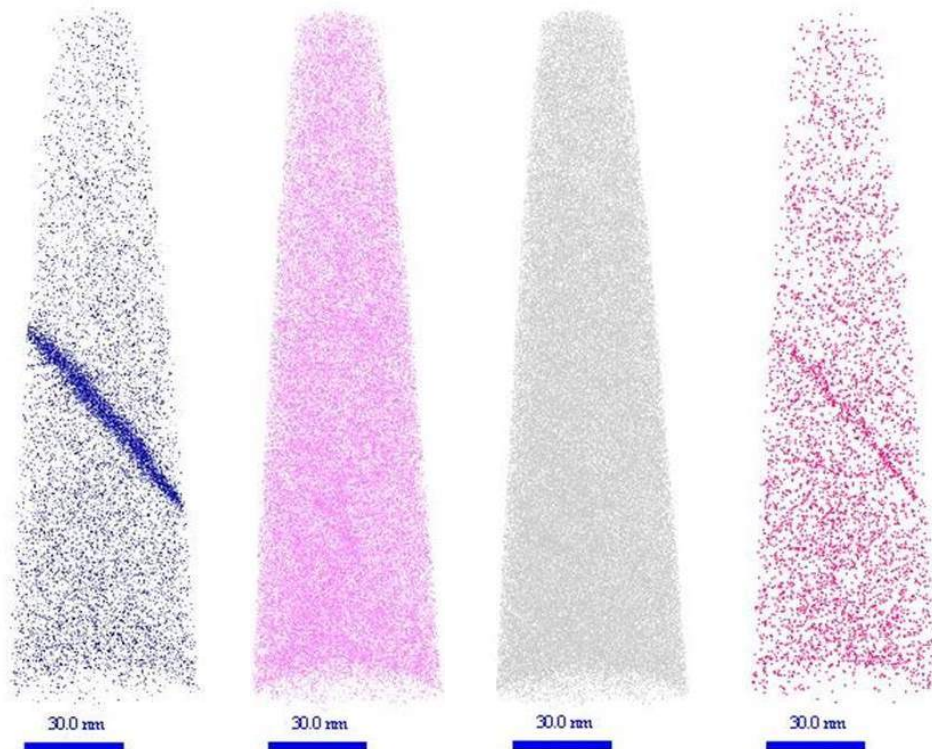
et des autres éléments qui ségrègent aux PAGB, sur les joints de lattes indique qu'ils ne ségrègent pas sur ces interfaces. Le carbone est ainsi susceptible de décorer les interfaces (joint de grains austénitiques, joints de lattes, paquets, etc.) à l'état austénitique et à l'état martensitique. La teneur en carbone relevée dans les PAGB est donc certainement biaisée par une redistribution des solutés vers les interfaces martensitiques après la transformation austénite-martensite. La teneur en carbone analysée par APT aux PAGB n'est donc pas représentative de l'état thermique qui nous intéresse dans cette étude, à savoir l'étude de la ségrégation dans la phase austénitique. Nous ne tiendrons donc pas compte de son évolution dans les échantillons étudiés.

Les compositions présentées dans le tableau 5.2, sont extraites des analyses APT dans le volume reconstruit entier. Elles indiquent une composition moyenne de chacun des éléments composant la pointe analysée. Ces mesures de compositions ont une contribution du bruit de fond qui dépend du nombre de pics sélectionnés pour identifier l'élément dans le spectre de masse. Dans le cas du bore par exemple, la mesure de composition s'effectue sur 5 pics (<sup>10</sup>B<sup>+</sup>, <sup>10</sup>B<sup>2+</sup>, <sup>11</sup>B<sup>+</sup>, <sup>11</sup>B<sup>2+</sup> et <sup>11</sup>B<sup>3+</sup>), il y a donc au total 5 fois la contribution du bruit de fond dans la mesure de composition du bore. Cette multiple contribution du bruit de fond pour certains éléments explique



(a) Répartition des atomes de carbone (C) dans le volume reconstruit.

(b) Répartition des atomes d'aluminium (Al) dans le volume reconstruit.



(c) Répartition des atomes de bore (B) dans le volume reconstruit.

(d) Répartition des atomes de silicium (Si) dans le volume reconstruit.

(e) Répartition des atomes de manganèse (Mn) dans le volume reconstruit.

(f) Répartition des atomes de phosphore (P) dans le volume reconstruit.

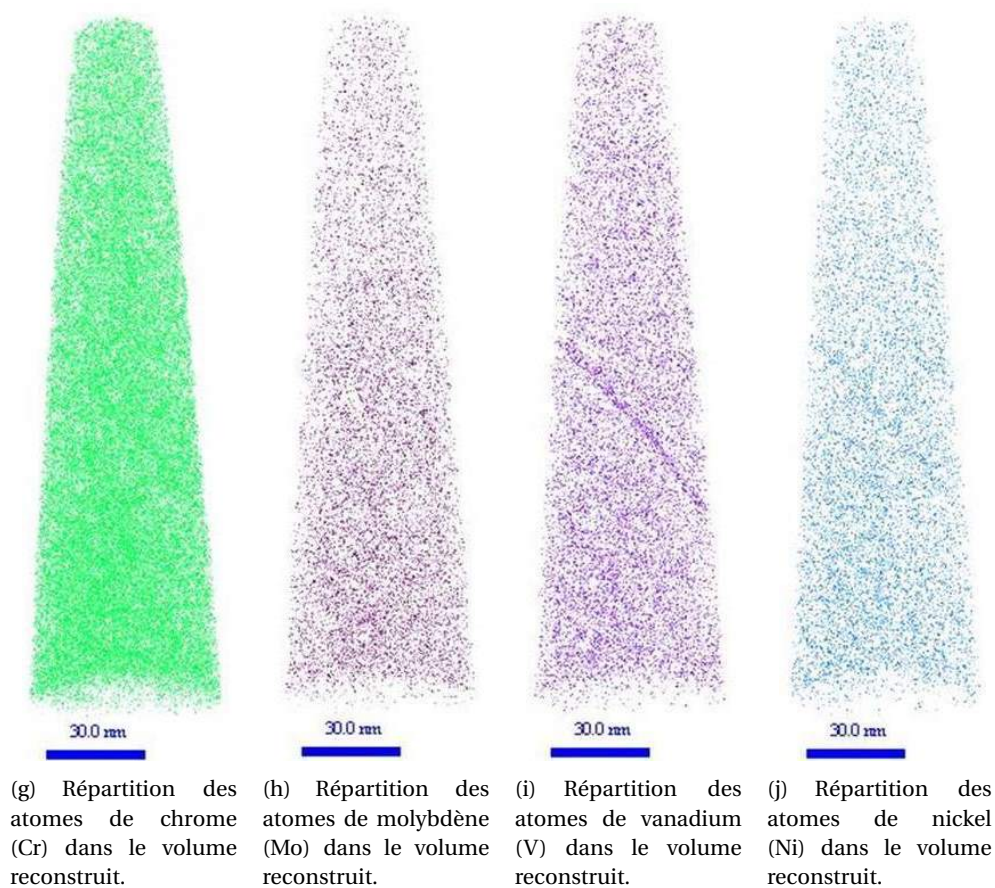


FIGURE 5.3 – Reconstruction 3D de l'échantillon J2-AQ contenant un ancien joint de grains austénitiques (PAGB) orienté à  $50^\circ$  (angle entre la normale au plan du joint de grains et l'axe de la pointe). DA : direction d'analyse.

que les teneurs obtenues par APT soient plus élevées que la composition nominale de l'acier. Par ailleurs, rappelons que la limite de détection de la sonde atomique employée ne permet pas d'isoler le signal du bore sur le spectre de masse dans les grains (chapitre 4). La teneur moyenne en bore relevée exprime ainsi la comptabilisation du bruit de fond. Aussi nous ne tiendrons pas compte de la composition moyenne en bore mesurée dans les grains.

## 2- Analyse du joint de grains

La teneur en solutés aux joints de grains est quantitativement déterminée à partir de deux types de profils de fraction atomique en une dimension à travers l'interface [1] [2], les profils de fraction atomique *standard* et *cumulée*, figure 5.4. Ces profils sont construits à partir d'un volume d'échantillonnage dont la direction est prise parallèlement à la normale au plan du joint de grains, figure 5.4(a). Ce volume est subdivisé en petits parallélépipèdes d'espacement régulier, appelées boîtes d'échantillonnage. L'épaisseur de chaque boîte est choisie inférieure à celle du joint de grains ( $e_{bo\grave{t}e} < e_j$ ). Le nombre d'atomes de chaque boîte fournit un point de mesure, ce qui permet de construire le profil de fraction atomique à travers le joint de grains, figure 5.4(b) et figure 5.4(c). Dans le cas du profil de fraction atomique cumulée, le nombre d'atomes de chaque boîte est cumulé à travers le volume d'analyse. Dans cette étude l'épaisseur des boîtes dans le volume

## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

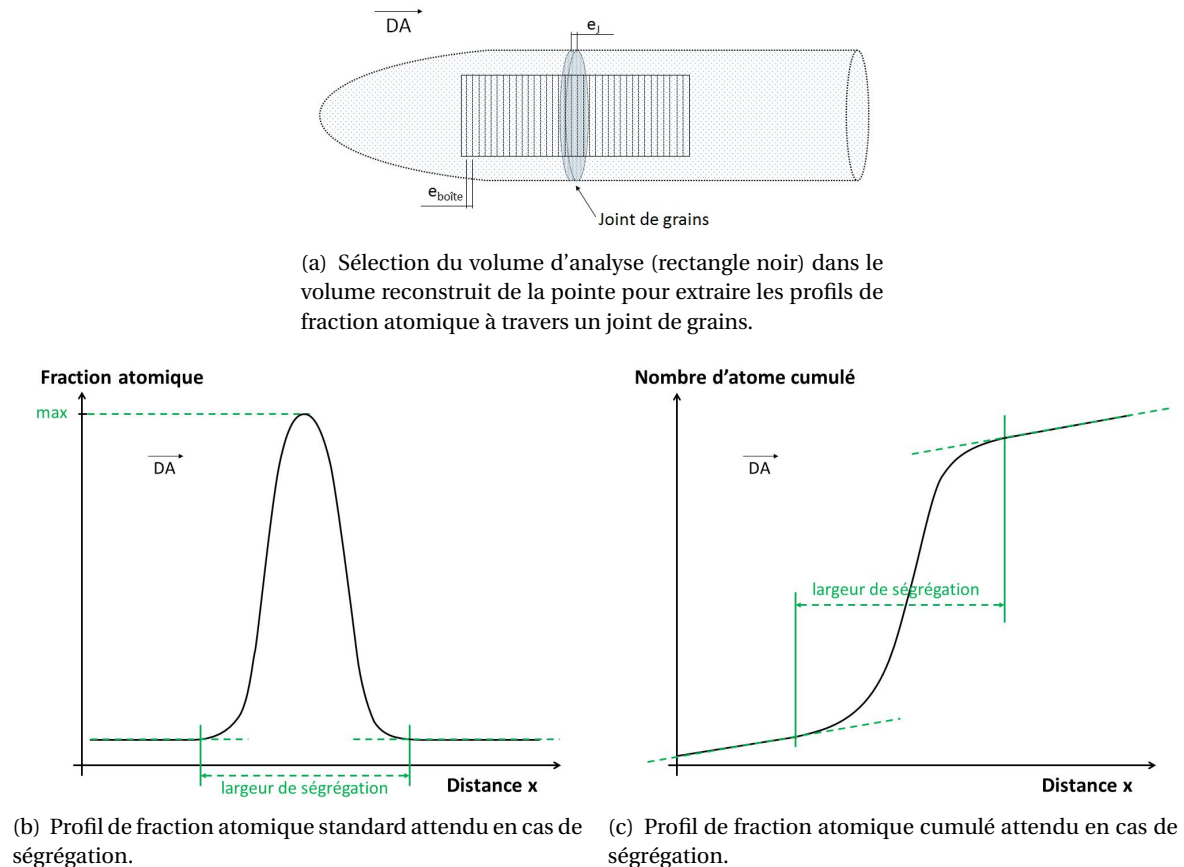


FIGURE 5.4 – Illustration des formes de profils de fraction atomique standard et cumulée attendus dans l'étude d'un joint de grains ségrégué. DA : direction d'analyse APT.

d'analyse était de 0,2 nm, ce qui est proche de la résolution en profondeur de la sonde atomique. La largeur de ségrégation autour du joint de grains, correspondant à la zone enrichie autour du JG par rapport à la matrice, peut être extraite à partir des deux profils. La teneur maximale relevée dans cette largeur de ségrégation est considérée comme étant  $X^J$ , la teneur au joint de grains.

La figure 5.5 regroupe les profils de fraction atomique extraits de l'analyse de l'échantillon J1-AQ. Le changement de pente dans les profils de fraction atomique cumulée démontre une variation locale de la fraction atomique à travers le PAGB. Les ségrégations au PAGB du carbone, du bore, du phosphore, du chrome et du vanadium observées précédemment sur le volume reconstruit en figure 5.2 sont ainsi mis en évidence. Les profils de fraction atomique cumulée révèlent la ségrégation du molybdène, du nickel et du manganèse sur cette même interface. Ces profils permettent également d'affirmer que le silicium et l'aluminium ne ségrègent pas sur le PAGB. La largeur de ségrégation relevée à partir de ces profils de fraction atomique cumulée pour les éléments relevés comme enrichissant l'interface est présentée dans le tableau 5.3. L'étude des profils standards permet d'extraire la teneur au joint de grains et une largeur de ségrégation pour les éléments ségrégués. Les valeurs sont également reportées dans le tableau 5.3. Il est important de rappeler que le nickel présente un recouvrement isotopique avec le phosphore à 31 uma (ions  $^{62}\text{Ni}^{2+}$  et  $^{31}\text{P}^+$ ) et le fer à 29 uma (ions  $^{58}\text{Ni}^{2+}$  et  $^{58}\text{Fe}^{2+}$ ). C'est l'isotope du nickel, qui constitue environ 55% des atomes du pic, qui a été identifié sur le pic à 31 uma pour la reconstruction 3D.

A 29 uma l'élément majoritaire est le fer, mais l'ion  $^{58}\text{Fe}^{2+}$  ne représente qu'environ 55% du pic. Une partie de l'information relative au phosphore est donc attribuée au nickel. Un enrichissement en nickel est observé au PAGB, mais cela pourrait tout aussi bien être du phosphore puisque les atomes de chaque espèce ne peuvent pas être décorrélés dans le pics et que le phosphore apparaît également ségréger au PAGB. Dans un même temps, le pic majoritaire du nickel à 29 uma ( $^{58}\text{Ni}$  présente une abondance naturelle de 68%), n'est pas pris en compte. Il y a donc une grande incertitude sur la quantification et le comportement du nickel dans cet échantillon. L'identification des espèces chimiques dans les spectres de masse et la procédure de reconstruction 3D étant les mêmes pour toutes les analyses APT, cette incertitude est présente pour tous les échantillons APT de l'étude. Nous ne tiendrons donc pas compte des mesures effectuées pour le nickel dans la suite de ce manuscrit.

<i>J1-AQ</i>	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
<b>Largeur de ségrégation extraite du PC (nm)</b>	9,4 ±0,4	-	10,4 ±0,4	-	5,2 ±0,4	5,8 ±0,4	0,8 ±0,4
<b>X<sup>J</sup> extrait du PS (% at.)</b>	5,1 ±1,4	-	1,7 ±0,6	-	1,8 ±0,6	0,3 ±0,3	1,7 ±0,6
<b>X<sup>0</sup> (% at.)</b>	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
<b>Taux s extrait du PS</b>	3 ±1	-	178 ±61	-	2 ±1	15 ±12	2 ±1

TABLEAU 5.3 – Données brutes extraites des profils de fraction atomique standard (PS), et des profils de fraction atomique cumulée (PC) à travers le joint de grains J1-AQ. La largeur de ségrégation est déterminée manuellement à partir du profil de fraction atomique cumulée selon le principe illustré en figure 5.4, X<sup>J</sup> est la teneur relevée au PAGB, X<sup>0</sup> est la teneur nominale et s est le taux d'enrichissement. (-) : pas de donnée car pas de ségrégation.

Le taux d'enrichissement  $s$  défini au chapitre 3 équation 3.12, est extrait du profil de fraction atomique standard suivant la relation 5.1. La teneur dans le cœur du grain, ne peut pas être obtenue avec une analyse APT d'un échantillon contenant un PAGB. Compte tenu de l'échelle des pointes, de l'ordre de la centaine de nanomètres, le cœur du grain ne peut en effet pas être observé en même temps que l'interface. On considère donc ici, et pour tous les échantillons APT de l'étude, que la teneur dans le coeur du grain est égale à la teneur nominale de l'alliage.

$$s = \frac{X^J}{X^0} \tag{5.1}$$

$$\Delta s = s \frac{\Delta X^J}{X^J}$$

Avec,

$s$  : le taux d'enrichissement de l'élément;

$X^J$  : fraction atomique de l'élément au joint de grains;

$X^0$  : fraction atomique nominale de l'élément dans l'alliage, proche de la teneur dans le coeur du

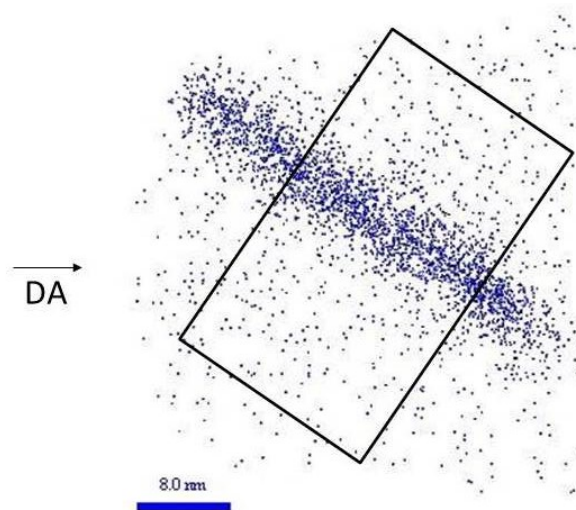


## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

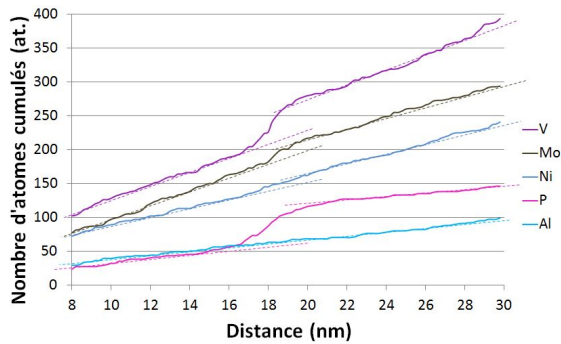
grain;

$\Delta s$  : incertitude de calcul, calculée à partir des incertitudes de mesures  $\Delta X^I$ .

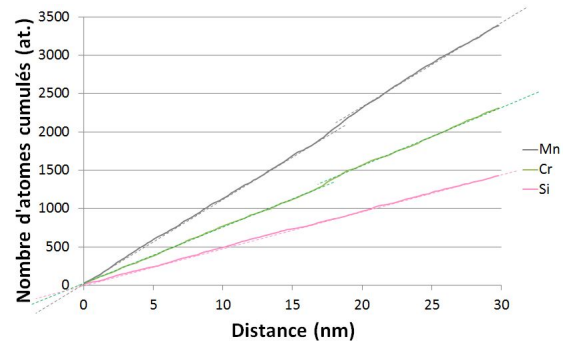
Les largeurs de ségrégation autour du PAGB, relevées à partir des profils de fraction atomique cumulée sont reportées dans le tableau 5.3. Pour le bore elle est de 10,4 nm. Rappelons que pour limiter les effets de grandissement local dus à la présence du PAGB, chapitre 4 figure 4.17, la normale au plan du joint de grains doit être placée parallèlement à l'axe de la pointe. Aussi, lorsque l'incli-



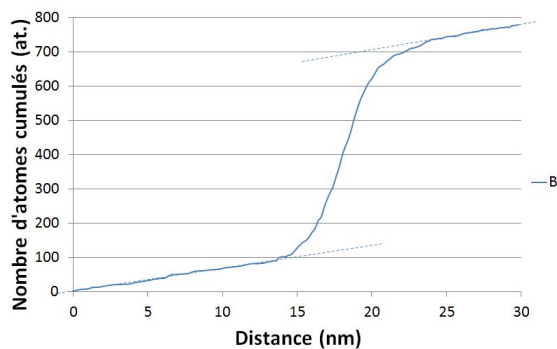
(a) Sélection du volume d'analyse (rectangle noir) dans le volume reconstruit de la pointe, ici symbolisé par les atomes de bore, pour extraire les profils de fraction atomique à travers le joint de grains de l'échantillon J1-AQ. DA : direction d'analyse.



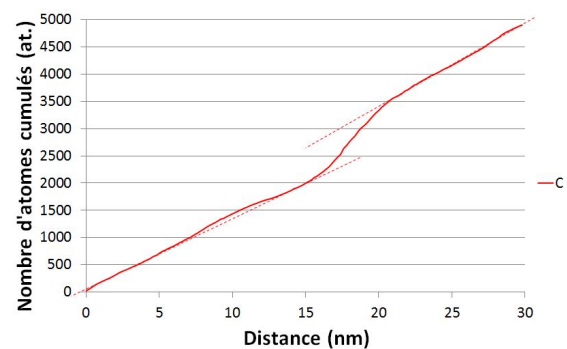
(b) Profils de fraction atomique cumulée de l'aluminium, le phosphore, le molybdène, le vanadium et le nickel.



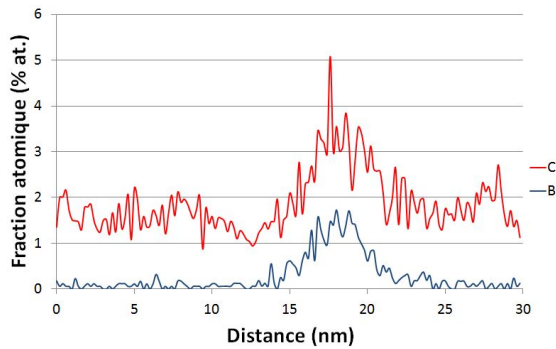
(c) Profils de fraction atomique cumulée du manganèse, du chrome et du silicium.



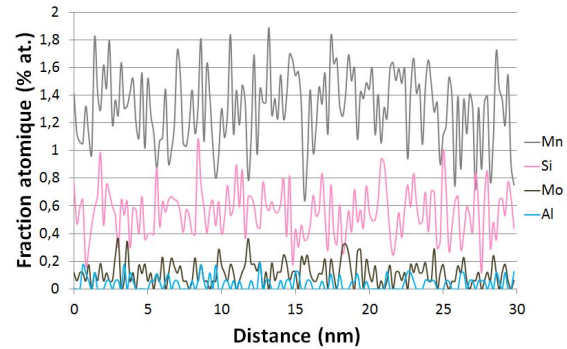
(d) Profil de fraction atomique cumulée du bore.



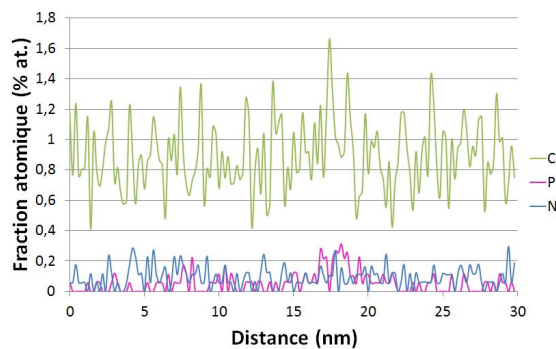
(e) Profil de fraction atomique cumulée du carbone.



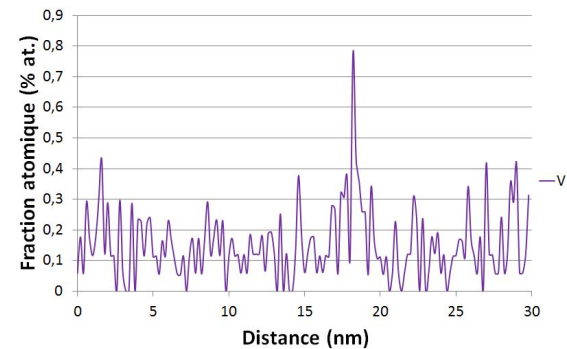
(f) Profils de fraction atomique standard du carbone et du bore.



(g) Profils de fraction atomique standard du manganèse, du silicium, du molybdène et de l'aluminium.



(h) Profils de fraction atomique standard du phosphore, du chrome et du nickel.



(i) Profil de fraction atomique standard du vanadium.

FIGURE 5.5 – Volume analysé et profils de fraction atomique cumulée et standard extrait de l'analyse de l'échantillon J1-AQ.

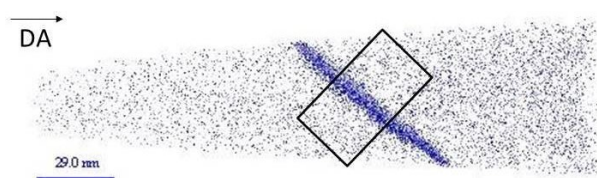
raison du joint de grains est supérieure à  $0^\circ$ , une défocalisation de la trajectoire des atomes se créera au PAGB. Or, l'inclinaison du joint de grains est estimée à  $57^\circ$  pour J1-AQ, ce qui augmente la largeur de ségrégation observée, et diminue la teneur au JG dans les profils de ségrégations. Le taux d'enrichissement dépend de la teneur au JG relevée sur le profil de ségrégation standard, il se trouve donc également sous-estimé. La teneur en bore dans le joint de grains analysé dans l'échantillon J1-AQ est relevée à 1,7%at. Le bore présente le taux d'enrichissement le plus élevé, avec une valeur de 178. Les autres éléments étudiés présentent des taux inférieurs à 15.

Les profils de fraction atomique extraits de l'analyse de l'échantillon J2-AQ sont regroupés dans la figure 5.6. L'analyse des profils de fraction atomique cumulée confirme la ségrégation au PAGB du carbone, du bore, du phosphore et du vanadium observée sur le volume reconstruit en figure 5.3. Ces profils mettent également en évidence la ségrégation du manganèse et du chrome au PAGB, et l'absence de ségrégation de l'aluminium, du silicium et du molybdène à l'interface. La largeur de ségrégation relevée à partir de ces profils de fraction atomique cumulée pour les éléments relevés comme enrichissant l'interface est présentée en tableau 5.4. L'étude des profils standards permet d'extraire la teneur dans le joint de grains et une largeur de ségrégation pour les éléments ségrégés. Les valeurs sont également regroupées dans le tableau 5.4. Les profils de fraction atomique confirment l'enrichissement des joints de lattes en carbone uniquement.

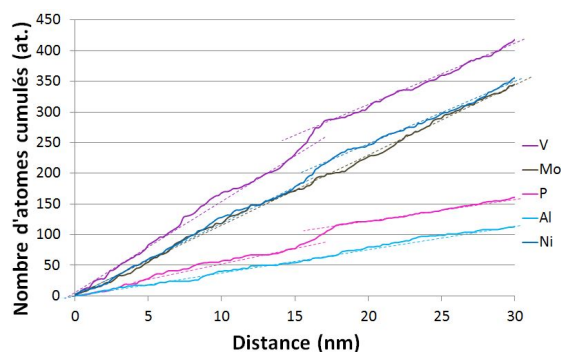
## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

La largeur de ségrégation autour du joint de grains qui est relevée pour le bore dans l'échantillon J2-AQ est de 10,2 nm. L'angle entre la normale au plan du PAGB et l'axe de la pointe, estimé à 50° dans l'échantillon J2-AQ, crée également un effet de grandissement local à l'interface. La teneur en bore dans le joint de grains analysé dans l'échantillon J2-AQ est relevée à 1,8%at. Le bore présente le taux d'enrichissement le plus élevé, avec une valeur d'environ 184. Les autres éléments étudiés présentent des taux inférieurs à 11.

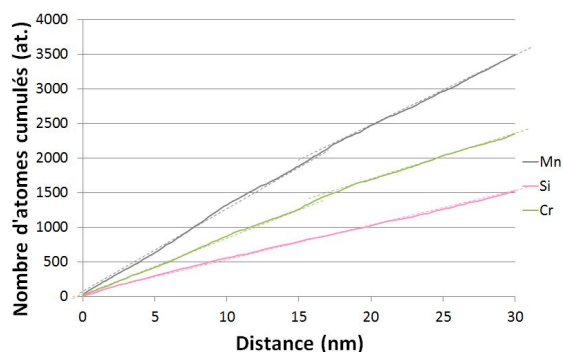
Pour s'affranchir des erreurs dues aux effets de grandissement local, l'excès interfacial est calculé [3] [4]. Cette donnée peut être extraite des analyses APT à partir du profil de fraction atomique cumulée à travers le PAGB, figure 5.7, suivant l'équation 5.2. Un excès d'atomes au joint de grains par rapport à la matrice crée un saut dans le profil de fraction atomique cumulée qui correspond au nombre d'atomes en excès à l'interface,  $N_i^{excès}$ . L'excès interfacial est le nombre d'atomes en excès par unité de surface à travers l'interface dans un volume d'analyse sélectionné. La direction du volume d'analyse est prise parallèlement à la normale au plan du joint de grains, et pour une



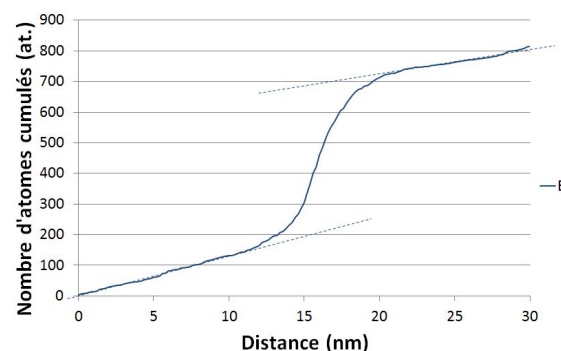
(a) Sélection du volume d'analyse (rectangle noir) dans le volume reconstruit de la pointe, ici symbolisé par les atomes de bore, pour extraire les profils de fraction atomique à travers le joint de grains de l'échantillon J2-AQ. DA : direction d'analyse.



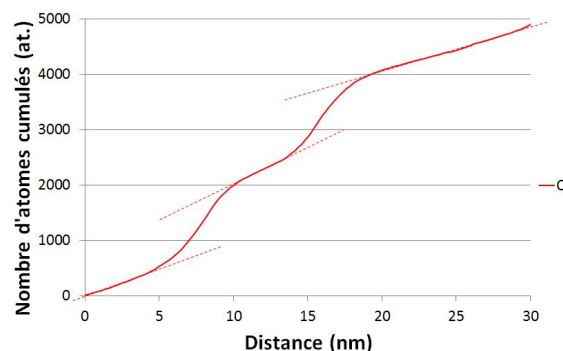
(b) Profils de fraction atomique cumulée de l'aluminium, le phosphore, le molybdène, le vanadium et le nickel.



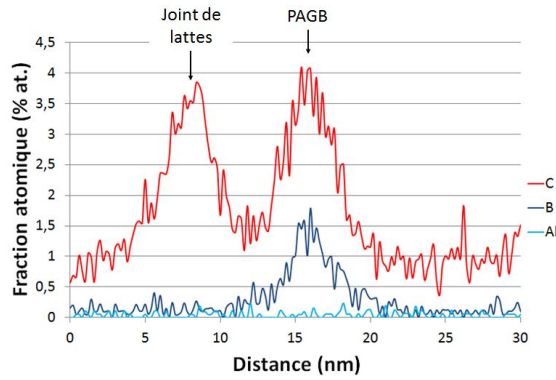
(c) Profils de fraction atomique cumulée du manganèse, du chrome et du silicium.



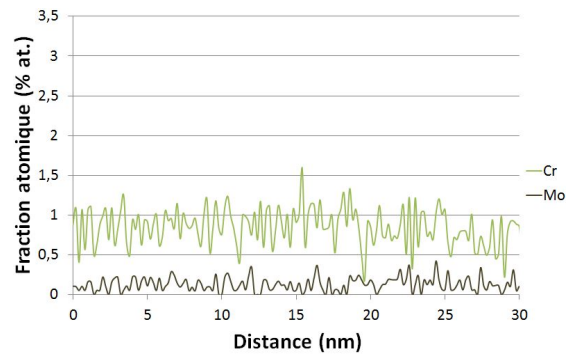
(d) Profil de fraction atomique cumulée du bore.



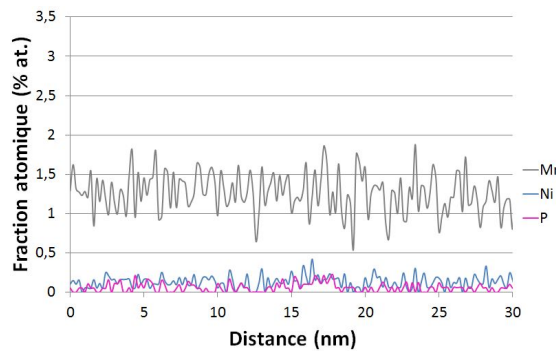
(e) Profil de fraction atomique cumulée du carbone.



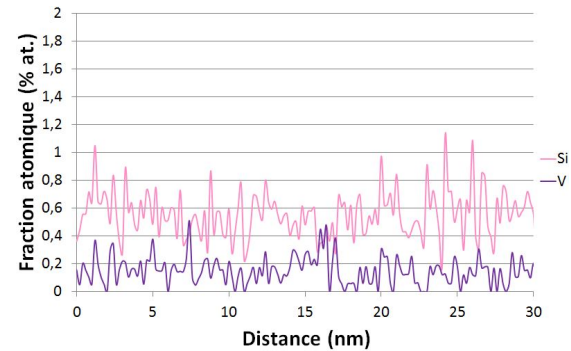
(f) Profils de fraction atomique standard du carbone, du bore et de l'aluminium.



(g) Profils de fraction atomique standard du chrome et molybdène.



(h) Profils de fraction atomique standard du phosphore, du manganèse et du nickel.



(i) Profil de fraction atomique standard du silicium et du vanadium.

FIGURE 5.6 – Volume analysé et profils de fraction atomique cumulée et standard extrait de l'analyse de l'échantillon J2-AQ.

section entièrement dans le joint de grains de telle façon que la surface de joint de grains A dans l'équation 5.2 soit égale à celle du volume. Les données calculées au sein des échantillons J1-AQ et J2-AQ sont reportées dans le tableau 5.5.

$$\Gamma_i = \frac{N_i^{excès}}{\eta A} \tag{5.2}$$

Avec,

$\Gamma_i$  : excès interfacial de Gibbs de l'espèce i;

$N_i^{excès}$  : nombre d'atomes i en excès à l'interface par rapport à la matrice;

$\eta$  : rendement de détection du LEAP 4000HR = 0,37 [5];

A : aire de l'interface.

La valeur de l'excès interfacial de Gibbs pour la ségrégation du bore dans l'échantillon J1-AQ est de 6,0 at/nm<sup>2</sup>, ce qui est proche de la valeur obtenue pour l'échantillon J2-AQ avec 5,0 at/nm<sup>2</sup>. L'incertitude sur la valeur de l'excès interfacial est estimée par l'approche des limites supérieures et inférieures sur les données étudiées.

## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

<i>J2-AQ</i>	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
<b>Largeur de ségrégation extraite du PC (nm)</b>	6,9 ±0,4	–	10,2 ±0,4	–	3,0 ±0,4	2,8 ±0,4	4,2 ±0,4
<b>X<sup>J</sup> extrait du PS (% at.)</b>	4,1 ±1,2	–	1,8 ±0,6	–	1,9 ±0,6	0,2 ±0,2	1,6 ±0,6
<b>X<sup>0</sup> (% at.)</b>	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
<b>Taux s extrait du PS</b>	3 ±1	–	184 ±61	–	2 ±1	10 ±10	2 ±1

TABLEAU 5.4 – Données brutes extraites des profils de fraction atomique standard (PS), et des profils de fraction atomique cumulée (PC) à travers le joint de grains J2-AQ. La largeur de ségrégation est déterminée manuellement à partir du profil de fraction atomique cumulée selon le principe illustré en figure 5.4, X<sup>J</sup> est la teneur relevée au PAGB, X<sup>0</sup> est la teneur nominale et s est le taux d'enrichissement. (–) : pas de donnée car pas de ségrégation.

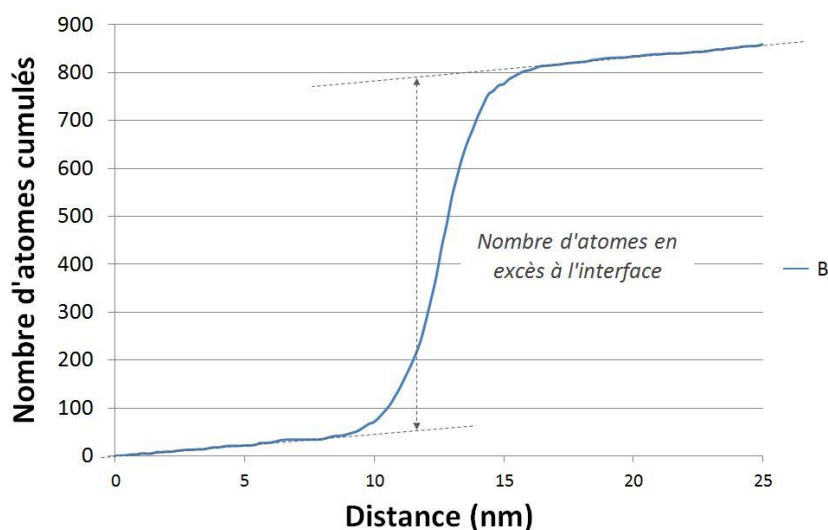


FIGURE 5.7 – Mesure du nombre d'atomes de bore en excès à l'interface.

Échantillons	Excès interfacial de Gibbs (at/nm <sup>2</sup> )						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
<b>J1-AQ</b>	16,2 ±0,6	–	6,0 ±0,1	–	3,9 ±0,6	0,7 ±0,1	1,4 ±0,4
<b>J2-AQ</b>	12,2 ±0,6	–	5,0 ±0,1	–	2,0 ±0,5	0,3 ±0,1	2,7 ±0,5

TABLEAU 5.5 – Excès interfacial au joint de grains calculé à partir des données des analyses APT des échantillons J1-AQ et J2-AQ, avec respectivement A=289 nm<sup>2</sup> et A=324 nm<sup>2</sup>. (–) : pas de donnée car pas de ségrégation.

### 3- Correction des données

La difficulté dans cette étude est de comparer des résultats dans des conditions différentes où les joints de grains n'ont pas la même inclinaison, et sont parfois même très éloignés de la configuration permettant de limiter les effets de grandissement local. Pour s'affranchir de ces effets, ainsi que de la géométrie du joint de grains, une autre approche que le calcul de l'excès interfacial est envisageable : une correction des données. La correction qui est proposée ici modélise le profil de ségrégation, intégrant la partie à l'équilibre et hors-équilibre, par un profil rectangulaire de manière à pouvoir comparer tous les échantillons entre eux en créant une standardisation des mesures. L'étendue de ségrégation du profil standard est ramenée à une largeur fixée,  $e$ , que l'on a choisi proche de l'épaisseur d'un joint de grains avec  $e=0,5$  nm [6]. On suppose avec cette correction que la ségrégation s'est faite de la même façon sur tous les joints de grains. Il est important de noter que comme la largeur de ségrégation réelle dans l'échantillon n'est pas connue, et est certainement différente suivant les états thermiques, la correction sur  $e$  ne permet pas à priori d'approcher une valeur vraie. Si la ségrégation est d'équilibre, la valeur obtenue après correction est peut-être proche de la vérité (lorsque  $e$  est choisi proche de l'épaisseur d'un joints de grains) puisque un profil d'équilibre se rapproche d'un profil rectangulaire, [chapitre 1](#).

La correction des données expérimentales est basée sur la modélisation du profil standard  $X(x)$  issu des analyses APT, par une gaussienne appelée  $X^{gaussienne}(x)$ , puis par sa transformation en un profil rectangulaire appelé  $X^{corrigé}(x)$  de hauteur  $X_{max}^{corrigé}$  et de largeur  $e$ , figure 5.8. Cette correction permet de mesurer une hauteur de ségrégation pour une largeur de profil  $e$  donnée, équation 5.3. Le détail du calcul est reporté en [annexe A](#). Dans cette étude les gaussiennes ont été ajustées aux données expérimentales par un logiciel qui utilise la méthode des moindres carrés par itérations successives.

$$X_{max}^{corrigé} = X_{max} \frac{\sigma\sqrt{2\pi}}{e} \quad (5.3)$$

Les tableaux 5.6 et 5.7 regroupent les données issues des profils de fraction atomique ajustés sous forme de gaussienne et corrigés à travers les échantillons J1-AQ et J2-AQ. Le taux d'enrichissement est calculé selon l'équation 5.1, à partir des données corrigées avec  $X^J = X_{max}^{corrigé}$  et la teneur dans le coeur du grain égale à  $X^0$ . Ce calcul sera appliqué de la même façon aux données corrigées jusqu'à la fin du manuscrit.

Dans le cas du bore, le taux d'enrichissement calculé à partir du profil gaussien,  $X^{gaussienne}(x)$ , de l'échantillon J1-AQ est plus élevé que celui calculé dans J2-AQ, avec respectivement 150 et 139. La même tendance est observée après correction, avec respectivement 1320 et 1087 pour J1-AQ et J2-AQ.

La concentration atomique corrigée peut être exprimée en fonction de la fraction atomique corrigé et du volume atomique moyen dans le grain, mais également en fonction de l'excès interfacial  $\Gamma'$  extrait du profil corrigé, équation 5.4. L'excès interfacial  $\Gamma'$  peut être comparé à l'excès in-

## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

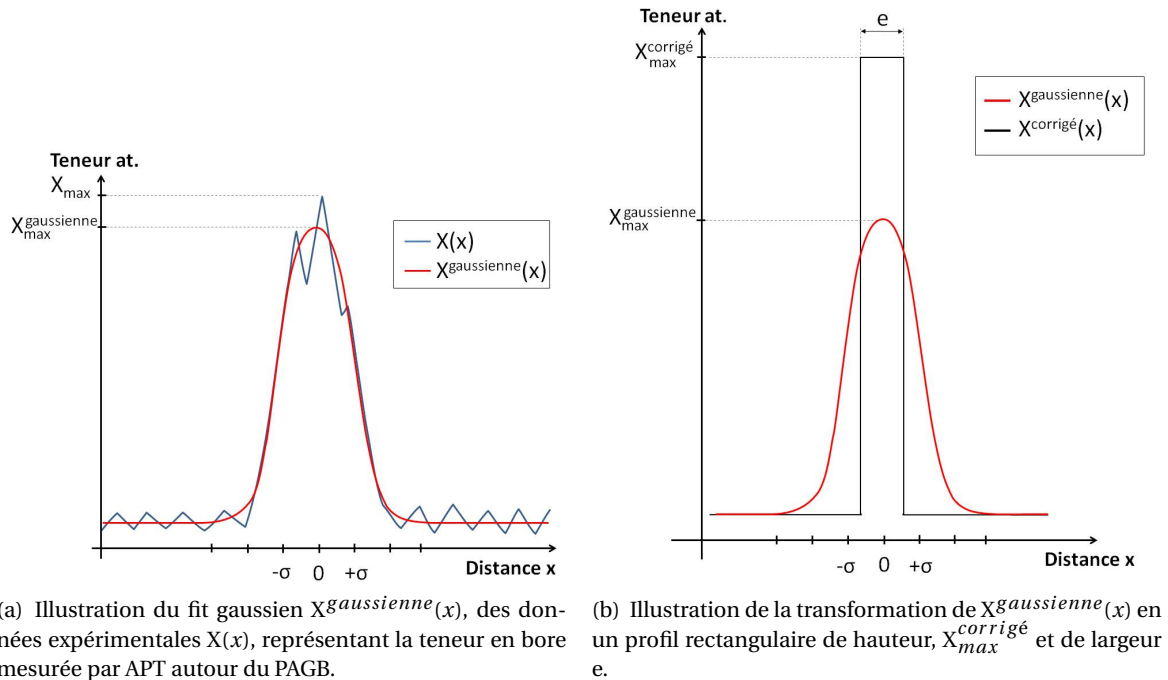


FIGURE 5.8 – Illustration de la correction appliquée aux valeurs expérimentales pour extraire une valeur approchée de la teneur maximale en soluté  $X_{max}^{corrigé}$  sur une largeur de ségrégation  $e$ .

J1-AQ	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
$\sigma$ de $X^{gaussienne}(x)$ (nm)	1,7 $\pm 0,1$	-	1,8 $\pm 0,1$	-	?	1,2 $\pm 0,1$	0,2 $\pm 0,1$
$X_{max}^{gaussienne}$ (% at.)	3,5 $\pm 0,2$	-	1,5 $\pm 0,1$	-	?	0,2 $\pm 0,1$	1,7 $\pm 0,2$
$X_{max}^{corrigé}$ (% at.)	30,3 $\pm 4,0$	-	12,8 $\pm 0,9$	-	?	1,4 $\pm 0,3$	1,4 $\pm 0,7$
$X^0$ (% at.)	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
Taux s à partir de $X^{gaussienne}(x)$	2 $\pm 1$	-	150 $\pm 6$	-	?	11 $\pm 1$	2 $\pm 1$
Taux s à partir de $X^{corrigé}(x)$	18 $\pm 3$	-	1320 $\pm 98$	-	?	64 $\pm 16$	2 $\pm 1$

TABLEAU 5.6 – Données extraites des profils de fraction atomique standard à travers le joint de grains J1-AQ pour un profil de fraction atomique ajusté sous forme de gaussienne, et un profil de fraction atomique corrigé.  $\sigma$  : écart-type de la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{gaussienne}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{corrigé}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la courbe de données corrigées  $X^{corrigé}(x)$ ;  $X^0$  : composition nominale de l'acier; Taux s -  $X^{gaussienne}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{max}^{gaussienne}$ ; Taux s -  $X^{corrigé}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{max}^{corrigé}$ . (-) : pas de donnée car pas de ségrégation. (?) : pas de donnée car ségrégation incertaine ou impossibilité d'isoler un pic de ségrégation.

J2-AQ	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
$\sigma$ de $X^{gaussienne}(x)$ (nm)	2,2 ±0,3	–	1,6 ±0,1	–	?	0,9 ±0,2	?
$X_{max}^{gaussienne}$ (% at.)	3,5 ±0,5	–	1,3 ±0,1	–	?	0,2 ±0,1	?
$X_{max}^{corrigé}$ (% at.)	38,4 ±10,7	–	10,5 ±0,8	–	?	0,7 ±0,3	?
$X^0$ (% at.)	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
Taux s à partir de $X^{gaussienne}(x)$	2 ±1	–	139 ±5	–	?	8 ±1	?
Taux s à partir de $X^{corrigé}(x)$	23 ±7	–	1087 ±83	–	?	34 ±14	?

TABLEAU 5.7 – Données extraites des profils de fraction atomique standard à travers le joint de grains J2-AQ pour un profil de fraction atomique ajusté sous forme de gaussienne, et un profil de fraction atomique corrigé.  $\sigma$  : écart-type de la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{gaussienne}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{corrigé}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la courbe de données corrigées  $X^{corrigé}(x)$ ;  $X^0$  : composition nominale de l'acier; Taux s -  $X^{gaussienne}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{max}^{gaussienne}$ ; Taux s -  $X^{corrigé}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{max}^{corrigé}$ . (–) : pas de donnée car pas de ségrégation. (?) : pas de donnée car ségrégation incertaine ou impossibilité d'isoler un pic de ségrégation.

terfacial  $\Gamma$  extrait des profils de fraction atomique cumulée expérimentaux. Appliquons la formule à l'échantillon J1-AQ.  $\Gamma'$  est égal à 5,5 at/nm<sup>2</sup> (avec  $e=0,5$  nm,  $X_{max}^{corrigé}=12,8$  %at et  $V_{at} = 0,360^3/4$  nm<sup>3</sup>/at pour l'austénite) alors que l'excès interfacial de Gibbs  $\Gamma$  est de 6,0 at/nm<sup>2</sup>. Les valeurs sont proches ce qui permet de valider la correction.

$$C_{max}^{corrigé} = \frac{X_{max}^{corrigé}}{V_{at}} = \frac{\Gamma' S_{profil}}{V_{profil}} \tag{5.4}$$

$$\Gamma' = \frac{X_{max}^{corrigé} e}{V_{at}}$$

Avec,  $C_{max}^{corrigé}$  la concentration atomique corrigée au joint de grains (at/m<sup>3</sup>),  $X_{max}^{corrigé}$  la fraction atomique corrigée au joint de grains,  $V_{at}$  le volume atomique moyen dans le grain (m<sup>3</sup>/at).  $S_{profil}$  est la surface sur laquelle la ségrégation s'étend (m<sup>2</sup>), et  $V_{profil}$  le volume du profil, soit  $V_{profil} = eS_{profil}$  (m<sup>3</sup>).

L'énergie de ségrégation à l'équilibre est estimée suivant la formule 5.5 issue de l'équation de McLean simplifiée, équation 1.7 chapitre 1, qui est valable dans le cas d'une ségrégation à l'équilibre pour un grain infiniment grand. L'énergie de ségrégation peut être estimée à partir des données corrigées (avec  $X^I = X_{max}^{corrigé}$  et  $X^m = X^0$ ). La correction respecte en effet les conditions à la théorie de McLean puisque le profil de ségrégation est rectangulaire ce qui correspond au profil d'une ségrégation d'équilibre sur une largeur proche de l'épaisseur d'un joint de grains. Nous faisons ainsi l'hypothèse dans ce calcul, que tout l'enrichissement qui est observé est à l'équilibre. Parmi les états thermiques analysés, les plus proches des états d'équilibre à 1000°C et 600°C sont



## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

Échantillons	Énergies de ségrégation (eV)						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
J1-AQ	?	-	0,81	-	?	0,46	0,07
J2-AQ	?	-	0,78	-	?	0,39	?

TABLEAU 5.8 – Énergies de ségrégations mesurées pour les éléments qui composent les échantillons J1-AQ et J2-AQ à T=1000°C, avec  $X^J = X_{max}^{corrigé}$  et  $X^m = X^0$ . (-) : pas de ségrégation. (?) : pas de donnée.

respectivement les états AQ (avec les échantillons J1-AQ et J2-AQ) et 100sec. (avec l'échantillon J6-100). Le calcul sera donc appliqué à ces deux états thermiques afin d'extraire l'énergie de ségrégation d'équilibre. Les résultats pour l'état AQ sont reportés dans le tableau 5.8. Les incertitudes sur les données calculées sont estimées avec l'approche des valeurs hautes et basses. L'énergie de ségrégation n'est pas extraite pour le carbone car il a été montré que le carbone ségrège aux interfaces martensitiques, la teneur observée aux PAGB n'est donc pas d'équilibre à 1000°C et ne répond pas aux conditions exigées pour le calcul, il en sera ainsi jusqu'à la fin de ce manuscrit.

$$\Delta E = RT \ln \left( \frac{X^m (1 - X^J)}{X^J} \right) \quad (5.5)$$

Avec,  $\Delta E$  l'énergie de ségrégation (J/mol),  $X^J$  la fraction atomique à l'équilibre de soluté dans le joint de grains, dont le profil est approximé par un rectangle.  $X^m$  est la fraction atomique de soluté dans la matrice, et R la constante des gaz parfait (J/mol.K), avec T la température en Kelvin.

L'énergie de ségrégation estimée pour le bore à cet état thermique est de 0,81 eV et 0,79 eV respectivement pour les échantillons J1-AQ et J2-AQ.

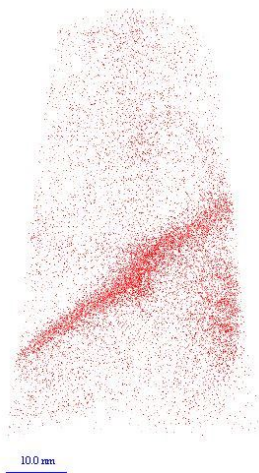
### État 0sec, échantillons J3-0 et J4-0

Pour étudier l'état à 0 seconde sur le palier de maintien à 600°C, figure 5.1, deux échantillons référencés J3-0 et J4-0 ont été analysés, chacun contenant un PAGB. L'étude des reconstructions 3D de ces échantillons (figure 5.9 et figure 5.10) ainsi que des profils de fraction atomique standards et cumulées (figure 5.11 et figure 5.12, tableau 5.9, tableau 5.10 et tableau 5.11) indiquent que le carbone, le bore, le phosphore, le chrome, le vanadium et le molybdène enrichissent les deux PAGB, alors que l'aluminium et le silicium n'y ségrègent pas. Le manganèse ne ségrège que dans le joint de grains de l'échantillon J3-0. Un joint de lattes est observable dans l'échantillon J4-0, où seul le carbone ségrège.

Échantillons	Teneur des éléments (% atomique)						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
$X^0$	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
<b>Compo J3-0</b>	1,397 ±0,025	0,037 ±0,003	0,218 ±0,007	0,549 ±0,011	1,314 ±0,017	0,036 ±0,003	0,871 ±0,014
<b>Compo J4-0</b>	1,587 ±0,012	0,039 ±0,001	0,084 ±0,002	0,573 ±0,005	1,345 ±0,008	0,034 ±0,001	0,893 ±0,006

TABLEAU 5.9 – Composition chimique des échantillons de l'état thermique 0sec., obtenues par analyse APT avec le logiciel GPM3Dsoft. Deux échantillons avec PAGB, notés de J3-0 et J4-0.  $X^0$  est la composition nominale de l'alliage.

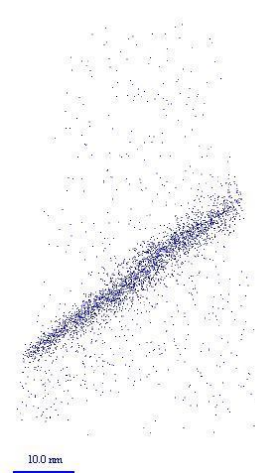
Les largeurs de ségrégation relevées pour les échantillons J3-0 et J4-0, sur les profils de frac-



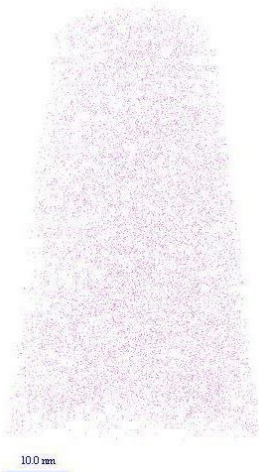
(a) Répartition des atomes de carbone (C) dans le volume reconstruit.



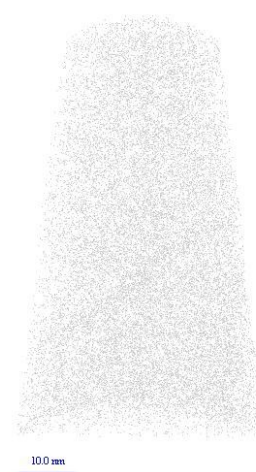
(b) Répartition des atomes d'aluminium (Al) dans le volume reconstruit.



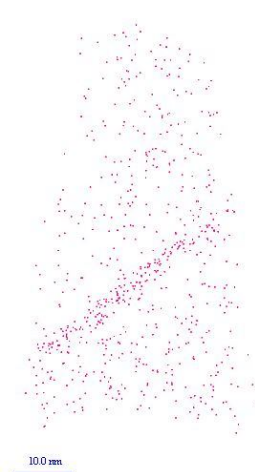
(c) Répartition des atomes de bore (B) dans le volume reconstruit.



(d) Répartition des atomes de silicium (Si) dans le volume reconstruit.



(e) Répartition des atomes de manganèse (Mn) dans le volume reconstruit.



(f) Répartition des atomes de phosphore (P) dans le volume reconstruit.

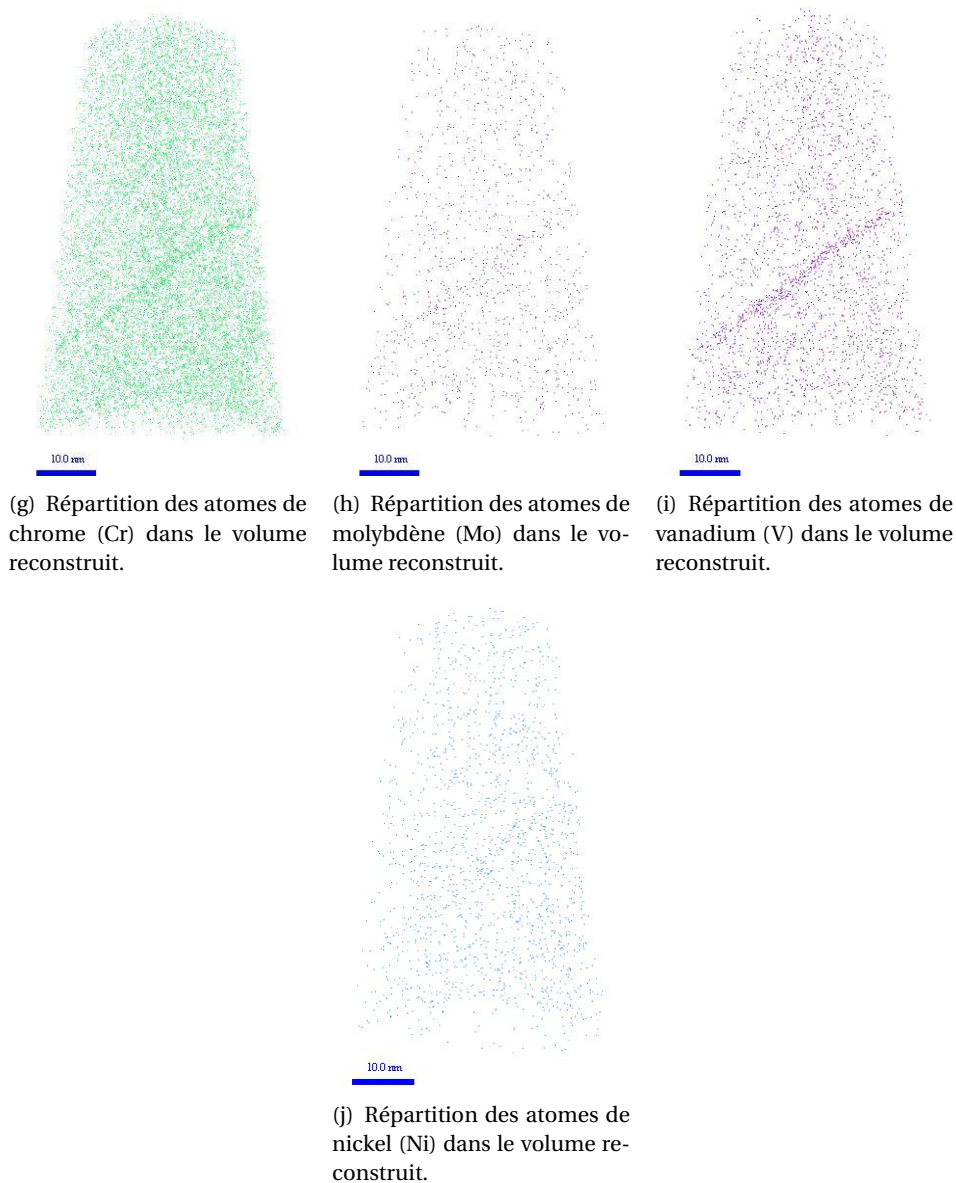
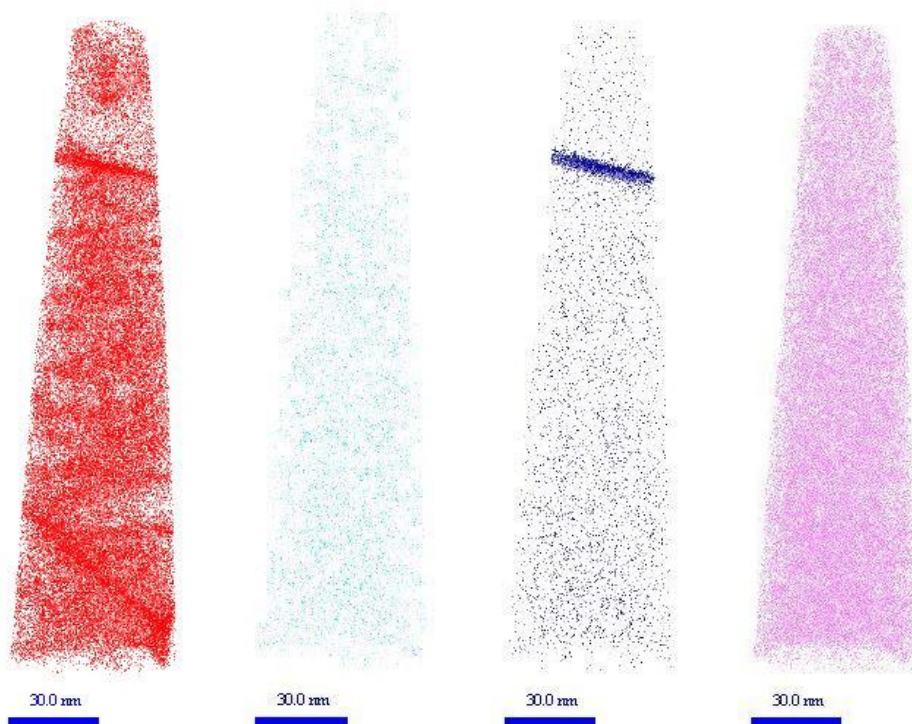


FIGURE 5.9 – Reconstruction 3D de l'échantillon J3-0 contenant un ancien joint de grains austénitiques (PAGB) orienté à  $35^\circ$  (angle entre la normale au plan du joint de grain et l'axe de la pointe).

tion atomique cumulée sont proches, pour le bore elles sont respectivement 7,8 nm et 8,4 nm. La teneur maximale en bore au joint de grains est relevée à 2,6% at et 4,5% at, respectivement pour J3-0 et J4-0. Le bore présente par ailleurs le taux d'enrichissement le plus élevé avec une valeur de 269 et 466 respectivement pour J3-0 et J4-0, tandis que les autres éléments étudiés présentent des taux inférieurs à 20. L'angle relevé entre la normale au plan du joint de grains et l'axe de la pointe pour l'échantillon J3-0 est de  $35^\circ$ . Pour l'échantillon J4-0, l'angle est de  $15^\circ$ .

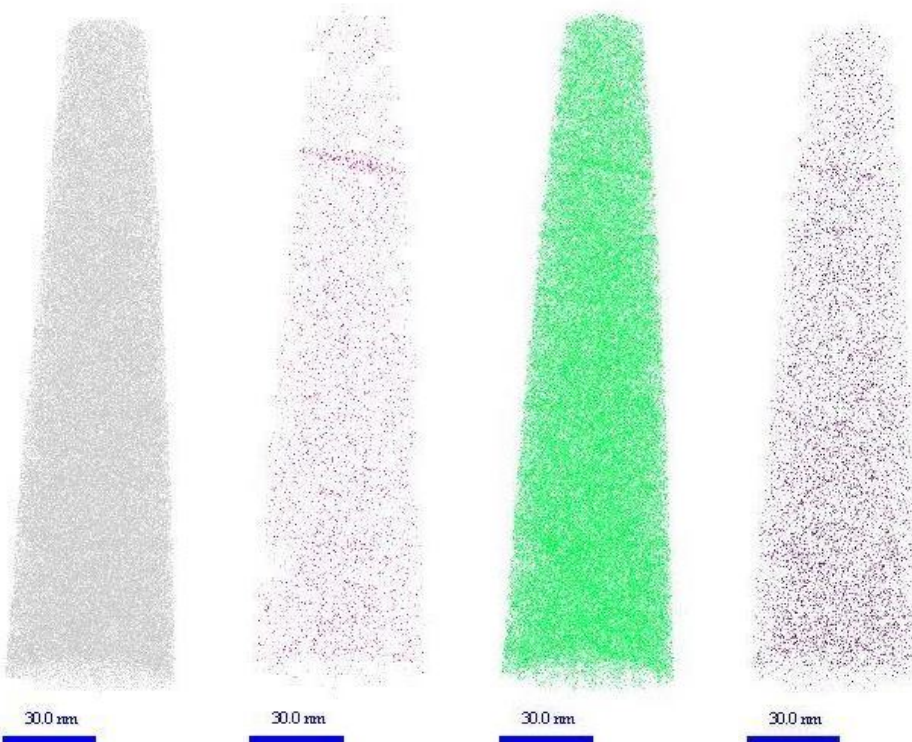


(a) Répartition des atomes de carbone (C) dans le volume reconstruit.

(b) Répartition des atomes d'aluminium (Al) dans le volume reconstruit.

(c) Répartition des atomes de bore (B) dans le volume reconstruit.

(d) Répartition des atomes de silicium (Si) dans le volume reconstruit.



(e) Répartition des atomes de manganèse (Mn) dans le volume reconstruit.

(f) Répartition des atomes de phosphore (P) dans le volume reconstruit.

(g) Répartition des atomes de chrome (Cr) dans le volume reconstruit.

(h) Répartition des atomes de molybdène (Mo) dans le volume reconstruit.

## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

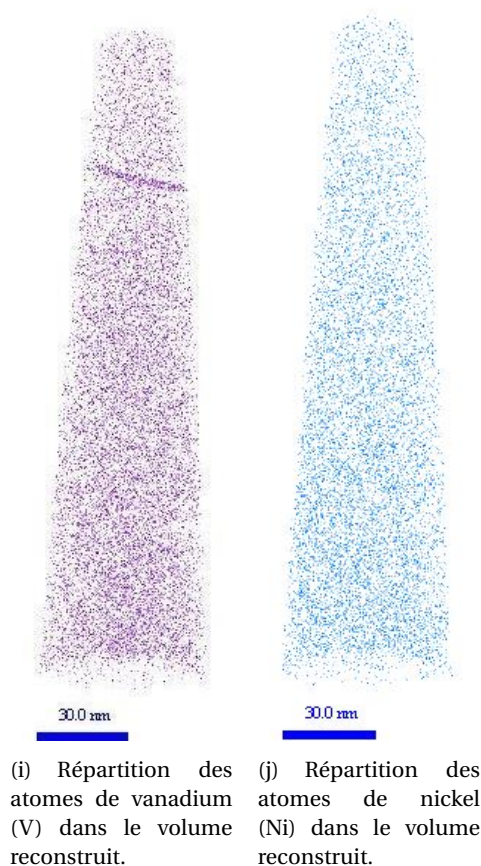


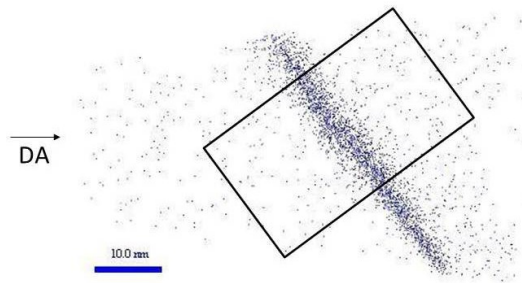
FIGURE 5.10 – Reconstruction 3D de l'échantillon J4-0 contenant un ancien joint de grains austénitiques (PAGB) orienté à 15° (angle entre la normale au plan du joint de grain et l'axe de la pointe).

<i>J3-0</i>	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
<b>Largeur de ségrégation extraite du PC (nm)</b>	8,2 ±0,4	–	7,8 ±0,4	–	1,6 ±0,4	3,2 ±0,4	2,6 ±0,4
<b>X<sup>J</sup> extrait du PS (% at.)</b>	7,0 ±1,5	–	2,6 ±0,7	–	1,7 ±0,5	0,4 ±0,3	1,3 ±0,5
<b>X<sup>0</sup> (% at.)</b>	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
<b>Taux s à partir du PS</b>	4 ±1	–	269 ±71	–	2 ±1	19 ±12	2 ±1

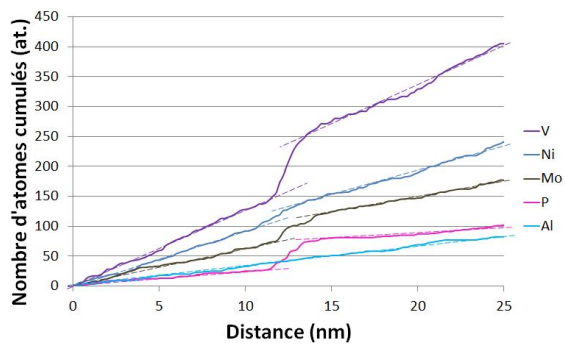
TABLEAU 5.10 – Données brutes extraites des profils de fraction atomique standard (PS), et des profils de fraction atomique cumulée (PC) à travers le joint de grains J3-0. La largeur de ségrégation est déterminée manuellement à partir du profil de fraction atomique cumulée selon le principe illustré en figure 5.4, X<sup>J</sup> est la teneur maximale relevée au PAGB, X<sup>0</sup> est la teneur nominale et s est le taux d'enrichissement. (–) : pas de donnée car pas de ségrégation.

J4-0	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
<b>Largeur de ségrégation extraite du PC (nm)</b>	7,2	-	8,4	-	-	5,2	5,2
	±0,4		±0,4			±0,4	±0,4
<b>X<sup>J</sup> extrait du PS (% at.)</b>	10,3	-	4,5	-	-	0,3	2,0
	±2,0		±1,0			±0,3	±0,7
<b>X<sup>0</sup> (% at.)</b>	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
<b>Taux s à partir du PS</b>	6	-	466	-	-	15	3
	±1		±107			±12	±1

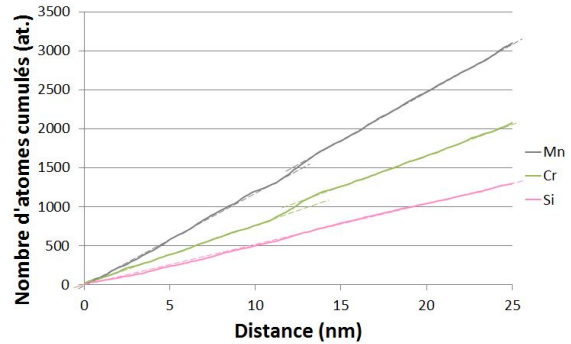
TABLEAU 5.11 – Données brutes extraites des profils de fraction atomique standard (PS), et des profils de fraction atomique cumulée (PC) à travers le joint de grains J4-0. La largeur de ségrégation est déterminée manuellement à partir du profil de fraction atomique cumulée selon le principe illustré en figure 5.4, X<sup>J</sup> est la teneur maximale relevée au PAGB, X<sup>0</sup> est la teneur nominale et s est le taux d’enrichissement. (-) : pas de donnée car pas de ségrégation.



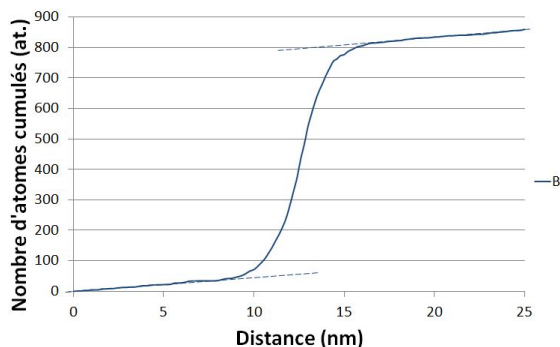
(a) Sélection du volume d’analyse (rectangle noir) dans le volume de la pointe reconstruite, ici symbolisé par les atomes de bore, pour extraire les profils de fraction atomique à travers le joint de grains de l’échantillon J3-0. DA : direction d’analyse.



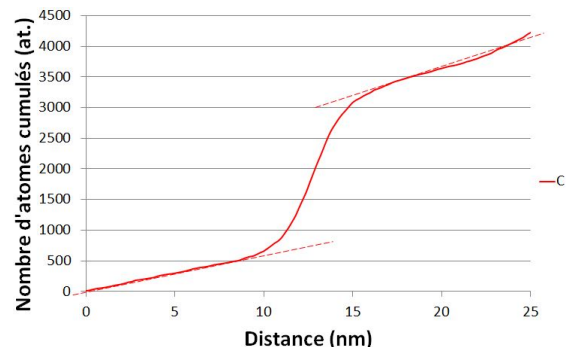
(b) Profils de fraction atomique cumulée de l’aluminium, le phosphore, le molybdène, le vanadium et le nickel.



(c) Profils de fraction atomique cumulée du manganèse, du chrome et du silicium.

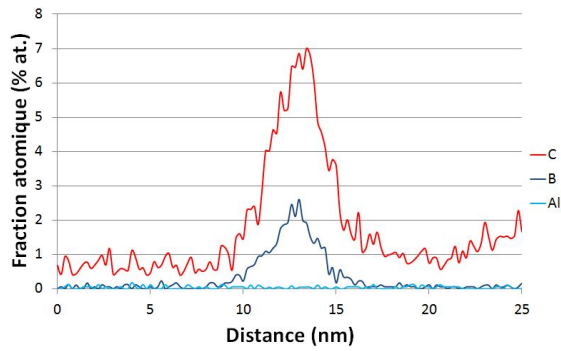


(d) Profil de fraction atomique cumulée du bore.

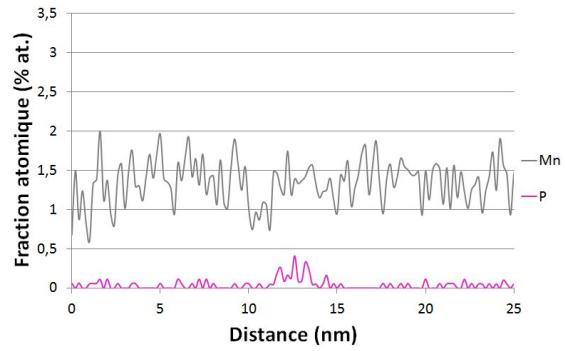


(e) Profil de fraction atomique cumulée du carbone.

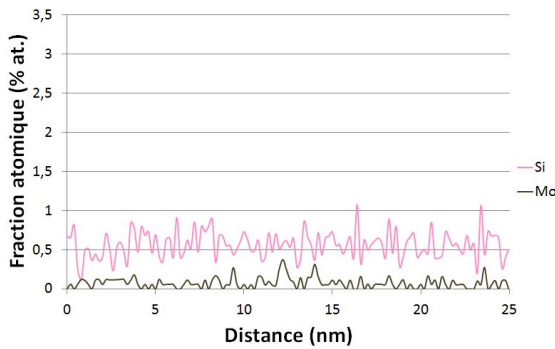
## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore



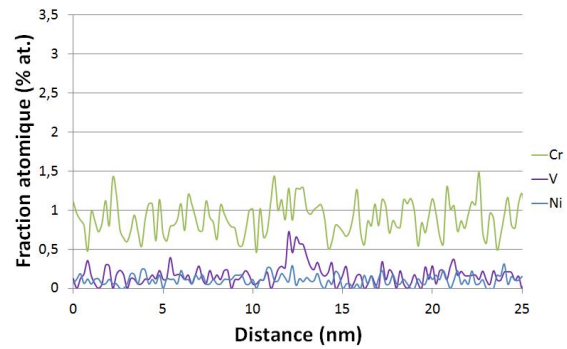
(f) Profils de fraction atomique standard du carbone et du bore.



(g) Profils de fraction atomique standard du manganèse et du phosphore.

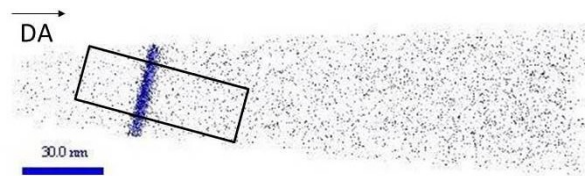


(h) Profils de fraction atomique standard du silicium et du molybdène.

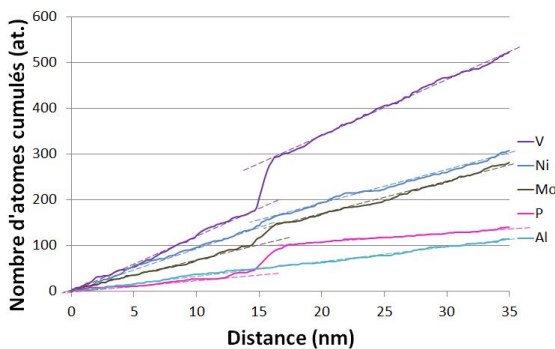


(i) Profil de fraction atomique standard du vanadium, du chrome et du nickel.

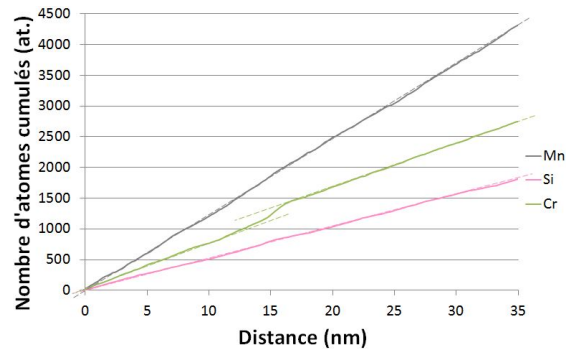
FIGURE 5.11 – Volume analysé et profils de fraction atomique cumulée et standard extrait de l'analyse de l'échantillon J3-0.



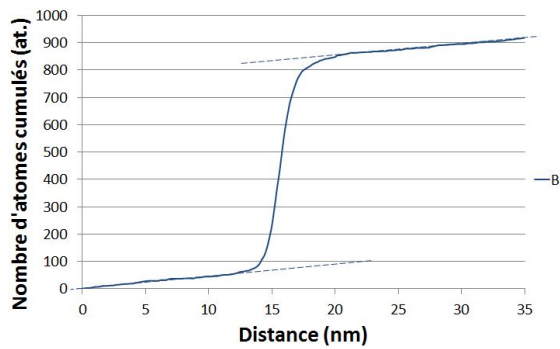
(a) Sélection du volume d'analyse (rectangle noir) dans le volume de la pointe reconstruite, ici symbolisé par les atomes de bore, pour extraire les profils de fraction atomique à travers le joint de grains de l'échantillon J4-0. DA : direction d'analyse.



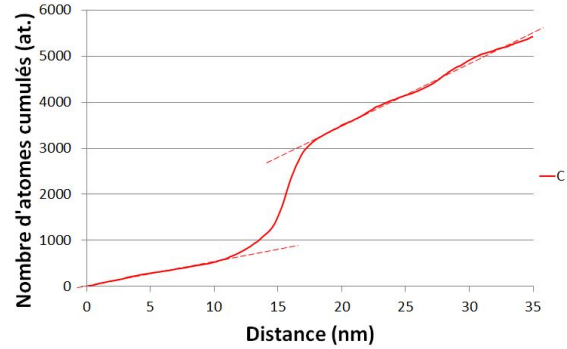
(b) Profils de fraction atomique cumulée de l'aluminium, le phosphore, le molybdène, le vanadium et le nickel.



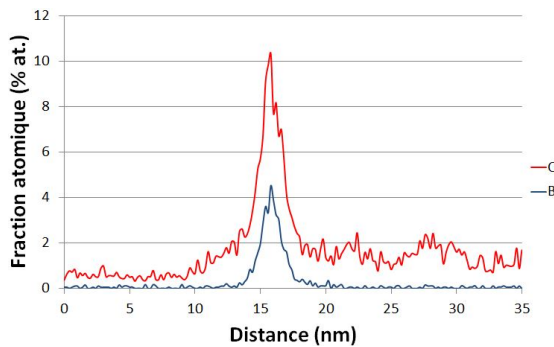
(c) Profils de fraction atomique cumulée du manganèse, du chrome et du silicium.



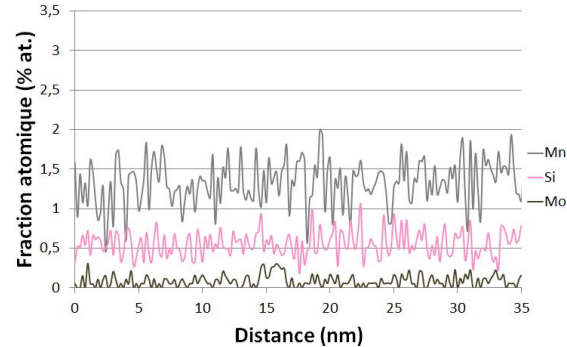
(d) Profil de fraction atomique cumulée du bore.



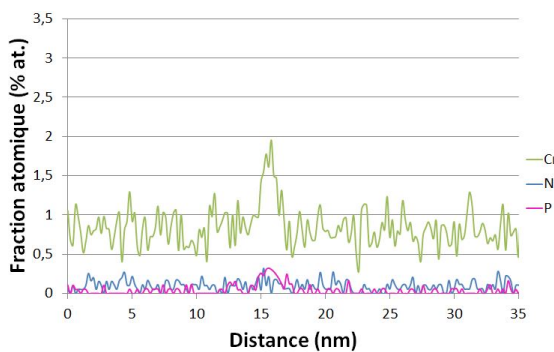
(e) Profil de fraction atomique cumulée du carbone.



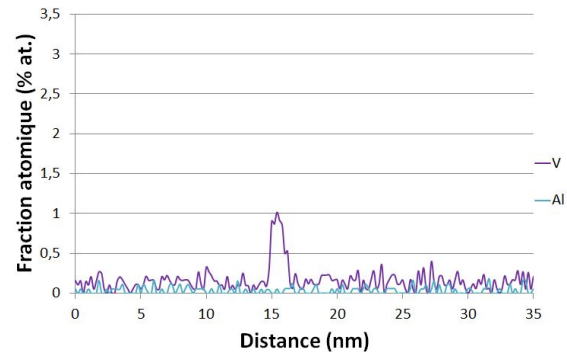
(f) Profils de fraction atomique standard du carbone et du bore.



(g) Profils de fraction atomique standard du manganèse, du silicium et du molybdène.



(h) Profils de fraction atomique standard du phosphore, du chrome et du nickel.



(i) Profil de fraction atomique standard de l'aluminium et du vanadium.

FIGURE 5.12 – Volume analysé et profils de fraction atomique cumulée et standard extrait de l'analyse de l'échantillon J4-0.

Les valeurs de l'excès interfacial de Gibbs calculées pour les deux échantillons J3-0 et J4-0 sont reportées dans le tableau 5.12. L'excès interfacial de Gibbs pour la ségrégation du bore dans l'échantillon J3-0 est de 6,4 at/nm<sup>2</sup>, ce qui est proche de la valeur obtenue pour l'échantillon J4-0 avec 6,7 at/nm<sup>2</sup>.



## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

Échantillons	Excès interfacial (at/nm <sup>2</sup> )						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
J3-0	23,8	-	6,4	-	2,2	0,4	2,7
	±0,4		±0,1		±0,6	±0,1	±0,4
J4-0	21,8	-	6,7	-	-	0,6	4,7
	±0,6		±0,1			±0,1	±0,3

TABLEAU 5.12 – Excès interfacial au joint de grains calculé à partir de la teneur nominale de l'élément. Données pour les échantillons J3-0 et J4-0 avec respectivement  $A=324 \text{ nm}^2$  et  $A=324 \text{ nm}^2$ . (-) : pas de donnée car pas de ségrégation.

Les données de la correction qui est appliquée aux deux échantillons sont reportées dans les tableau 5.13 et tableau 5.14. Les taux d'enrichissement du joint de grains en bore, qui ont été extraits des données après correction sont respectivement de 1401 et 1599 pour J3-0 et J4-0.

J3-0	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
$\sigma$ de $X^{\text{gaussienne}}(x)$ (nm)	1,4 ±0,1	-	1,3 ±0,1	-	?	0,7 ±0,2	?
$X_{\text{max}}^{\text{gaussienne}}$ (% at.)	6,6 ±0,3	-	2,1 ±0,1	-	?	0,2 ±0,1	?
$X_{\text{max}}^{\text{corrigé}}$ (% at.)	47,6 ±4,3	-	13,6 ±0,6	-	?	0,8 ±0,4	?
$X^0$ (% at.)	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
Taux s à partir de $X^{\text{gaussienne}}(x)$	4 ±1	-	220 ±5	-	?	10 ±2	?
Taux s à partir de $X^{\text{corrigé}}(x)$	29 ±3	-	1401 ±64	-	?	36 ±19	?

TABLEAU 5.13 – Données extraites des profils de fraction atomique standard à travers le joint de grains J3-0 pour un profil de fraction atomique ajusté sous forme de gaussienne, et un profil de fraction atomique corrigé.  $\sigma$  : écart-type de la gaussienne  $X^{\text{gaussienne}}(x)$ ;  $X_{\text{max}}^{\text{gaussienne}}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la gaussienne  $X^{\text{gaussienne}}(x)$ ;  $X_{\text{max}}^{\text{corrigé}}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la courbe de données corrigées  $X^{\text{corrigé}}(x)$ ;  $X^0$  : composition nominale de l'acier; Taux s -  $X^{\text{gaussienne}}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{\text{max}}^{\text{gaussienne}}$ ; Taux s -  $X^{\text{corrigé}}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{\text{max}}^{\text{corrigé}}$ . (-) : pas de donnée car pas de ségrégation. (?) : pas de donnée car ségrégation incertaine ou impossibilité d'isoler un pic de ségrégation.

J4-0	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
$\sigma$ de $X^{gaussienne}(x)$ (nm)	0,9 ±0,1	-	0,8 ±0,1	-	-	0,8 ±0,1	0,5 ±0,1
$X_{max}^{gaussienne}$ (% at.)	9,1 ±0,3	-	3,9 ±0,1	-	-	0,3 ±0,1	1,8 ±0,1
$X_{max}^{corrigé}$ (% at.)	41,0 ±2,9	-	15,5 ±0,4	-	-	1,2 ±0,2	4,9 ±1,1
$X^0$ (% at.)	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
Taux s à partir de $X^{gaussienne}(x)$	5,5 ±0,2	-	400 ±5,4	-	-	14,3 ±1,0	2,5 ±0,2
Taux s à partir de $X^{corrigé}(x)$	25 ±2	-	1599 ±44	-	-	56 ±9	7 ±1

TABLEAU 5.14 – Données extraites des profils de fraction atomique standard à travers le joint de grains J4-0 pour un profil de fraction atomique ajusté sous forme de gaussienne, et un profil de fraction atomique corrigé.  $\sigma$  : écart-type de la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{gaussienne}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{corrigé}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la courbe de données corrigées  $X^{corrigé}(x)$ ;  $X^0$  : composition nominale de l’acier; Taux s -  $X^{gaussienne}(x)$  : taux d’enrichissement calculé avec  $X_{max}^{gaussienne}$ ; Taux s -  $X^{corrigé}(x)$  : taux d’enrichissement calculé avec  $X_{max}^{corrigé}$ . (-) : pas de donnée car pas de ségrégation. (?) : pas de donnée car ségrégation incertaine ou impossibilité d’isoler un pic de ségrégation.

### État 5sec, échantillon J5-5

L’étude de l’acier maintenu 5 secondes à 600°C (avec l’échantillon J5-5), figure 5.1, montre un enrichissement du PAGB en carbone, bore, phosphore, chrome, molybdène et vanadium. La teneur moyenne des éléments dans l’échantillon est présentée dans le tableau 5.15. La figure 5.13 et figure 5.14, ainsi que le tableau 5.16, montrent la reconstruction 3D de l’échantillon J5-5, ainsi que les profils de fraction atomique standards et cumulés.

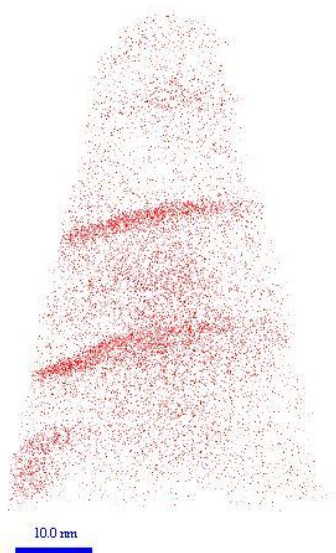
Échantillons	Teneur des éléments (% atomique)						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
$X^0$	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
Compo J5-5	1,520 ±0,030	0,041 ±0,004	0,184 ±0,008	0,531 ±0,013	1,176 ±0,019	0,041 ±0,004	0,839 ±0,016

TABLEAU 5.15 – Composition chimique des échantillons obtenue par analyse APT avec le logiciel GPM3Dsoft. Un échantillon avec PAGB, noté de J5-5. La composition de l’acier prise en référence est la composition nominale de l’alliage, notée  $X^0$ .

## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

J5-5	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
<b>Largeur de ségrégation extraite du PC (nm)</b>	4,0 ±0,4	-	8,4 ±0,4	-	-	2,8 ±0,4	0,8 ±0,4
<b>X<sup>J</sup> extrait du PS (% at.)</b>	8,0 ±2,0	-	3,3 ±0,9	-	-	0,2 ±0,2	1,7 ±0,7
<b>X<sup>0</sup> (% at.)</b>	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
<b>Taux s à partir du PS</b>	5 ±1	-	337 ±99	-	-	11 ±12	2 ±1

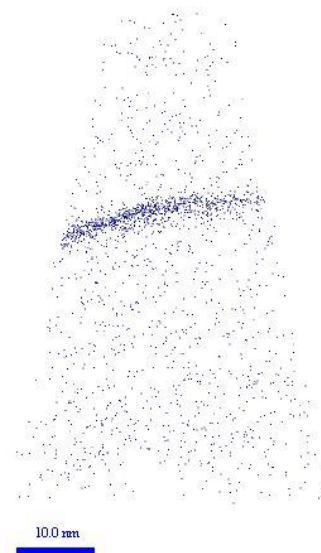
TABLEAU 5.16 – Données brutes extraites des profils de fraction atomique standard (PS), et des profils de fraction atomique cumulée (PC) à travers le joint de grains J5-5. La largeur de ségrégation est déterminée manuellement à partir du profil de fraction atomique cumulée selon le principe illustré en figure 5.4, X<sup>J</sup> est la teneur maximale relevée au PAGB, X<sup>0</sup> est la teneur nominale et s est le taux d'enrichissement. (-) : pas de donnée car pas de ségrégation.



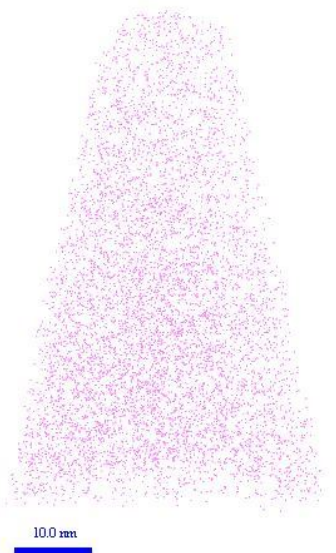
(a) Répartition des atomes de carbone (C)



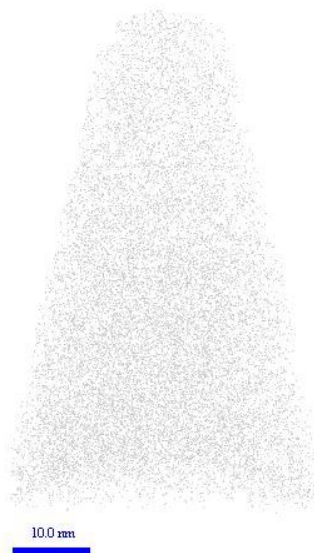
(b) Répartition des atomes d'aluminium (Al)



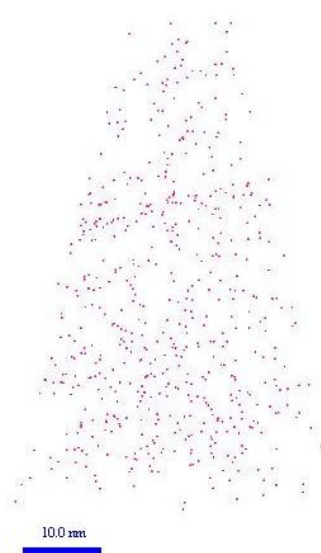
(c) Répartition des atomes de bore (B)



(d) Répartition des atomes de silicium (Si)



(e) Répartition des atomes de manganèse (Mn)



(f) Répartition des atomes de phosphore (P)

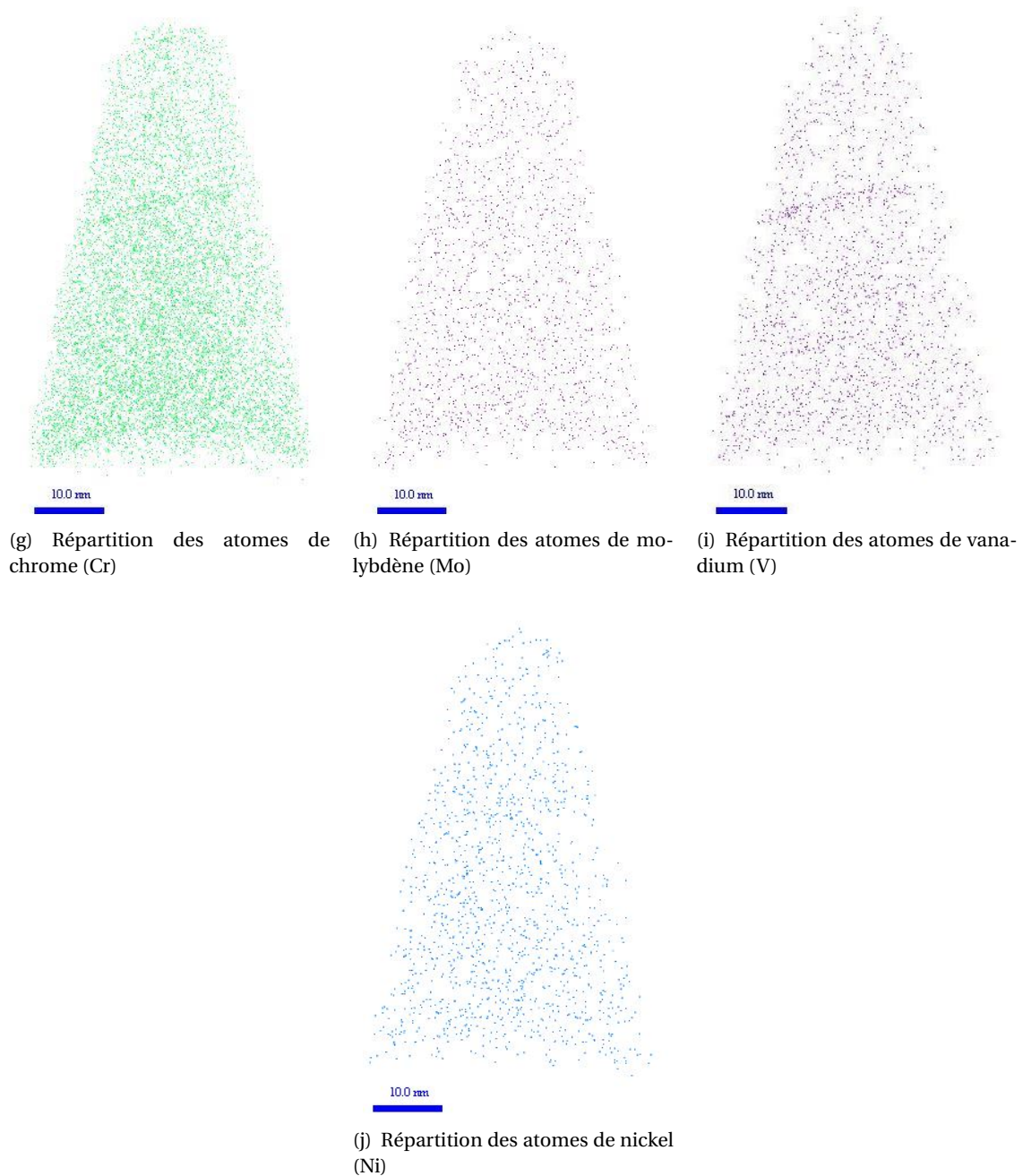


FIGURE 5.13 – Reconstruction 3D de l'échantillon J5-5 contenant un ancien joint de grains austénitiques (PAGB) orienté à  $10^\circ$  (angle entre la normale au plan du joint de grain et l'axe de la pointe). Répartition des atomes dans le volume reconstruit pour chaque élément.

La largeur de ségrégation en bore autour de l'interface est de 8,4 nm avec une teneur maximale relevée à 3,3% at. Le bore présente le taux d'enrichissement le plus élevé avec une valeur d'environ 337, tandis que les autres éléments étudiés présentent des taux inférieurs à 14. L'angle entre la normale au plan du joint de grains et l'axe de la pointe, est estimé à  $10^\circ$ , ce qui est encore légèrement éloigné de la configuration idéale qui permet de minimiser des effets de grandissement local.

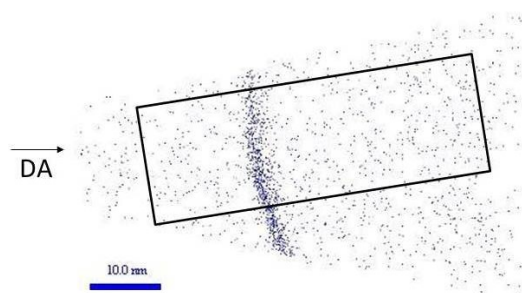
Les valeurs de l'excès interfacial de Gibbs sont reportées dans le tableau 5.17. L'excès interfacial  $\Gamma$  du bore est de 5,5 at/nm<sup>2</sup>.

## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

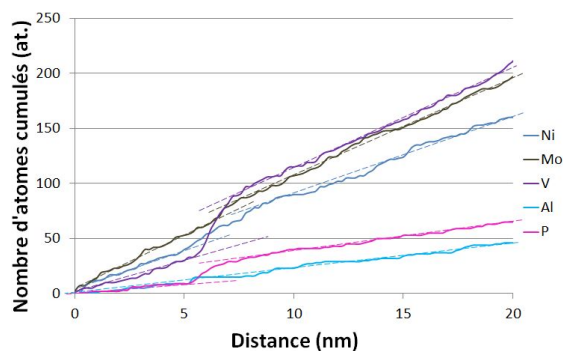
Les données issues de la correction sont reportées dans le tableau 5.18. Dans le cas du bore, le taux d'enrichissement corrigé obtenu à l'interface est de 1092.

Échantillon	Excès interfacial (at/nm <sup>2</sup> )						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
J5-5	13,2	-	5,5	-	-	0,3	0,9
	±0,5		±0,1			±0,1	±0,4

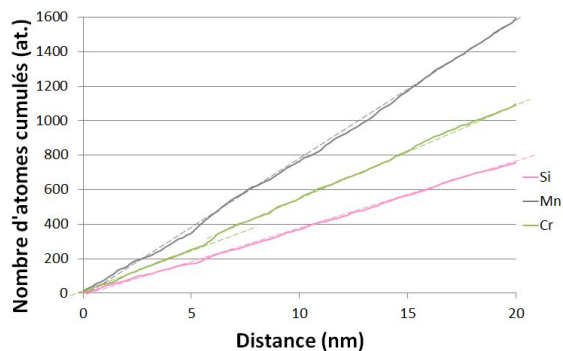
TABLEAU 5.17 – Excès interfacial au joint de grains calculé à partir de la teneur nominale de l'élément avec  $A=225 \text{ nm}^2$ . Données pour l'échantillon J5-5. (-) : pas de donnée car pas de ségrégation.



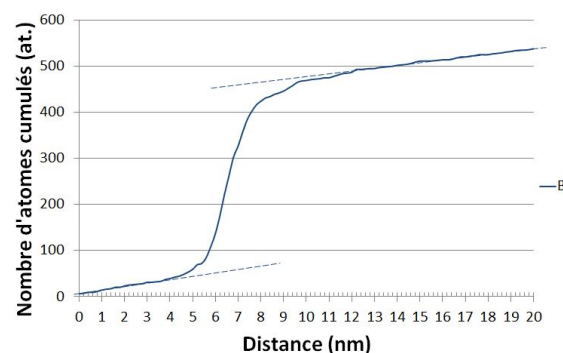
(a) Sélection du volume d'analyse (rectangle noir) dans le volume de la pointe reconstruite, ici symbolisé par les atomes de bore, pour extraire les profils de concentration à travers le joint de grains de l'échantillon J5-5. DA : direction d'analyse.



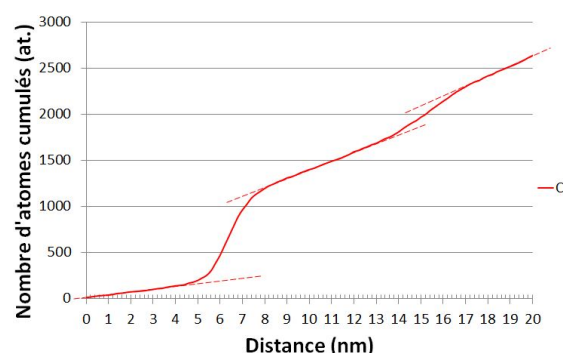
(b) Profils de fraction atomique cumulée de l'aluminium, le phosphore, le molybdène, le vanadium et le nickel.



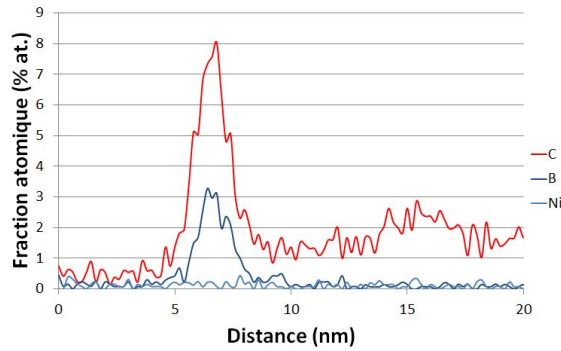
(c) Profils de fraction atomique cumulée du manganèse, du chrome et du silicium.



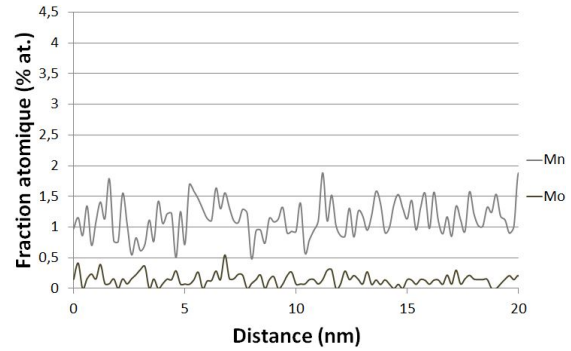
(d) Profil de fraction atomique cumulée du bore.



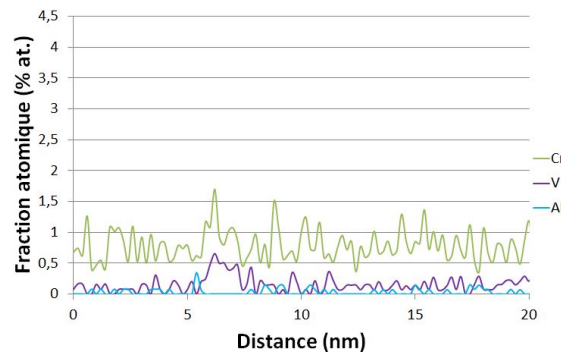
(e) Profil de fraction atomique cumulée du carbone.



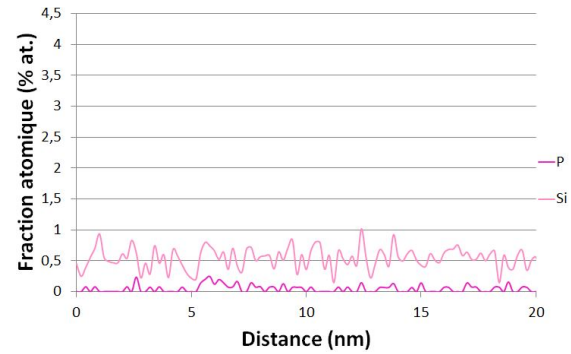
(f) Profils de fraction atomique standard du carbone, du bore et du nickel.



(g) Profils de fraction atomique standard du manganèse et du molybdène.



(h) Profils de fraction atomique standard du chrome, du vanadium et de l'aluminium.



(i) Profil de fraction atomique standard du silicium et du phosphore.

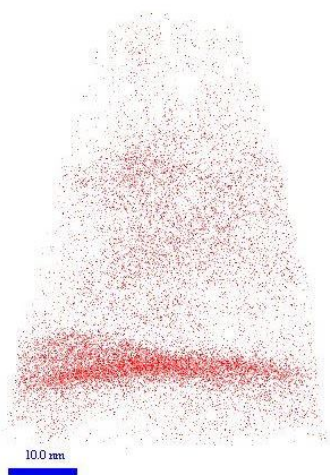
FIGURE 5.14 – Volume analysé et profils de fraction atomique cumulée et standard extrait de l'analyse de l'échantillon J5-5.

J5-5	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
$\sigma$ de $X^{gaussienne}(x)$ (nm)	0,6 ±0,1	-	0,7 ±0,1	-	-	0,4 ±0,1	0,1 ±0,1
$X_{max}^{gaussienne}$ (% at.)	7,7 ±0,4	-	3,0 ±0,1	-	-	0,2 ±0,1	1,7 ±0,3
$X_{max}^{corrigé}$ (% at.)	25,1 ±3,0	-	10,6 ±0,5	-	-	0,4 ±0,2	1,0 ±0,6
$X^0$ (% at.)	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
Taux s à partir de $X^{gaussienne}(x)$	5 ±0,3	-	310 ±7,8	-	-	10 ±1,8	2 ±0,4
Taux s à partir de $X^{corrigé}(x)$	15 ±2	-	1092 ±57	-	-	21 ±10	1 ±1

TABLEAU 5.18 – Données extraites des profils de fraction atomique standard à travers le joint de grains J5-5 pour un profil de fraction atomique ajusté sous forme de gaussienne, et un profil de fraction atomique corrigé.  $\sigma$  : écart-type de la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{gaussienne}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{corrigé}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la courbe de données corrigées  $X^{corrigé}(x)$ ;  $X^0$  : composition nominale de l'acier; Taux s -  $X^{gaussienne}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{max}^{gaussienne}$ ; Taux s -  $X^{corrigé}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{max}^{corrigé}$ . (-) : pas de donnée car pas de ségrégation. (?) : pas de donnée car ségrégation incertaine ou impossibilité d'isoler un pic de ségrégation.

### État 100sec, échantillon J6-100

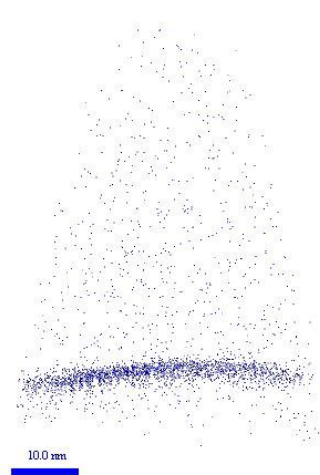
L'étude de l'acier après 100 secondes de maintien à 600°C (avec l'échantillon J6-100), figure 5.1, révèle un enrichissement du PAGB en carbone, bore, phosphore, chrome, molybdène et vanadium. La teneur moyenne des éléments est présentée dans le tableau 5.19. La figure 5.15 et figure 5.16, ainsi que le tableau 5.20, montrent la reconstruction 3D de l'échantillon J6-100, ainsi que les profils de fraction atomique standards et cumulés.



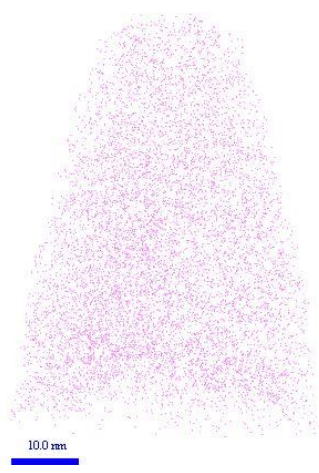
(a) Répartition des atomes de carbone (C) dans le volume reconstruit.



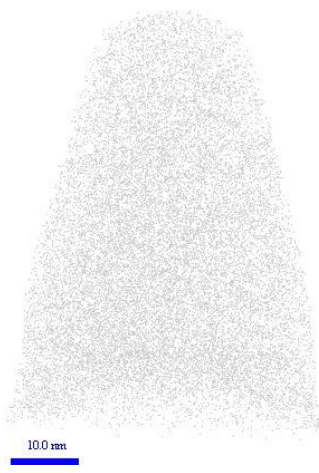
(b) Répartition des atomes d'aluminium (Al) dans le volume reconstruit.



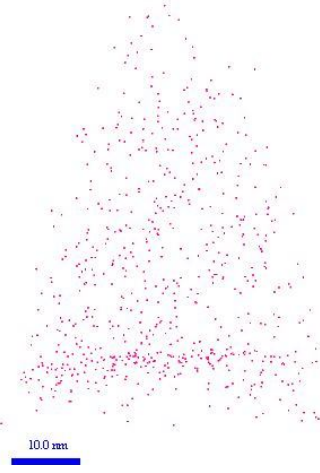
(c) Répartition des atomes de bore (B) dans le volume reconstruit.



(d) Répartition des atomes de silicium (Si) dans le volume reconstruit.



(e) Répartition des atomes de manganèse (Mn) dans le volume reconstruit.



(f) Répartition des atomes de phosphore (P) dans le volume reconstruit.

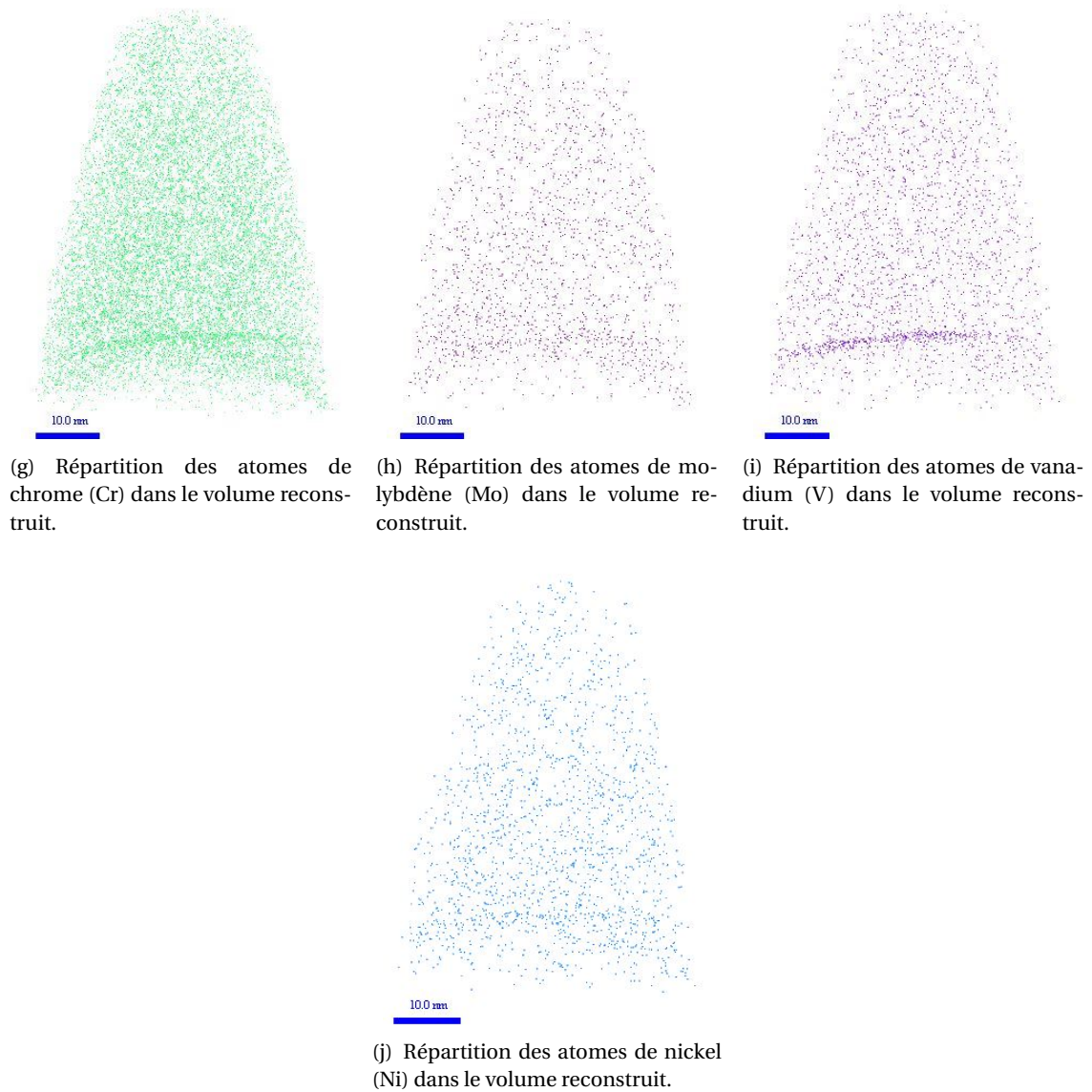


FIGURE 5.15 – Reconstruction 3D de l'échantillon J6-100 contenant un ancien joint de grains austénitiques (PAGB) orienté à 3° (angle entre la normale au plan du joint de grain et l'axe de la pointe).

Échantillons	Teneur des éléments (% atomique)						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
X <sup>0</sup>	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
<b>Compo acier</b>	1,485	0,044	0,127	0,587	1,319	0,044	0,922
<b>(100 sec.) sans PAGB</b>	±0,011	±0,001	±0,002	±0,005	±0,007	±0,001	±0,006
<b>Compo</b>	1,585	0,037	0,213	0,537	1,239	0,039	0,853
<b>J6-100</b>	±0,027	±0,003	±0,007	±0,011	±0,017	±0,003	±0,014

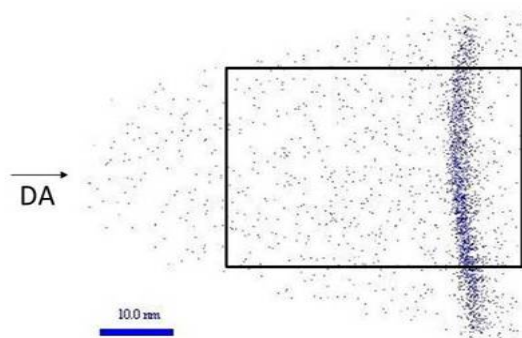
TABEAU 5.19 – Composition chimique des échantillons obtenue par analyse APT avec le logiciel GPM3Dsoft. Un échantillon avec PAGB, noté de J6-100 et un échantillon sans PAGB, noté Acier (100 sec.). La composition de l'acier prise en référence est la composition nominale de l'alliage, notée X<sup>0</sup>.



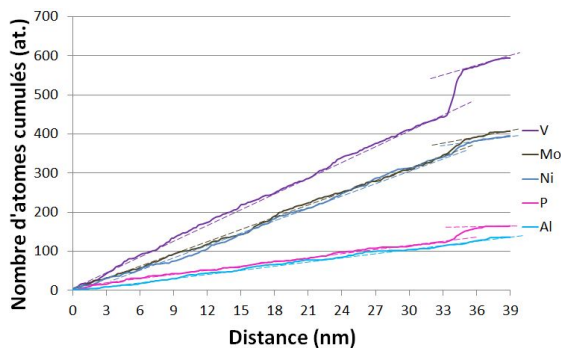
## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

J6-100	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
<b>Largeur de ségrégation extraite du PC (nm)</b>	6,8	–	4,0	–	–	2,8	3,0
	±0,4		±0,4			±0,4	±0,4
<b>X<sup>J</sup> extrait du PS (% at.)</b>	12,1	–	3,2	–	–	0,3	2,2
	±2,2		±0,8			±0,3	±0,6
<b>X<sup>0</sup> (% at.)</b>	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
<b>Taux s extrait du PS</b>	7	–	334	–	–	16	3
	±1		±78			±12	±1

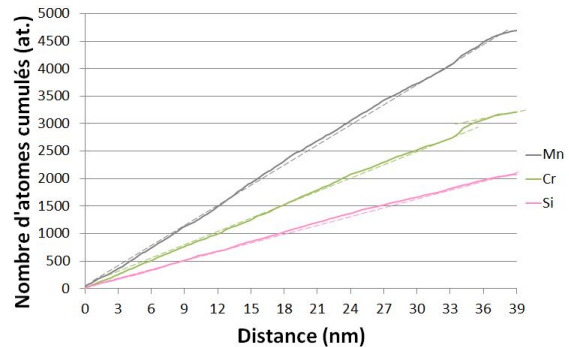
TABLEAU 5.20 – Données brutes extraites des profils de fraction atomique standard (PS), et des profils de fraction atomique cumulée (PC) à travers le joint de grains J6-100. La largeur de ségrégation est déterminée manuellement à partir du profil de fraction atomique cumulée selon le principe illustré en figure 5.4, X<sup>J</sup> est la teneur maximale relevée au PAGB, X<sup>0</sup> est la teneur nominale et s est le taux d'enrichissement. (–) : pas de donnée car pas de ségrégation.



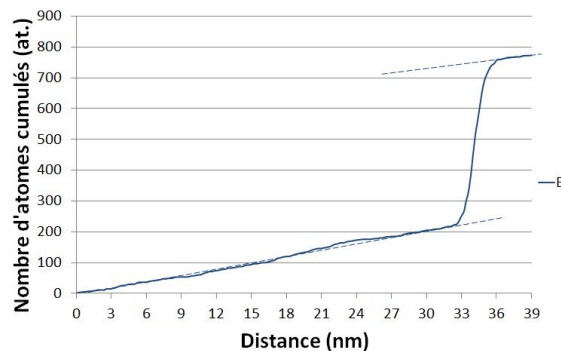
(a) Sélection du volume d'analyse (rectangle noir) dans le volume de la pointe reconstruite, ici symbolisé par les atomes de bore, pour extraire les profils de fraction atomique à travers le joint de grains de l'échantillon J6-100. DA : direction d'analyse.



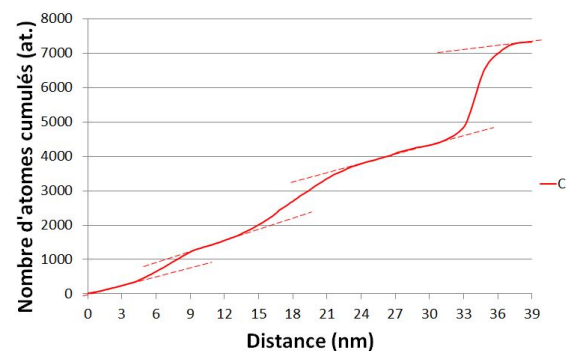
(b) Profils de fraction atomique cumulée de l'aluminium, le phosphore, le molybdène, le vanadium et le nickel.



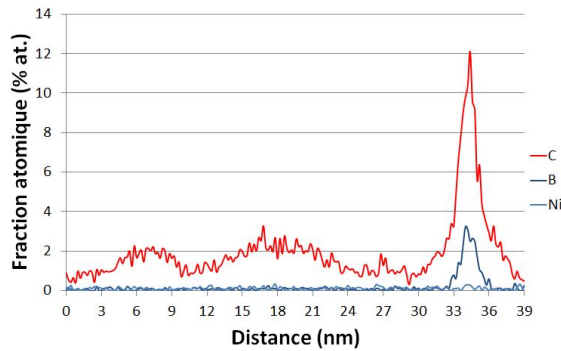
(c) Profils de fraction atomique cumulée du manganèse, du chrome et du silicium.



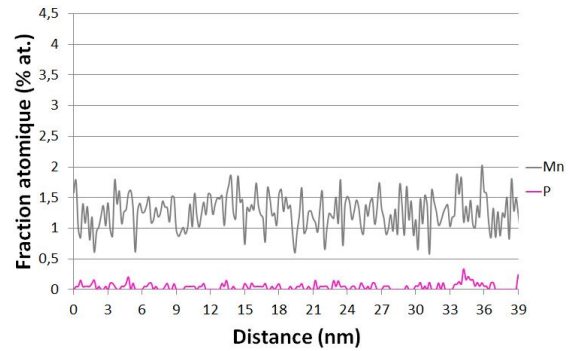
(d) Profil de fraction atomique cumulée du bore.



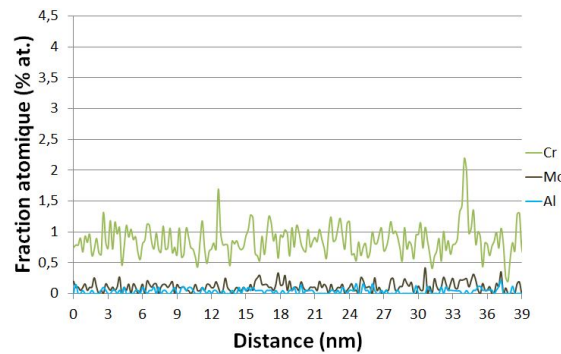
(e) Profil de fraction atomique cumulée du carbone.



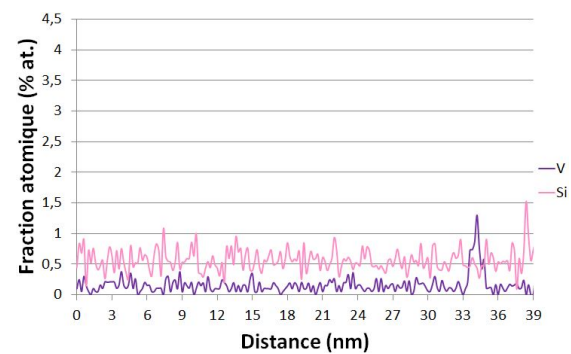
(f) Profils de fraction atomique standard du carbone, du bore et du nickel.



(g) Profils de fraction atomique standard du manganèse et du phosphore.



(h) Profils de fraction atomique standard du chrome, du molybdène et de l'aluminium.



(i) Profil de fraction atomique standard du silicium et du vanadium.

FIGURE 5.16 – Volume analysé et profils de fraction atomique cumulée et standard extrait de l'analyse de l'échantillon J6-100.

La largeur de ségrégation autour de l'interface est de 4,0 nm pour le bore avec une teneur maximale relevée à 3,2% at. Le bore présente par ailleurs le taux d'enrichissement le plus élevé avec une valeur d'environ 334, tandis que les autres éléments étudiés présentent des taux inférieurs à 16. L'angle entre la normale au plan du joint de grains et l'axe de la pointe, estimé à 3°.

Le calcul de l'excès interfacial est reporté dans le tableau 5.21. Pour le bore, l'excès interfacial  $\Gamma$  observé est de 4,5 at/nm<sup>2</sup>.

Échantillon	Excès interfacial (at/nm <sup>2</sup> )						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
J6-100	23,9 ±0,3	-	4,5 ±0,1	-	-	0,3 ±0,1	2,6 ±0,4

TABEAU 5.21 – Excès interfacial au joint de grains calculé à partir de la teneur nominale de l'élément, avec  $A=324$  nm<sup>2</sup>. Données pour l'échantillon J6-100. (-) : pas de donnée car pas de ségrégation.

Les données issues de la correction sont reportées dans le tableau 5.22. Le taux d'enrichissement à l'interface en bore, extrait des données corrigées est de 1043.

## 5.1. Cinétique de ségrégation intergranulaire du bore

J6-100	Éléments						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
$\sigma$ de $X^{gaussienne}(x)$ (nm)	0,8 $\pm 0,1$	–	0,7 $\pm 0,1$	–	?	0,5 $\pm 0,1$	0,2 $\pm 0,1$
$X_{max}^{gaussienne}$ (% at.)	10,5 $\pm 0,4$	–	3,0 $\pm 0,1$	–	?	0,2 $\pm 0,1$	2,1 $\pm 0,3$
$X_{max}^{corrigé}$ (% at.)	42,9 $\pm 3,4$	–	10,1 $\pm 0,5$	–	?	0,6 $\pm 0,2$	2,6 $\pm 0,9$
$X^0$ (% at.)	1,648	0,033	0,010	0,402	1,204	0,021	0,737
Taux s $X^{gaussienne}(x)$	6 $\pm 1$	–	306 $\pm 7$	–	?	11 $\pm 1$	3 $\pm 1$
Taux s $X^{corrigé}(x)$	26 $\pm 2$	–	1043 $\pm 48$	–	?	27 $\pm 9$	4 $\pm 1$

TABLEAU 5.22 – Données extraites des profils de fraction atomique standard à travers le joint de grains J6-100 pour un profil de fraction atomique ajusté sous forme de gaussienne, et un profil de fraction atomique corrigé.  $\sigma$  : écart-type de la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{gaussienne}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la gaussienne  $X^{gaussienne}(x)$ ;  $X_{max}^{corrigé}$  : teneur maximale relevée au PAGB sur la courbe de données corrigées  $X^{corrigé}(x)$ ;  $X^0$  : composition nominale de l'acier; Taux s -  $X^{gaussienne}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{max}^{gaussienne}$ ; Taux s -  $X^{corrigé}(x)$  : taux d'enrichissement calculé avec  $X_{max}^{corrigé}$ . (–) : pas de donnée car pas de ségrégation. (?) : pas de donnée car ségrégation incertaine ou impossibilité d'isoler un pic de ségrégation.

L'état après 100 secondes de maintien à 600°C est ce qui se rapproche le plus de l'état d'équilibre thermodynamique à 600°C parmi les états étudiés expérimentalement. Ainsi, dans l'hypothèse où l'équilibre thermodynamique est atteint après 100 secondes de maintien à 600°C, l'énergie de ségrégation est estimée à partir de la formule 5.5. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.23. L'énergie calculée pour le bore dans l'échantillon J6-100 est de 0,53 eV.

Échantillon	Énergies de ségrégation corrigée (eV)						
	C	Al	B	Si	Mn	P	Cr
J6-100	?	–	0,53	–	–	0,25	0,10

TABLEAU 5.23 – Énergies de ségrégations calculées pour les éléments composant l'échantillon J6-100 à T=600°C. L'énergie relevée est calculée à partir des données expérimentales non corrigées. (–) : pas de ségrégation. (?) : pas de donnée.

### 5.1.2 Discussion

La ségrégation sur des anciens joints de grains austénitiques dans une matrice martensitique a été étudiée par APT pour quatre traitements thermiques, figure 5.1. On suppose qu'une trempe à 300°C/s est suffisamment rapide pour qu'il n'y ait pas de diffusion parmi les différentes espèces (solutés, lacunes et complexes). Le premier traitement thermique, AQ, où l'échantillon est maintenu à 1000°C jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique, puis trempé à 300°C/s jusqu'à température ambiante, est donc supposé être représentatif de l'état de départ, l'état d'équilibre à 1000°C. Le second état thermique, 0sec., a vu une trempe à 50°C/s depuis l'équilibre thermody-

namique de 1000°C jusqu'à 600°C, puis est trempé immédiatement à 300°C/s jusqu'à l'ambiante dans l'ambition de figer l'état. On s'attend à ce que ce dernier présente un fort enrichissement du joint de grains en solutés par le mécanisme de ségrégation hors-équilibre dû à l'élimination de l'excès de lacunes issu de la trempe vers les JG. Les deux traitements thermiques suivants maintiennent les échantillons à différents temps de maintien sur le palier à 600°C (5 et 100 secondes) afin d'observer la ségrégation au cours du maintien isotherme. Les échantillons sont ensuite trempés à 300°C/s vers l'ambiante.

L'analyse des différents échantillons a systématiquement révélé l'enrichissement des PAGB en bore, carbone, phosphore, vanadium et chrome. Le nickel est également apparu comme enrichissant les PAGB, mais les recouvrements isotopiques du nickel avec le fer et le phosphore rendent difficile et complexe l'interprétation de ses données. Les atomes du pic à 31 uma ne pouvant être décorrélés de ceux du phosphore, l'enrichissement observé pourrait tout aussi bien être celui du phosphore. La teneur en aluminium et silicium est constante à travers les PAGB pour tous les échantillons analysés, ils ne ségrègent pas sur ce type d'interface. Le molybdène et le manganèse ségrègent dans certains joints de grains de certains traitements thermiques, ce qui peut être lié au type de joint de grains. La nature des joints de grains n'ayant pas été étudiée ici, nous ne pouvons pas confirmer cette hypothèse. Ces résultats sont en partie cohérents avec ceux obtenus par Li *et al.* [7] [8], Herbig *et al.* [9], et Carinci [10]. Ces derniers ont également observé la ségrégation du bore, carbone, phosphore, chrome et molybdène sur un PAGB et l'absence de ségrégation du silicium sur cette même interface. L'étude des joints de lattes par APT a montré un enrichissement en carbone uniquement. Cette constatation confirme les observations faites par NanoSIMS et EBSD (chapitre 4), qui montrent que le bore n'a pas enrichi les joints de lattes. Une observation identique a également été faite par Li *et al.* [7] [8] et Da Rosa *et al.* [11] sur des aciers austénitiques trempés jusqu'à l'état martensitique. L'enrichissement des joints de lattes en carbone *via* une ségrégation hors-équilibre dans la martensite, est exclue en raison du faible gradient de concentration en lacunes généré lors d'une trempe à partir d'une température inférieure à  $M_s$  (environ 300°C pour l'alliage étudié). La ségrégation du carbone vers les joints de lattes dans la martensite se réalise donc majoritairement *via* une ségrégation à l'équilibre. L'enrichissement des joints de lattes ne peut avoir lieu qu'après la formation des joints de lattes. Aussi, l'absence de bore, et des autres éléments qui ségrègent aux PAGB, sur ces interfaces indique que lors de la transformation martensitique, ces éléments demeurent dans les joints de grains austénitiques qui deviennent des joints de paquets.

La discussion dans le reste de ce manuscrit portera uniquement sur le comportement du bore lors des différents traitements thermiques étudiés, ce qui est le coeur de l'étude menée ici.

L'étude a mis en évidence des inclinaisons de JG très variées dans les échantillons analysés. Dans la figure 5.17 sont reportés les largeurs des zones ségrégées estimées en fonction de l'angle entre la normale au plan du joint de grains et l'axe de la pointe. La largeur observée de la zone enrichie semble augmenter lorsque cet angle augmente comme prévu. L'effet de cet angle sur la largeur des profils a été montré par Blavette *et al.* [12] (sur des superalliages à base nickel) et Portavoce *et al.* [13] (sur des films minces  $Ni_2Si(Pt)$ ). Il est important de souligner que l'impact de

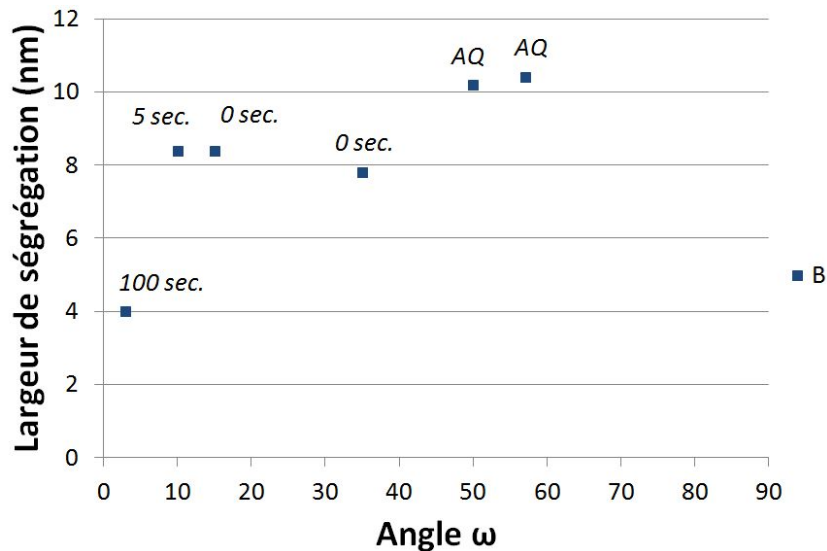


FIGURE 5.17 – Largeur de ségrégation du bore autour du PAGB. La largeur est extraite des profils de fraction atomique expérimentaux APT non corrigés,  $X(x)$  en fonction de l'angle  $\omega$  entre la normale au plan du PAGB et l'axe de la pointe APT. Données reportées dans les tableaux 5.3, 5.4, 5.10, 5.11, 5.16, et 5.20.

l'inclinaison des joints de grains sur la largeur d'enrichissement s'ajoute à l'effet du traitement thermique dont le type de ségrégation va influencer la forme du profil de ségrégation autour de l'interface (un profil de ségrégation hors-équilibre est plus large qu'un profil à l'équilibre thermodynamique, chapitre 1). Il est donc impossible de déterminer si l'augmentation de la largeur de ségrégation est due uniquement à l'inclinaison du JG, ou si cela s'ajoute à l'effet d'une ségrégation et/ou déségrégation. Remarquons que même en étant proche de  $0^\circ$  avec l'échantillon à 100sec., la largeur de ségrégation observée ( $4\sigma = 4 \cdot 0,7 = 2,8$  nm) est supérieure aux 1 à 0,5 nm escomptés. Dans l'hypothèse où la largeur de ségrégation à l'équilibre est de l'ordre de celle d'un joint de grains, l'équilibre thermodynamique ne serait donc pas encore atteint après 100 secondes. Cela remettrait donc en question l'estimation de l'énergie de ségrégation estimée à  $600^\circ\text{C}$  (avec l'échantillon maintenu 100 secondes). Pour s'affranchir des effets de grandissement local, ainsi que de la géométrie du joint de grains, deux approches ont été utilisées afin de normaliser les mesures : l'utilisation de l'excès interfacial et l'application d'une correction des données. Ces approches masquent la forme des profils de ségrégation autour du joints de grains extraits des échantillons, ce qui masque donc également les éventuelles informations sur la nature de la ségrégation dont est issu la forme du profil, ou la présence d'une déségrégation. Ces approches sont discutables, mais reste le mieux que nous ayons pu faire afin de comparer les données issues d'échantillons présentant différents amplitudes de grandissement local. Les résultats sont reportés dans la figure 5.18 et figure 5.19.

L'évolution du taux d'enrichissement brut issu des données non corrigées, en figure 5.20 montre une évolution similaire à celle du taux d'enrichissement corrigé, figure 5.19, les données sont reportées dans le tableau 5.24. Les incertitudes sur les taux d'enrichissement non corrigés semblent cependant rassembler les données autour d'une valeur moyenne qui est très proche pour tous les états thermiques. Il serait intéressant d'augmenter la statistique de données afin d'affiner les résultats pour chaque état thermique. Compte tenu des erreurs de mesures et des différents gran-

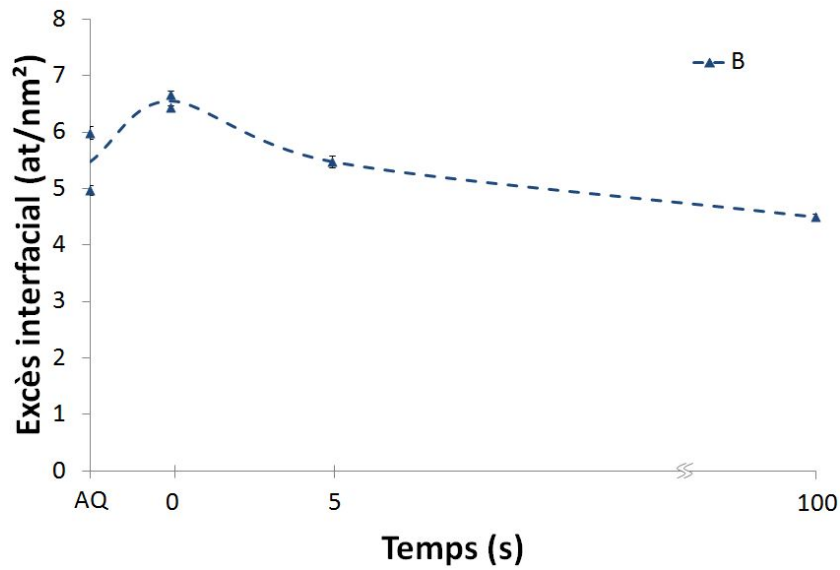


FIGURE 5.18 – Excès interfacial de Gibbs,  $\Gamma$ , pour le bore, calculé à partir des profils de fraction atomique expérimentaux APT non corrigés,  $X(x)$ . Données reportées dans les tableaux 5.5, 5.12, 5.17, et 5.21.

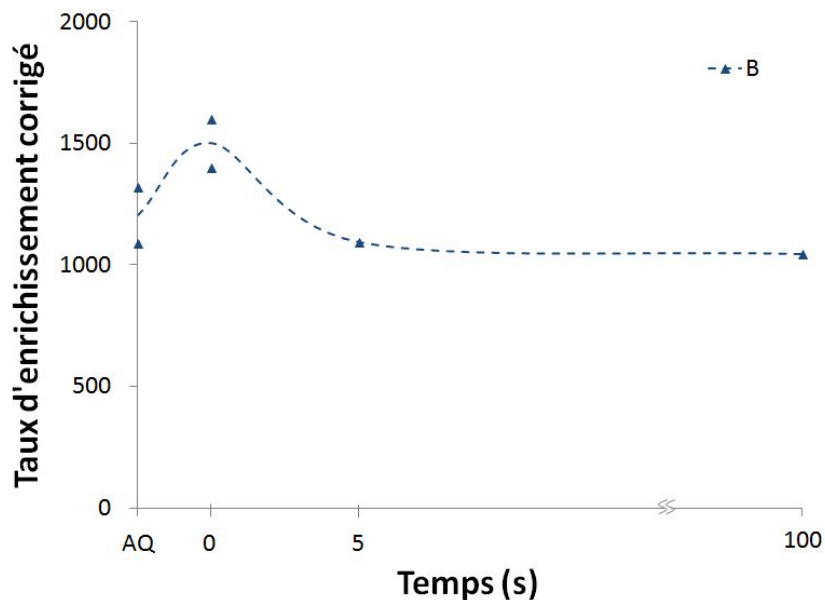


FIGURE 5.19 – Taux d'enrichissement corrigé en bore aux PAGB extraits des profils de fraction atomique expérimentaux APT,  $X^{corrigé}(x)$ . Les pointillés représentent l'évolution temporelle du taux d'enrichissement au joint de grains à partir de la moyenne des valeurs à chaque état thermique. Données reportées dans les tableaux 5.6, 5.7, 5.13, 5.14, 5.18, et 5.20.

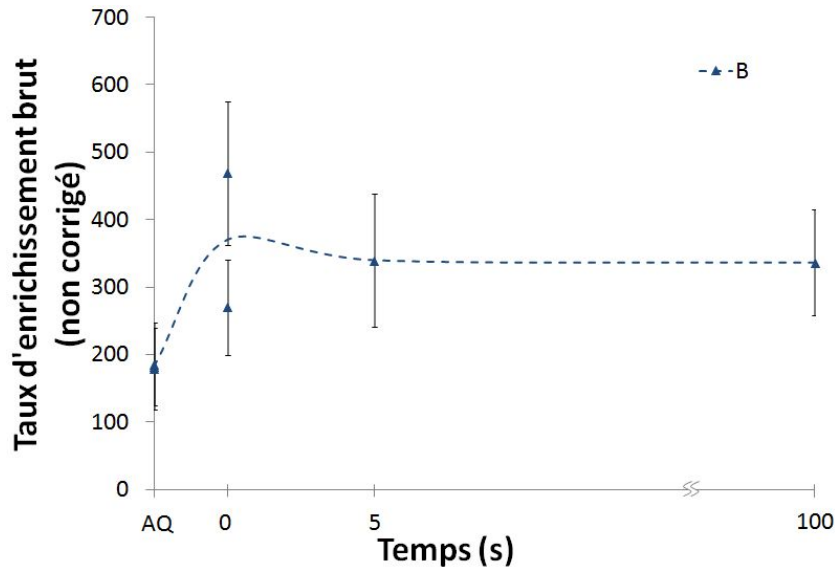


FIGURE 5.20 – Taux d'enrichissement en bore aux PAGB brut extraits des profils de fraction atomique expérimentaux APT non corrigés,  $X(x)$ . Les pointillés représentent l'évolution temporelle du taux d'enrichissement au joint de grains à partir de la moyenne des valeurs à chaque état thermique. Données reportées dans les tableaux 5.3, 5.4, 5.10, 5.11, 5.16, et 5.20.

dissements locaux entre les échantillons, les données corrigées sont plus adaptées à une comparaison des données entre chaque échantillon. Il est important de souligner que le taux d'enrichissement calculé ici pour chaque espèce dans les échantillons APT, pour les données corrigées ou non corrigées, est calculé à partir de la teneur nominale de l'alliage, puisque la teneur dans la matrice ne peut pas être obtenue avec une analyse APT compte tenu de l'échelle des pointes. Le taux d'enrichissement est donc sous-estimé ( $X^m < X^0$ , conservation de la matière équation 1.15). Le taux d'enrichissement varie de l'ordre de 1% lorsque la teneur  $X^m$  utilisée est diminuée de 1ppm ce qui donne une idée de l'erreur qui pourrait être appliquée (exemple à l'état AQ, échantillon J1-AQ :  $s^{corrigé}=1320$  pour  $X^m=X^0=97$  ppm;  $s^{corrigé}=1334$  pour  $X^m=96$  ppm, soit une augmentation de 1%). L'évolution temporelle du taux d'enrichissement corrigé montre une augmentation du taux d'enrichissement entre AQ et 0sec, ce qui traduit un enrichissement du JG. La différence entre ces deux états thermiques est la présence d'une trempe à 50°C/s entre 1000°C et 600°C pour l'échantillon 0sec. Une ségrégation hors-équilibre enrichirait ainsi le joint de grains lors de l'élimination de l'excès de lacunes issu de la trempe. Entre 0 et 100 secondes de maintien à 600°C, le taux d'enrichissement diminue, signe d'une déségrégation des solutés du JG vers la matrice plus importante que les phénomènes d'enrichissement hors-équilibre. Ainsi dès le début du maintien à 600°C (0 seconde), le taux d'enrichissement d'équilibre à cette température a été dépassé par un enrichissement important *via* une ségrégation hors-équilibre qui a lieu lors de la trempe à 50°C/s entre 1000°C et 600°C. La majorité de la ségrégation hors-équilibre se produit donc au cours de la trempe. Les résultats ne permettent néanmoins pas de garantir que l'équilibre soit atteint à 100 secondes de maintien. Les données que peuvent apporter la simulation montrent ici un réel intérêt. La même tendance est observée à travers l'évolution temporelle de l'excès interfacial lors du maintien isotherme, figure 5.18 et tableau 5.24.

L'excès interfacial semble être la grandeur la plus adaptée pour étudier la ségrégation aux joints

État	Nom échantillon APT	angle (°)	s	$\Gamma_B$ (at/nm <sup>2</sup> )	$s^{\text{corrigé}}$	$\Delta E$ (eV)
AQ	J1-AQ	57°	178	6,0	1320	0,81
	J2-AQ	50°	184	5,0	1087	0,78
0 sec.	J3-0	35°	269	6,4	1401	-
	J4-0	15°	466	6,7	1599	-
5 sec.	J5-5	10°	337	5,5	1092	-
100 sec.	J6-100	3°	334	4,5	1043	0,53

TABLEAU 5.24 – Tableau récapitulatif des résultats extraits des essais APT.

de grains car elle ne dépend ni des artefacts de reconstruction de la sonde, ni d'un type de ségrégation et est moins soumise à des erreurs que ne l'est le taux corrigé qui, de par la méthode de correction des données, implique une perte d'information (le profil expérimental est lissé sous forme d'une gaussienne qui est ensuite utilisée afin de corriger les données).

Les énergies de ségrégations mesurées pour les deux échantillons AQ (J1-AQ / J2-AQ) et pour l'échantillon 100sec. (J6-100) sont différentes, respectivement 0,81 eV / 0,78 eV et 0,53 eV. Les hypothèses faites sur l'équilibre à 1000°C pour AQ, et 600°C après 100 secondes de maintien, ne sont donc pas compatibles. Au moins une des deux hypothèses est fautive. Les résultats pour l'état AQ, équilibre thermodynamique à 1000°C, donnent un taux d'enrichissement corrigé comparable à celui extrait de J6-100 resté 100 secondes à 600°C (respectivement 1087/1320 contre 1043). Or selon la théorie de McLean, il devrait être plus faible d'environ un ordre de grandeur ( $s_e^{1000^\circ\text{C}} < s_e^{600^\circ\text{C}}$ , par exemple d'après McLean  $s_e^{1000^\circ\text{C}}=361$  et  $s_e^{600^\circ\text{C}}=3651$  pour une énergie de ségrégation de 0,65 eV). Le taux d'enrichissement à l'équilibre à 600°C ne peut pas être supérieur à la valeur mesurée dans l'échantillon J6-100. En effet, si l'échantillon J6-100 est à l'équilibre thermodynamique, le taux ne variera pas si le temps de maintien est prolongé au delà de 100 secondes. Dans le cas où l'équilibre n'est pas encore atteint après 100 secondes à 600°C, la valeur de s doit encore diminuer pour tendre vers l'équilibre (la déségrégation continue). L'hypothèse selon laquelle l'état AQ est représentatif de l'équilibre thermodynamique à 1000°C semble donc fautive. Le calcul de l'énergie de ségrégation réalisé avec les données de l'état AQ n'est donc pas représentatif de l'énergie de ségrégation à 1000°C. Le choix qui paraît être le moins risqué est donc de considérer que c'est l'énergie de ségrégation mesurée pour l'échantillon 100sec., à 0,53 eV, qui se rapproche le plus de la vraie valeur de l'énergie de ségrégation. Le modèle numérique permettra de vérifier ce qu'il se passe au cours de la trempe de l'état AQ, et de déterminer si l'équilibre est atteint ou non au bout de 100 secondes à 600°C.

## 5.2 Confrontation qualitative au modèle

La ségrégation du bore aux joints de grains dans un modèle d'acier austénitique FeB, incluant une contribution à la fois de la ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre, a été simulée avec les paramètres thermodynamiques présentés en chapitre 3 (excepté pour l'énergie de ségrégation qui est calculée à partir des données expérimentales de l'étude), tableau 3.1. Rappelons que afin de simplifier le raisonnement, nous avons considéré dans le modèle que les énergies sont indépen-



dantes de la température.

L'énergie de ségrégation choisie pour réaliser les simulations, qui serviront de point de comparaison aux résultats expérimentaux, est plus basse que celle utilisée par Karlsson et ses collègues ( $0,53 \text{ eV} < 0,65 \text{ eV}$  [14]). Cet écart peut venir de la composition des alliages étudiés (pour l'étude de Karlsson les données sont issues d'aciers inoxydables [15] [16] contenant beaucoup de Cr, environ 17% poids). Par ailleurs, dans notre alliage nous avons constaté que le bore ségrège aux joints de grains austénitiques, mais que le carbone, le phosphore, le vanadium et d'autres éléments y ségrègent également, il y a donc très certainement des effets de co-ségrégation, de compétition de site et/ou de synergie qui modifient aussi les énergies de ségrégation. Il est important de souligner que la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations reste qualitative, puisque le modèle est binaire. On raisonne donc en pseudo binaire en utilisant l'énergie de ségrégation à  $0,53 \text{ eV}$  qui est représentative du système étudié avec tous les éléments autres que le bore. Cela est bien sûr critiquable mais reste le mieux que l'on ait pu faire ici.

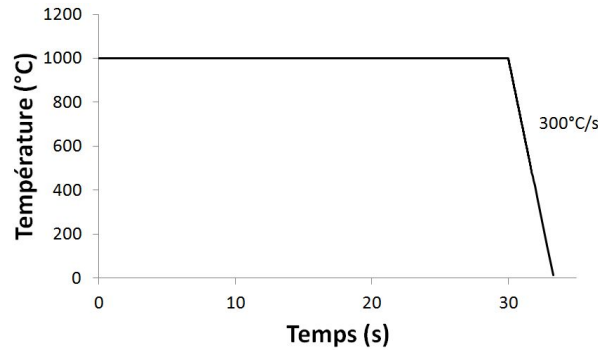
Les simulations ont été réalisées jusqu'à  $15 \mu\text{m}$  ce qui correspond à la moitié de la taille de grain considéré,  $30 \mu\text{m}$  étant la taille moyenne de grains austénitiques dans les échantillons étudiés expérimentalement. Rappelons que la transformation austénite-ferrite qui peut avoir lieu lors de long temps de maintien n'est pas considérée par le modèle numérique.

### 5.2.1 Données issues du modèle numérique

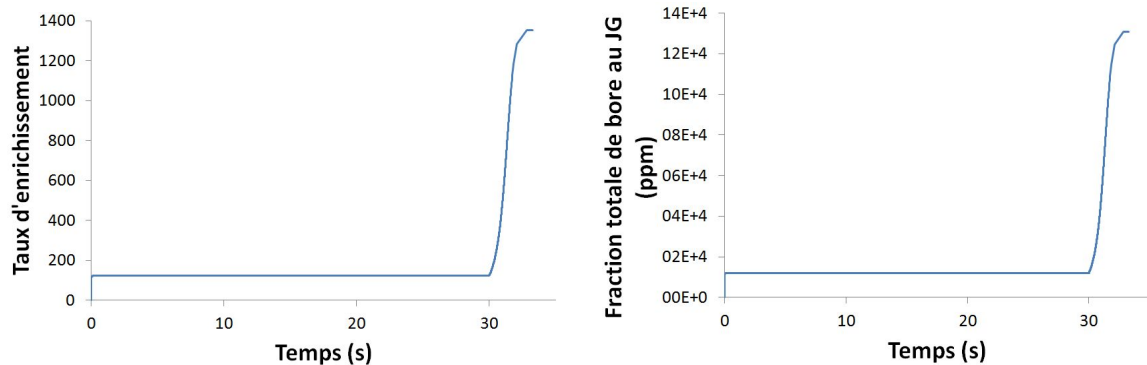
#### Simulation d'une trempe à $300^\circ\text{C/s}$

L'évolution temporelle du taux d'enrichissement en bore après une trempe de  $1000^\circ\text{C}$  à température ambiante à une vitesse de  $300^\circ\text{C/s}$  est illustrée en figure 5.21. Cette simulation permet d'étudier l'effet de la trempe à  $300^\circ\text{C/s}$  afin de déterminer si l'état AQ, étudié expérimentalement, est représentatif ou non de l'état d'équilibre à  $1000^\circ\text{C}$ . Dans la simulation, l'état à température ambiante qui se rapproche au plus près de l'état AQ est appelé *état trempé* (les deux états ont suivi le même traitement thermique : trempe à  $300^\circ\text{C/s}$  depuis l'équilibre thermodynamique à  $1000^\circ\text{C}$  jusqu'à température ambiante). Les résultats montrent que le taux d'enrichissement en bore pour l'état trempé est plus élevé que celui de l'état d'équilibre à  $1000^\circ\text{C}$  ( $1340$  contre  $s_e^{1000^\circ\text{C}} = 124$ ), figure 5.21(b). Un enrichissement du joint de grains en bore a donc lieu au cours de la trempe, ce qui est confirmé par l'évolution temporelle de la teneur en bore dans le JG en figure 5.21(c).

Les profils en figure 5.22 permettent d'étudier l'évolution des fractions atomiques locales en bore libre, en lacunes, en complexes VB et en bore total (bore libre + bore contenu dans les complexes) dans le demi grain après la trempe à  $300^\circ\text{C/s}$ , *i.e.* à température ambiante. La fraction atomique totale en bore dans le coeur du grain varie peu, à l'équilibre à  $1000^\circ\text{C}$   $X_{\text{B}_{\text{tot}}}^m(x = 15\mu\text{m}) = 96,9043 \text{ ppm}$  à tout  $x$ ; après la trempe à température ambiante  $X_{\text{B}_{\text{tot}}}^m(x = 15\mu\text{m}) = 96,8986 \text{ ppm}$  (soit un écart de  $0,0057 \text{ ppm}$  de fraction atomique de bore ayant ségrégé du centre du grain vers l'interface, figure 5.22(d)). La diffusion du bore du grain vers le JG (sous forme de complexes et en



(a) Traitement thermique simulé par le modèle numérique.



(b) Évolution du taux d'enrichissement en bore au cours du traitement thermique.

(c) Évolution de la fraction totale de bore dans le JG au cours du traitement thermique.

FIGURE 5.21 – Évolution de la température, du taux d'enrichissement et de la fraction atomique locale en bore au cours du temps, résultats issus du modèle numérique.

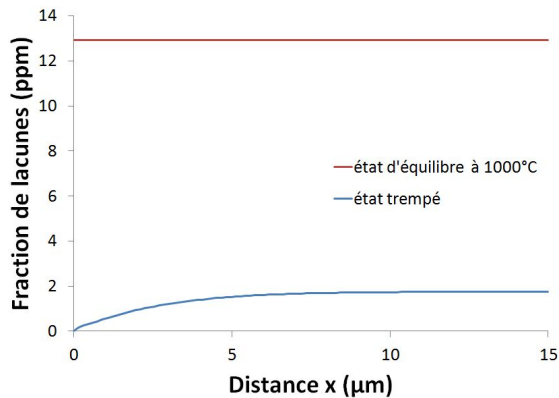
bore libre) n'atteint donc que très peu le coeur du grain lors de la trempe.

La fraction de complexes VB dans le grain a fortement augmenté après la trempe (écart observé au coeur du grain :  $X_{vB}^{T^{\circ} ambiante}(x = 15\mu m) - X_{vB}^{1000^{\circ}C}(x = 15\mu m) = 11,8745 - 0,7110 = 11,1635$  ppm), figure 5.22(b). Les simulations montrent que les complexes qui se sont formés ont commencé à s'éliminer au JG pendant la trempe (chute de  $X_{vB}$  proche du JG, et augmentation de  $X_B$  au JG en figure 5.21(c)). Cela montre un enrichissement du JG en bore dû, au moins en partie, à une ségrégation hors-équilibre du bore. Pour déterminer si une diffusion du bore libre du grain vers le JG a également participé à enrichir le JG, il faut écarter les complexes, ce qui est numériquement possible en fixant le paramètre  $K_v=0$ . Une simulation a été réalisée dans ces conditions, *i.e.* une trempe de l'équilibre à 1000°C jusqu'à l'ambiante à 300°C/s pour un système dans lequel il n'y a pas de complexes VB ( $K_v=0$ ). Les résultats (non présentés ici) montrent un enrichissement du JG en bore, la fraction de bore dans le JG passe de 11998 ppm à 124900 ppm en fin de trempe. Cet enrichissement montre qu'une diffusion de bore libre du grain vers le JG est donc possible lors d'une trempe à 300°C/s depuis 1000°C jusqu'à température ambiante.

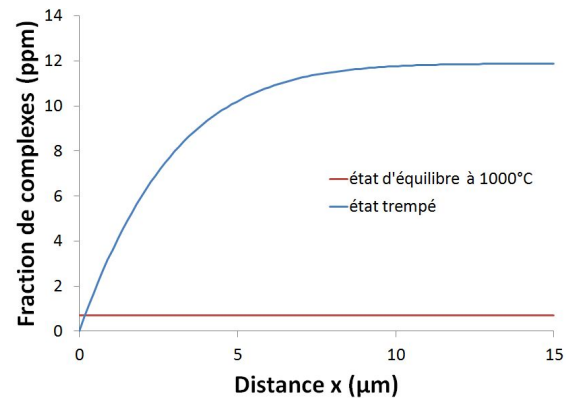
Au coeur du grain, l'écart observé entre la fraction de bore libre à l'équilibre à 1000°C et à température ambiante, est de 11,1692 ppm ( $X_B^{mT^{\circ} ambiante}(x = 15\mu m) - X_B^{m1000^{\circ}C}(x = 15\mu m) = 85,0241 - 96,1933 = -11,1692$  ppm), figure 5.22(c). Cet écart correspond en partie à la fraction atomique de bore libre consommée dans les complexes lors de leur formation, *i.e.* la fraction de complexes VB

## 5.2. Confrontation qualitative au modèle

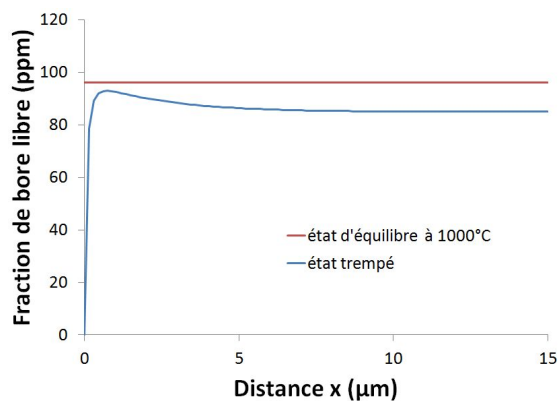
formés suite à la trempe jusqu'à température ambiante, qui est de 11,1635 ppm. Le reliquat, soit 0,0057 ppm ( $11,1692 - 11,1635 = 0,0057$  ppm), correspond donc à la quantité de bore qui a été emportée vers les JG pendant la trempe, sous forme de complexe et/ou libre. La bosse observée à proximité du joint de grains dans la figure 5.22(c) est la trace d'une diffusion des atomes de bore libres du JG vers le grain. Une déségrégation a eu lieu au cours de la trempe.



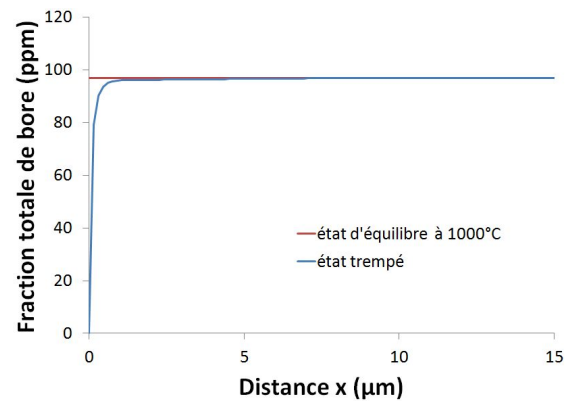
(a) Profils de fraction de lacunes dans le demi grain.



(b) Profils de fraction de complexes VB dans le demi grain.



(c) Profils de fraction atomique en bore libre dans le demi grain.



(d) Profils de fraction atomique en bore total dans le demi grain.

FIGURE 5.22 – Profils de fraction atomique des différentes espèces (bore, lacunes et complexes) dans le demi grain de  $15 \mu\text{m}$  (soit une taille de grain de  $30 \mu\text{m}$ ). Résultats issus du modèle numérique. L'état trempé correspond à l'état à température ambiante en fin de traitement thermique, figure 5.21(a). L'état d'équilibre correspond à l'état en fin de palier à  $1000^\circ\text{C}$ , à  $t \approx 30$  s (avant la trempe), où l'équilibre thermodynamique est atteint.

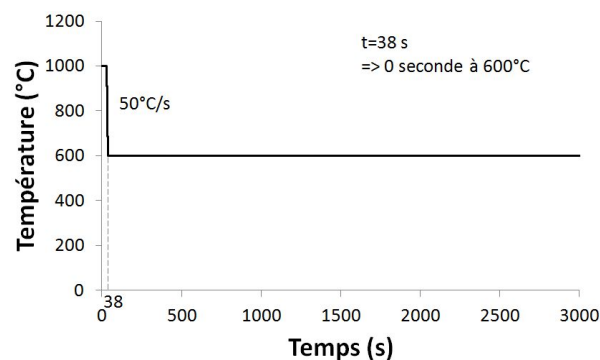
Dans la figure 5.22(a), on observe une forte diminution de la teneur en lacune dans le grain après la trempe : à l'équilibre à  $1000^\circ\text{C}$   $X_v = 12,9208$  ppm à tout  $x$ ; après la trempe à température ambiante  $X_v(x = 15 \mu\text{m}) = 1,7482$  ppm et  $X_v(x = 0^+) = 1,47 \cdot 10^{-18}$  ppm proche du JG. Une partie des lacunes libres a donc été éliminée, elle a pu être consommée pour former des complexes VB, ou diffuser sous forme libre vers le JG. Au coeur du grain, l'écart entre la fraction de lacunes à l'équilibre à  $1000^\circ\text{C}$  et à température ambiante est de 11,1726 ppm ( $X_v^{T^\circ \text{ ambiante}}(x = 15 \mu\text{m}) - X_v^{1000^\circ\text{C}}(x = 15 \mu\text{m}) = 1,7482 - 12,9208 = -11,1726$ ). La proportion de lacunes qui a diffusé du coeur du grain vers le JG, sous forme de complexe et/ou libre, est donc de 0,0091 ppm ( $11,1726 - 11,1635 = 0,0091$ , avec 11,1635 ppm la proportion de lacune consommée dans les complexes lors de leur formation, i.e.

la fraction de complexes VB formés). Cette proportion est relativement faible, le coeur du grain reste donc peu atteint par la diffusion lors d'une trempe à 300°C/s. La fraction de lacune attendue à l'équilibre à température ambiante est de  $X_v^{T^{\circ} \text{ ambiante}} = 3,7.10^{-18}$  ppm. L'excès de lacunes issu de la trempe n'a pas été entièrement annihilé, au coeur du grain  $X_v^{T^{\circ} \text{ ambiante}}(x = 15\mu m) = 1,7482$  ppm  $> X_v^{T^{\circ} \text{ ambiante}} = 3,7.10^{-18}$  ppm. Un gradient de concentration existe d'ailleurs encore entre le coeur du grain et l'interface du joint de grain, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint en fin de trempe.

### Simulation du traitement thermique de l'étude

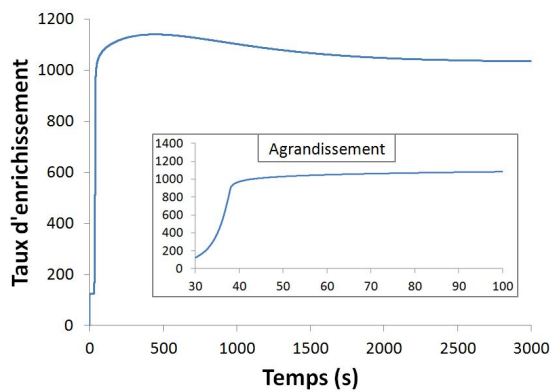
Dans un second temps, le modèle numérique a été utilisé pour étudier le rôle des processus de ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre sur l'enrichissement du JG en bore après une trempe à 50°C/s depuis l'équilibre thermodynamique de 1000°C jusqu'à 600°C suivie d'un maintien à cette température jusqu'à atteindre l'équilibre. Ce chemin thermique est celui sélectionné pour les études expérimentales décrites dans la première partie de ce chapitre. Le résultat de la simulation est présenté en figure 5.23 et figure 5.24. L'évolution temporelle de  $s$ , en figure 5.23(b), présente une bosse qui est caractéristique d'une ségrégation hors-équilibre marquée où  $s$  augmente au delà de la valeur d'équilibre puis diminue, *via* la déségrégation des solutés hors du JG jusqu'à atteindre l'équilibre (visible sur la figure 5.23(c)). Ainsi, le taux d'enrichissement en bore augmente très rapidement durant la trempe, passant de 124 avant la trempe à 903 en sortie de trempe (0 secondes à 600°C). Il continue ensuite d'augmenter dans les premières secondes du maintien à 600°C, passant par 1001 après 5 secondes et 1100 après 100 secondes, jusqu'à dépasser la teneur attendue à l'équilibre d'après la théorie de McLean où  $s_e^{600^{\circ}C} = 1032$ , et atteindre une valeur maximale de 1140 à  $t = 404$  s de maintien. Le taux d'enrichissement décroît ensuite jusqu'à atteindre la valeur de 1032. La simulation montre que l'équilibre n'est pas atteint avant environ 4600 secondes de maintien à 600°C.

Pendant la trempe, pour respecter l'équilibre local imposé, la fraction atomique totale en bore à proximité du JG,  $X_{Btot}^m(x = 0^+)$ , diminue (passant de 96,9 ppm à 83,4 ppm, figure 5.23(d)). Au JG,

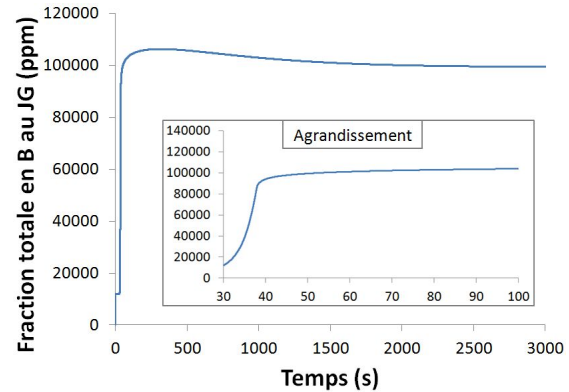


(a) Traitement thermique simulé par le modèle numérique. La trempe débute à  $t = 30$  s (l'équilibre thermodynamique est atteint).

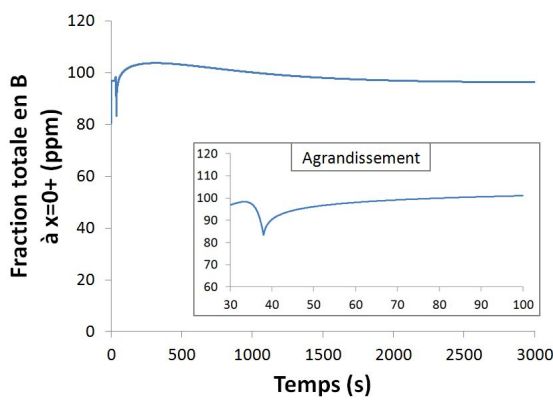
## 5.2. Confrontation qualitative au modèle



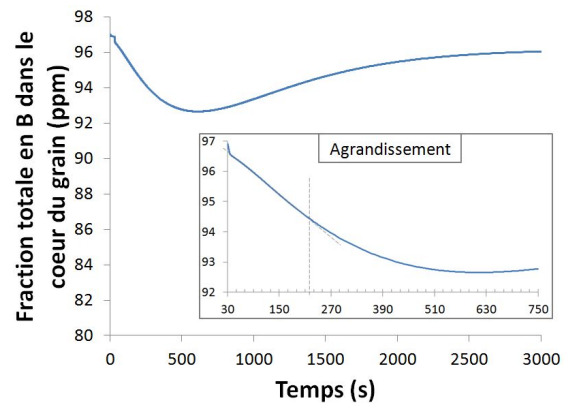
(b) Évolution du taux d'enrichissement au cours du traitement thermique.



(c) Évolution de la fraction totale en bore dans le JG au cours du traitement thermique.



(d) Évolution de la fraction totale en bore à  $x = 0^+$  au cours du traitement thermique.



(e) Évolution de la fraction totale en bore dans le coeur du grain ( $x=15 \mu m$ ) au cours du traitement thermique.

FIGURE 5.23 – Résultat de la simulation pour une trempe à  $50^\circ C/s$  de  $1000^\circ C$  à  $600^\circ C$ , après équilibre à  $1000^\circ C$ , suivie d'un maintien à  $600^\circ C$ . Avec les paramètres physiques résumés en chapitre 3, et une énergie de ségrégation de  $0,53 \text{ eV}$ . La trempe commence à  $t=30$  secondes et se termine à  $t=38$  secondes, temps à partir duquel commence le maintien à  $600^\circ C$ .

la fraction atomique de bore  $X_B^J$ , augmente fortement (elle passe de  $12000 \text{ ppm}$  en fin de palier à  $1000^\circ C$  à  $87205 \text{ ppm}$  en fin de trempe, figure 5.23(c)). La trempe à  $50^\circ C/s$  de  $1000^\circ C$  à  $600^\circ C$  laisse donc place à de la diffusion, de complexes et de bore seul, ce qui enrichi le JG en bore. La teneur dans le coeur du grain,  $X_{B_{tot}}^m(x = 15 \mu m)$ , diminue, elle passe de  $96,9 \text{ ppm}$  en fin de palier austénitique à  $96,5 \text{ ppm}$  en fin de trempe, figure 5.23(e). La diffusion des espèces (bore libre et/ou sous forme de complexes) atteint donc le coeur du grain pendant de la trempe à  $50^\circ C/s$ .

Lors du maintien isotherme à  $600^\circ C$ , il y a évolution non monotone des teneurs en bore dans le JG, à  $0^+$  et dans le coeur du grain. Dans un premier temps,  $X_{B_{tot}}^m(x = 0^+)$  augmente, il y a un apport de bore sous forme libre et de complexe à proximité du JG lors du maintien. Pour respecter les conditions d'équilibre local, la teneur dans le JG augmente suite à l'augmentation de  $X_{B_{tot}}^m(x = 0^+)$ . En parallèle, la teneur dans le coeur du grain diminue, ce qui signifie que le coeur du grain est vidé du bore par la diffusion des espèces (B et VB) du grain vers le JG. Dans un deuxième temps, au JG, après avoir atteint un maximum pour un temps de maintien de  $260$  secondes à  $600^\circ C$  ( $X_B^J = 106247 \text{ ppm}$ ), la teneur en bore dans le JG diminue jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre de

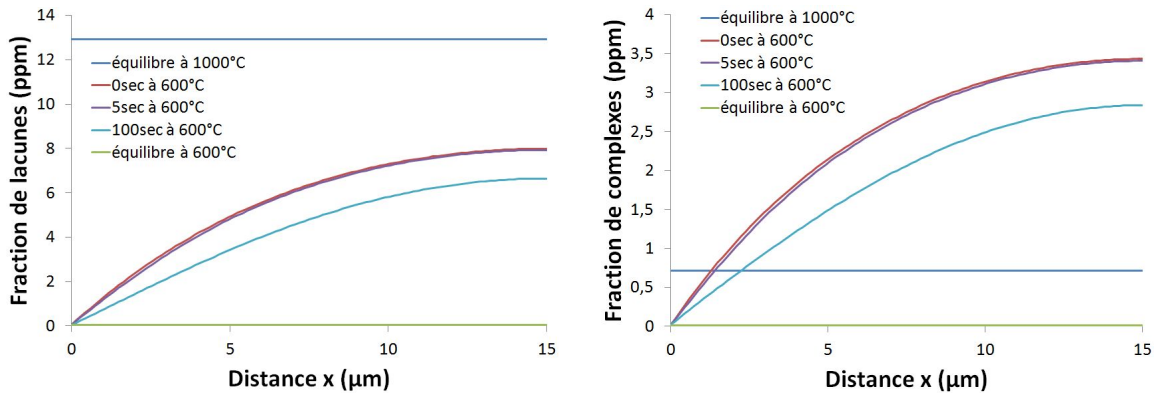
99278 ppm après 4600 secondes de maintien environ, figure 5.23(c). La diminution de  $X_B^J$  est le signe d'une déségrégation dominante sur l'apport de bore au JG. Nous parlerons ici de  $t_{max}$ , qui est le temps pour lequel la teneur maximale en bore ségrégé hors-équilibre est obtenue dans le joint de grains et au delà duquel la déségrégation du bore supplante la proportion de bore apporté aux joints de grains, ici  $t_{max}=260$  s. L'impact de la dominance de la déségrégation sur la fraction atomique totale en bore au coeur du grain intervient après environ 570 secondes de maintien isotherme, avec l'augmentation de  $X_{Btot}^m$  ( $x = 15\mu m$ ) pour des temps de maintien plus longs (la fraction  $X_{Btot}^m$  ( $x = 15\mu m$ ) est minimale à 570 secondes avec 92,7 ppm), soit 310 secondes après  $t_{max}$ , figure 5.23(e).

La simulation montre également que la teneur d'équilibre en bore à 600°C au JG, 99278 ppm (avec les paramètres thermodynamiques utilisés), est dépassée lors du maintien à partir de 12 secondes environ à 600°C, figure 5.23(c). Une inversion du gradient de concentration en bore a lieu, la diffusion des atomes de bore libre du grain vers le JG s'inverse, c'est la déségrégation. Nous parlerons alors de  $t_d$ , qui est le temps à partir duquel la déségrégation commence, ici  $t_d=12$  secondes environ. L'impact de la déségrégation sur la fraction atomique totale en bore au coeur du grain n'intervient qu'après 220 secondes de maintien isotherme environ (soit 208 secondes après  $t_d$ ), avec une diminution de  $X_{Btot}^m$  ( $x = 15\mu m$ ) plus lente, figure 5.23(e). L'écart maximal entre  $X_B^J$  et  $X_{Btot}^m$  ( $x = 15\mu m$ ), qui est représenté par le maximum du taux d'enrichissement  $s$  en figure 5.23(b), n'est atteint que autour de 404 secondes de maintien en raison des variations temporelles de ces deux teneurs. Sur des temps de maintien plus long, les gradients de concentration entre le coeur du grain et  $0^+$  disparaissent progressivement pour finalement donner lieu à un équilibre à 600°C, autour de 4600 secondes de maintien. La fraction atomique totale de bore dans le coeur du grain diminue en dessous de la fraction atomique nominale à 97 ppm en raison de l'enrichissement du JG en bore et de l'application de la conservation de la matière dans le grain.

La figure 5.24, issue de la simulation, regroupe l'évolution des fractions atomiques des espèces V, VB et bore (libre et total), dans le demi grain à différents instants du traitement thermique. La fraction atomique de lacune diminue dans le grain et au cours du temps, ce qui indique que les lacunes s'éliminent au JG, figure 5.24(a). Le même comportement est observé pour les complexes VB qui s'éliminent également au JG, figure 5.24(b). L'enrichissement du JG en bore observé sur la figure 5.23(c) est donc au moins en partie due à la dissociation des complexes VB sur l'interface. La figure 5.24(c) montre l'évolution de la fraction atomique en bore libre. Dès la fin de la trempe, 0 seconde de maintien, la teneur en bore libre présente un maximum qui est supérieur à la teneur au coeur du grain entre 1 et 3 microns de l'interface ( $X_B^m(x = 1,35\mu m)=96,1$  ppm  $>$   $X_B^m(x = 15\mu m)=93,1$  ppm  $>$   $X_B^m(x = 0^+)=83,3$  ppm). Cette bosse est la trace d'une déségrégation de bore du JG vers le grain pendant la trempe à 50°C/s de 1000°C à 600°C. Après 5 secondes de maintien à 600°C, la diffusion du bore libre du grain vers le JG diminue cette bosse, et augmente la teneur en  $0^+$  ( $X_B^m(x = 1,95\mu m)=95,6$  ppm  $>$   $X_B^m(x = 15\mu m)=93,0$  ppm  $>$   $X_B^m(x = 0^+)=93,3$  ppm). A 100 secondes ( $t_{max}=260 > t > t_d=12$ ), une déségrégation des solutés apparait ce qui enrichit progressivement le grain, il y a une inversion du gradient de concentration en bore, l'équilibre n'est pas encore atteint. La fraction de lacunes après 100 secondes de maintien n'est pas encore d'équilibre ( $X_v^{600^\circ C}(x = 15\mu m)=6,6$  ppm  $>$   $X_v^{600^\circ C}=3,7 \cdot 10^{-2}$  ppm attendu à l'équilibre à 600°C), des com-

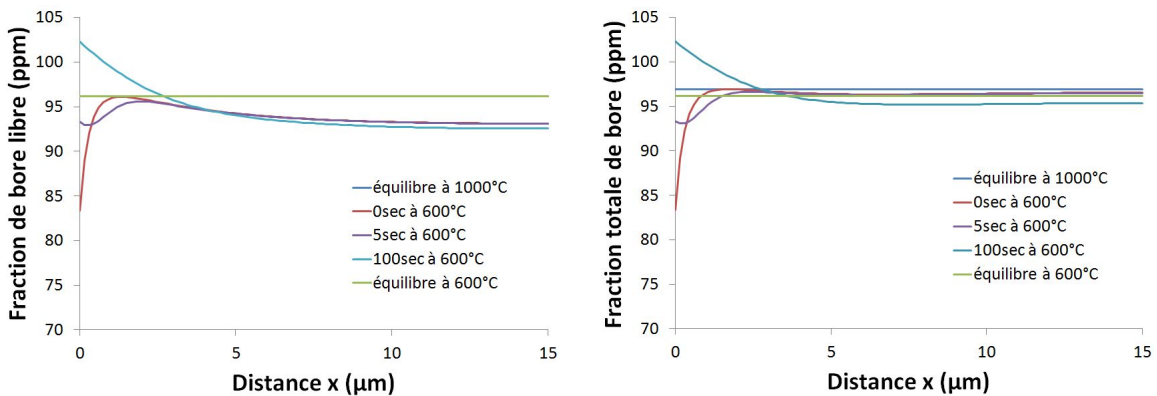
## 5.2. Confrontation qualitative au modèle

plexes sont toujours formés et leur dissociation au JG augmente sa teneur en bore. La figure 5.24 montre que la largeur de la zone enrichie en bore autour du JG peut atteindre jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  dans un demi grain de 15  $\mu\text{m}$  (pour le jeu de paramètres thermodynamiques utilisé). Les gradients de concentration dans le grain s'étendent donc sur plusieurs microns, ce qui ne peut pas être observé expérimentalement par APT en raison des statistiques et bruit de fond.



(a) Profils de fraction de lacunes, V, dans le demi grain.

(b) Profils de fraction de complexes, VB, dans le demi grain.



(c) Profils de fraction de bore libre, B, dans le demi grain. Les courbes associées aux états d'équilibre à 1000°C et 600°C sont très proches et se superposent sur le graphique.

(d) Profils de fraction de bore total, B+VB, dans le demi grain.

FIGURE 5.24 – Profils de fraction des espèces V, B et VB dans le demi grain de 15  $\mu\text{m}$  à différents instants du traitement thermique. Résultats issus du modèle numérique pour le traitement thermique présenté en figure 5.23. L'équilibre à 1000°C est atteint après 15 secondes. La trempes commence à  $t=30$  s et se termine à  $t=38$  s. L'équilibre à 600°C est atteint après 4600 secondes de maintien à 600°C.

### 5.2.2 Discussion

La fraction atomique de bore au JG calculée par simulation est comparée à la fraction atomique de bore corrigée,  $X_{max}^{corrigé}$ , calculée à partir des données de sonde atomique, où la ségrégation au JG s'effectue sur la même épaisseur  $e$  (dans les deux cas choisie égale à 0,5 nm). En effet, les taux d'enrichissement issus des données de sonde atomique et de simulation, ne peuvent pas être comparés l'un à l'autre. Le taux d'enrichissement corrigé ( $s_{corrigé}$ ) est calculé à partir de  $X^0$  qui

est constant, ses variations donc sont uniquement liées à celles de  $X_{max}^{corrigé}$ , alors que le taux d'enrichissement calculé par simulation ( $s_{simulation}$ ) dépend des variations temporelles de  $X_B^I$ , mais également de  $X_B^m$  ( $x = 15\mu m$ ). Il y a alors un décalage entre l'instant où la déségrégation se met en place à  $t_d$  (ou bien lorsque la déségrégation devient dominante à  $t_{max}$ ), et celui où son impact se fait sentir sur le taux d'enrichissement  $s_{simulation}$ . Il est important de rappeler que  $X_{max}^{corrigé}$ , ne permet pas, a priori, d'approcher une valeur vraie puisque tout l'enrichissement autour du joint de grains est ramené sous forme d'un profil rectangulaire de largeur fixée  $e$ . C'est une correction qui a été développée de manière à pouvoir comparer tous les échantillons entre eux. Par ailleurs, le modèle est un modèle binaire FeB, contrairement à l'acier étudié. Les comparaisons qui sont faites dans cette partie du manuscrit sont une façon, certes imparfaite, de comparer les résultats expérimentaux à ceux des simulations, mais qui reste le mieux que l'on puisse faire.

L'hypothèse selon laquelle l'état thermique AQ, analysé expérimentalement, serait représentatif de l'état d'équilibre à 1000°C, invalidée par les observations expérimentales, est également invalidée par la simulation. Le modèle numérique a permis de déterminer que de la ségrégation hors-équilibre, ainsi qu'une diffusion du bore libre du grain vers le JG, avaient lieu au cours de la trempe à 300°C/s depuis 1000°C jusqu'à température ambiante, ce qui enrichit le JG en bore. La simulation a également montré que la diffusion des espèces B, V et VB vers le JG atteint très peu le coeur du grain, et qu'il y a de la déségrégation de bore du JG vers le grain au cours de la trempe. L'état AQ n'est donc pas représentatif de l'équilibre thermodynamique à 1000°C. Les taux d'enrichissement obtenus expérimentalement, à l'état AQ (avec les échantillons J1-AQ et J2-AQ), sont du même ordre de grandeur que celui calculé par le modèle numérique au même état thermique : respectivement 1320 et 1087, contre 1340. Il est important de souligner que le modèle donne un taux d'enrichissement dans un système 100% austénitique à température ambiante, ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Cela tend néanmoins à confirmer que l'état AQ étudié expérimentalement a, lui aussi, vu une ségrégation intergranulaire lors de la trempe à 300°C/s.

La simulation montre donc qu'il y a un enrichissement du joint de grains lors de la trempe à 300°C/s depuis l'équilibre thermodynamique à 1000°C jusqu'à température ambiante. La question est donc de savoir si ce phénomène modifie les teneurs aux joints de grains lors des trempes à 300°C/s depuis 600°C jusqu'à température ambiante qui sont appliquées aux échantillons APT. Autrement dit, est-ce que cette trempe rapide impacte l'enrichissement du JG après le maintien à 600°C, et si oui quel est l'effet de la trempe et quel est l'effet du maintien isotherme dans les données expérimentales. Pour cela il faut déterminer où se produit l'essentiel de la ségrégation hors-équilibre : entre 1000°C et 600°C ou entre 600°C et la disparition complète des interfaces  $\gamma-\gamma$ . Si l'essentiel de la ségrégation intergranulaire se produit à haute température, l'effet de la trempe en dessous de 600°C deviendrait négligeable. La température influence la mobilité des espèces B, V et VB, alors que l'écart de température influence l'excès de lacunes qui lors de leur élimination aux JG vont former des complexes VB. Entre 1000°C et 600°C il y a beaucoup de diffusion et un fort excès de lacunes, alors que entre 600°C et une température plus basse, telle que la température de début de transformation martensitique ( $M_s \approx 300^\circ C$  dans l'alliage étudié), il y a moins de mobilité mais un excès de lacunes grandissant (les lacunes en excès entre 600°C et  $M_s$  s'ajoutent à celles qui n'ont pas été éliminées entre 1000°C et 600°C). Les coefficients de diffusion utilisés dans les



## 5.2. Confrontation qualitative au modèle

---

simulations (tableau 3.2 au chapitre 3) permettent d'établir que en une seconde, les atomes de bore libres parcourent 214 nm à 600°C, et 4 nm à 300°C, alors que les complexes parcourent 678 nm à 600°C et 12 nm à 300°C. Un fort enrichissement en bore au JG par la diffusion des atomes de bore libres et sous forme de complexes, est donc peu probable au cours de la trempe à 300°C/s après Ms. Nous négligerons donc ce qu'il se passe après 300°C, d'autant plus que le modèle ne tient pas compte de la transformation austénite-martensite. Un enrichissement du JG par une diffusion du bore libre semble également peu probable entre 600°C et 300°C avec une vitesse de refroidissement de 300°C/s (1 seconde passée entre 600°C et 300°C). Si il y a un enrichissement du joint de grains en bore lors de cette trempe, il se produirait vraisemblablement par une ségrégation hors-équilibre qui apporte plus de mobilité au bore *via* le mouvement des complexes.

Les figures 5.25(a), 5.25(c) et 5.25(b) montrent que les fractions en lacunes, bore libre et complexes calculées à 600°C et à Ms varient dans le grain, pendant une trempe à 300°C/s de 1000°C jusqu'à l'ambiante. Le coeur du grain est peu atteint par la diffusion des espèces B, V et VB vers le JG, seules les espèces à proximité du JG ont atteint l'interface lors de la trempe.  $X_V$  diminue au cours de la trempe à 300°C/s, ainsi que dans le grain en s'approchant de l'interface. La fraction de lacunes diminue car les lacunes sont éliminées au JG et consommées sous forme de complexes.  $X_{VB}$  augmente au cours de la trempe à 300°C/s mais diminue dans le grain lorsque  $x$  tend vers 0, ce qui signifie que des complexes se forment au cours de la trempe et qu'ils diffusent en direction du JG, c'est la ségrégation hors-équilibre. Lors de la trempe, la fraction de bore libre diminue, il y a une diffusion du bore libre à proximité du JG, couplée à une consommation du bore sous forme de complexes VB. La bosse observée proche du JG dans l'évolution de  $X_B^m$  (figure 5.25(c)), montre une déségrégation du bore du JG vers le grain pendant la trempe. Pour finir, la simulation montre que la fraction atomique de bore au JG augmente entre 1000°C et 600°C (passant respectivement de 11998 ppm à 75221 ppm, soit un écart  $\Delta X_B^I = 63223$  ppm), et qu'elle augmente encore de presque autant entre 600°C et Ms (passant respectivement de 75221 ppm à 125730, soit  $\Delta X_B^I = 50509$ ), figure 5.21(b). La trempe entre 600°C et Ms n'est donc pas négligeable devant celle qui se produit entre 1000°C et 600°C. A proximité du JG ( $x < 1 \mu\text{m}$ ), les diffusions des espèces B et VB au cours de la trempe sont suffisantes pour atteindre et enrichir le JG même à "basses" températures (i.e. entre 600°C et Ms).

Il y a une influence de la trempe à 300°C/s entre 600°C et Ms qui est quasi-équivalente à celle entre 1000°C et 600°C. Ainsi, après le maintien de 0, 5 ou 100 secondes à 600°C dans le traitement thermique de l'étude, si il reste suffisamment de lacunes et de complexes, il y aura de la ségrégation hors-équilibre lors de la trempe à 300°C/s de 600°C à température ambiante (ségrégation qui aura principalement lieu entre 600°C et Ms compte tenu de la mobilité des complexes à des températures inférieures à Ms). Une diffusion des atomes de bore libres du grain vers le JG est également possible, elle devrait cependant enrichir le JG en moindre mesure en comparaison de la proportion de bore apportée par la dissociation des complexes VB qui sont plus rapides que les solutés seuls. Les fractions atomiques de bore corrigées au JG, calculées pour les échantillons maintenus à 600°C puis trempés jusqu'à température ambiante, devraient donc être supérieures aux fractions atomiques de bore au JG numériques calculées par les simulations qui n'ont pas vu de trempe jusqu'à l'ambiante. Cela peut être étudié en ajoutant la possibilité d'une seconde

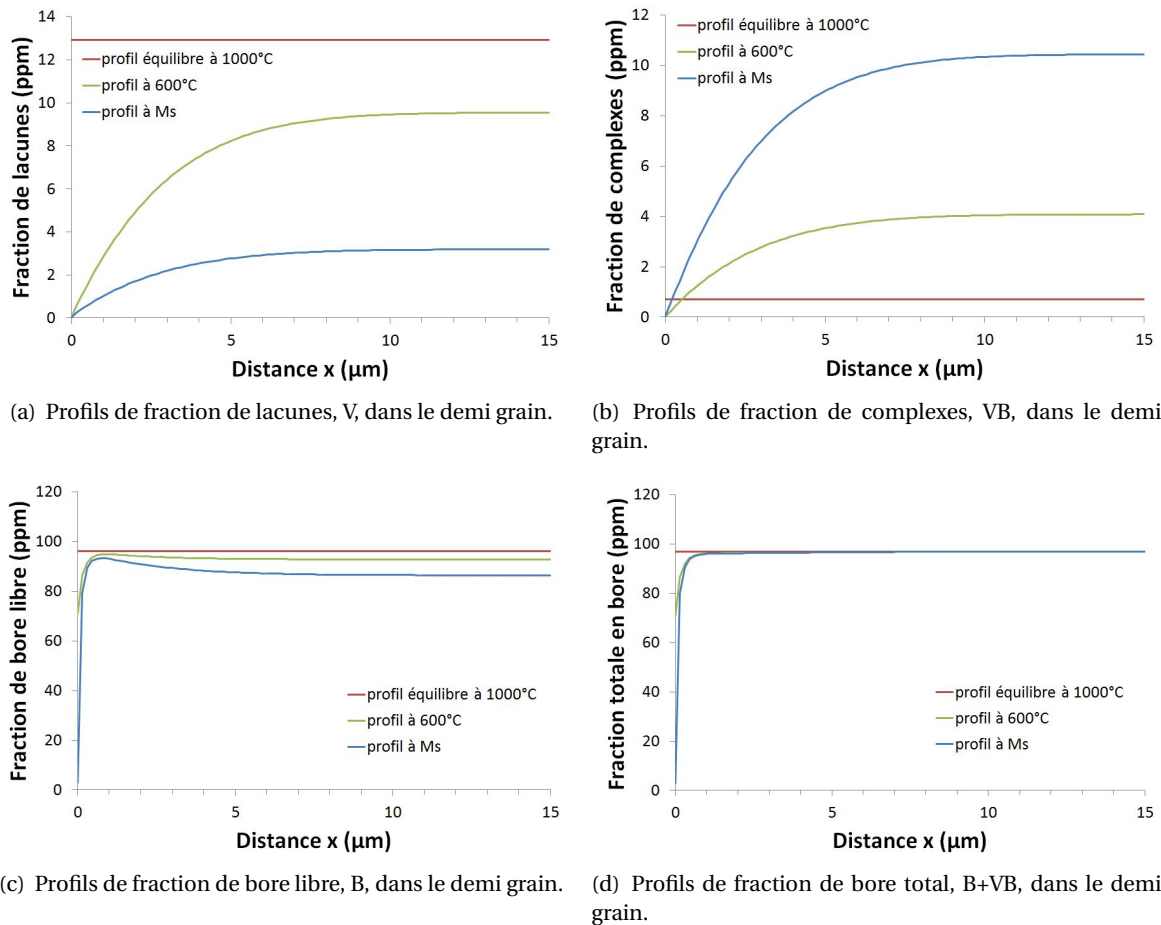
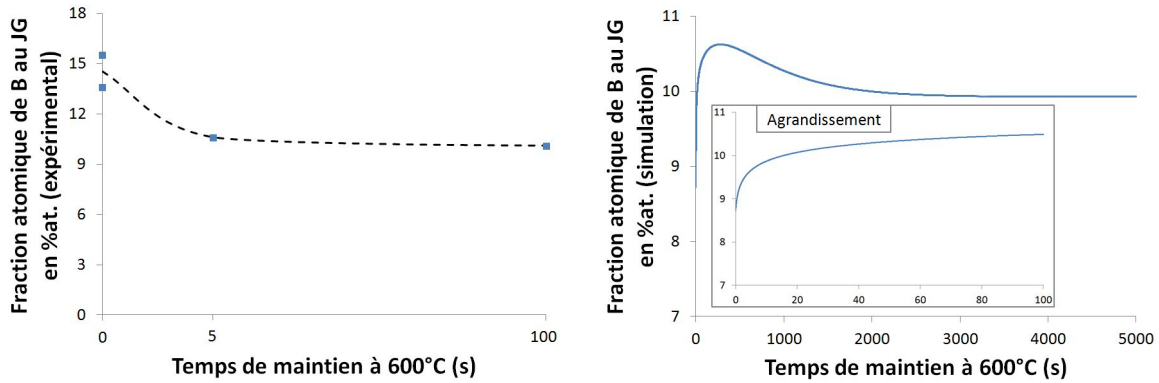


FIGURE 5.25 – Profils de fraction des espèces  $B$ ,  $V$  et  $VB$  dans le demi grain de  $15 \mu\text{m}$  à trois instants de la trempe à  $300^\circ\text{C/s}$  qui correspondent à avant la trempe (lorsque l'équilibre thermodynamique à  $1000^\circ\text{C}$  est atteint), à  $600^\circ\text{C}$  et à  $M_s$  (environ  $300^\circ\text{C}$  dans l'alliage étudié). Les résultats sont issus du modèle numérique pour le traitement thermique présenté en figure 5.21.

trempe dans les simulations, ce qui n'a pas été fait.

La seconde simulation permet d'étudier l'évolution temporelle de la ségrégation intergranulaire du bore pour une trempe à  $50^\circ\text{C/s}$  depuis l'équilibre à  $1000^\circ\text{C}$  jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ , suivie d'un maintien isotherme à  $600^\circ\text{C}$  jusqu'à atteindre l'équilibre à cette température. L'évolution temporelle de la fraction atomique de bore au JG montre d'abord un niveau correspondant à la composition d'équilibre à haute température ( $1000^\circ\text{C}$ ), ensuite une augmentation de la teneur, due aux mécanismes de ségrégations, jusqu'à une teneur maximale (à  $t_{max}$ ) avant une décroissance qui est due à une déségrégation dont la force motrice est que le système cherche à rejoindre l'état d'équilibre à basse température ( $600^\circ\text{C}$ ). De longs temps de maintien donnent ensuite progressivement lieu à l'équilibre à  $600^\circ\text{C}$ . Évidemment ce comportement, cette bosse, existe ou non selon le choix des paramètres numériques. Rappelons que les simulations ont montré une augmentation des effets de la ségrégation hors-équilibre lors de l'augmentation de l'énergie de liaison entre les lacunes et les atomes de bore libre ( $B_{VB}$ ), ou de l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes ( $Q_v$ ) ou encore de la diminution de l'énergie de formation des lacunes ( $E_{vf}$ ) ou des énergies d'activation de la diffusion du bore libre ou des complexes ( $Q_B$  ou  $Q_{VB}$ ). Toutes les configurations de paramètres

## 5.2. Confrontation qualitative au modèle



(a) Évolution temporelle de la fraction atomique de bore au joint de grains, issue des analyses APT, pour des grains de 30  $\mu\text{m}$  en moyenne.

(b) Évolution temporelle de la fraction atomique de bore au joint de grains, issue de la simulation. Résultats issus du modèle numérique pour le traitement thermique présenté en figure 5.23 pour un demi grain de 15  $\mu\text{m}$  (soit une taille de grain de 30  $\mu\text{m}$ ).

FIGURE 5.26 – Évolution temporelle du taux d'enrichissement lors d'un maintien à 600°C, à la suite d'une trempe à 50°C/s depuis l'équilibre thermodynamique à 1000°C.

n'ont néanmoins pas été explorées.

Avant de comparer les données de sonde atomique avec celles des simulations, il faut tenir compte de deux choses importantes. Premièrement, on sait désormais qu'une trempe à 300°C/s après le maintien des échantillons à 600°C enrichi le JG *via* la diffusion/dissociation des complexes VB, et la diffusion de bore libre au JG. L'état thermique étudié dans les simulations ne correspond donc pas à l'état thermique étudié expérimentalement, puisque la trempe depuis 600°C jusqu'à température ambiante à 300°C/s n'existe pas dans la simulation. Les teneurs aux JG, issues des analyses APT en partie précédente ( $X_{max}^{corrige}$ ), sont donc plus élevées que les teneurs numériques données par les simulations qui n'ont pas suivi de seconde trempe à 300°C/s depuis 600°C. Ensuite, les résultats expérimentaux ont montré que la majorité de la ségrégation hors-équilibre se passe lors de la trempe à 50°C/s depuis l'équilibre à 1000°C jusqu'à 600°C, puisque dès le début du palier à 600°C (entre 0 et 5 secondes de maintien) la déségrégation est dominante. Or ce n'est pas ce que montre la simulation, figure 5.26 et tableau 5.25. Elle montre qu'il y a une phase d'enrichissement du JG avant la phase où la déségrégation des solutés du JG est dominante ( $t_{max} > 5$  secondes de maintien). La cinétique de la ségrégation hors-équilibre n'est donc pas suffisamment rapide dans les simulations. Les données expérimentales et issues de la simulation, figure 5.26, ne peuvent donc pas être comparées en l'état. Compte tenu de leurs différences cela n'aurait pas de sens.

Pour accélérer numériquement la cinétique de ségrégation hors-équilibre on peut jouer sur deux paramètres de la simulation : l'énergie d'activation de la diffusion des complexes,  $Q_{\nu B}$ , qui permet de modifier le coefficient de diffusion des complexes, et l'énergie de liaison des complexes,  $B_{\nu B}$  qui impacte la stabilité des complexes VB. Diminuer  $Q_{\nu B}$  et  $B_{\nu B}$  permettrait ainsi d'augmenter la cinétique de ségrégation. Le paramètre  $Q_{\nu B}$  a été diminué, le résultat des simulations est reporté en figure 5.27. Il semblerait qu'une énergie d'activation de la diffusion des complexes proche de

État	Nom échantillon APT	$X_{\max}^{\text{corrigé}}$ (% at.)	$X_{\text{simulation}}^J$ (% at.)
AQ	J1-AQ	12,8	13,0
	J2-AQ	10,5	
0 sec.	J3-0	13,6	8,7
	J4-0	15,5	
5 sec.	J5-5	10,6	9,7
100 sec.	J6-100	10,1	10,5

TABLEAU 5.25 – Tableau récapitulatif des fractions atomiques en bore aux joints de grains, extraits des essais APT et des simulations pour les états thermiques étudiés.

0,55 eV soit suffisante pour que la majeure partie de la ségrégation hors-équilibre se produise lors de la trempe à 50°C/s. La teneur au joint de grain a très fortement augmenté, elle est passée de 8,7%at. à 13,2%at. à  $t=0$  s à 600°C, respectivement pour  $Q_{\nu B}=1,15$  eV et  $Q_{\nu B}=0,55$  eV. Pour rappel, expérimentalement, la fraction de bore au JG calculée sur les échantillons *0sec.* est en moyenne de 14,6%at. (moyenne de 13,6%at. et 15,5%at.), mais ce dernier a été trempé à l'ambiante à 300°C/s ce qui n'est pas pris en compte dans la simulation. La simulation de l'état AQ (seul état thermique qui a subi une seule trempe) a été modélisée avec le paramètre  $Q_{\nu B}=0,55$  eV, les résultats sont présentés en figure 5.28. La simulation montre que la teneur numérique en bore au JG est trois fois plus élevée que celles issues des données expérimentales sur les échantillons J1-AQ et J2-AQ (36,1%at. contre 12,8%at. et 10,5%at., soit 11,7%at. en moyenne).

Pour diminuer numériquement la valeur de la fraction atomique de bore au JG, et tendre vers la valeur moyenne obtenue expérimentalement qui est de 11,7%at., il faudrait également diminuer l'énergie de liaison des complexes,  $B_{\nu B}$ , ce qui diminuerait la stabilité des complexes VB, et diminuerait donc la fraction atomique de bore. Si cela ne s'avère pas suffisant pour retrouver la valeur de 11,7%at., il faut alors également modifier les paramètres numériques concernant les lacunes :  $Q_{\nu}$  l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes et  $E_{f\nu}$  l'énergie de formation d'une lacune. Une fois que le bon jeu de paramètres est déterminé, les simulations peuvent être relancées afin d'être comparées aux données expérimentales. Cette comparaison n'a pas pu être faite dans cette étude car le bon jeu de paramètres thermodynamique n'a pas été découvert.

Les résultats de la simulation permettent d'extraire la forme du profil aux différents régimes de ségrégation (figure 5.29).

Lors du premier régime de ségrégation ( $t < t_d$ ), il y a un enrichissement du JG par les mécanismes de ségrégation hors-équilibre et à l'équilibre confondus, avec la diffusion/dissociation des complexes VB au JG, et la diffusion du bore libre du grain vers le JG. La figure 5.29(b) montre qu'à ce régime, la principale caractéristique du profil est une chute de la fraction de bore total en dessous de la teneur au coeur du grain ( $x = 15 \mu\text{m}$ ) au voisinage immédiat du JG, ici pour  $x < 3 \mu\text{m}$ . La forme du profil lors du second et troisième régime de ségrégation est uniquement contrôlée par les mécanismes de ségrégation hors-équilibre et de déségrégation. Lorsque le mécanisme de ségrégation hors-équilibre est dominant (régime 2 :  $t < t_{max}$ ), la fraction de bore total au voisinage du JG augmente fortement au delà de la teneur au coeur du grain. La teneur au coeur du grain et pour un  $x > 7 \mu\text{m}$  semble être constante. Au régime 3 ( $t > t_{max}$ ), la déségrégation est domi-

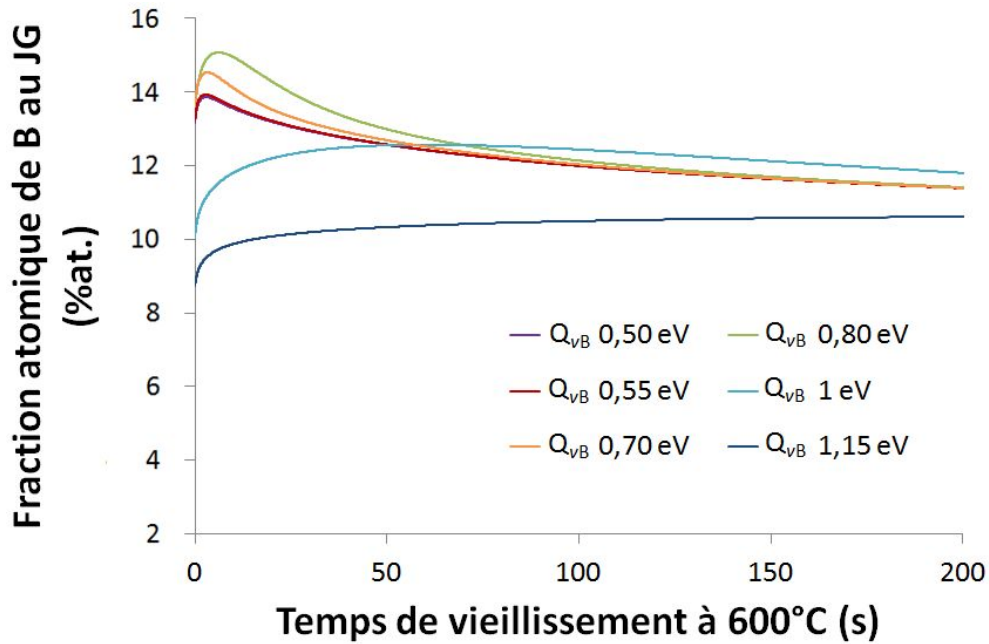


FIGURE 5.27 – Évolution temporelle du taux d’enrichissement en bore pour différentes énergies d’activation de la diffusion des complexes,  $Q_{vB}$ . Le maintien à 600°C a débuté à la suite d’une trempe à 50°C/s depuis l’équilibre thermodynamique à 1000°C.

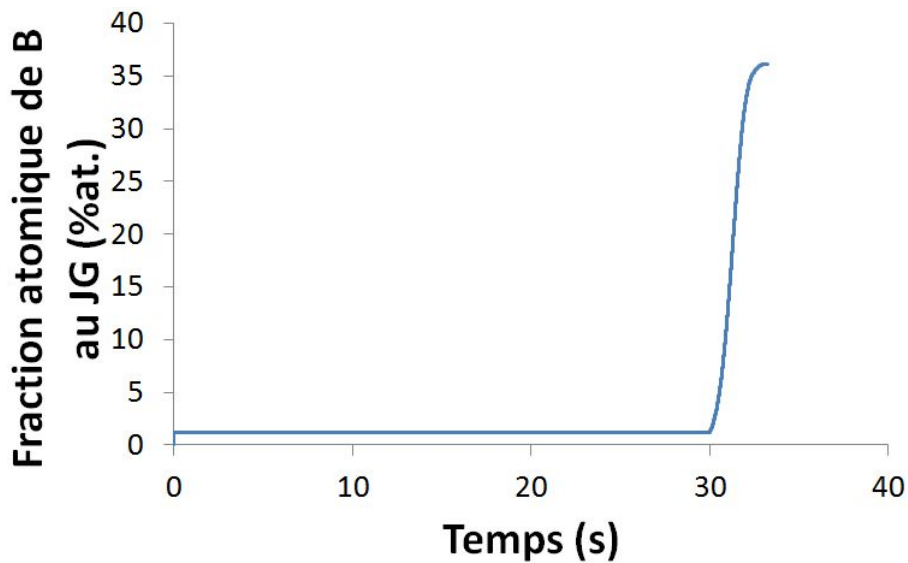
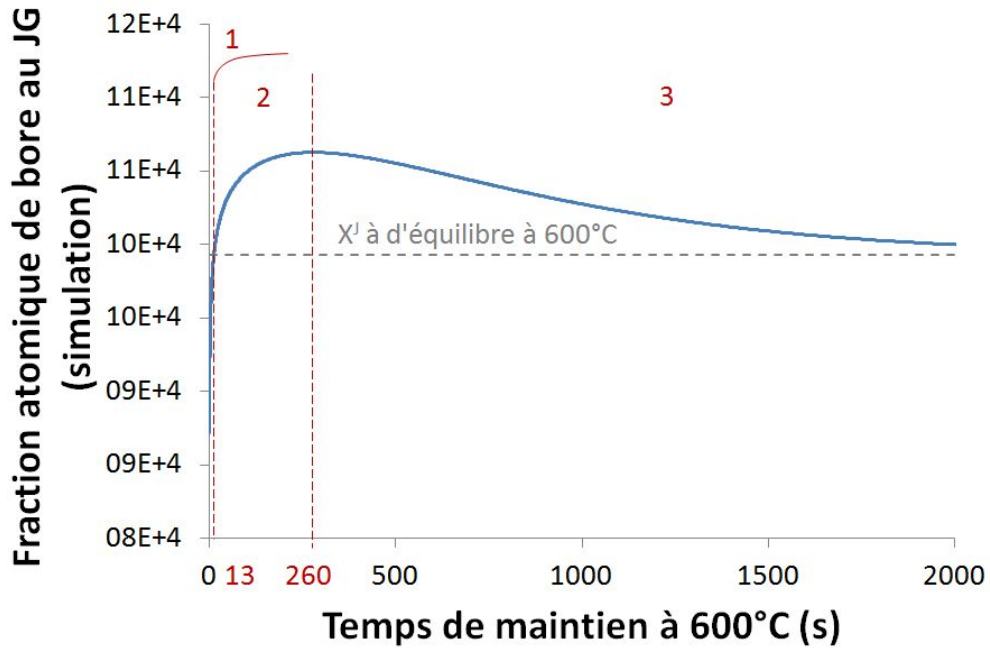
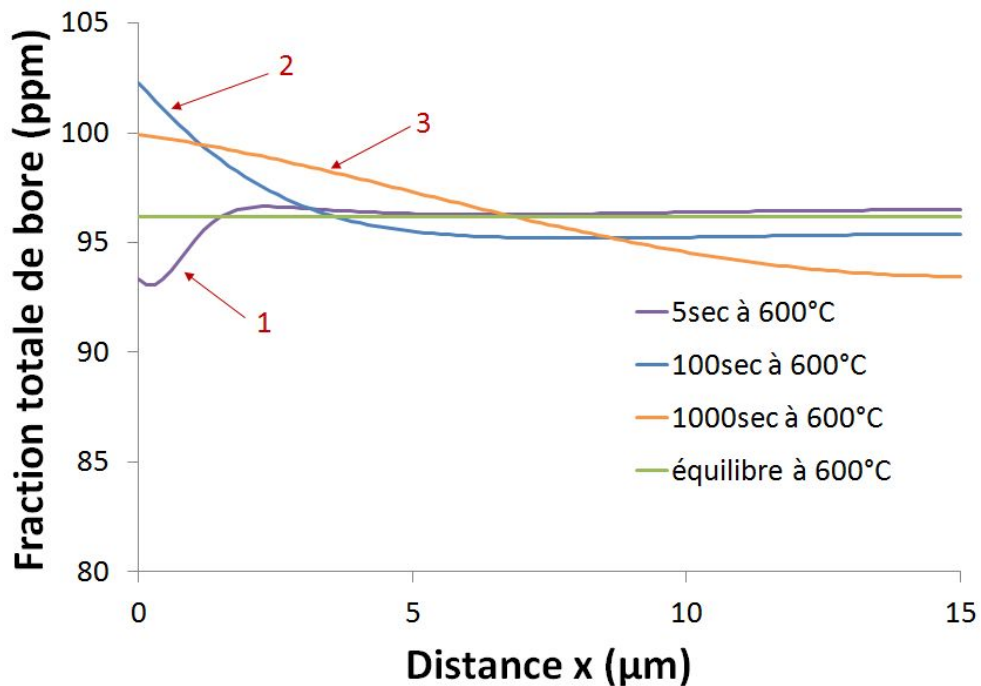


FIGURE 5.28 – Évolution temporelle du taux d’enrichissement en bore pour  $Q_{vB}=0,55$  eV après une trempe de 1000°C à l’ambiante, à une vitesse de 300°C/s. La trempe débute à  $t=30$  s depuis l’équilibre thermodynamique à 1000°C vers l’ambiante. Le traitement thermique est identique à figure 5.21(a).



(a) Évolution de la teneur en bore aux joints de grains austénitiques en fonction du temps de maintien à 600°C depuis 1000°C après une trempe à 50°C/s. Adaptation de la figure 1.23 du chapitre 1 aux données de la simulation réalisée avec les paramètres numériques du tableau 3.1. Pour  $t < t_d = 12$  secondes, c'est le régime 1 : enrichissement du JG *via* diffusion du bore libre et sous forme de complexes confondus. Pour  $12 < t < 260$  secondes (avec  $t_{max} = 260$  s) c'est le régime 2 : enrichissement *via* ségrégation hors-équilibre dominante devant la déségrégation. Pour  $260 = t_{max} < t < 4600$  secondes c'est le régime 3 : déségrégation dominante devant l'enrichissement hors-équilibre. Au delà de 4600 secondes l'équilibre thermodynamique à 600°C est atteint.



(b) Évolution de la forme du profil de fraction atomique en bore total dans le grain aux différents régimes de ségrégation décrits dans la figure 5.29(a). A 5 secondes le profil correspond au régime 1. A 100 secondes le profil correspond au régime 2. A 1000 secondes le profil correspond au régime 3.

FIGURE 5.29 – Relation entre les régimes de ségrégation et la forme du profil de fraction atomique autour du joint de grains.

nante, l'apport de bore libre sortant du JG devient plus importante que l'arrivée de bore au JG *via* le mouvement des complexes VB. Les atomes de bore libres se répartissent dans la matrice afin de diminuer le gradient de concentration et tendre vers la teneur attendue à l'équilibre thermodynamique. La fraction de bore total au voisinage immédiat du JG ( $x^{0+}$ ) a diminué par rapport au régime 2. Les variations de la teneur en bore total dans la matrice atteignent le coeur du grain. Du JG jusqu'au coeur du grain, la teneur diminue doucement, le profil est plus étalé qu'au régime 2. Ici la forme du profil est principalement contrôlée par la diffusion des atomes de bore libres dans la matrice, du JG vers le coeur du grain.

### 5.3 Conclusion

L'étude de la ségrégation du bore dans un acier trempant, dont la teneur est de l'ordre de 100 ppm atomique, est possible expérimentalement par analyses APT, mais également numériquement par modélisations. Nous avons cherché à reproduire l'évolution temporelle de la ségrégation du bore au PAGB lors d'un maintien à 600°C après une trempe à 50°C/s depuis l'équilibre thermodynamique à 1000°C. Une variation de l'enrichissement en bore au JG est observable pour des temps de maintien supérieurs à une seconde, elle est visible par expérimentation et par modélisation. Il est important de rappeler que il n'y a de bosse dans le profil de l'évolution temporelle de l'enrichissement de l'interface lors d'un maintien isotherme, que si il y a une contribution majeure de la ségrégation hors-équilibre, sans ça il n'y a qu'une augmentation linéaire qui se fond dans la contribution de l'équilibre. Bien sûr, dans le modèle, cette bosse existe ou non selon le choix des paramètres numériques.

Les résultats expérimentaux sont très encourageants. Ils montrent notamment que le bore n'enrichit pas les joints de lattes martensitiques (les solutés restent dans le PAGB lors de la transformation martensitique), mais qu'il est présent aux PAGB avec d'autres éléments (C, P, Cr, V, Mo et Mn). L'étude de ces données a également montré que la teneur en bore dans le grain est trop faible par rapport au niveau de bruit de fond de la sonde atomique. Le bore n'est pas identifiable sur le spectre de masse en dehors d'un joint de grains qu'il a enrichi. Une correction des données issues de la sonde atomique est appliquée afin de s'affranchir des effets de grandissement, et de permettre la comparaison des échantillons APT entre eux mais également avec les données des simulations issues du modèle numérique. Il est intéressant de noter que l'on aura toujours besoin de corriger les données APT car, à moins d'avoir des joints de grains perpendiculaires à l'axe de la pointe ou d'avoir tous les joints de grains avec la même inclinaison (ce qui reproduirait la même erreur), on ne pourrait pas comparer les résultats entre eux.

Les résultats APT, réalisés sur des PAGB à différents temps de maintien à 600°C, montrent qu'il y a une contribution majeure de la ségrégation hors-équilibre, où l'essentiel de cette ségrégation se produit lors de la trempe à 50°C/s de 1000°C à 600°C. Dès le début du palier de maintien isotherme (0 seconde) la déségrégation est dominante.

La simulation présente un grand intérêt dans la compréhension des mécanismes de ségré-

gations. Elle permet d'étudier la réponse d'un acier trempant au bore, simplifié sous la forme d'un modèle binaire FeB (défini par des paramètres thermodynamiques, un paramètre de maille, une taille de grains et de joint de grains), à différents traitements thermiques. La transformation austénite-ferrite n'y est pas considérée.

L'étude des simulations a permis d'extraire la forme des profils de fraction atomique autour du joint de grains lors des trois régimes de ségrégation qui se produisent lors d'un maintien en température à la suite d'une trempe (hors équilibre thermodynamique) : coexistence des deux mécanismes de ségrégation, puis dominance de la ségrégation hors-équilibre par rapport à la déségrégation, puis dominance de la déségrégation par rapport à la ségrégation hors-équilibre.

L'échelle de temps entre la simulation et les résultats expérimentaux est très éloignée. Les modélisations réalisées avec les paramètres numériques de Karlsson ne reproduisent pas l'évolution expérimentale de la fraction atomique de bore corrigée au JG que nous avons obtenue des analyses APT. Afin d'ajuster les simulations au plus près des données expérimentales il faut accélérer la cinétique de ségrégation hors-équilibre, ce qui est possible en faisant varier les paramètres thermodynamiques comme  $Q_{\nu B}$ ,  $B_{\nu B}$ ,  $Q_{\nu}$  et  $E_{f\nu}$ .

Il a été montré qu'au cours d'une trempe à 300°C/s il y a un enrichissement du joint de grains par une ségrégation hors-équilibre. L'influence de cette trempe entre 600°C et  $M_s$  est quasiment équivalente à celle entre 1000°C et 600°C. Ainsi, la trempe vers l'ambiante à 300°C/s appliquée à la suite du maintien à 600°C devrait enrichir le joint de grains (si il reste suffisamment de lacunes en excès en fin de palier), contrairement à ce qui était espéré. La fraction atomique de bore au JG calculée numériquement devrait être plus faible que la fraction atomique de bore corrigée au JG issue des données de sonde atomique, puisque l'effet de la trempe après le maintien isotherme n'est pas pris en compte dans la modélisation. L'état AQ n'est donc pas représentatif de l'état d'équilibre thermodynamique à 1000°C, contrairement aux hypothèses de départ. Durant la trempe à 300°C/s depuis la fin du palier d'austénitisation jusqu'à température ambiante, il y a de la ségrégation hors-équilibre qui augmente la fraction atomique de bore au JG, ce qui augmente artificiellement l'énergie de ségrégation qui est calculée à AQ en utilisant le modèle simple de McLean. L'énergie de ségrégation qui a été mesurée à partir de cet état thermique ne représente donc pas l'énergie de ségrégation à 1000°C. Le choix qui est apparu être le moins risqué était de considérer que c'est l'énergie de ségrégation mesurée pour l'échantillon maintenu 100 secondes à 600°C puis trempé immédiatement vers l'ambiante à 300°C/s, 0,53 eV, qui se rapprocherait le plus de la vraie valeur de l'énergie de ségrégation. Cet état thermique est en effet l'état qui se rapproche le plus de l'état d'équilibre à 600°C parmi les états thermiques analysés.

Ces premiers résultats sont très encourageants, et ouvrent de nombreuses perspectives. Les résultats expérimentaux demandent à être confirmés en augmentant la statistique et complétés par d'autres traitements thermiques. Les essais additionnels qui ont été pensés pour compléter les données de ce travail, sont présentés en figure 5.30 et tableau 5.26. Analyser d'autres temps de maintien à 600°C, intermédiaires et plus longs, permettraient d'affiner l'évolution temporelle observée, et de vérifier si l'équilibre à 600°C est atteint avant, après, ou au voisinage de 100 se-



### 5.3. Conclusion

État	Traitement thermique
AQ	1000°C (5min) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
AQ <sub>1150</sub>	1150°C (3min) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
0 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (0 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
5 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (5 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
25 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (25 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
100 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (100 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
500 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (500 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$
1000 sec.	1000°C (5min) \ 50°C/s jusqu'à 600°C (1000 s) \ 300°C/s jusqu'à $T_{amb}$

TABLEAU 5.26 – Traitements thermiques appliqués à l'étude de la ségrégation du bore. En bleu les états additionnels à l'étude nécessaires pour compléter les résultats déjà obtenus.

condes de maintien. Il faut néanmoins faire attention à ce que la ferrite ne décore pas tous les PAGB, puisque dès 3000 secondes à 600°C, l'austénite est entièrement transformée en ferrite, figure 2.12 en chapitre 2. Il y aurait, également un moyen de confirmer expérimentalement que l'état AQ n'est pas représentatif de l'équilibre à 1000°C. L'analyse d'un échantillon austénitisé à plus haute température que AQ ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ), puis trempé dans les mêmes conditions, témoignerait de la présence d'une ségrégation hors-équilibre lors de la trempe à 300°C/s dans le cas où il y aurait une teneur plus élevée à l'interface (à l'inverse, dans le cas où il serait représentatif de l'état d'équilibre à cette température, selon la théorie de McLean c'est l'enrichissement à 1000°C qui serait plus élevé). Dans cette étude nous n'avons pas pu déterminer la teneur en bore dans la matrice avec nos échantillons, c'est donc la teneur nominale qui a été utilisée. Il est donc important de déterminer la teneur en bore dans la matrice, ce qui est possible en analysant des volumes d'échantillons plus importants notamment grâce à une préparation par électro-polissage. Il serait également intéressant d'étudier la reproductibilité, en usinant par exemple des pointes avec des morceaux d'un même PAGB. Ou encore d'étudier l'influence de la taille de grains austénitiques. L'étude de la ségrégation du bore aux PAGB en fonction de leur désorientation angulaire, et sur une interface austénite-ferrite [17] [18] serait également intéressante. La corrélation entre la teneur aux PAGB et l'effet sur la trempabilité est importante à étudier dans le cadre de cette étude. Concernant les paramètres numériques utilisés dans les modélisations, l'énergie de ségrégation utilisée (0,53 eV extrait de l'échantillon 100sec) est l'énergie qui se rapproche le plus de la vraie valeur de l'énergie de ségrégation d'équilibre. Les modélisations n'ont pas permis de déterminer si l'équilibre était atteint après 100 secondes de maintien à 600°C. Déterminer le bon jeu de paramètres thermodynamiques permettant de reproduire l'évolution temporelle expérimentale permettrait de répondre à cela. Les données du modèle actuel ne permettent pas de dissocier la proportion de bore qui enrichit le joint de grains par le mécanisme hors-équilibre et par la diffusion du bore libre du grain vers l'interface. Une amélioration pourrait être apportée au modèle afin de préciser quelle est la quantité de bore qui enrichit le joint de grains par la diffusion du bore seul, quelle est celle issue de la dissociation des complexes, mais également quelle est la proportion de bore sortant de l'interface par déségrégation. Enfin, l'ajout d'une seconde phase de trempe dans le modèle numérique est fondamentale, elle permettrait de comparer les données expérimentales aux données numériques en tenant compte de la trempe en fin de maintien jusqu'à température ambiante, qui n'est pas prise en compte dans le modèle actuel.

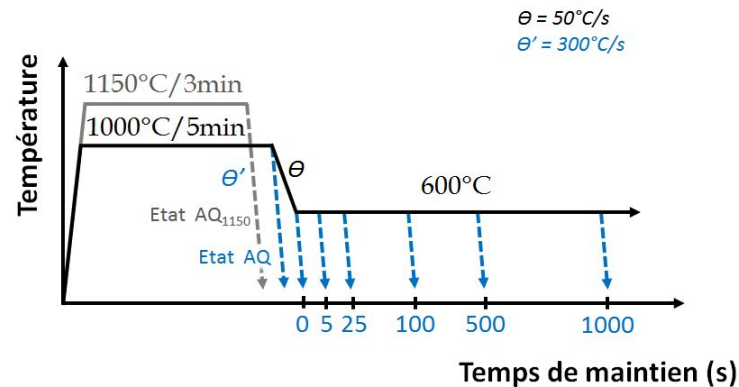


FIGURE 5.30 – Traitements thermique appliqués aux échantillons d’acier trempant au bore par dilatométrie, réparti en 5 états thermiques + les états additionnels à l’étude nécessaires pour compléter les résultats obtenus, états AQ<sub>1150</sub>, 25sec, 500sec et 1000sec. Données reportées en tableau 5.26.  $\theta$  et  $\theta'$  sont les vitesses de refroidissement de consigne des traitements thermique.

## 5.4 Références

- [1] D. Mangelinck, K. Hoummada, A. Portavoce, C. Perrin, R. Daineche, M. Descoins, D. J. Larson, and P. H. Clifton. Three-dimensional composition mapping of NiSi phase distribution and Pt diffusion via grain boundaries in Ni<sub>2</sub>Si. *Scripta Materialia*, 62 :568–571, 2010. 141
- [2] L. Zheng, M. R. Chellali, R. Schlesiger, Y. Meng, D. Baither, and G. Schmitz. Non-equilibrium grain-boundary segregation of Bi in binary Ni(Bi) alloy. *Scripta Materialia*, 68 :825–828, 2013. 141
- [3] P. Maugis and K. Hoummada. A methodology for the measurement of the interfacial excess of solute at grain boundary. *Scripta Materialia*, 120 :90–93, 2016. 146
- [4] B. W. Krakauer and D. N. Seidman. Absolute atomic-scale measurements of the Gibbsian interfacial excess of solute at internal interfaces. *Physical Review B*, 48(9) :6724–6727, 1993. 146
- [5] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfing, B. P. Geiser, and T. F. Kelly. *Local electrode atom probe tomography*. Springer, 2013. 147
- [6] B. Bonef, A. Grenier, L. Gerard, P. H. Jouneau, R. André, D. Blavette, and C. Bougerol. High spatial resolution correlated investigation of Zn segregation to stacking faults in ZnTe/CdSe nanostructures. *Applied physics letters*, 112(093102) :1–4, 2018. 149
- [7] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe. Atomic scale investigation of non-equilibrium segregation of boron in a quenched Mo-free martensitic steel. *Ultramicroscopy*, 159 :240–247, 2015. 171
- [8] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe. Segregation of boron at prior austenite grain boundaries in a quenched martensitic steel studied by atom probe tomography. *Scripta Materialia*, 96 :13–16, 2015. 171

- [9] M. Herbig, M. Kuzmina, C. Haase, R. K. W. Marceau, I. Gutierrez-Urrutia, D. Haley, P. Molov, DA. Choi, and D. Raabe. Grain boundary segregation in Fe–Mn–C twinning-induced plasticity steels studied by correlative electron backscatter diffraction and atom probe tomography. *Acta Materialia*, 83 :37–47, 2015. [171](#)
- [10] G. M. Carinci. Grain boundary segregation of boron in an austenitic stainless steel. *Applied Surface Science*, 76–77 :266–271, 1994. [171](#)
- [11] G. Da Rosa, P. Maugis, A. Portavoce, J. Drillet, N. Valle, E. Lentzen, and K. Hoummada. Grain-boundary segregation of boron in high-strength steel studied by Nano-SIMS and atom probe tomography. *Acta Materialia*, 182 :226–234, 2020. [171](#)
- [12] D. Blavette, L. Letellier, P. Duval, and M. Guttman. Atomic-scale investigation of grain boundary segregation in astroloy with a three dimensional atome-probe. *Materials science forum*, 207-209 :79–92, 1996. [171](#)
- [13] A. Portavoce, I. Blum, K. Hoummada, D. Mangelinck, L. Chow, and J. Bernardini. Original methods for diffusion measurements in polycrystalline thin films. *Defect and diffusion forum*, 322 :129–150, 2012. [171](#)
- [14] L. Karlsson and H. Norden. Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—II fine scale segregation behaviour. *Acta Metallurgica*, 36 :1–12, 1988. [176](#)
- [15] L. Karlsson. Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—III computer simulation. *Acta Metallurgica*, 36 :25–34, 1988. [176](#)
- [16] L. Karlsson, H. Norden, and H. Odelius. Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—I large scale segregation behaviour. *Acta Metallurgica*, 36 :13–24, 1988. [176](#)
- [17] G. Da Rosa, P. Maugis, J. Drillet, K. Hebert, and K. Hoummada. Co-segregation of boron and carbon atoms at dislocations in steel. *Journal of alloys and compounds*, 724 :1143–1148, 2017. [192](#)
- [18] Ph. Maitrepierre, D. Thivellier, and R. Tricot. Influence of boron on the decomposition of austenite in low carbon alloyed steels. *Metallurgical Transactions A*, 6 :287–301, 1975. [192](#)

# Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'évolution temporelle de la teneur en bore aux joints de grains austénitiques sur un palier de température pour un acier trempant au bore. L'étude comportait deux volets, l'un expérimental sur une nuance de l'entreprise Ascometal, l'autre théorique avec le développement d'une modélisation de la cinétique de ségrégation qui intègre les deux types de ségrégations du bore. Les traitements thermiques ont été définis afin d'assurer un effet du bore sur la trempabilité de la nuance étudiée dans la partie expérimentale. Ils consistaient en une austénitisation des échantillons pendant 3 minutes à 1000°C (supposées suffisantes pour atteindre l'équilibre thermodynamique à 1000°C), suivie d'une trempe à 50°C/s jusqu'à 600°C, température à laquelle un traitement isotherme est effectué pendant différents temps de maintien : 0, 5 et 100 secondes. Un état thermique en fin de palier d'austénitisation (5 min à 1000°C), appelé AQ, a également été étudié pour nous renseigner sur la teneur au joint de grains initiale avant la trempe.

Toutes les mesures expérimentales ont été réalisées après une trempe rapide à 300°C/s jusqu'à température ambiante dans l'ambition de figer l'état à la fin du traitement thermique que l'on souhaitait étudier. Bien que l'acier soit majoritairement martensitique après la trempe vers l'ambiante, les joints de grains austénitiques peuvent encore être repérés, ils sont appelés anciens joints de grains austénitiques (PAGB). La ségrégation des éléments d'addition notamment le bore sur ces PAGB a été caractérisée à l'échelle atomique grâce à la sonde atomique tomographique (APT). La mesure de la ségrégation du bore aux PAGB dans une matrice martensitique est une configuration complexe : une interface dont la trace est noyée parmi des dizaines d'autres (celles de la structure martensitique), et qui ne peut pas être identifiée par les méthodes classiques de microscopie électronique doit être prélevée très précisément dans ce même microscope pour préparer un échantillon APT. Un protocole original de microscopie corrélative a été imaginé et mis au point afin de préparer une très fine pointe (rayon de 10 à 50 nm), contenant à son extrémité un PAGB, destinée à l'analyse par APT. Ce protocole combine des analyses de spectrométrie ionique au NanoSIMS, avec une reconstruction cristallographique par le code MERENGUE2 à partir de cartographies d'électrons rétrodiffusés (EBSD), pour localiser les PAGB enrichis en bore. Les pointes contenant un PAGB ont finalement été préparées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un canon à ions focalisés (FIB), en utilisant les cartographies de diffraction de Kikuchi en transmission (TKD).

La teneur en bore de l'ancien grain austénitique étant trop faible pour qu'un signal soit identi-

fiable dans le spectre de masse compte tenu de la taille des pointes analysées, la sonde atomique utilisée dans cette étude permet la quantification du bore uniquement sur un PAGB. Les résultats de sonde atomique montrent que le bore n'est pas le seul élément qui ségrège aux PAGB. L'analyse des différents échantillons a systématiquement révélé l'enrichissement des PAGB en bore, carbone, phosphore, vanadium et chrome, et parfois en molybdène et manganèse. Le nickel est également apparu comme enrichissant les PAGB, mais les recouvrements isotopiques du nickel avec le fer et le phosphore rendent difficile et complexe l'interprétation de ses résultats. La présence de ces éléments aux PAGB indique qu'il y a très certainement des effets de co-ségrégation, de compétition de site et/ou de synergie aux joints de grains. L'étude des joints de lattes par APT montre un enrichissement en carbone uniquement. Cette constatation confirme les observations faites en combinant NanoSIMS et EBSD, qui montrent que le bore n'enrichit que les PAGB. La ségrégation du carbone vers les joints de lattes dans la martensite se réalise vraisemblablement majoritairement *via* une ségrégation à l'équilibre en raison du faible gradient de concentration en lacunes généré lors d'une trempe à partir d'une température inférieure à  $M_s$  (environ 300°C).

Les résultats APT, réalisés sur les PAGB aux différents temps de maintien à 600°C, montrent une contribution majeure de la ségrégation hors-équilibre, où l'essentiel de cette ségrégation se produit lors de la trempe de 1000°C à 600°C à 50°C/s. Dès le début du palier de maintien isotherme (0 seconde), le mécanisme de déségrégation est dominant. Par ailleurs, l'étude de l'évolution des taux d'enrichissement montre que l'état AQ n'est pas représentatif de l'état d'équilibre thermodynamique à 1000°C, contrairement à ce qui était espéré. Durant la trempe à 300°C/s depuis la fin du palier d'austénitisation jusqu'à température ambiante, il y a un enrichissement en bore, ce qui biaise le calcul de l'énergie de ségrégation d'équilibre à partir des mesures effectuées sur l'état AQ en utilisant le modèle simple de McLean. L'énergie de ségrégation calculée à partir l'état AQ (0,81 et 0,78 eV) est donc supérieure à l'énergie de ségrégation réelle à 1000°C. En conséquence, nous avons estimé l'énergie de ségrégation non pas sur l'état à 1000°C, mais pour l'échantillon maintenu 100 secondes à 600°C puis trempé à l'ambiante à 300°C/s. La valeur obtenue, de 0,53 eV, que nous pensons être plus réaliste, est l'énergie de ségrégation que nous avons utilisée par la suite dans les simulations numériques. Cet état thermique est en effet l'état qui se rapproche le plus de l'état d'équilibre à 600°C parmi les états thermiques analysés. Les données de sonde atomique ne permettent cependant pas de garantir que l'équilibre soit complètement atteint à 100 secondes de maintien à 600°C.

Le modèle numérique permet de modéliser la ségrégation du bore aux joints de grains austénitiques dans un alliage modèle binaire (FeB dans notre cas). Il intègre les contributions de la ségrégation à l'équilibre et hors-équilibre à travers la migration des différentes espèces vers le joint de grains (bore libre, lacunes et complexes lacune-bore). La transformation de l'austénite en ferrite ou en martensite n'y est pas considérée. Concernant l'évolution temporelle de l'enrichissement en bore des joints de grains austénitiques, la simulation apporte une information essentielle sur ce qu'il se passe pendant la trempe. Bien entendu, les résultats obtenus à partir des simulations dépendent du choix des paramètres thermodynamiques. Les simulations montrent une grande influence de certains paramètres sur les cinétiques de ségrégation. Une augmentation des effets de la ségrégation hors-équilibre est constatée lors de l'augmentation de l'énergie de liaison entre

les lacunes et les atomes de bore libres ( $B_{\nu B}$ ), ou de l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes ( $Q_{\nu}$ ) ou encore de la diminution de l'énergie de formation des lacunes ( $E_{\nu f}$ ) ou des énergies d'activation de la diffusion du bore libre ou des complexes ( $Q_B$  ou  $Q_{\nu B}$ ).

Toutes les configurations de paramètres n'ont néanmoins pas été explorées. Pour les paramètres thermodynamiques utilisés dans l'étude, les simulations montrent l'existence de trois régimes de ségrégation. Dans un premier temps il y a un enrichissement du joint de grains à la fois par la diffusion des atomes de bore libres du grain vers l'interface, mais également par la dissociation des complexes au joint de grains. Dans un deuxième temps il y a une dominance de la ségrégation hors-équilibre par rapport à la déségrégation et enfin une dominance de la déségrégation par rapport à la ségrégation hors-équilibre. La simulation met ainsi en évidence une ségrégation hors-équilibre du bore pendant la trempe à 50°C/s depuis l'équilibre thermodynamique à 1000°C jusqu'à 600°C. Celle-ci enrichit les joints de grains au delà de la teneur d'équilibre attendue. La simulation montre que l'équilibre n'est pas atteint avant environ 4600 s de maintien à 600°C. D'après ces données, après 100 secondes de maintien à 600°C les échantillons analysés par APT seraient donc encore loin d'être à l'équilibre thermodynamique. Cela remettrait donc en question l'estimation de l'énergie de ségrégation utilisée (issue des données APT avec l'échantillon maintenu 100 secondes à 600°C).

La fraction atomique de bore au joint de grains calculée par simulation est comparée à la fraction atomique de bore corrigée, calculée à partir des données de sonde atomique, en considérant que la ségrégation au joint de grains s'effectue sur la même largeur, dans les deux cas égale à 0,5 nm. La correction des données APT que nous avons proposée, est basée sur la transformation du profil de ségrégation, intégrant la partie à l'équilibre et hors-équilibre, en un profil rectangulaire de manière à pouvoir comparer tous les échantillons entre eux en créant une standardisation des mesures. Une variation de la fraction atomique de bore au joint de grains a été observée pour des temps de maintien supérieurs à une seconde, à la fois expérimentalement et par modélisation avec les paramètres choisis. Cependant, l'échelle de temps entre la cinétique d'enrichissement issue de la simulation et celle issue des résultats expérimentaux est très éloignée. Les modélisations qui ont été réalisées avec les paramètres numériques de Karlsson et notre énergie de ségrégation, ne reproduisent pas l'évolution expérimentale de la fraction atomique de bore corrigée obtenue par analyses APT. Afin d'ajuster les simulations au plus près des données expérimentales il faut accélérer la cinétique de ségrégation hors-équilibre, ce qui est possible en faisant varier les paramètres thermodynamiques tels que  $Q_{\nu B}$ ,  $B_{\nu B}$ ,  $Q_{\nu}$  et  $E_{\nu f}$ .

Il est important de souligner que la comparaison des données expérimentales et numériques dans ce travail est délicate car le modèle ne considère qu'un système binaire FeB alors que l'alliage est constitué d'autres éléments, dont certains ségrègent aussi aux PAGB, et qu'il ne modélise qu'une seule trempe lorsque parfois il y en a deux expérimentalement. L'étude APT de l'échantillon AQ, et l'étude réalisée à partir du modèle ont montré qu'au cours d'une trempe à 300°C/s depuis l'équilibre à 1000°C jusqu'à température ambiante, il y a un enrichissement du joint de grains en bore. Les simulations montrent que l'importance de l'enrichissement entre 600°C et Ms (environ 300°C) est comparable à celle entre 1000°C et 600°C. Nous avons négligé ce qu'il se passe

après 300°C, compte tenu des coefficients de diffusion du bore libre et des complexes. Ainsi, la trempe seconde à 300°C/s depuis le palier de maintien à 600°C jusqu'à l'ambiante, qui est appliquée aux échantillons APT, devrait enrichir le joint de grains par ségrégation hors-équilibre (si il reste suffisamment de lacunes en excès en fin de temps de maintien). Cet enrichissement n'est pas pris en compte par le modèle qui ne modélise qu'une seule trempe.

Ces premiers résultats sont très encourageants, et ouvrent de nombreuses perspectives. Les résultats expérimentaux demandent à être confirmés en augmentant la statistique, et complétés par d'autres traitements thermiques. Il est également important de déterminer la teneur en bore dans la matrice, avec des pointes APT préparées par la technique d'électro-polissage. Il serait également intéressant d'étudier la ségrégation du bore aux PAGB en fonction de leur désorientation angulaire, et sur une interface austénite-ferrite. La corrélation entre la teneur aux PAGB et l'effet sur la trempabilité est également très intéressante dans le cadre de cette étude et demande à être étudiée en détail. Afin d'ajuster les simulations au plus près des données expérimentales, il faut déterminer le bon jeu de paramètres thermodynamiques. L'ajout d'une seconde trempe dans le modèle numérique est primordiale, elle permettrait de comparer les données expérimentales aux données numériques en tenant compte de la trempe en fin de maintien jusqu'à température ambiante, qui n'est pas prise en compte dans le modèle actuel. Enfin, une amélioration potentielle du modèle serait de préciser à tous moments quelle est la quantité de bore qui enrichit le joint de grains par la diffusion du bore seul, quelle est celle issue de la dissociation des complexes, et quelle est la proportion de bore sortant de l'interface par déségrégation.

## Annexe A

# Correction du profil fraction atomique

La correction des données appliquée dans ce travail est inspirée du travail de Bonef *et al.* [1]. Le profil de fraction atomique expérimental extrait autour du joint de grains, noté ici  $X(x)$ , dessine une courbe proche d'une gaussienne. On associe alors  $X(x)$  à une distribution gaussienne normée de la forme  $f(x)$ , équations A.1 et A.2. On appellera la gaussienne des données expérimentales,  $X^{gaussienne}(x)$ , équation A.3. Illustration de l'approche en figure A.1.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \quad (\text{A.1})$$

Avec,

$\mu = 0$  : centre de la gaussienne, centre du joint de grains;

$\sigma$  : écart-type;

$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$  : densité d'amplitude de la gaussienne.

Avec l'intégrale de la gaussienne normée  $f(x)$  :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1 \quad (\text{A.2})$$

Posons la distribution gaussienne expérimentale de la fraction atomique,  $X^{gaussienne}(x)$  :

$$\begin{aligned} X^{gaussienne}(x) &= X_{max}^{gaussienne} \frac{f(x)}{f(0)} \\ &= X_{max}^{gaussienne} \exp \frac{-x^2}{2\sigma^2} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$



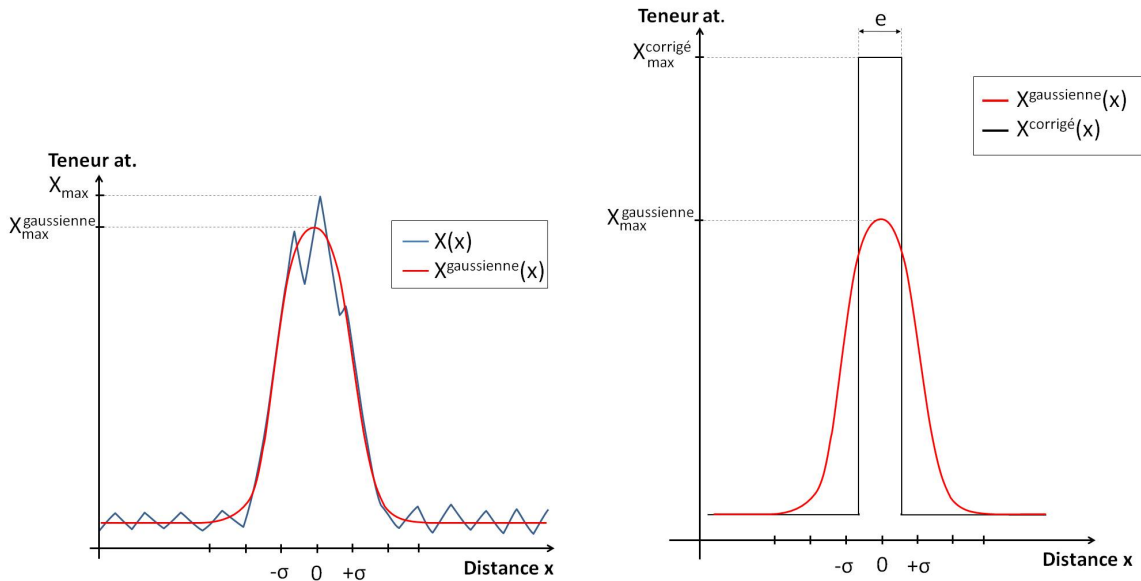
Avec,  
 $\mu = 0$ ;  
 $\sigma$  : écart-type.

La correction du profil gaussien expérimental,  $X^{gaussienne}(x)$ , est basée sur sa transformation en un profil rectangulaire noté  $X^{corrigé}(x)$ , de hauteur  $X_{max}^{corrigé}$  et de largeur  $e$ . L'intégrale de  $X^{gaussienne}(x)$  devient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X^{gaussienne}(x) dx = e X_{max}^{corrigé} \quad (A.4)$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned} X_{max}^{corrigé} &= \frac{1}{e} \int_{-\infty}^{+\infty} X_{max}^{gaussienne} \frac{-x^2}{2\sigma^2} dx \\ &= \frac{1}{e} X_{max}^{gaussienne} \sigma \sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \\ &= X_{max}^{gaussienne} \frac{\sigma \sqrt{2\pi}}{e} \end{aligned} \quad (A.5)$$



(a) Illustration du fit gaussien  $X^{gaussienne}(x)$ , des données expérimentales  $X(x)$ , représentant la teneur en bore mesurée par APT autour du PAGB.

(b) Illustration de la transformation de  $X^{gaussienne}(x)$  en un profil rectangulaire  $X^{corrigé}(x)$ , de hauteur  $X_{max}^{corrigé}$  et de largeur  $e$ .

FIGURE A.1 – Illustration de la correction appliquée aux valeurs expérimentales pour extraire une valeur approchée de la teneur maximale en soluté  $X_{max}^{corrigé}$  sur une largeur de ségrégation  $e$ .

La correction qui est proposée ici modélise le profil de ségrégation, intégrant la partie à l'équilibre et hors-équilibre, par un profil rectangulaire de manière à pouvoir comparer tous les échantillons entre eux en créant une standardisation des mesures. L'étendue de ségrégation du profil standard est ramené à une largeur fixée,  $e$ , que l'on a choisi proche de l'épaisseur d'un joint de grains avec  $e=0,5$  nm [1]. On suppose avec cette correction que la ségrégation s'est faite de la même façon sur tous les joints de grains. Si on considère qu'un profil de ségrégation à l'équilibre thermodynamique est toujours rectangulaire, cette approche permet de la modéliser pour une largeur de ségrégation  $e$  (attention à la valeur de  $e$  choisie).

### A.1 Références

- [1] B. Bonef, A. Grenier, L. Gerard, P. H. Jouneau, R. André, D. Blavette, and C. Bougerol. High spatial resolution correlated investigation of Zn segregation to stacking faults in ZnTe/CdSe nanostructures. *Applied physics letters*, 112(093102) :1–4, 2018. [I](#), [III](#)

## ***Ségrégation intergranulaire du bore dans l'austénite d'un acier trempant au bore : étude par tomographie atomique et modélisation***

**Résumé :** Les aciers trempants au bore sont définis par une importante trempabilité. Cet effet est lié à la ségrégation intergranulaire du bore dans l'austénite. Dans ces aciers, deux mécanismes de ségrégations du bore coexistent généralement : la ségrégation à l'équilibre et la ségrégation hors-équilibre. Ils ont une force motrice et une cinétique différente, et donc une dépendance en température et en temps différente. Ainsi, selon les conditions de traitement thermique, la teneur en bore aux joints de grains austénitiques varie. L'objectif de cette thèse est de comprendre la ségrégation du bore aux joints de grains austénitiques selon les conditions de traitement thermique. Un traitement thermique a été étudié : austénitisation à 1000°C, suivie d'une trempe à 50°C/s jusqu'à 600°C, température à laquelle un traitement isotherme est effectué. L'étude comporte deux volets. L'un expérimental avec la quantification de la teneur interfaciale en bore par analyses en sonde atomique tomographique (APT). L'autre numérique avec le développement d'une modélisation de la cinétique de ségrégation qui intègre les deux types de ségrégations du bore. Une information sur ce qu'il se passe dans le grain et le joint de grains peut être extraite de la modélisation. Les mesures expérimentales sont réalisées après une trempe rapide (300°C/s) jusqu'à température ambiante dans l'ambition de figer l'état à étudier. La trempe conduit à une transformation de l'austénite en martensite. Dans cette configuration complexe, un protocole de microscopie corrélative a été mis au point afin de préparer des échantillons contenant un ancien joint de grains austénitiques (PAGB) pour l'analyse APT. Les analyses expérimentales montrent que d'autres éléments ségrègent aux PAGB en plus du bore (présence de C, P, Cr, V, Mo et Mn), ainsi qu'une absence de bore dans les joints de lattes martensitiques. L'étude des résultats APT et numériques montre que la trempe à 300°C/s, ne permet pas de figer l'état thermique, et qu'un enrichissement de l'interface a lieu lors de cette trempe. Enfin, comme attendu, une variation non monotone de la fraction atomique de bore au joint de grains a été observée à la fois expérimentalement et numériquement, et ce pour des temps de maintiens supérieurs à une seconde. Cependant l'échelle de temps entre la cinétique d'enrichissement de l'interface issue des simulations et celle issue des résultats expérimentaux est très éloignée. Cela peut provenir à la fois d'un jeu de paramètres numériques non adapté et des différences qui existent entre le modèle et la réalité expérimentale (effets de co-ségrégation, ou seconde trempe à 300°C/s, non pris en compte par le modèle). Les résultats obtenus se révèlent être très encourageants, et ouvrent de nombreuses perspectives.

**Mots clés :** *ségrégation à l'équilibre, ségrégation hors-équilibre, effet bore, acier trempants au bore, martensite, ancien joint de grains austénitiques, sonde atomique tomographique, modélisation*

### ***Intergranular boron segregation in a boron steel: investigation by Atom Probe Tomography and modeling***

**Summary:** Boron steels are defined by a high hardenability. This effect is related to the intergranular segregation of boron in austenite. In these steels, two mechanisms of boron segregation generally coexist: equilibrium segregation and non-equilibrium segregation. They have a different driving force and kinetics, and accordingly a different temperature and time dependence. Thus, depending on heat treatment conditions, the boron content at austenite grain boundaries fluctuates. The thesis aims at understanding the boron segregation at austenite grain boundaries according to heat treatment conditions. A heat treatment was studied: austenitization at 1000°C, followed by a quenching at 50°C/s up to 600°C where an isothermal holding is carried out. This study is divided in two parts. First, an experimental part with the interfacial boron quantification by Atom Probe Tomography (APT) analysis. Second, a numerical part with the development of a modeling of the segregation kinetics which integrates both types of boron segregation. Informations about what is happening in the grain and the grain boundary can be extracted from the modeling. Experimental measurements are carried out after a fast quenching (300°C/s) down to room temperature with the ambition of freezing the studied state. This quench leads to an austenite-martensite transformation. In this complex configuration, a correlative microscopy protocol was developed to prepare samples containing a Prior Austenite Grain Boundary (PAGB) for APT analysis. Experimental analysis show that other elements segregate at PAGBs in addition to boron (presence of C, P, Cr, V, Mo and Mn), as well as an absence of boron in martensitic lath boundaries. A study of APT and numerical results shows that quenching at 300°C/s does not allow the thermal state to be frozen, an enrichment of the interface during this quenching takes place. Finally, as expected, a non-monotonic variation of the boron atomic fraction at grain boundary has been observed both experimentally and numerically, for hold times greater than one second. However, time scale between numerical and experimental interfacial enrichment kinetics is divergent. This can come from both an unsuitable set of numerical parameters and from the differences which exist between the model and the experimental reality (effects of co-segregation or the second quenching at 300°C/s, which are not taken into account by the model). Results are proving to be very encouraging, and open up numerous perspectives.

**Key words:** *equilibrium segregation, non-equilibrium segregation, boron effect, boron steel, martensite, prior austenite grain boundary, atom probe tomography, modeling*