

Fragilité de revenu et ségrégations intergranulaires dans un acier peu allié au CR-NI-MO : l'interaction MO-P et le rôle du molybdene

Marc Faucault

▶ **To cite this version:**

Marc Faucault. Fragilité de revenu et ségrégations intergranulaires dans un acier peu allié au CR-NI-MO : l'interaction MO-P et le rôle du molybdene. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1980. Français. NNT : . tel-01140754

HAL Id: tel-01140754

https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01140754

Submitted on 15 Apr 2015

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.

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
des MINES de SAINT-ÉTIENNE

n° d'ordre : 19 M I

THÈSE

présentée par

Marc FOUCAULT

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ MÉTALLURGIE

FRAGILITE DE REVENU ET SEGREGATIONS INTERGRANULAIRES DANS UN ACIER PEU ALLIE AU CR-NI-MO : L'INTERACTION MO-P ET LE ROLE DU MOLYBDENE

Soutenue à SAINT-ÉTIENNE le 24 Juin 1980, devant la Commission d'examen

M.	P. DESRE	*Président*
MM.	M. BISCONDI	*Examinateurs*
	J. CABANÉ	
	J. DOLLET	
	C. GOUX	
	P. GUIRALDENQ	
	M. GUTTMANN	

ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
des MINES de SAINT-ETIENNE

n° d'ordre : 19 M I

THÈSE

présentée par

Marc FOUCAULT

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ MÉTALLURGIE

FRAGILITE DE REVENU ET SEGREGATIONS INTERGRANULAIRES DANS UN ACIER PEU ALLIE AU CR-NI-MO : L'INTERACTION MO-P ET LE ROLE DU MOLYBDENE

Soutenue à SAINT-ÉTIENNE le 24 Juin 1980, devant la Commission d'examen

M.	P. DESRÉ	*Président*
MM.	M. BISCONDI	*Examinateurs*
	J. CABANÉ	
	J. DOLLET	
	C. GOUX	
	P. GUIRALDENQ	
	M. GUTTMANN	

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur	: M.	M. MERMET
Directeur des Etudes et de la Formation	: M.	P. SOULAT
Directeur des Recherches	: M.	Ph. COUEIGNOUX
Directeur Administratif et Financier	: M.	A. COINDE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BOOS	Jean-Yves	Métallurgie
	COINDE	Alexandre	Gestion
	GOUX	Claude	Métallurgie
	LEVY	Jacques	Métallurgie
	RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Chimie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	GUIBOUD-RIBAUD	Serge	Informatique
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M.	LESBATS	Pierre	Métallurgie

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BISCONDI	Michel	Métallurgie
	COUEIGNOUX	Philippe	Informatique
	DAVOINE	Philippe	Géologie
Mle	FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM.	KOBYLANSKI	André	Métallurgie
	LALAUZE	René	Chimie
	LANCELOT	Francis	Chimie
	LE COZE	Jean	Métallurgie
	MATHON	Albert	Gestion
	PERRIN	Michel	Géologie
	THEVENOT	François	Chimie
	TRAN MINH	Canh	Chimie

Les cieux racontent la gloire de Dieu
Et l'oeuvre de ses mains, le firmament l'annonce
Le jour au jour en publie le récit
Et la nuit à la nuit transmet la connaissance.

Non point récit, non point langage
Nulle voix qu'on puisse entendre
Mais pour toute la terre, en ressortent les lignes
Et les mots jusqu'aux limites du monde.

-Ps 19 -

à Michèle,
à Etienne,
et à mes parents.

REMERCIEMENTS

Avant de commencer l'exposé des résultats de cette recherche, je voudrais exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont aidé à la conduire à son terme. Que soient particulièrement remerciés :

- Monsieur P. DESRÉ, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, qui a accepté de juger ce travail et de présider le jury.
- Monsieur J. CABANÉ, Professeur à l'Université d'Aix Marseille III, qui a accepté la tâche de rapporteur de ce travail.
- Monsieur P. GUIRALDENQ, Professeur de Métallurgie à l'Ecole Centrale de Lyon, qui par son enseignement a su me communiquer son enthousiasme pour la Métallurgie.
- Monsieur M. GUTTMANN, Maître de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, pour les longues et fructueuses discussions que j'ai pu avoir avec lui.
- Messieurs J. DOLLET, Chef du laboratoire CREUSOT-LOIRE au Creusot, et C. GOUX, Professeur de Métallurgie à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui ont accepté de faire partie du jury.
- Monsieur M. BISCONDI, Maître de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui m'a accompagné, guidé et conseillé tout au long de ce travail.
- Messieurs les Directeurs successifs de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne qui m'ont permis d'effectuer cette recherche dans le Département Métallurgie de l'Ecole.
- Monsieur R. FILLIT, Ingénieur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pour l'aide efficace qu'il m'a apportée dans la mise au point du Spectromètre d'Electrons Auger.
- Mesdames COLLY et AVONDO, Messieurs GIRINON, LOUBET, DARLES et VELAY, pour leur participation à la réalisation pratique de cet ouvrage.

Enfin, je ne veux pas oublier tous les camarades de thèse, toutes les personnes qui, dans et hors du laboratoire, m'ont aidé par leurs encouragements, leur attention et leur amitié. Qu'ils trouvent tous ici mes très sincères remerciements.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : LA FRAGILITE DU REVENU 3

1.1. PROPRIETES CARACTERISTIQUES 3

1.11. Dépendance temps-température 3
1.12. La réversibilité 3
1.13. Influence de la composition chimique..... 5
1.14. Rôle des anciens joints de grains d'austénite..... 9
1.15. Influence de la dureté..... 11

1.2. LES MODELES THEORIQUES CONCERNANT LA SEGREGATION..... 11

1.21. Théorie de Mac Lean..... 11
1.22. Théorie de Fowler..... 13
1.23. Thoérie de Guttmann..... 13

1.3. LES MECANISMES DE LA FRAGILITE DE REVENU..... 17

1.31. Influence de la nature et de la morphologie des joints de grains..... 17
1.32. Ségrégation et fragilité..... 21

CHAPITRE 2 : PROPRIETES MECANIQUES DES ACIERS SYNTHETIQUES..... 23

2.1. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES RELATIVES A L'ETUDE DE LA FRAGILITE..... 23

2.11. Généralités sur les techniques couramment utilisées..... 23
2.12. L'essai mécanique choisi..... 26

2.2. LES MATERIAUX ETUDIES..... 29

2.21. Introduction..... 29
2.22. Elaboration des aciers synthétiques..... 31
2.23. Traitements thermiques..... 35

2.24. Structures métallographiques..... 37
2.25. Dureté..... 37

2.3. RESULTATS DES ESSAIS DE RESILIENCE..... 39

2.31. Température de transition des états non fragilisés (NF).... 39
2.32. Températures de transition des états F_1 et F_2..... 39
2.33. Fragilisation due au revenu..... 43

2.4. CONCLUSION..... 47

CHAPITRE 3 : LES SEGREGATIONS DANS LES ACIERS SYNTHETIQUES..... 51

3.1. GENERALITES SUR LES PRINCIPALES TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... 51

3.11. Les techniques métallographiques..... 51
3.12. Les techniques des radiotraceurs..... 53
3.13. Les techniques d'analyse de surface..... 57
3.14. Microscopie électronique par transmission..... 59

3.2. MISE EN EVIDENCE QUALITATIVE DE LA SEGREGATION DU PHOSPHORE PAR METALLOGRAPHIE..... 61

3.21. Les interfaces présents dans l'état trempé revenu..... 61
3.22. Les ségrégations dans les différents types d'interfaces.... 65

3.3. MISE EN OEUVRE DE LA SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER..... 71

3.21. Principe de l'analyse par spectrométrie d'électrons AUGER.. 71
3.22. Description et mise en oeuvre du spectromètre..... 75
3.33. Exploitation des spectres..... 87

3.4. CONCENTRATIONS INTERGRANULAIRES DEDUITES DE LA SPECTROMETRIE AUGER..... 101

3.41. Ségrégation aux anciens joints d'austénite dans l'état NF.. 101
3.42. Ségrégation aux anciens joints d'austénite dans l'état F_1.. 101

3.5. CONCLUSION..... 111

CHAPITRE 4 : SEGREGATIONS INTERGRANULAIRES DANS LES ALLIAGES Fe-P ET Fe-Mo-P..... 115

4.1. INTRODUCTION..... 115
4.2. LES ALLIAGES ELABORES..... 117

4.21. La base et les éléments d'addition..... 117
4.22. Elaboration des alliages..... 117

4.23. Mise en forme..... 119
4.24. Découpage-analyse..... 119

4.3. TRAITEMENT THERMIQUE ET FRAGILITE INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES. 119

4.31. Comportement des alliages traités exclusivement sous argon.. 121
4.32. Comportement des alliages revenus à haute température sous hydrogène..... 123
4.33. Conclusions..... 127

4.4. MESURES DES SEGREGATIONS INTERGRANULAIRES PAR SPECTROMETRIE AUGER 127

4.41. Alliage Fe-P..... 127
4.42. Alliages Fe-Mo-P..... 131
4.43. Comparaison de nos résultats à ceux de la référence (38).... 131
4.44. Détermination de l'énergie d'interaction de P et Mo du coefficient d'interaction $\alpha'_{Mo,P}$ 133

4.5. CONCLUSIONS..... 135

CHAPITRE 5 : ROLE DU MOLYBDENE SUR LA FRAGILITE DE REVENU..... 137

5.1. LES DIVERSES ACTIONS DU MOLYBDENE..... 137

5.11. L'interaction Mo-P..... 137
5.12. L'interaction Mo-C..... 139

5.2. LE MOLYBDENE ET LA SEGREGATION DU PHOSPHORE DANS LES ACIERS SYNTHETIQUES..... 141

5.3. LE MOLYBDENE ET LE POUVOIR FRAGILISANT DU PHOSPHORE..... 143

5.4. CONCLUSION..... 145

CONCLUSION GENERALE..... 147

ANNEXES..... 151

BIBLIOGRAPHIE..... 157

INTRODUCTION

La fragilisation au revenu des aciers faiblement alliés résulte de leur maintien pendant plusieurs dizaines d'heures à une température comprise entre 350°C et 600°C ou de leur refroidissement très lent à travers cet intervalle de température. Elle se caractérise par une extension du domaine de rupture fragile vers les hautes températures, celle-ci se produisant suivant un mode intergranulaire. Les recherches conduites pendant les dix dernières années ont montré sans ambiguïté que la ségrégation intergranulaire de nombreux éléments est la cause de la baisse de cohésion des joints de grains.

Le phénomène fut détecté pour la première fois à la fin du 19ème siècle. Les forgerons anglais observèrent que certains aciers étaient fragiles, s'ils omettaient de leur faire subir un refroidissement à l'eau après revenu. Ce phénomène fut baptisé "Krupp Krankheit" pendant la première guerre mondiale : les fûts de canons allemands ayant subi un revenu, suivi d'un refroidissement lent, étaient très fragiles. Plus récemment, en 1969, un grave incident montra à nouveau que ce phénomène n'était pas correctement maîtrisé : en Grande Bretagne, à Hinkley Point, une avarie se produisit sur un rotor de turbine de 82Mw, pendant un essai de routine de survitesse. La cause de cette avarie était la rupture fragile d'un disque de la turbine, amorcée par corrosion en vapeur humide sur des fissures intergranulaires préexistantes. Ce disque, en acier faiblement allié, avait subi, en fin de traitement thermique, un revenu à haute température suivi d'un refroidissement très lent pour éviter les contraintes résiduelles. Ce refroidissement lent fut la cause de la fragilisation, dangereuse à double titre :

- diminution de la tenacité.
- forte susceptibilité à la corrosion sous contrainte (1).

L'évolution actuelle des procédés de synthèse chimique conduit à la construction de réacteurs travaillant à haute pression et à des températures de l'ordre de 500°C. Ces conditions de fonctionnement nécessitent de se préoccuper d'une éventuelle instabilité des aciers utilisés, au cours de maintiens très longs en température. Une telle étude, entreprise en 1972 par le laboratoire du Creusot (2),

mit en évidence la susceptibilité à la fragilité de revenu de plusieurs nuances d'acier utilisées pour la réalisation d'hydrocrackers, principalement de l'acier 20 CND 10. Cette étude fut prolongée, par l'analyse systématique de l'influence des impuretés et des éléments d'alliage (3). En particulier, elle mit, en relief l'existence des ségrégations intergranulaires de P, Sn, Sb, Ni, Mn et Mo. Le rôle consolidateur du Mo, connu depuis près de 30 ans (4) n'a jamais reçu d'explications satisfaisantes. Le présent travail s'est attaché à décrire l'effet d'une addition de Mo sur la fragilité de revenu de l'acier 20 CND 10 dont le phosphore est la seule impureté et à expliquer aussi complètement que possible du rôle de Mo.

Notre mémoire comprend cinq chapitres :

Dans une première partie, nous rappelons les caractéristiques de la fragilité de revenu et les théories de la ségrégation que nous utiliserons pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la tenacité d'aciers synthétiques élaborés à partir d'éléments purs de composition contrôlée en Mo et P.

Dans une troisième partie, nous nous sommes attachés à décrire la ségrégation intergranulaire à l'aide de deux techniques : l'observation par microscopie optique et l'analyse par spectrométrie Auger des surfaces de joints. Nous présentons à cette occasion le spectromètre Auger à la mise au point duquel nous avons collaboré.

Nous avons complété notre étude en analysant par spectrométrie Auger les ségrégations intergranulaires dans des alliages binaires Fe-P et ternaires Fe-Mo-P de haute pureté, ce qui nous a permis d'isoler l'interaction Mo-P. Ces analyses sont présentées dans le quatrième chapitre.

Enfin dans le cinquième chapitre, nous interprétons l'ensemble des résultats en proposant un mécanisme tenant compte de l'interaction P-Mo et permettant de comprendre le rôle du Mo dans la fragilité de revenu.

CHAPITRE 1 - LA FRAGILITÉ DE REVENU

1.1 PROPRIETES CARACTERISTIQUES

1.11 - DEPENDANCE TEMPS-TEMPERATURE

La fragilité de revenu est gouvernée par trois mécanismes principaux : la diffusion d'atomes dans des phases solides, qui est un phénomène thermiquement activé dont la cinétique varie avec l'élément, l'adsorption d'atomes à une interface, phénomène où la concentration des atomes en équilibre, adsorbés à l'interface est une fonction décroissante de la température, la précipitation dont la cinétique est très lente. Aussi la dépendance temps-température, pour une fragilisation donnée, n'est pas simple. Par exemple, les courbes d'isofragilité (exprimée par le pourcentage de surface de fracture intergranulaire) ont une forme de C (cf.fig.1) présentant un "nez" très accusé, correspondant au traitement fragilisant le plus rapide.

1.12 - LA REVERSIBILITE

Une fois fragilisée, une pièce retrouve ses caractéristiques mécaniques antérieures, principalement de sa tenacité, si elle est soumise à un revenu très court (moins de 1 heure), à une température supérieure à 600°C, suivi d'un refroidissement rapide. La rapidité de la défragilisation est spectaculaire. POWERS (4) a montré qu'elle est totale pour un acier au Cr-Mn après maintien de 1 mn en bain de sel à 593°C. Cette disproportion entre les temps de fragilisation et de défragilisation est due à la différence de chemin que les atomes doivent parcourir : lors de la fragilisation, ce chemin est de l'ordre du diamètre du grain; lors de la défragilisation les atomes n'ont qu'à quitter le joint de grain dont la largeur est de quelques distances interatomiques. Ce cycle fragilisation-défragilisation peut-être répété un grand nombre de fois.

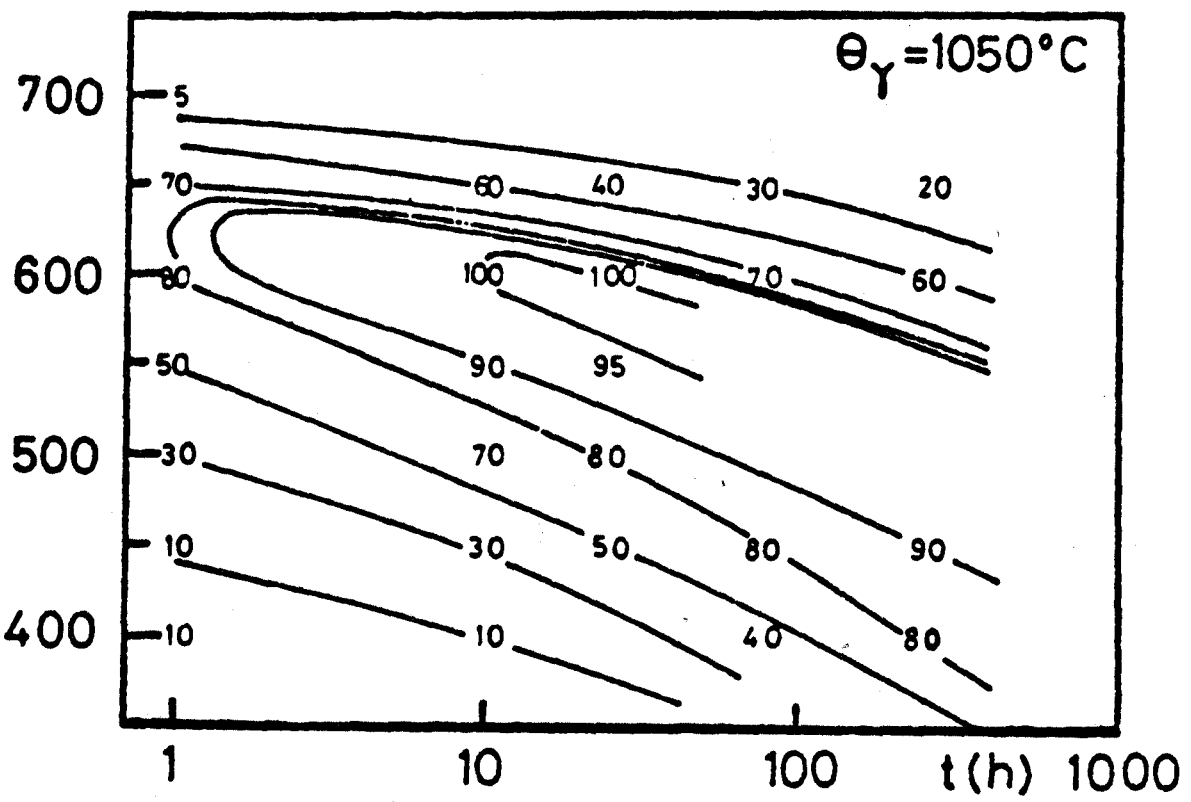


FIG.1 : Courbes d'isofragilité d'un acier 20CND10-10 austénitisé.

1.13 - INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

Un acier contient, à part la base fer, deux grandes familles d'éléments : les additions volontaires ou éléments d'alliage et les impuretés. Tous ces éléments, présents dans la matrice, jouent un rôle particulier dans la fragilité de revenu.

1.131 - Les impuretés

BALAJIVA et al (5) ont montré les premiers, sur des aciers au Ni-Cr, que la fragilité au revenu était propre aux aciers industriels renfermant un certain nombre d'impuretés : Ils élaborent un acier de même composition,mais sans impuretés, qui s'avéra non sensible à un traitement de fragilisation. La présence des impuretés dans l'alliage est donc une condition nécessaire à l'existence d'une fragili- au revenu.

Dans les aciers faiblement alliés, les impuretés réputées fragilisantes sont les éléments métalloïdiques des groupes IV A,VA et VI A, c'est-à-dire :

IV A	V A	VI A
Se	P	S
Ge	As	Se
Sn	Sb	Te

Parmi celles-ci, les plus dangereuses, même à de très faibles concentrations sont, par ordre de nocivité décroissante : Sb, P, Sn (3). Le cas du silicium est particulier. Elément d'alliage, il a été reconnu nocif pour des concentrations supérieures à 0,7%. Son comportement est comparable à celui des impuretés fragilisantes puisqu'il fragilise lui-même les aciers lorsqu'il est présent seul dans la matrice (6).

La nocivité de S, Se et Te est assez faible dans les aciers car ces éléments sont piégés par d'autres éléments (le Mn par exemple). PICHARD (12) a montré que par contre le fer pur est fragilisé par ces éléments après un refroidissement lent à partir de 800°C. De même, l'azote qui est réputé fragilisant dans le cas du fer pur (7), n'est plus nocif dans le cas des aciers faiblement alliés, car sa limite de solubilité est toujours maintenue très basse grâce à des additions d'Al par exemple.

1.132 - Les éléments d'alliage

Les éléments d'alliage ont aussi un rôle important. S'ils n'ont pas un effet propre, ils modifient le comportement des impuretés fragilisantes.

Dans certains cas, les éléments d'alliage ont un rôle nocif. C'est ainsi que LOW et al (8) ont montré que Ni et Cr augmentent considérablement le pouvoir fragilisant de l'antimoine et la présence simultanée de Ni et de Cr est encore bien plus dangereuse. Pour les trois alliages suivants dopés par 400 ppm de Sb, les déplacements des températures de transition (caractéristiques de la fragilisation, cf.§ 2.111) après un refroidissement étagé (cf.§ 2.23) sont :

Sb 400 ppm	Ni : 3.7% Cr : 0%	50°C
"	Ni : 0 Cr : 1,7%	48°C
"	Ni : 3,7% Cr : 1,6%	222°C

De même Mn et V augmentent le pouvoir fragilisant de Si et de Sb principalement.

D'autres éléments d'alliage, le Mo et le W en particulier, ont un effet consolidant. Ainsi POWERS (4) a montré que, pour des aciers au Cr-Mn (contenant P), l'addition de Mo a un effet de désensibilisation à la fragilité de revenu, cet effet étant maximum pour une concentration de 0,75%, que l'addition de 1% de W est aussi très favorable et que l'addition simultanée de Mo et W entraîne un effet supérieur à la somme des effets dus à chacun des deux éléments - De même OHTANI et al (9) ont montré que l'addition de 0,1% de Ti supprime en partie la fragilité d'un acier au Cr-Ni contenant Sb.

Récemment SEAH et al (10) ont montré que La peut être utilisé pour supprimer la fragilité due à P, Sn d'aciers du type 2¼ Cr-1 Mo, l'addition optimum étant fourniepar l'équation La = 8,7 S + 2,3 Sn + 4,5 P (les concentrations étant exprimées en % poids) . Les impuretés sont piégées dans des précipités, très fins au sein de la matrice . Le rôle de La est équivalent à celui de l'Al vis-à-vis de l'oxygène et évite l'addition de Mn pour piéger S.

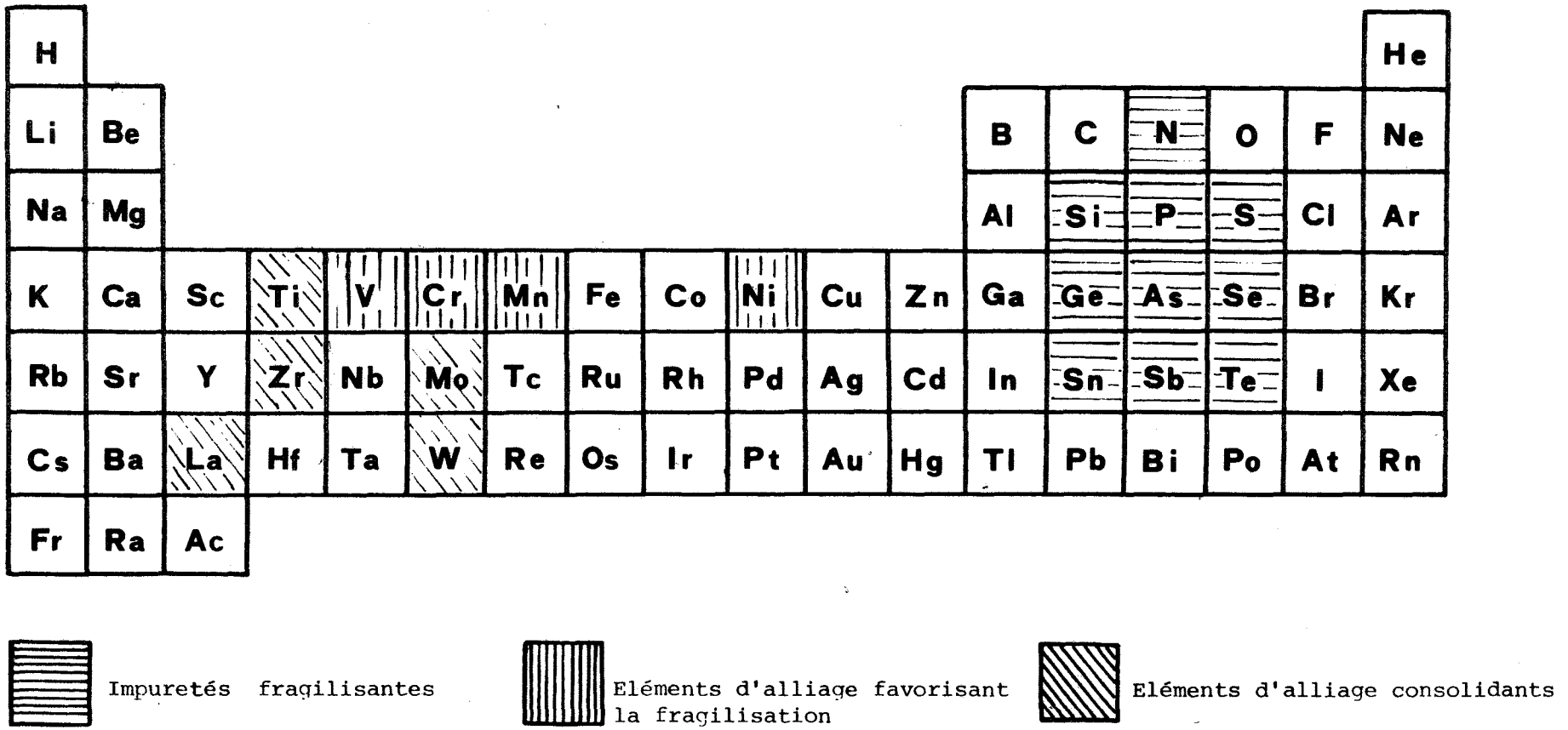


FIG.2 : Comportement des éléments vis à vis de la fragilité de revenu.

Le rôle du carbone, élément d'alliage non métallique, a été longtemps un sujet de controverse. D'une part, PREECE et CARTER (11) ont montré, sur des aciers au Cr et au Cr-P, que la fragilité de revenu diminue avec la concentration en C et qu'elle s'annule lorsque cette concentration est inférieure à la limite de solubilité dans la ferrite. Par contre, LOW et al (8) ont montré qu'en absence de C un alliage à forte teneur en P ou en Sb présente une importante fragilité après revenu. Plus récemment, PICHARD (12) a montré que, dans le fer pur, dopé ou non en S, Se et Te, le carbone a un rôle consolidant tant que le traitement thermique ne conduit pas à une précipitation de carbures.

Ainsi le rôle de chaque élément, présent dans un alliage en tant qu'impureté ou élément d'alliage peut-être classé dans l'un des cas suivants :

- impureté fragilisante
- élément d'alliage favorisant la fragilisation
- élément d'alliage consolidant

(cf.fig.2)

1.14 - RÔLE DES ANCIENS JOINTS DE GRAINS D'AUSTENITE

C'est en 1953 que WOODFINE (17) montra que, lorsque la rupture des aciers fragilisés par revenu se fait suivant un mode fragile, la fissure se propage le long des anciens joints d'austénite. Le rôle privilégié de ces joints n'est pas encore très bien compris. L'influence de ce paramètre métallurgique peut-être mis en valeur en étudiant l'évolution de la température de transiton avec la grosseur des anciens grains d'austénite : CAPUS (13) a montré que, sur des coulées synthétiques d'aciers au Ni-Cr, avec des teneurs contrôlées en impuretés (P, Sn, As,...), le déplacement de la température de transition était d'autant plus important que la grosseur de grain était élevée. Plus récemment,UCISIK et al (14) ont retrouvé le même résultat sur un acier synthétique contenant 3,5% de Ni et 1,7% de Cr, la teneur en P étant fixée à 600 ppm : la température de transition chute de 220°C à 80°C lorsque la grosseur de grain passe de l'indice 4 à l'indice 10 (indice norme ASTM) - Cette importante augmentation de la fragilité avec la grosseur du grain n'est pas liée à une augmentation de la ségrégation des impuretés (Les mesures par spectrométrie d'électrons Auger ont montré qu'elle était constante), mais pourrait résulter de la propagation plus facile de la fissure lorsqu'il y a moins de noeuds triples (14,15).

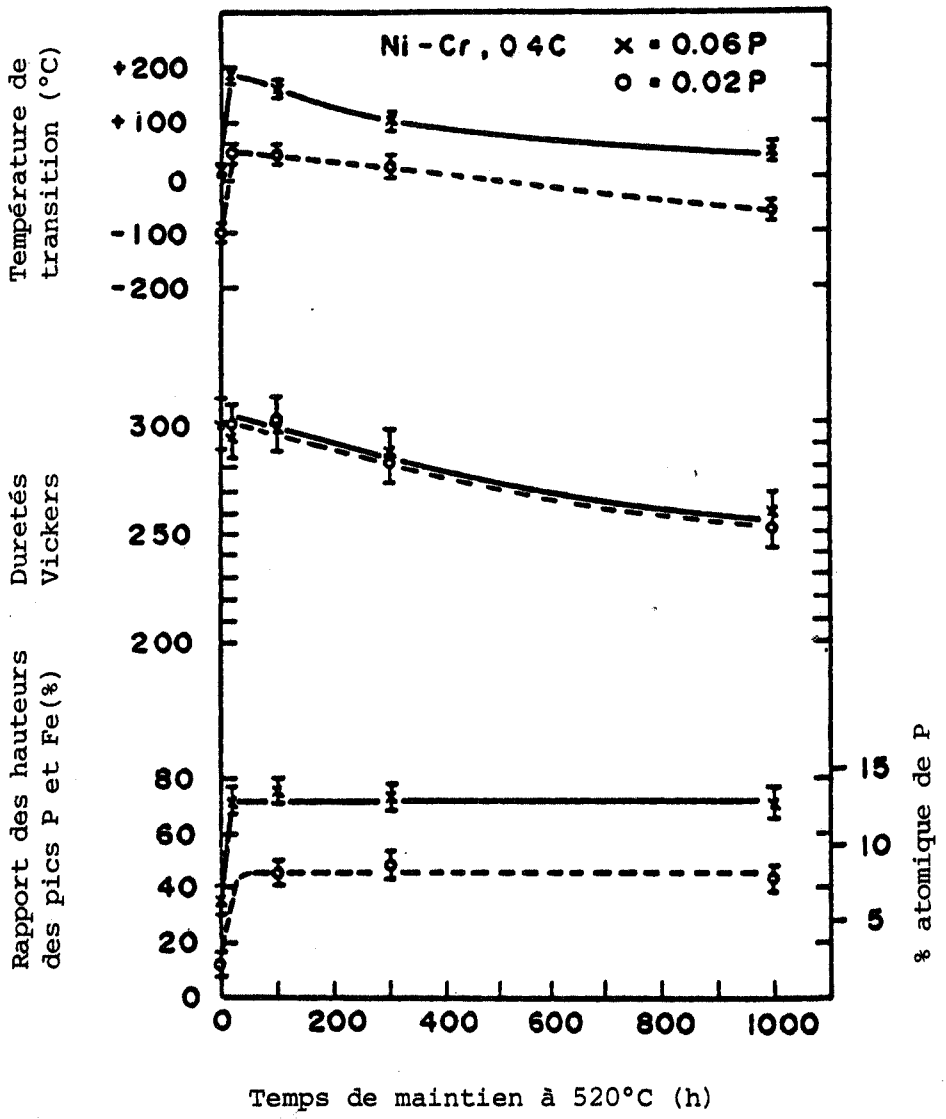


FIG.3 : Evolution au cours d'un revenu à 520°C de la Température de Transition, de la dureté et de la concentration intergranulaire en P d'un acier au Ni-Cr contenant 200ppm de P. (18).

1.15 - INFLUENCE DE LA DURETE

Les variations de dureté d'un alliage ont un effet intrinsèque sur la température de transition ductile-fragile d'un essai de résilience. GUTTMANN et al (3) ont montré que, dans le cas de l'acier 20CND10-10, une diminution de 20 HV de la dureté fait décroître la température de transition de 10°C en moyenne. Il apparaît donc normal qu'une variation de dureté de l'alliage ait une influence sur le décalage de la température de transition dû à sa fragilisation par revenu. MULFORD et al (18) ont montré que, pour un acier au Ni-Cr, le phénomène de réversion à température constante, caractérisé par l'existence d'un maximum de fragilité en fonction du temps du revenu isotherme, n'est pas imputable à une diminution de la ségrégation d'impuretés aux joints de grains, mais uniquement à une diminution de la dureté (cf.fig.3). Il apparaît donc que l'adoucissement de la matrice, qui se traduit par une chute de dureté, entraîne une augmentation de la ductibilité et repousse, par ce biais, la possibilité d'une rupture intergranulaire vers les basses températures.

1.2 LES MODELES THEORIQUES CONCERNANT LA SEGREGATION

Les différentes études expérimentales du phénomène de fragilité de revenu ont permis de dégager ses caractères principaux :

- la réversibilité
- phénomène ayant lieu après un maintien entre 350°C et 600°C
- influence des impuretés, des éléments d'alliage sur la cohésion des anciens joints d'austénite.

Ces propriétés ont conduit de nombreux chercheurs à proposer pour l'expliquer des modèles ayant pour base la ségrégation intergranulaire. Il n'est pas question de présenter ici la revue exhaustive de toutes les théories existantes (16). Tout d'abord, nous rappelons rapidement la théorie de Mc LEAN, qui fut la première proposée, puis celle de FOWLER, qui montre l'évolution vers une plus grande précision de la description du phénomène; puis nous nous attardons plus longuement sur la théorie de GUTTMANN, qui s'applique au cas de la coségrégation interactive de deux éléments aux interfaces et que nous appliquerons au cas du couple P-Mo (cf.§ 5).

1.21 - THEORIE DE MAC LEAN

C'est Mac LEAN qui, en 1956 (10) émit le premier l'hypothèse d'une ségrégation d'éléments aux joints de grains pour expliquer la fragilité de revenu.

Le modèle qu'il présenta s'applique aux alliages binaires. La mise en solution d'atomes de tailles différentes de celle du solvant nécessite une énergie considérable pour distordre le réseau. Cette énergie est diminuée si l'atome migre vers une région mal ordonnée en extension ou en compression. Il en résulte ainsi une force motrice pour la ségrégation de soluté vers ces zones de défauts.

Soit N le nombre de sites du réseau non déformé et P le nombre d'atomes dissous parmi eux. Soit n, le nombre de sites dans la zone déformée (l'interface par exemple) et p le nombre d'atomes ségrégés répartis parmi eux. Soit E l'énergie molaire de déformation du site par un atome dissous dans un des N sites de la matrice non déformée, et soit e l'énergie molaire de déformation du site par un atome dissous dans un des n sites de la zone de défauts envisagée. L'application de la théorie de l'adsorption de LANGMUIR permet d'expliciter l'énergie libre des atomes dissous:

$$G = pe + PE - RT \ln w \qquad [1]$$

où RT Lnw est l'entropie de configuration due aux atomes dissous.

$$\ln w = \ln n!N! - \ln (n-p)!p! (N-P)! P! \qquad [2]$$

G présente un minimum pour la condition suivante :

$$\frac{p}{n-p} = \frac{P}{N-P} \exp\left(\frac{E-e}{RT}\right) \qquad [3]$$

qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{X_b}{X_{bo}-X_b} = \frac{X_c}{1 - X_c} \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \qquad [4]$$

avec X_{bo} = saturation de X_b, concentration du joint

E_1 = énergie d'adsorption au joint

X_c = concentration de la matrice

1.22 - THEORIE DE FOWLER

Les mesures directes des ségrégations avec des techniques mises au point quinze ans plus tard montrèrent que les prédictions de Mac LEAN, si elles ne sont pas parfaites, décrirent correctement la réalité. Les théories qui furent alors proposées se contentèrent d'affiner la théorie de Mac LEAN. Ainsi FOWLER (20), tout en gardant comme base de départ la théorie de l'adsorption de LANGMUIR, fait intervenir la possibilité pour un composant déterminé d'une interaction, entre les atomes se trouvant dans des sites voisins. Les concentrations sont alors reliées par l'expression suivante :

$$\frac{X_b}{X_{bo}-X_b} = X_c \exp\left[\frac{E_1 - C\omega\left(\frac{X_b}{X_{bo}}\right)}{RT}\right] \qquad [5]$$

C : nombre de coordination dans la couche

ω : énergie d'interaction entre 2 sites voisins occupés

E_1 : énergie d'adsorption au joint

Cette théorie, tout comme celle de Mc LEAN, ne s'applique qu'aux alliages binaires où un seul élément ségrège au joint.

1.23 - THEORIE DE GUTTMANN

1.231 - Expression des concentrations intergranulaires

Les résultats les plus récents montrent que non seulement les impuretés mais aussi les éléments d'alliage ségrègent et qu'ils interagissent parfois violemment. Pour décrire cette interaction, GUTTMANN reprit le modèle de Mc LEAN, en l'appliquant à un système ternaire (B,M,I) constitué d'une base B, d'un élément d'alliage M et d'une impureté I (15, 21). L'interface α , est considérée comme une phase bidimensionnelle, où toutes les grandeurs thermodynamiques classiques peuvent être définies au même titre que dans une autre phase, en particulier pour l'élément j :

- la concentration atomique N_j^α

- l'activité $a_j^\alpha = f_j^\alpha N_j^\alpha$

- le potentiel chimique μ_j^α

- la surface spécifique (par atome-gramme) ω_j

L'adsorption au joint est donnée par la formule suivante :

$$\Gamma_j = N_j^\alpha \times \frac{1}{\sum_i N_i^\alpha \omega_i}$$

avec i = B,M et I

L'expression du potentiel chimique de tous les éléments dans l'interface α et la matrice β est :

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^{o\alpha} + RT \ln a_j^\alpha - \sigma\omega_j \qquad [7]$$

$$\mu_j^\beta = \mu_j^{o\beta} + RT \ln a_j^\beta \qquad [8]$$

avec σ : tension d'interface

$\mu_j^{o\alpha}$ et $\mu_j^{o\beta}$: potentiels chimiques des états standards.

La condition d'équilibre entre phases est l'égalité des potentiels chimiques pour chaque élément, soit :

$$\mu_j^{o\alpha} + RT \ln (f_j^\alpha N_j^\alpha) - \sigma\omega_j = \mu_j^{o\beta} + RT \ln (f_j^\beta N_j^\beta) \qquad [9]$$

avec j = B,M et I.

Seule la matrice β est considérée comme une solution idéale. L'interface est considérée comme une solution régulière, où les coefficients d'interaction $\alpha_{i,j}$ sont liés à l'enthalpie libre de dissolution ΔG_E par la relation :

$$\Delta G_E = - \alpha_{B,M} N_B N_M - \alpha_{M,I} N_M N_I - \alpha_{B,I} N_B N_I \qquad [10]$$

Alors, les coefficients d'activité f_i^α sont donnés par les expressions suivantes :

$$-RT \ln f_M^\alpha = \alpha_{M,B}(1-N_M^\alpha) + \alpha_{I,B}\,(N_I^\alpha)^2 + (\alpha_{M,I} - \alpha_{I,B} - \alpha_{M,B})N_I^\alpha\,(1-N_M^\alpha) \quad [11]$$

$$-RT \ln f_I^\alpha = \alpha_{I,B}(1-N_I^\alpha) + \alpha_{M,B}\,(N_M^\alpha)^2 + (\alpha_{M,I} - \alpha_{M,B} - \alpha_{I,B})N_M^\alpha\,(1-N_I^\alpha) \quad [12]$$

avec $N_M^\alpha + N_I^\alpha + N_B^\alpha = 1$

Les coefficients f_i^β dans la matrice sont nuls puisque la matrice est supposée solution idéale.

L'élimination de σ entre les équations [9] conduit finalement au résultat suivant, avec $\alpha'_{M,I} = \alpha_{M,I} - \alpha_{I,B} - \alpha_{M,B}$.

$$N_I^\alpha = \frac{N_I^\beta \exp\left(\frac{\Delta G_I}{RT}\right)}{1 + \exp\left[\left(\frac{\Delta G_I}{RT}\right) - 1\right]N_I^\beta + \exp\left[\left(\frac{\Delta G_M}{RT}\right) - 1\right]N_M^\beta} \quad [13]$$

$$N_M^\alpha = \frac{N_M^\beta \exp\left(\frac{\Delta G_M}{RT}\right)}{1 + \exp\left[\left(\frac{\Delta G_I}{RT}\right) - 1\right]N_M^\beta + \exp\left[\left(\frac{\Delta G_M}{RT}\right) - 1\right]N_M^\beta} \quad [14]$$

avec $\Delta G_I = \Delta G_I^\circ + \alpha'_{M,I}\, N_M^\alpha$ [15]

$\Delta G_M = \Delta G_M^\circ + \alpha'_{M,I}\, N_I^\alpha$ [16]

Le coefficient $\alpha'_{M,I}$ représente l'interaction M-I en présence de la base B. Une valeur positive de $\alpha'_{M,I}$ exprime le fait que la résultante de toutes les interactions entre atomes est une attraction entre l'impureté et l'élément d'alliage. Les équations [13] et [14] montrent que les ségrégations de l'un et de l'autre sont amplifiées. Une valeur négative de $\alpha'_{M,I}$ est le signe d'une répulsion de M et I dans la base B : la ségrégation de I pourra alors entraîner la déségrégation de l'élément d'alliage M. Cette théorie est confirmée qualitativement par l'étude de systèmes Fe Mn Sn et Fe Ni Sn (15,22).

1.232 - *Expression de la limite de solubilité*

Pour vérifier quantitativement cette théorie, il faut pouvoir atteindre les valeurs des coefficients d'interaction $\alpha'_{M,I}$. Pour cela GUTTMANN (22) a relié ces coefficients d'interaction à la limite de solubilité de l'impureté dans la base B, en fonction de la concentration en élément d'alliage M.

Dans le cas d'une base Fe, les composés intermétalliques Fe_aI_b et M_aI_b ont la même structure atomique et sont miscibles en toute proportion : ainsi le composé à l'équilibre a une formule du type $(Fe_{1-y}\ M_y)_aI_b$. Le système est donc composé de la matrice β, solution solide, et de la phase joint α que l'on peut considérer comme la solution régulière des 2 composés Fe_aI_b et M_aI_b de la concentration 1-y et y. L'équilibre entre ces 2 phases s'écrit :

$$(1-y)^a\ (x^A_{Fe})^{-a}\ (x^A_I)^{-b} = \exp -\ (\Delta G^\circ_{Fe_aI_b} + {}^E\bar{G}^{\alpha}_{Fe_aI_b})/RT \qquad [17]$$

$$y^a\ (x^A_M)^{-a}(x^A_I)^{-b} = \exp -\ (\Delta G^\circ_{M_aI_b} + {}^E\bar{G}^{\alpha}_{M_aI_b})/RT \qquad [18]$$

où : . x^j_i est la concentration atomique de i dans la phase j

. $\Delta G^\circ_{Fe_aI_b} = G^{\circ\alpha}_{Fe_aI_b} - a\,G^{\circ\beta}_M - b\,G^{\circ\beta}_I$ [19]

. $\Delta G^\circ_{M_aI_b} = G^{\circ\alpha}_{M_aI_b} - a\,G^{\circ\beta}_M - b\,G^{\circ\beta}_I$ [20]

sont les énergies libres standards de formation des composés de la phase α à partir de la phase β sursaturée.

. ${}^E\bar{G}^{\alpha}_{M_aI_b}$ et ${}^E\bar{G}^{\alpha}_{Fe_aI_b}$ sont les énergies libres partielles d'excès de Fe_aI_b et M_aI_b considérés comme constituants de la phase α. Les hypothèses de départ permettent d'écrire : ${}^E\bar{G}^{\alpha}_{Fe_aI_b} = K_1y^2$ et ${}^E\bar{G}^{\alpha}_{M_aI_b} = K_2\ (1-y^2)$

La phase β étant très diluée, $x^A_{Fe} \# 1$. L'élimination de y entre les équations [17] et [18] conduit à l'expression :

$$x^\beta_I = \frac{\exp\left[\Delta G^\circ_{Fe_aI_b}/bRT\right]}{\left\{1 + \exp\left[(-\Delta G'^\circ/aRT) - 1\right] x^\beta_M\right\}^{a/b}} \qquad [21]$$

avec $\Delta G'^\circ = \Delta G^\circ_{M_aI_b} - \Delta G^\circ_{Fe_aI_b} + {}^E\bar{G}^{\alpha}_{Fe_aI_b} - {}^E\bar{G}^{\alpha}_{M_aI_b}$

L'équation [21] peut-être utilisée pour estimer la valeur des coefficients d'interaction : ΔG° peut en effet être exprimé en fonction des coefficients, les composés étant considérés comme des solutions régulières.

. $\Delta G'^\circ \# -ab\ (\alpha_{M,I} - \alpha_{Fe,I}) - \frac{a}{b}\ \alpha_{Fe,M}\ (1-2y)$

$\# -ab\ \alpha'_{M,I}$ l'interaction Fe,M étant toujours faible.

Ainsi :

$$x_I^\beta = \frac{\exp\left[\Delta G^\circ_{Fe_a I_b} / bRT\right]}{\left\{1 + \exp\left[(b\alpha'_{M,I}/RT) - 1\right] x_M^\beta\right\}^{a/b}} \qquad [22]$$

La mesure de la limite de solubilité de l'impureté I dans la base B permet ainsi d'avoir une estimation de la valeur du coefficient d'interaction $\alpha'_{M,I}$ dans la matrice.

1.3 LES MECANISMES DE LA FRAGILITE DE REVENU

Les modèles précédents décrivent la ségrégation intergranulaire d'équilibre. La fragilité de revenu inclut ce phénomène mais sa compréhension impose d'une part la prise en considération d'autres paramètres métallurgiques tels que la nature et la morphologie des joints de grains, et d'autre part l'explication de la perte de cohésion des joints de grains lorsqu'y ségrègent certains éléments.

1.31 - INFLUENCE DE LA NATURE ET DE LA MORPHOLOGIE DES JOINTS DE GRAINS

La fragilité de revenu résulte d'une perte de cohérence des anciens joints de grains d'austénite, liée à une ségrégation d'impureté comme l'avancent certains auteurs (27,28,29). Il y a une dizaine d'années, RESTAINO et al. ont suggéré que la ségrégation des impuretés dans les joints pendant l'austénitisation pouvait expliquer ce rôle privilégié des anciens joints de grains d'austénite après revenu. Mais une étude plus récente a infirmé cette idée : des mesures par spectrométrie Auger sur des éprouvettes en acier faiblement allié, brutes de trempe et rompues suivant un mode intergranulaire par rupture sous H_2, ont montré l'absence de toute ségrégation aux anciens joints de grains d'austénite. Le rôle privilégié de ces joints semble donc plutôt lié à leur caractère propre dans la structure de martensite revenue : à priori les anciens joints de grains d'austénite se distinguent des autres types de joints soit par leur énergie soit par leur morphologie.

1.311 - Le facteur énergie intergranulaire

Une étude ancienne de THOMAS et CHALMERS (23) a montré par radiographie que la ségrégation du Polonium dans les joints de grains d'un alliage de Pb à 5% de Bi ne devenait importante que pour des désorientations supérieures à 15°. Dans le cas d'un acier allié fragilisé par revenu,JOSHI (24) a mis en évidence, grâce à un spectromètre Auger à balayage, une ségrégation d'intensité variable suivant les joints de grains et les éléments. Ainsi l'antimoine et le nickel ségrègent

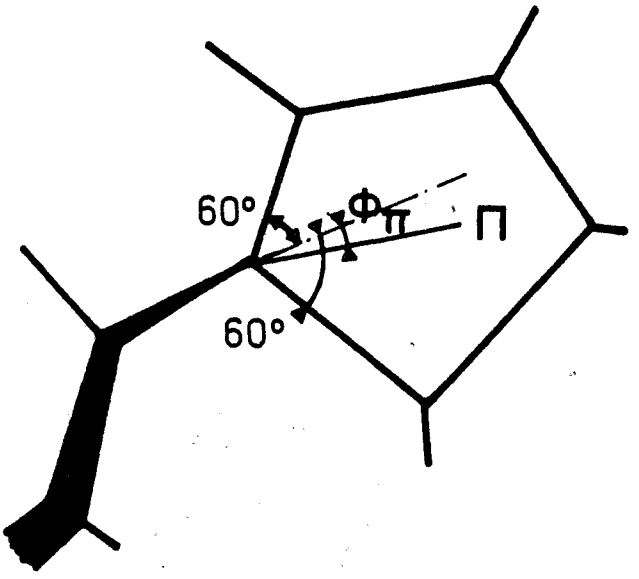


FIG.4 : Propagation d'une fissure par décohésion intergranulaire et clivage transgranulaire.(15).

ensemble, préférentiellement sur certains joints, alors que le phosphore semble ségréger de façon homogène sur tous les joints. D'un point de vue thermodynamique, la ségrégation se produit sur les interfaces les plus énergétiques, puisqu'elle y produit un abaissement de l'énergie interfaciale plus important que dans le cas des joints de faible énergie.

C'est ce raisonnement qu'invoque JOSHI pour expliquer la baisse de cohérence des anciens joints d'austénite. Leur plus grande fragilité résulte d'une plus grande ségrégation d'impuretés que dans les autres joints. Les anciens joints de grains d'austénite apparaissent en effet comme les joints ayant la plus grande énergie : lorsque l'échantillon est austénisé, les joints de grains tendent vers une configuration d'équilibre de basse énergie. Pendant la trempe, la transformation martensitique produit la mise hors d'équilibre de ces interfaces. Les autres joints crées (martensite-martensite; joints entre lattes ou entre paquets de lattes) sont eux de très basse énergie.

1.312 - Le facteur morphologie des joints

Par contre, dans le cas d'un acier faiblement allié, au Mn-Sb, GUTTMANN a montré que les impuretés fragilisantes ségrègent dans tous les joints à forte désorientation, qu'ils soient anciens joints de grains d'austénite ou joints entre paquets de lattes de martensite. (Les joints entre lattes sont de désorientation faible, inférieure à 10°) (25). Si les niveaux de ségrégations y sont comparables, le cheminement préférentiel d'une fissure le long d'anciens joints de grains d'austénite peut s'expliquer par des considérations géométriques ou la mécanique de la rupture. Ce réseau de joints, plans et lisses, présentant des angles dièdres voisins de 120°, est favorable à la propagation d'une fissure fragile. En effet, le changement de direction d'une fissure, à un noeud triple est voisin de 60°, si celle-ci suit l'ancien joint de grains et vaut ϕ_π, inférieur à 60°, si elle emprunte un plan de clivage (cf.fig.4). La propagation de la fissure dans le joint demande moins d'énergie qu'un clivage. Au noeud triple l'énergie d'amorçage de la fissure, dans le joint, sera en général assez faible par rapport à celle du clivage dans le plan π pour que , en bilan, la fissure intergranulaire s'amorce et se propage. Mais si l'angle ϕ_π est suffisamment petit, le clivage peut devenir possible même si la décohésion du joint demande moins d'énergie; c'est pour cela que, statistiquement, l'on rencontre toujours quelques clivages dans les ruptures intergranulaires, sauf dans le cas d'extrême fragilité.

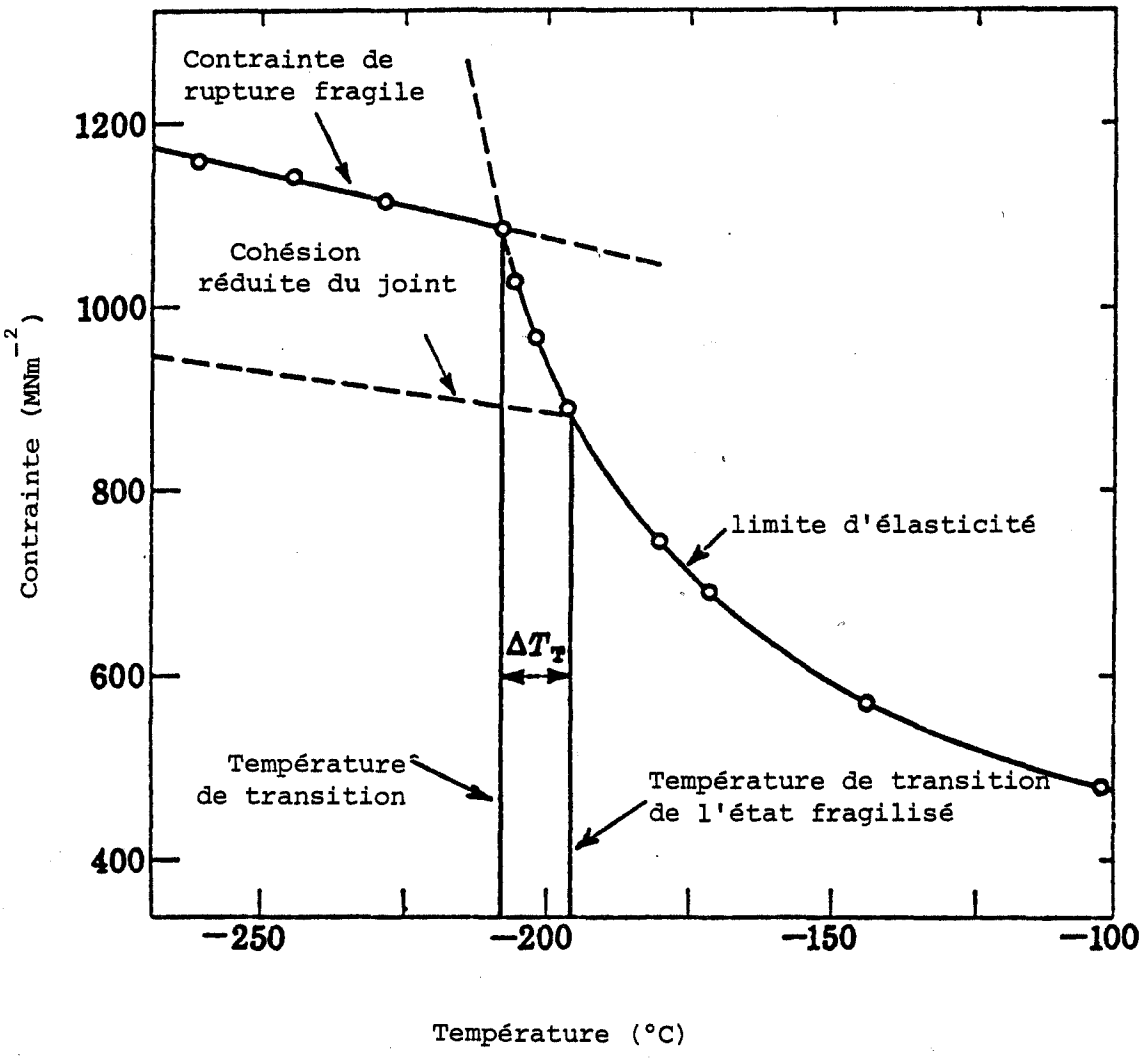


FIG.5 : Variation des caractéristiques mécaniques d'un acier au Mn-Sb à la suite d'un revenu à 500°C. (28).

En conséquence, tous les traitements thermiques qui tendent à endommager ou à supprimer le réseau des anciens joints de grains d'austénite va contribuer à rendre la rupture intergranulaire plus difficile. Les traitements de restauration revenus à haute température, augmentent la rugosité des anciens joints de grains par l'évolution de la structure martensitique; ils entraînent une baisse importante de la fragilité (25). De même, les traitements intercritiques, faisant germer des paquets de martensite à travers les anciens joints de grains de l'austénite, jouent un rôle favorable en diminuant la sensibilité à la fragilité de revevu (26).

1.32 - SEGREGATION ET FRAGILITE

Les recherches actuelles sur les modèles liant la ségrégation d'impuretés et la fragilité des joints sont peu avancées. Les différents modèles proposés diffèrent par le choix du paramètre dont la variation avec la ségrégation entraîne la fragilité.

HONDROS et al. (27) font intervenir la diminution de l'énergie de rupture qui s'écrit, par unité de surface $\gamma = 2\ \gamma_s - \gamma_b$ (puisqu'il y a création de 2 surfaces d'énergie γ_S). La valeur de γ gouverne celle de la contrainte critique de propagation de la fissure qui peut être approchée par le critère de GRIFFITH (supposant une fracture fragile idéale).

$$\sigma \simeq \left(\frac{2\gamma E}{\pi c}\right)^{1/2}$$

dans le cas d'une fissure de longueur c se propageant dans un matériau de module d'YOUNG E. La ségrégation à l'interface abaisse les termes γ_s, γ_b, γ et donc la contrainte critique de rupture.

D'après SEAH (28), la diminution de γ_s et γ_b avec les ségrégations n'entraînent pas une diminution sensible de γ. La diminution de la contrainte critique de rupture fragile est bien la cause de la fragilité (cf.fig.5) mais elle serait due à la distorsion du réseau au niveau du joint de grain lorsque des atomes de taille supérieure à celle des atomes de la base y ségrègent. Ainsi la fragilité des joints apparaît d'autant plus importante que les atomes ségrégés sont de plus forte taille et en grand nombre. SEAH propose même une évaluation quantitative du déplacement de la température de transition du fer pur fragilisé à 550°C par la formule :

$$\Delta TT \simeq A\ \ 0{,}28[P] + 0{,}38[Sb] + 0{,}16[Sn] + 0{,}048[As] + 1700[S] - 0{,}85[Be] + 21[C] + 20\ [B])$$

où les concentrations sont des concentrations massiques exprimées en ppm.

Plus récemment Mc. MAHON et VITEK (29) ont critiqué ce modèle, montrant que l'étude de la rupture fragile, totalement irréversible, ne peut-être décrite par des calculs faisant appel à des transformations réversibles. D'après ces auteurs, le paramètre important n'est pas la contrainte critique de rupture mais l'énergie de cohésion du joint, γ, qui est l'énergie idéale nécessaire à la rupture des liaisons atomiques. En effet, la mécanique de rupture permet d'établir une relation entre cette énergie de cohésion du joint et le travail de rupture G . Alors une variation de γ de 10% peut entraîner une chute de 95% de G. Ainsi une ségrégation dans l'interface modifie les liaisons intératomiques et conduit la fragilité de cet interface. Ce modèle, pour être confirmé, nécessite des résultats conjugués de mesures de ségrégation et d'essais de fatigue sur le même matériau.

Il apparaît donc que les différents modèles actuels s'attachent à trouver le paramètre énergétique ou mécanique, dont la variation est susceptible d'entraîner la chute de cohésion du joint. Aucune notion de liaison chimique n'intervient dans les raisonnements alors que, de toute évidence, il y a une grande différence suivant que l'on considère la ségrégation d'un métalloïde ou d'un métal de transition. Ainsi la différence de comportement dans le joint entre impureté et élément d'alliage n'est pas encore expliquée.

CHAPITRE 2 - PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES ACIERS SYNTHÉTIQUES

Comme nous l'avons dit dans l'introduction générale, notre travail est centré sur un problème industriel précis : la fragilité de revenu de l'acier faiblement allié 20 CND 10, utilisé dans la réalisation de réacteurs sous pression de synthèse chimique travaillant à température élevée. Dans cette première partie expérimentale, nous abordons le problème sous l'angle mécanique : l'influence du couple P-Mo sur la résistance au choc de l'acier en question.

2.1 LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES RELATIVES A L'ETUDE DE LA FRAGILITE

2.11 - GENERALITES SUR LES TECHNIQUES COURAMMENT UTILISEES

La fragilité de revenu est caractérisée, d'un point de vue mécanique, par une perte de cohésion des joints de grains, qui a généralement été mise en évidence par des essais de résilience, de traction ou de fatigue. L'essai de torsion a aussi été utilisé pour des aciers à hautes caractéristiques.(30).

2.111 - L'essai de résilience

C'est l'essai le plus utilisé, car la résilience est la propriété mécanique la plus sensible à la fragilisation, dans la plupart des cas. Jusqu'en 1944 , le critère de fragilisation était le rapport entre les résiliences à la température ambiante, des états non fragile et fragile. JOLIVET et VIDAL (31) ont remarqué qu'une telle méthode ne détecte la fragilisation que si la zone de transition encadre la température ambiante (cf.fig.6) : seule la détermination du déplacement de la température de transition donne une estimation correcte de la fragilisation. De plus cette méthode permet de soustraire la part de ce déplacement due à une autre cause. La détermination des températures de transition, TT, est traditionnellement obtenue par l'une des deux méthodes suivantes :

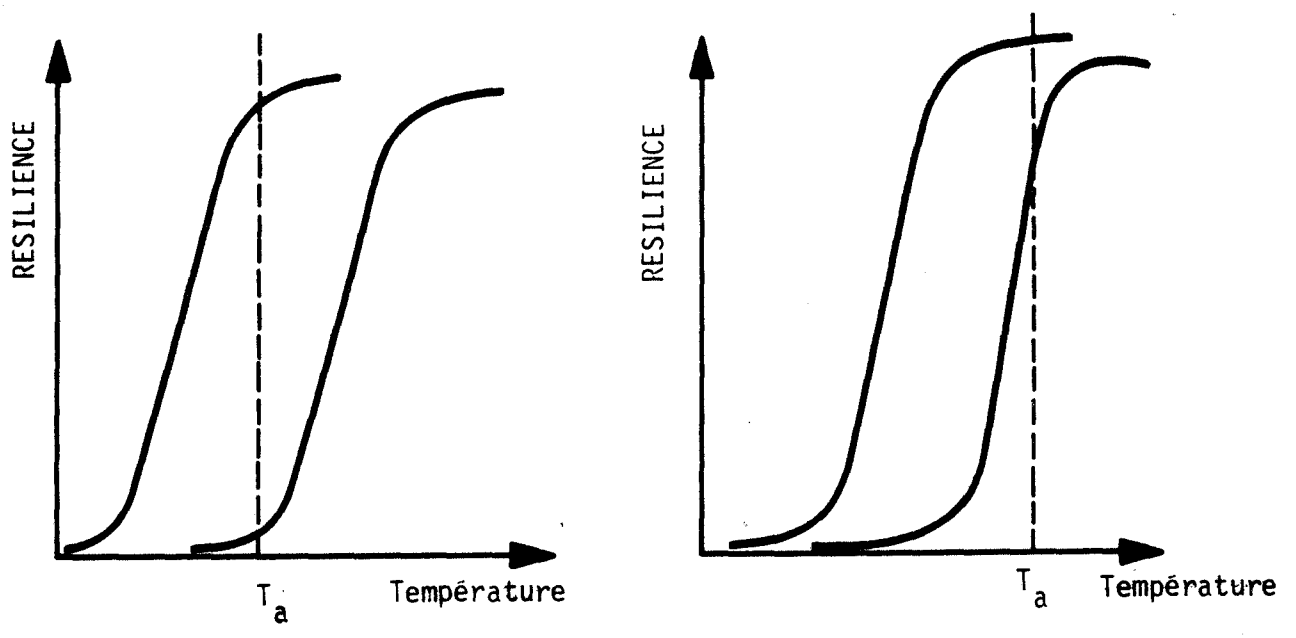


FIG.6 : Principe de détection de la fragilisation par revenu critiqué par JOLIVET et VIDAL (d'après 31).

Durée (h)	Charge à la rupture (daN/mm^2)	Limite élastique à 0,2% (daN/mm^2)	Allongement (%)	Striction (%)
0	116,0	103,5	20,4	59,2
50	117,0	103,5	17,4	55,6
250	116,0	105	17,8	55,6
2500	114,5	103	19,1	60,7
7500	111,5	103	12,4	42,4
20000	110,5	98	12,1	28,4
35000	104,5	94	10,1	17,0

FIG.7 : Evolution des caractéristiques mécaniques après un revenu à 450°C de durée variable d'un acier au Ni-Cr-Mo-V (33).

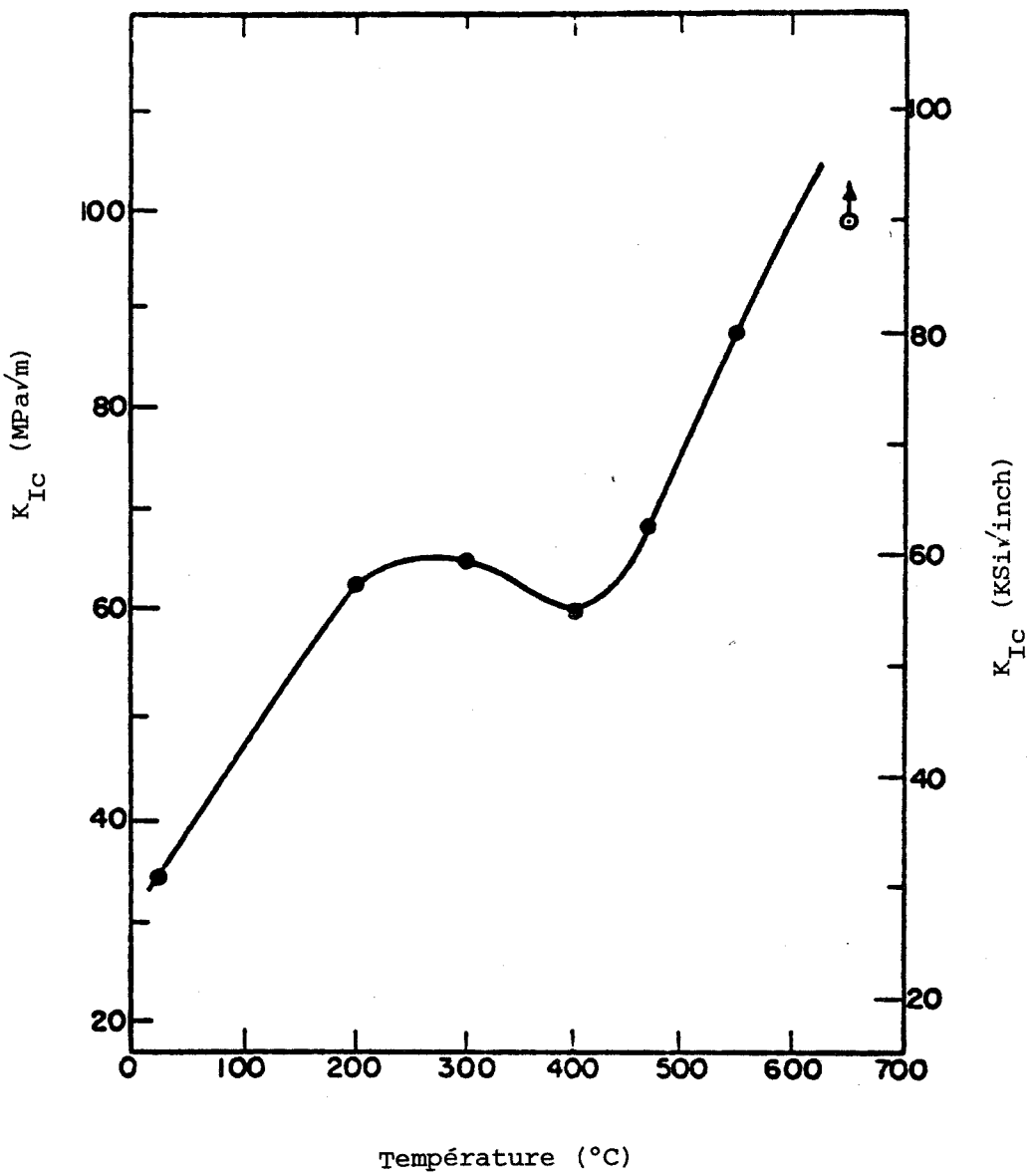


FIG.8 : Evolution du coefficient K_{Ic} en fonction de la température du revenu d'un acier 300M trempé à l'huile (870°C).(35).

2.113 - Essai de fatigue

Quelques études récentes montrèrent l'influence de la fragilisation par revenu sur la tenue en fatigue d'un acier faiblement allié. Ainsi RITCHIE et KNOTT (34) montrèrent que la fragilisation au revenu diminue la résistance de l'acier durant le stade II de la propagation d'une fissure de fatigue. Plus récemment, HORN et al. (35) montrèrent que l'évolution du facteur critique d'intensité de contrainte K_{IC}, pour un acier faiblement allié, présente, en fonction de la température du revenu, un minimum relatif pour les températures de revenu fragilisant.(cf.fig.8). Cette diminution du facteur critique K_{IC} est liée à la perte de cohésion des joints de grains. Des observations au microscope électronique à balayage montrent que le type de fissure, dans le stade II, est alors à 95% intergranulaire. L'essai de fatigue permet donc de voir la sensibilité des aciers à la fragilisation au revenu. Son utilisation devrait se généraliser, compte tenu que la théorie de la mécanique de la rupture permet de faire le lien entre énergie de rupture et énergie d'interface (29).

2.12 - L'ESSAI MECANIQUE CHOISI

Notre but étant de décrire l'influence du molybdène sur la fragilisation au revenu par le phosphore de l'acier 20CND10, nous avons choisi l'essai mécanique offrant le meilleur compromis entre la rapidité de mise en oeuvre, la quantité de matière à élaborer et la sensibilité ; l'essai de résilience. Etant le plus traditionnel, il permet de situer nos résultats par rapport à tous ceux déjà publiés.

Nous avons testé les différentes coulées élaborées à l'aide d'éprouvettes CHARPY à entaille en V (cf.fig.9).

Les caractéristiques du Mouton Pendule sont :

- masse frappante : 22,262 kg
- vitesse au moment du choc : 5,139 m/s
- énergie théorique disponible au choc : 300 J.

Pour chaque coulée, et chaque traitement thermique, la courbe de transition est établie à l'aide d'une douzaine d'éprouvettes. Ne pouvant pas déterminer la cristallinité par un moyen précis et rapide, nous avons adopté l'autre critère de détermination de la température de transition T.T. : la température pour laquelle $E_{TT} = \frac{Emin + Emax}{2}$ (cf.§ 2.111) que nous pouvons définir ainsi à $\pm$ 10°C.

1°) à partir du graphique E = f (T) donnant la résilience en fonction de la température de l'éprouvette au moment du choc. La température de transition est la température qui correspond à la valeur $E_{TT} = \frac{Emin + Emax}{2}$

2°) à partir de l'observation des surfaces de fracture. La température de transition est la température pour laquelle la surface de fracture a une cristallinité de 50%. La cristallinité est le pourcentage de la surface de fracture présentant un aspect fragile (rupture intergranulaire + rupture par clivage).

Ces deux méthodes, totalement différentes, conduisent à des résultats très comparables, compte tenu des incertitudes de mesure.

2.112 - Essai de traction

GENIETS et KNOTT (32) considèrent l'essai de résilience mal adapté pour plusieurs raisons :

- Il ne permet pas de mesurer l'énergie de cohésion des joints de grains non fragilisés.

- Il ne permet pas d'étudier l'influence des carbures et des paramètres de tension de la matrice qui ont un rôle dans la fragilité de revenu.

Les auteurs de cette critique proposent un essai de traction lente à la température de -196°C. La fragilisation par un revenu entraîne une chute nette de la charge à la rupture et une évolution de ductile à intergranulaire du mode de rupture. Cette méthode apparaît assez sensible mais ne permet pas la détection des faibles fragilisations.

L'essai de traction conventionnelle à température ambiante a aussi été utilisé. WISWANATHAN et SHERLOCK (33) montrèrent que, pour un acier au Ni-Cr-Mo-V fragilisé 35000h à 450°C, la charge à la rupture et la limite élastique subissent une faible décroissance et que les paramètres de ductilité sont beaucoup plus affectés (cf.fig.7). L'essai de traction permet donc de révéler la fragilité de revenu des aciers faiblement alliés. Il est cependant assez peu utilisé.

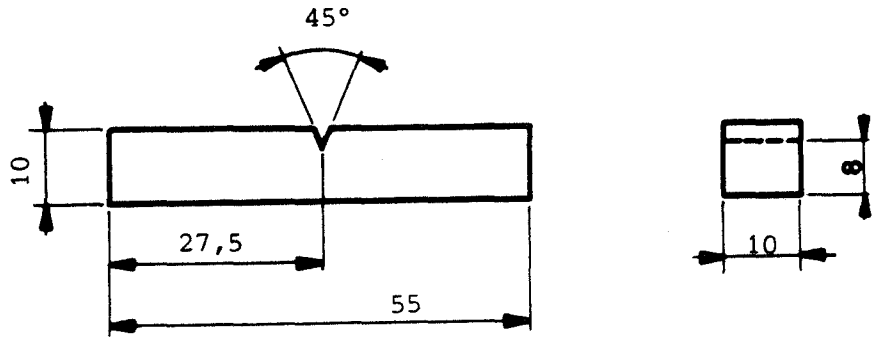


FIG.9 : Eprouvette de résilience.

en % masse												en ppm masse		
C	Si	Mn	Ni	Cr	Mb	S	P	Cu	Sn	As	Al	Sb	O_2	N_2
0,17	0,235	0,75	0,86	2,46	0,34	0,008	0,015	0,21	0,019	0,039	0,007	7	45	80

FIG.10 : Composition type d'une coulée industrielle de l'acier 20CND10-10 (2)

	Essai de traction				Essai de résilience		
	E	R	A	Σ	E_{amb}	E_{max}	θ_{50}
	(kg/mm^2)	(kg/mm^2)	(%)	(%)	(kgm/cm^2)	(kgm/cm^2)	(°C)
Etat normalisé	54	68,6	25,3	81	22,5	22,5	-40
Etat trempé revenu	68	78,5	23	77,7	23	25	-35

FIG.11 : Caractéristiques mécaniques de l'acier 20CND10-10 (coulée industrielle) (2)

D'autre part, nous avons toujours cherché à définir la température inférieure du domaine de transition ductile-fragile. Comme nous le verrons plus loin, la rupture intergranulaire y est la plus probable : à plus basse température, le clivage devient majoritaire et,à,plus haute température, la déformation plastique devient importante. Cette précaution nous permet de prévoir la température optimale de fracture de l'éprouvette lors de l'analyse par spectrométrie Auger.

2.2 LES MATERIAUX ETUDIES

2.21 - *INTRODUCTION*

L'acier de type 20CND10-10 est un acier faiblement allié soudable. Ses très bonnes caractéristiques mécaniques en font un acier très utilisé pour les réacteurs de synthèse chimique (ammoniac en particulier), travaillant à haute pression et à température élevée. Une étude antérieure (2) montra que cet acier était relativement sensible aux effets d'un revenu de longue durée. L'acier qui a servi de base pour cette étude est issu de coulées industrielles, élaborées en four électrique, laminées en tôles épaisses. La composition moyenne est donnée au tableau de la fig.10.

Cet acier a été longtemps utilisé dans son état normalisé, obtenu par une austénitisation à 925°C pendant 1h, suivi d'un refroidissement lent puis d'un revenu d'une heure à 750°C. La tendance actuelle est la recherche de plus hautes caractéristiques mécaniques; le traitement thermique couramment utilisé pour répondre à cette exigence est le suivant :

. austénitisation : 1h à 925°C
. trempe : (4700°/h)
. revenu : 1h à 650°C ou 700°C
. refroidissement à l'eau.

Les caractéristiques mécaniques obtenues après ces deux traitements thermiques sont rassemblées dans le tableau de la fig.11.

Lors d'un maintien en service à une température de l'ordre de 500°C, cet acier voit ces caractéristiques mécaniques évoluer. Pour l'état obtenu après trempe et revenu, un maintien de 3000h à 450°C fait passer la température de transition θ_{50} de - 40° à + 62°C. Le faciès de rupture fragile évolue,lui,d'un faciès transgranulaire à clivage, à un faciès intergranulaire.

Mo (% poids)	P (ppm Poids)				
0				170	360
0,3	<3	51	90	180	310
0,7		60	110	160	350
1,1		60	120	170	350

FIG.12 : Concentration en Mo et P des coulées synthétiques d'acier type 20CND10-10.

	Fer électrolytique	Eponge de fer	Acier industriel 20CND10-10 (pour mémoire)
C	60 ppm	15 ppm	0,17%
O_2	500 - 700 ppm	200 ppm	45 ppm
P	2,5 ppm	0,5 ppm	130 ppm
As	1,3 ppm	0,5 ppm	300 ppm
Sb	0,2 ppm	0,02 ppm	50 ppm
Sn	0,1 ppm	1,5 ppm	200 ppm

FIG.13 : Compositions comparées des matériaux de base de l'élaboration des coulées synthétiques.

Une première étude de cette fragilisation au revenu (3) montra que :

- la fragilisation est due à la présence, dans l'acier, des impuretés P, Sb, Sn et As.
- le S et le Si n'ont aucun pouvoir fragilisant sur cet acier
- la fragilisation peut être reliée à la ségrégation aux interfaces, principalement aux anciens joints d'austénite, des impuretés mises en cause.
- la ségrégation de ces impuretés s'accompagne de la ségrégation dans les mêmes interfaces d'éléments d'alliage Mo, Ni et Cr principalement.

Cette étude récente a donc montré l'existence d'une ségrégation concommittente de Mo et de P aux anciens joints de grains d'austénite. Le molybdène, à condition d'être à une teneur inférieure à 1%, a une action consolidante connue depuis longtemps (4) et qui n'est pas élucidée. Afin de comprendre le rôle de Mo et son interaction avec le phosphore dans le cas de l'acier 20CND10-10, nous avons élaboré des coulées synthétiques ne contenant qu'une impureté, P, à des concentrations variables entre 0 et 350 ppm. Les concentrations des éléments d'alliage sont constantes d'une coulée à l'autre à part celle de Mo qui varie entre 0 et 1,1%. (cf.fig.12). (L'analyse de l'ensemble des coulées est reportée à l'annexe n°1).

2.22 - *ELABORATION DES ACIERS SYNTHETIQUES*

Afin de contrôler le plus rigoureusement possible la composition des alliages,nous avons mis au point une méthode d'élaboration ayant une grande fidélité. Cette méthode d'élaboration comporte trois principales phases : la préparation de la base fer, l'introduction des éléments d'alliage et de l'impureté, et la mise en forme.

Nous avons le choix entre deux types de fer :

- le fer électrolytique industriel (provenance : JAPON)
- l'éponge de fer de haute pureté (provenance : ENSMSE)

Pour les deux matériaux,les teneurs des éléments les plus susceptibles d'avoir un rôle dans la fragilité de revenu (P, As, Sb, Sn) ou d'avoir une influence sur la reproductibilité de la composition (O,C) sont fournies dans le tableau de la figure 13. La lecture de ce tableau montre qu'il n'y a pas un intérêt évident à utiliser l'éponge de fer, compte tenu de son prix de revient.

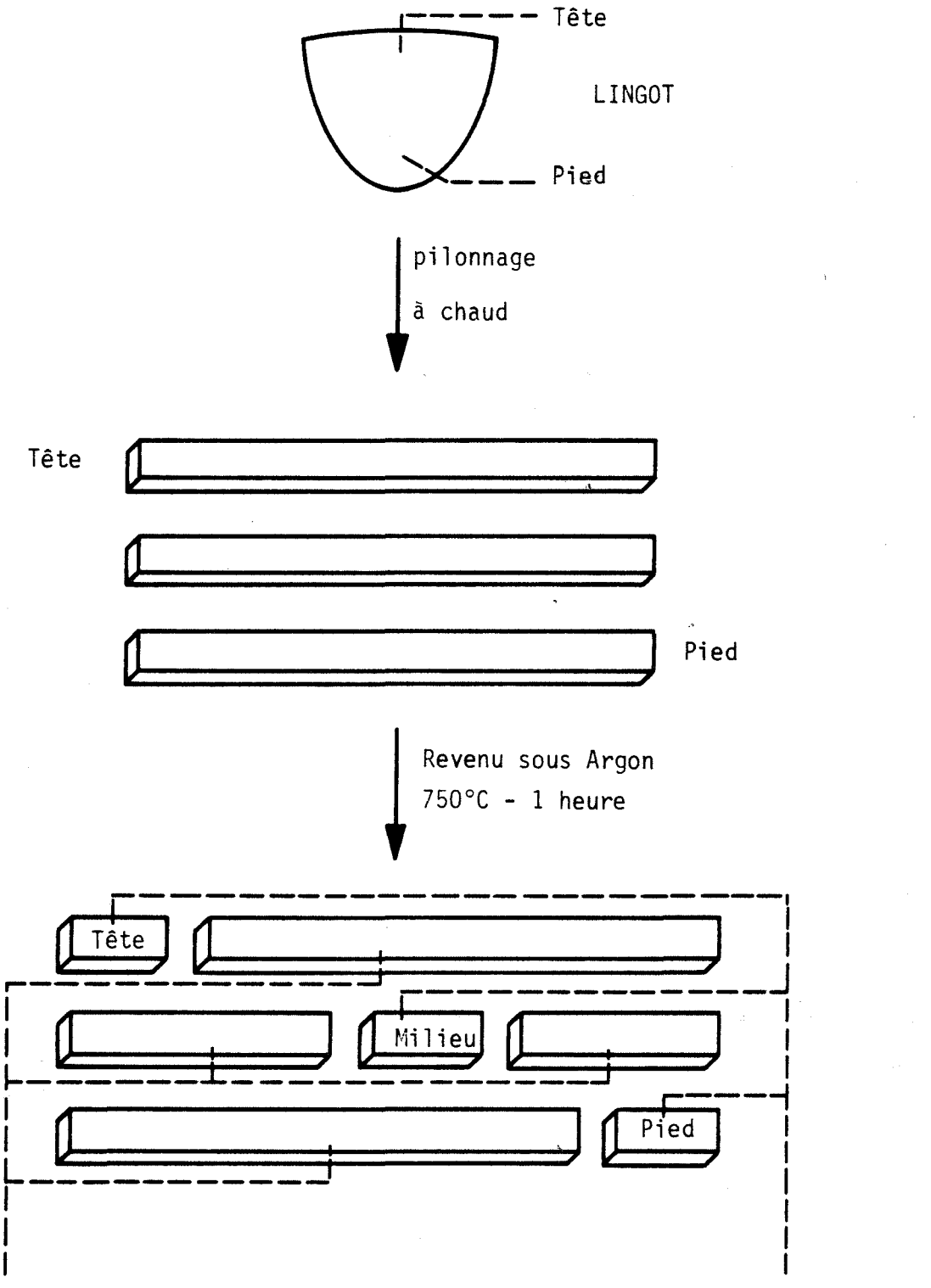


FIG.14 : Transformation du lingot d'une coulée synthétique d'acier 20 CND 10-10.

Les premières élaborations montrèrent que l'oxygène présent dans le fer électrolytique réagit avec les autres éléments (C en particulier), entraînant un écart non contrôlable entre les compositions prévues et celles réellement obtenues. Afin de supprimer ces variations, le fer électrolytique est purifié au préalable par les opérations suivantes :

- fusion sous argon : par réaction avec le carbone, une partie de l'oxygène est éliminée sous forme de CO_2.
- tronçonnage, décapage du lingot pour éliminer les ségrégations à sa surface.
- fusion sous argon-hydrogène permettant d'abaisser la teneur en O_2 à moins de 15 ppm.

Les fusions sont faites dans un four à induction, dans une nacelle en argent refroidie.

L'élaboration de l'alliage est réalisée dans un creuset en alumine chapotée. Les additions (C, Cr, Ni, Mo, Mn, P...) sont placées au fond du creuset; le fer purifié est placé par dessus. La fusion est obtenue par induction, à l'aide d'une self pouvant se déplacer le long de l'enceinte étanche contenant le creuset et permettant la fusion sous atmosphère réductrice d'argon-hydrogène. Cette méthode permet en particulier de localiser la fusion au sommet de la charge et d'emprisonner ainsi les éléments d'addition. Deux dégazages du liquide sont effectués en pompant les gaz de l'enceinte close à l'aide d'une pompe à palettes. Le lingot, solidifié et refroidi sous atmosphère réductrice, est extrait du creuset d'alumine et meulé pour éliminer les inclusions superficielles dues au creuset.

Les essais que nous voulions réaliser étaient principalement des essais de résilence; aussi nous fallait-il obtenir le métal sous la forme d'une barre de section carrée de 15x15mm^2. Après réchauffage par induction, sous atmosphère réductrice afin de limiter l'oxydation, le lingot est pilonné jusqu'à l'obtention de la cote désirée. Afin d'annuler les contraintes internes dues au pilonnage la barre est soumise à un revenu de détentionnement de 1heure à 750°C.

L'analyse chimique de l'alliage est faite par prise de copeaux en trois points différents de la barre correspondant à la tête, au milieu et au pied du lingot, afin de connaître d'éventuelles hétérogénéités de composition (cf.fig.14). Les résultats de ces analyses faites par voie chimique classique (combustion, calorimétrie, adsorption atomique...) ou par activation sont consignés en annexe. Les conclusions générales concernant ces analyses sont les suivantes : il n'y a pas d'hétérogénéités de composition dans le lingot; seule la concentration en P semble difficile à contrôler. Le rendement de cet addition, proche de 1 lorsque l'on vise 50ppm, baisse

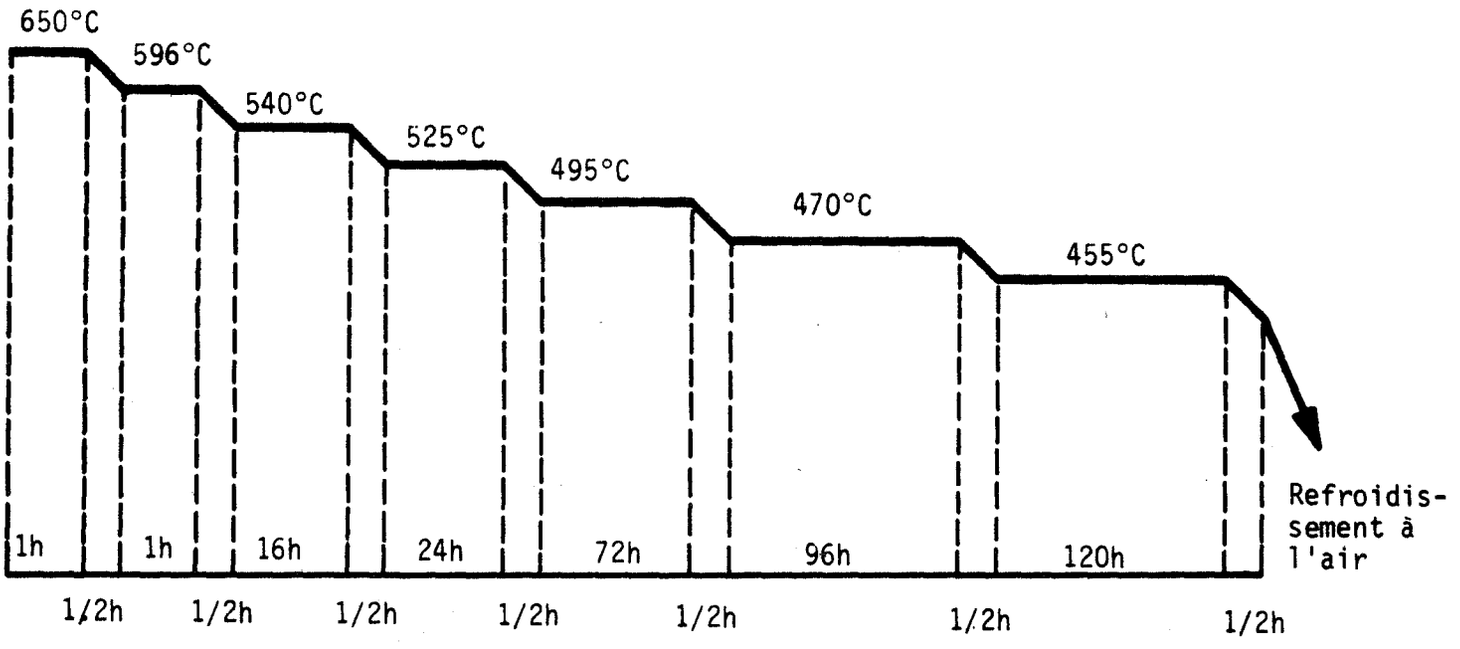


FIG.15 : Refroidissement étagé.

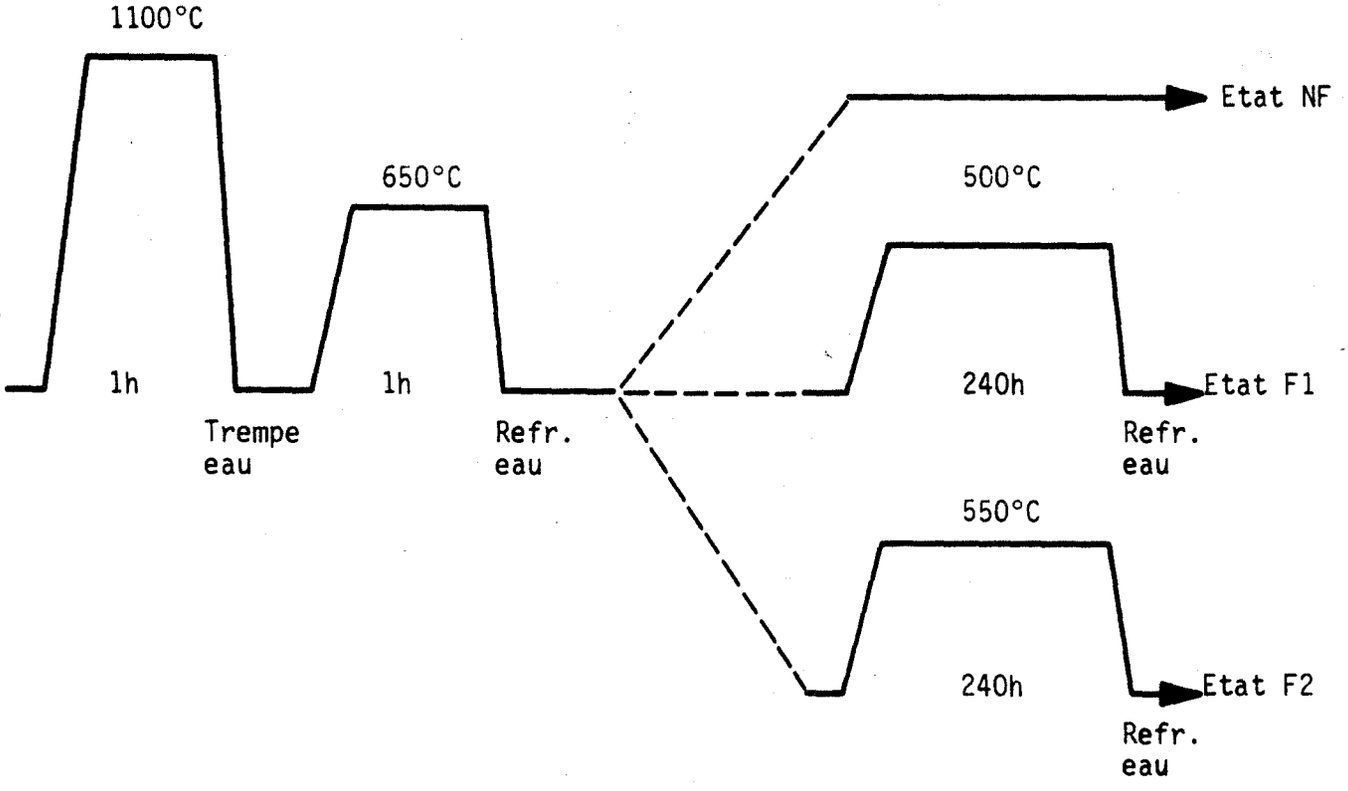


FIG.16 : Traitements thermiques conduisant aux états N.F., F_1, F_2.

sensiblement lorsque l'on désire une concentration plus forte. C'est ainsi que nous avons obtenu entre 310 et 370ppm au lieu des 400ppm recherchées : P a une forte propention à réagir avec l'oxygène et, le degré d'humidité du P rouge utilisé n'étant pas nul, une partie de P est perdue par réduction de la vapeur d'eau.

2.23 - *TRAITEMENTS THERMIQUES*

Pour cerner le rôle spécifique des paramètres Mo et P dans la fragilité de revenu, nous nous sommes attachés à maîtriser les paramètres autres que la composition chimique. Un traitement thermique préalable (austénitisation suivi d'un revenu à 650°C) conduit à un état où les paramètres métallurgiques et structuraux ne sont plus susceptibles d'évoluer pendant le traitement de fragilisation ultérieur.

Une grosseur de grain d'austénite de 3ASTM est obtenue sur chaque coulée en adaptant la température d'austénitisation dans le domaine 1050-1150°C. La durée de cette austénitisation est fixée à 1 heure. Elle permet d'atteindre un régime de cinétique de grossissement de grain stationnaire assez lent (36) sans risquer d'appauvrir la matrice en P par évaporation. Les grains ont alors un diamètre voisin de 100µm, supérieur à celui de la zone d'analyse par spectrométrie Auger. Pour ce type d'acier, c'est la martensite qui est la structure la plus fragilisable par revenu. Aussi l'austénitisation est-elle suivie d'une trempe à l'eau conduisant à une structure martensitique assez grossière.

La structure est ensuite stabilisée vis à vis des revenus fragilisants ultérieurs par un revenu de 1 heure à 650°C. Le choix de la température de ce revenu répond à un double objectif :

1°- Pour conserver une structure de martensite revenue, il ne faut pas que cette température soit trop élevée.
2°- Ce revenu définissant l'état de référence non fragile il faut que cette température soit supérieure au domaine critique 400-600°C.

Ce revenu est suivi par un refroidissement rapide à l'eau. Le métal se trouve alors dans l'état non fragile de référence, N.F.

Intervient ensuite le traitement de fragilisation. Le traitement réputé le plus fragilisant est le refroidissement étagé défini par la figure 15. Mais, pour pouvoir interpréter les résultats en termes de cinétique, nous avons choisi des revenus isothermes à 500 et 550°C, de durée 240h : ils conduisent respectivement aux états F_1 et F_2 (cf.fig.16).

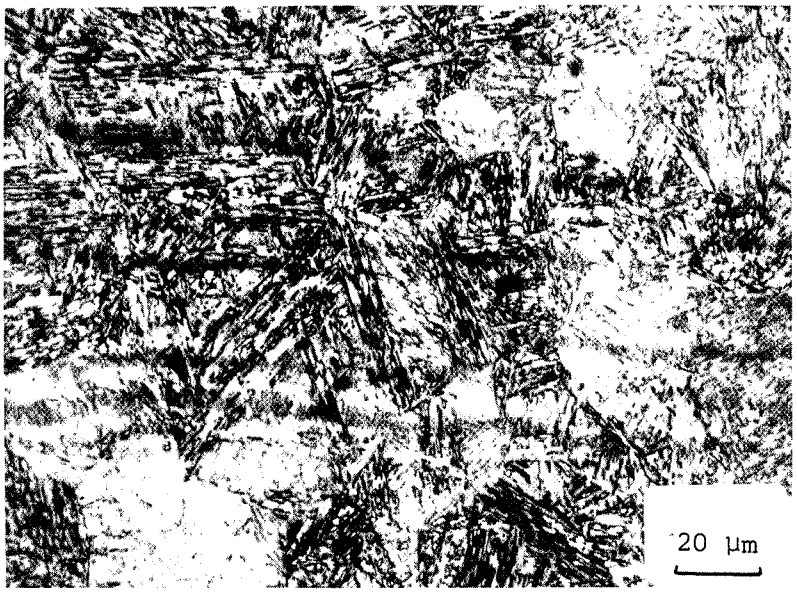


FIG.17 : Acier synthétique 20CND10-10 (coulée n°4)- Etat F_1 - attaque Nital 2%.

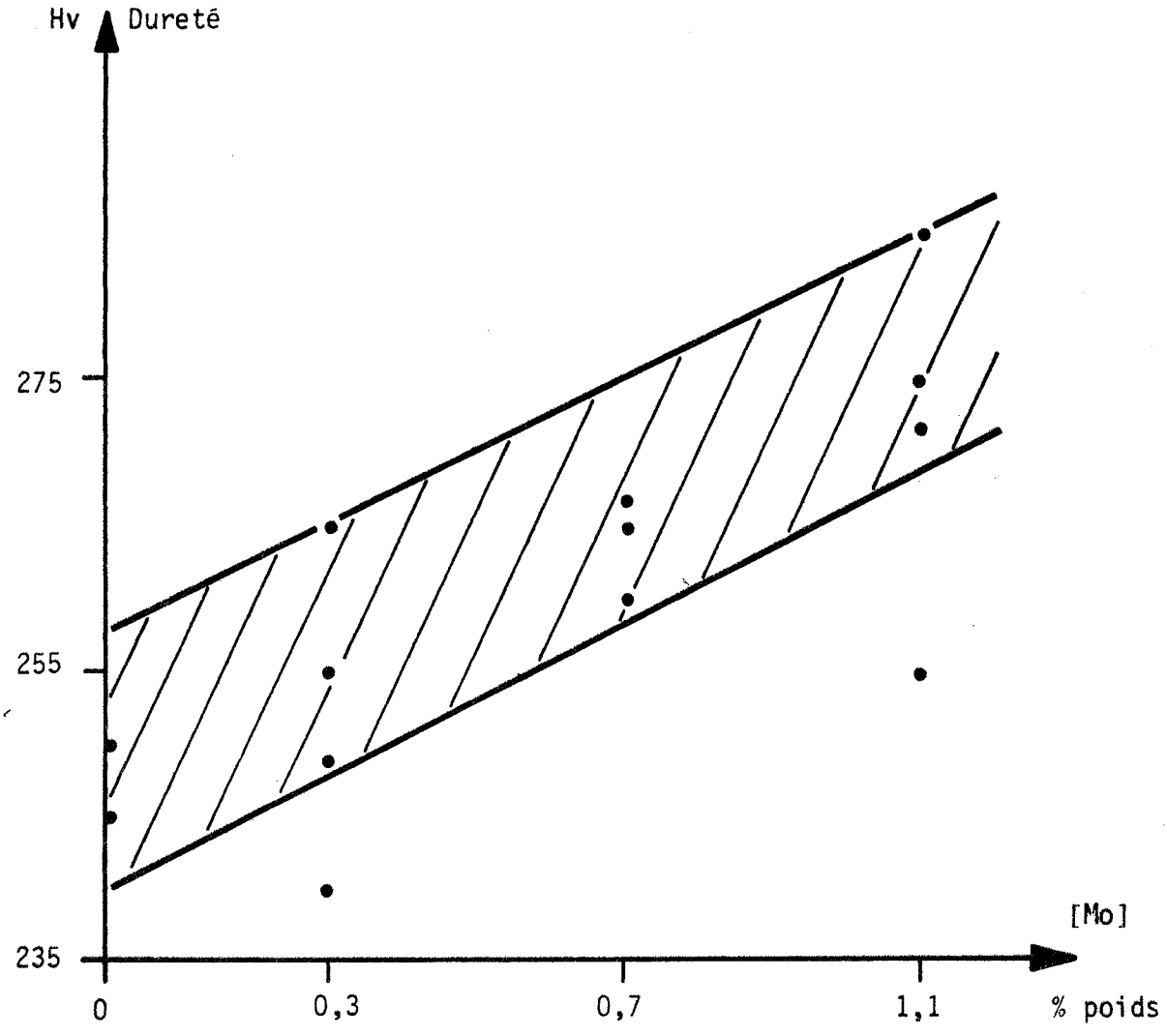


FIG.18 : Evolution de la dureté de l'état NF avec la concentration nominale en Mo

2.24 - STRUCTURES METALLOGRAPHIQUES

Les observations micrographiques, sur surface polie attaquée au nital 2%, montrent la structure martensitique. Le revenu de 1h à 650°C et les revenus de fragilisation de 240h à 500 et 550°C n'entraînent pas de modifications de structure décelables par microscopie optique : la structure martensitique reste très marquée. L'observation d'une micrographie (cf.fig.17) nous conduit aux remarques suivantes :

- L'attaque au nital 2% révèle les différentes orientations cristallographiques des aiguilles de martensite par une différence de coloration : les interfaces peuvent ainsi être mis en évidence.

- Les anciens joints de grains d'austénite sont peu visibles ; seule, la position des aiguilles de martensite permet de les suivre.

- Peu de carbures sont détectables.

2.25 - DURETE

La mesure de la dureté VICKERS a été effectuée sur chaque état NF, F_1 et F_2 pour toutes les coulées. Les résultats complets sont rassemblés à l'annexe n°2. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

1°- Pour une coulée, les écarts entre la dureté de l'état NF et celle de l'état F_1 sont toujours faibles : sa valeur maximum est de 20HV. Le revenu de 1h à 650°C a donc rempli convenablement son rôle. Les écarts entre la dureté de l'état NF et celle de l'état F_2 sont plus importants : ils sont de l'ordre de 20HV sauf dans un cas où il atteint 33HV.

2°- D'une coulée à l'autre, les écarts de dureté pour le même état sont sensibles. Par exemple, pour l'état NF (cf.fig.18) la dureté croît avec la concentration en Mo. Il ne faut pas s'en étonner car le revenu de 1h à 650°C ne peut pas supprimer l'influence durcissante du Mo.

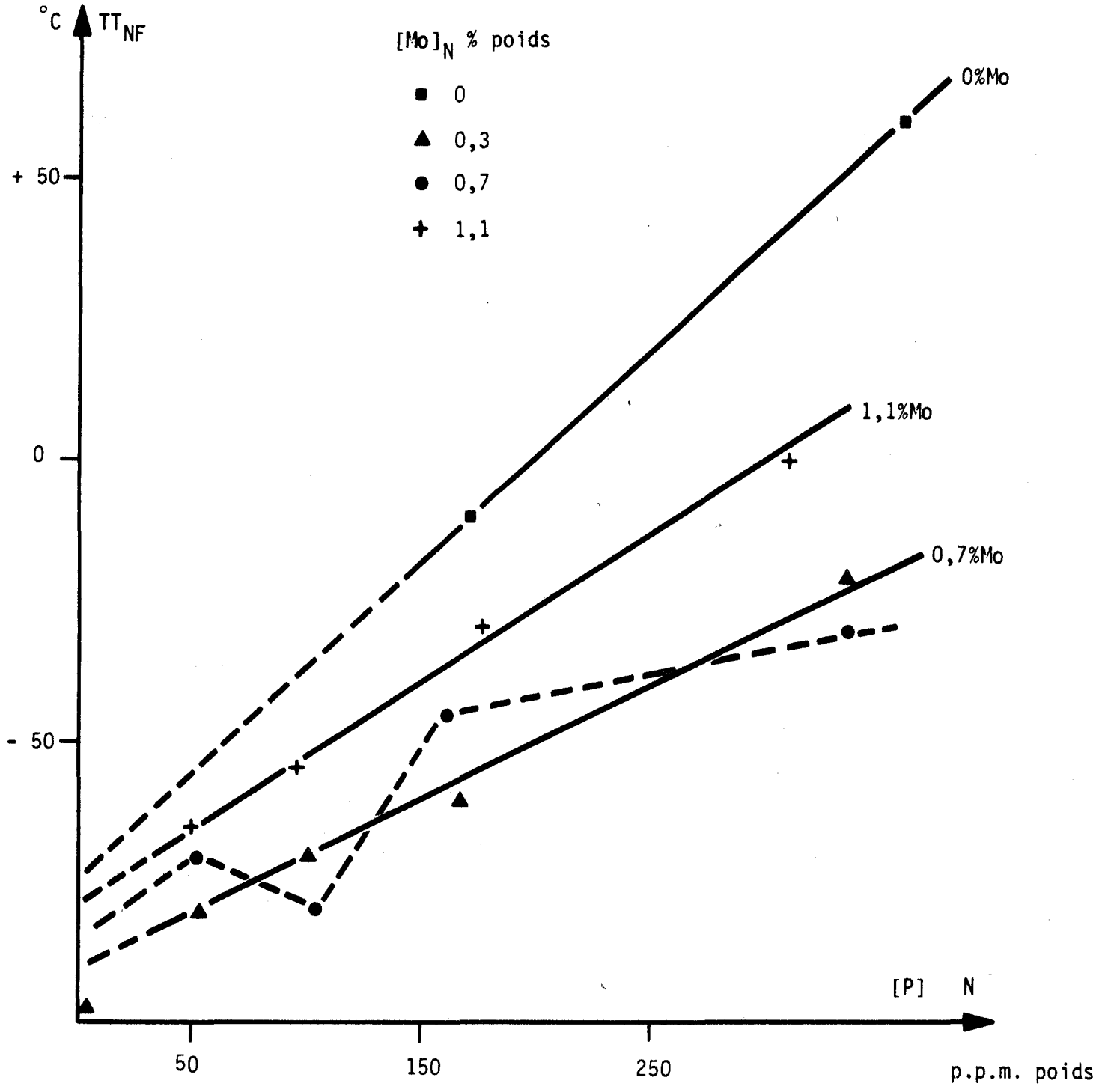


FIG.19 : Température de transition $T.T_{NF}$ fonction de la concentration nominale en P.

2.3 RESULTATS DES ESSAIS DE RESILIENCE

(L'ensemble des résultats des essais de résilience est consigné à l'annexe n°2).

2.31 - *TEMPERATURE DE TRANSITION DES ETATS NON FRAGILISES (NF)*

Les transitions fragile-ductile des états NF sont très nettes. La rupture est à clivage transgranulaire (avec quelques décohésions intergranulaires pour les coulées sans Mo) lorsqu'elle est fragile, et transgranulaire à cupules lorsqu'elle est ductile. La zone intermédiaire, de transition, est caractérisée par une rupture mixte. Aussi les températures les définissant sont-elles connues avec une très bonne précision (± 5°C). Les résultats obtenus pour l'ensemble des coulées synthétiques montrent d'importants écarts, puisque la coulée la plus fragile (360ppm de P, 0% Mo) a sa transition à + 60°C, alors que, pour la moins fragile (0ppm, 0,3%Mo), elle se situe à -100°C. Ces fortes variations peuvent être corrélées à la concentration nominale en P. Une telle corrélation (cf.fig.19) montre que la température de transition T.T.NF est une fonction croissante de la concentration nominale en P, à concentration en Mo constante. L'influence du molybdène sur la température T.T.NF est moins simple : à concentration nominale en P constante, les transitions les plus basses correspondent aux coulées contenant 0,3 et 0,7% de Mo, et les coulées sans Mo ou contenant 1,1% de Mo sont beaucoup plus fragiles.

Le revenu de 1heure à 650°C qui définit cet état NF avait pour but de stabiliser la structure tout en plaçant le métal dans un état de référence non fragilisé. Comme nous l'avons vu, il a évité l'évolution de la structure au cours des revenus conduisant aux états F_1 et F_2. Par contre, l'évolution de la température T.T.NF avec la concentration nominale en P montre qu'il ne conduit pas à un état non fragilisé. Les résultats obtenus préfigurent en partie l'influence du Mo que nous mettrons en valeur par l'intermédiaire des revenus ultérieurs. Nous devrons donc, pour interpréter quantitativement les mesures de ségrégation intergranulaire, tenir compte de cette préfragilisation. Nous montrerons que ces résultats sur l'état NF nous permettent de définir un nouvel état de référence, commun à toutes les coulées synthétiques

2.32 - *TEMPERATURES DE TRANSITION DES ETATS F_1 ET F_2*

Les transitions "ductile-fragile" des états F_1 et F_2 sont moins franches (cf.fig.20) que pour les états NF : elles s'étendent en moyenne sur 40°C. Lorsque la rupture est fragile, à une température très inférieure à la température de transition, elle se produit suivant un mode mixte : clivage transgranulaire et décohésion intergranulaire. Au fur et à mesure que la température de l'essai de

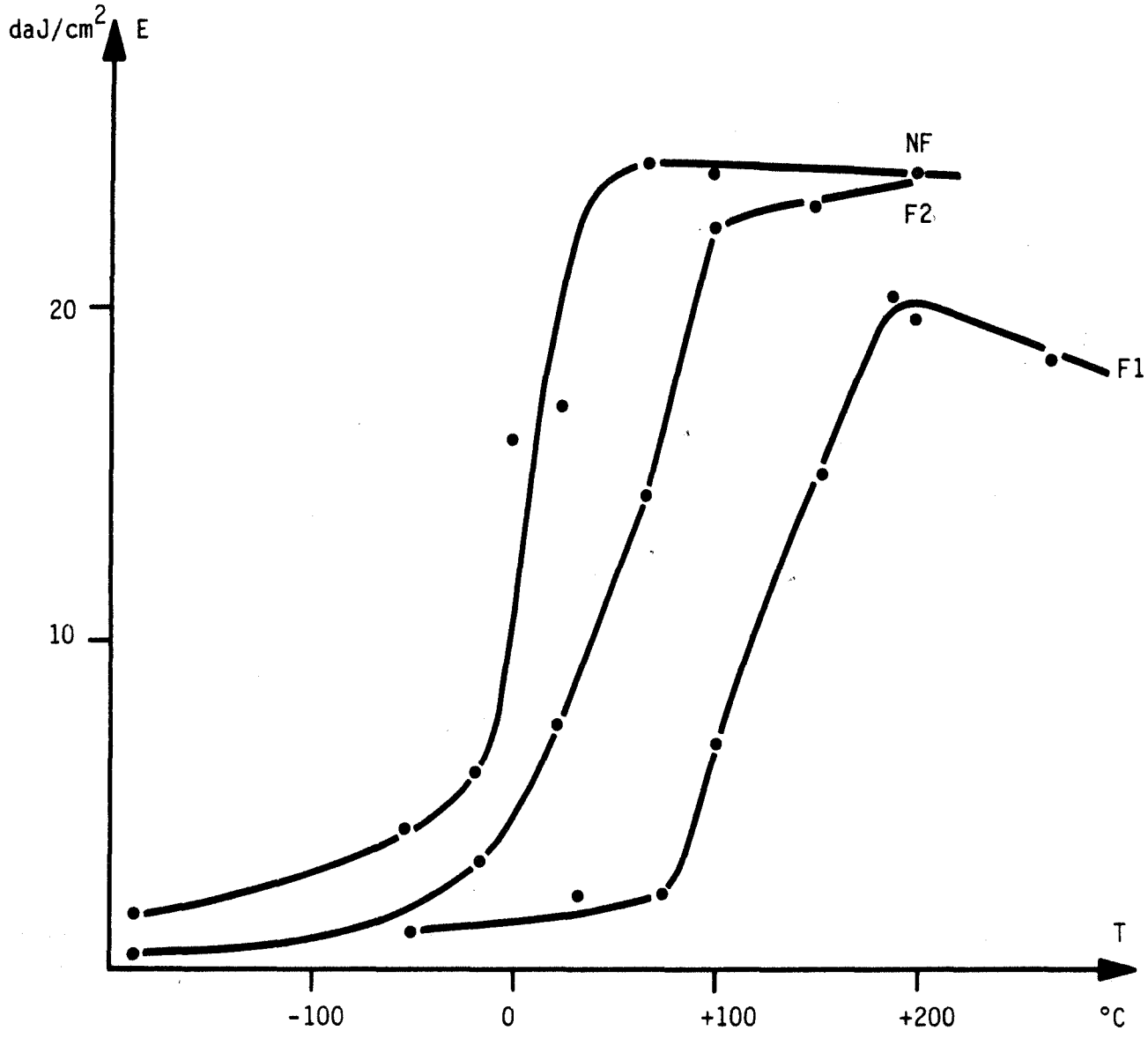
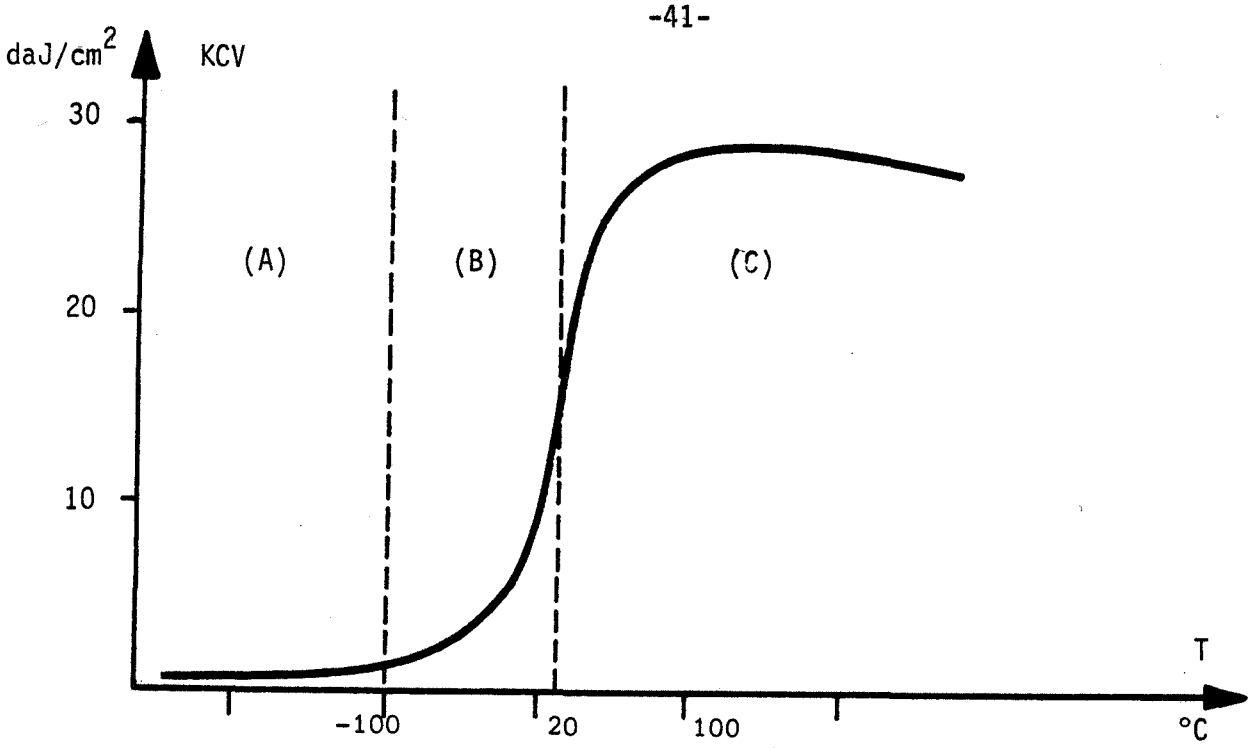
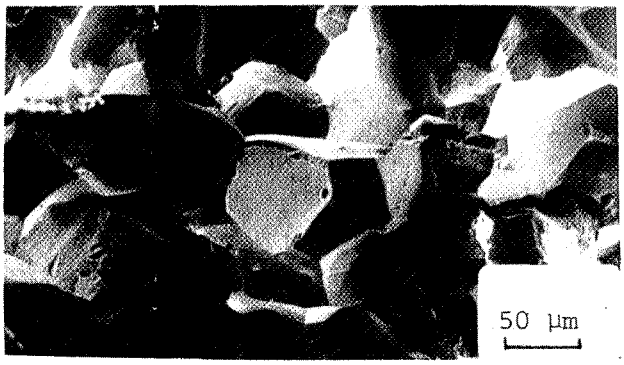
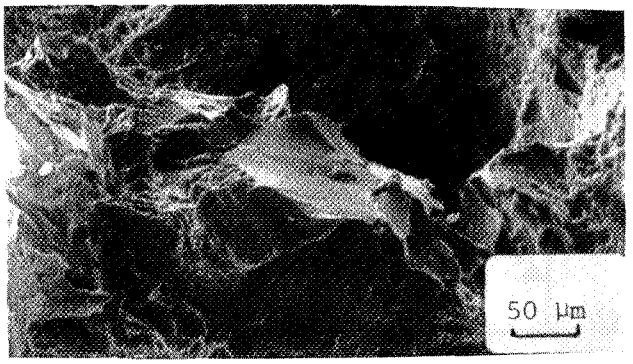


FIG.20 : Courbes de transition des états NF, F_1 et F_2 de la coulée n°7.

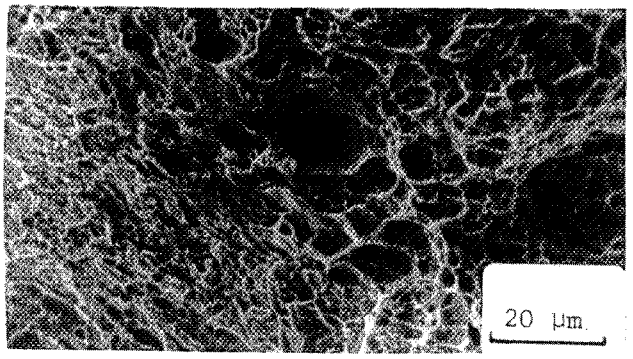




A : Clivages et décohésions intergranulaires



B : Clivages, décohésions intergranulaires et cupules



C : cupules

FIG.21 : Evolution du faciès de rupture avec la température de l'essai de résilience (cas de la coulée P_8 état F_1).

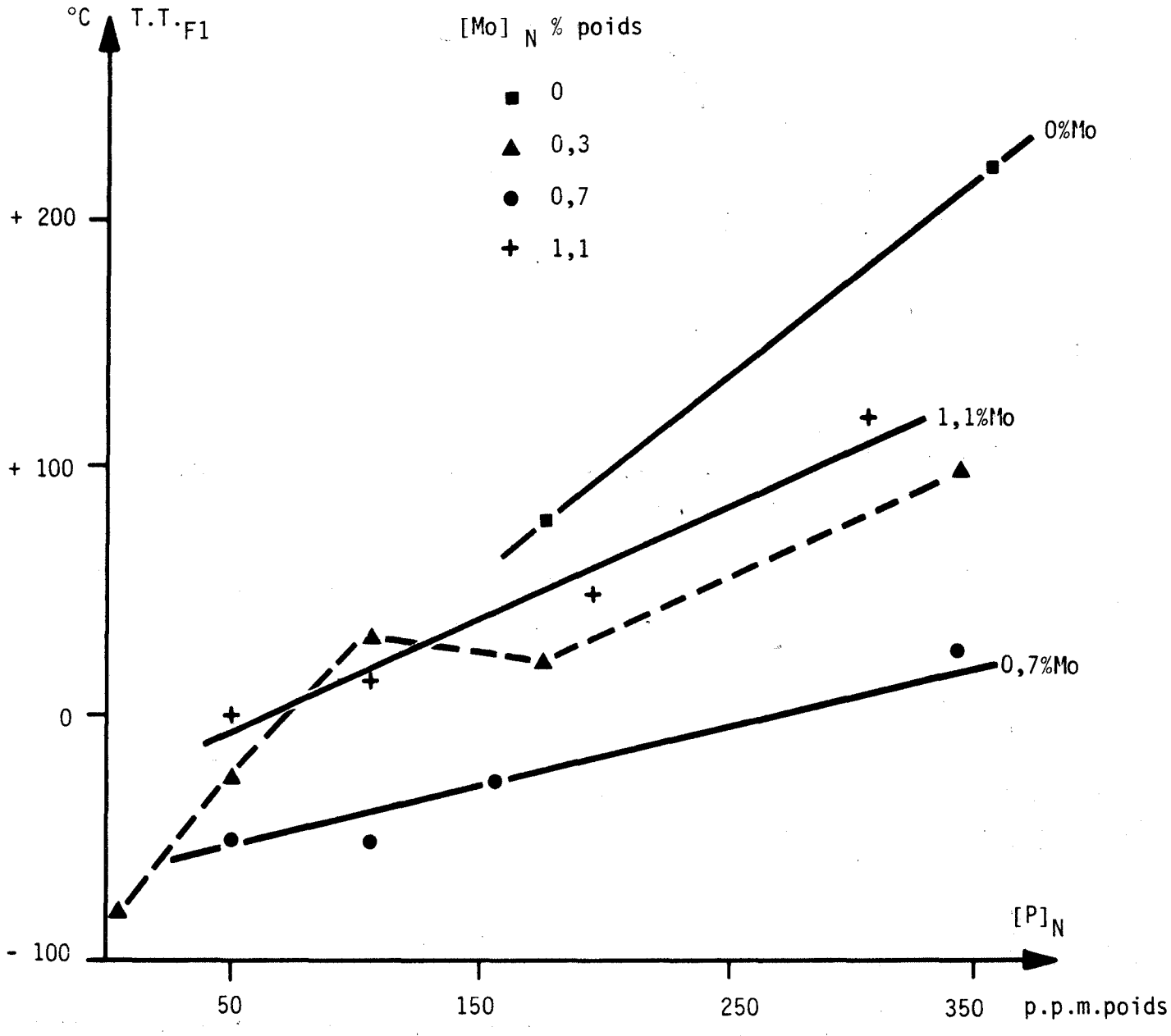


FIG.22 : Températures de transition $T.T.F_I$ fonction de la concentration nominale en P.

fracture croît et se rapproche de la zone de transition, le pourcentage de décohésion intergranulaire sur la surface croît. Dans la zone de transition,la déformation plastique devient importante, la rupture est mixte : ductile par cupules et fragile par décohésions intergranulaires et clivages (cf.fig.21). La définition des températures de transition est moins fine mais elle reste bonne; l'incertitude est de l'ordre de 10°C. L'ensemble des résultats montre de très importants écarts entre la coulée la plus fragile (360ppm de P, 0% de Mo) qui a sa transition à 210°C et la coulée la moins fragile (0ppm de P, 0,3% de Mo) dont la température de transition est -80°C.

La corrélation des températures de transition avec la concentration en P (cf.fig.22) montre que, pour les états F_1, la température de transition $T.T.F_1$ est une fonction croissante de la concentration nominale en P. Dans le cas des états F_2, la température de transition $T.T.F_2$ est aussi une fonction croissante de la concentration nominale en P, dont l'effet est toutefois moins important que précédemment (cf.fig.23).

L'influence du Mo apparaît assez nettement. Pour les états F_1, à concentration nominale en P constante, la coulée sans Mo est toujours la plus fragile, la coulée contenant 0,7% de Mo, la moins fragile;les coulées contenant 0,3% et 1,1% de Mo,ont une fragilité équivalente,intermédiaire entre les précédentes. Nous notons, en particulier, qu'avec 0,7% de Mo, la température $T.T.F_1$ reste inférieure à 0°C tant que la concentration en P est inférieure à 200ppm (ordre de grandeur de la concentration nominale en P des coulées industrielles), pour un revenu de 240h à 500°C. Pour les états F_2, les coulées sans Mo sont également les plus fragiles. Les coulées, avec Mo, qu'elle qu'en soit la concentration nominale (jusqu'à 1,1%), ont une fragilité comparable et nettement inférieure. Nous notons qu'en présence d'au moins 0,3% de Mo la température $T.T.F_2$ est inférieure à 0°C après un revenu de 240h à 550°C pour les coulées contenant moins de 150ppm de P.

2-33 *FRAGILISATION DUE AU REVENU*

2.331-*Déplacements des températures de transition dus au revenu*

Nous avons vu que le paramètre qui permet de mesurer, avec le moins d'ambiguité, la fragilisation due au revenu est le décalage Δ T.T. de la température de transition qu' a entraîné le revenu isotherme. Nous avons montré, au paragraphe 2.25,que les duretés des états NF, F_1 et F_2, pour une même coulée, étaient différentes dans quelques cas. Or la dureté a une influence sur la température de transition (cf.§.1.15). Il faut donc, dans ces cas, séparer la part de l'écart Δ T.T.

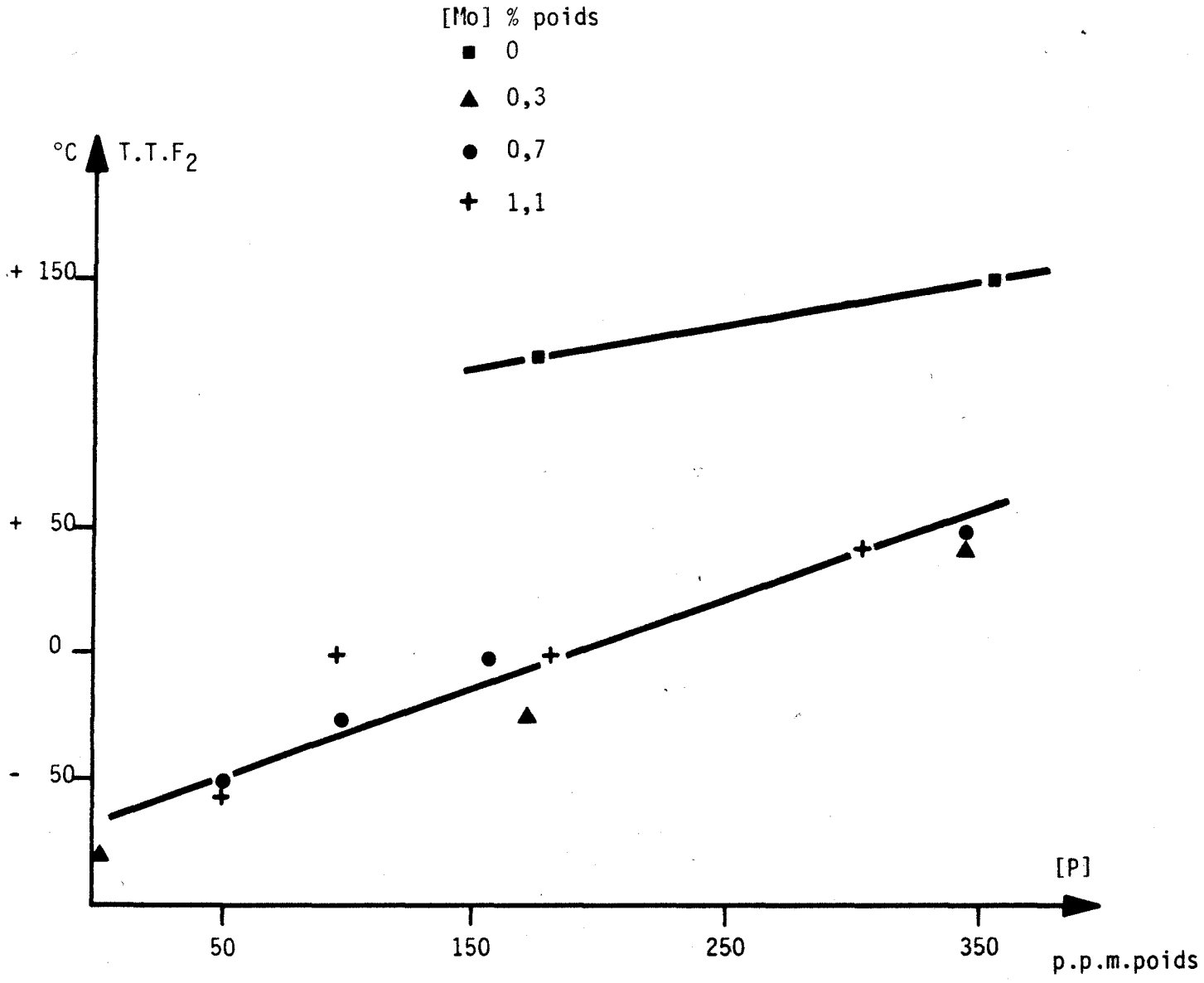


FIG.23 : Températures de transition $T.T.F_2$ fonction de la concentration nominale en P.

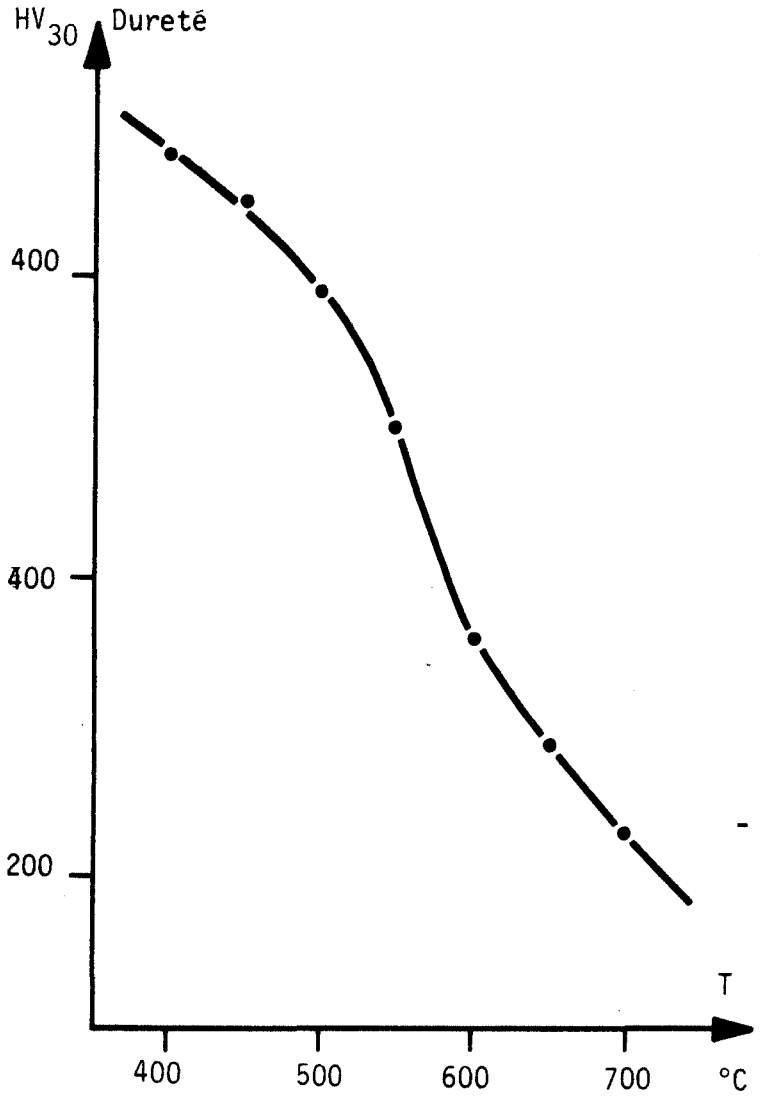


FIG.24 : Courbe d'adoucissement en fonction de la température d'un revenu d'1 heure (3).

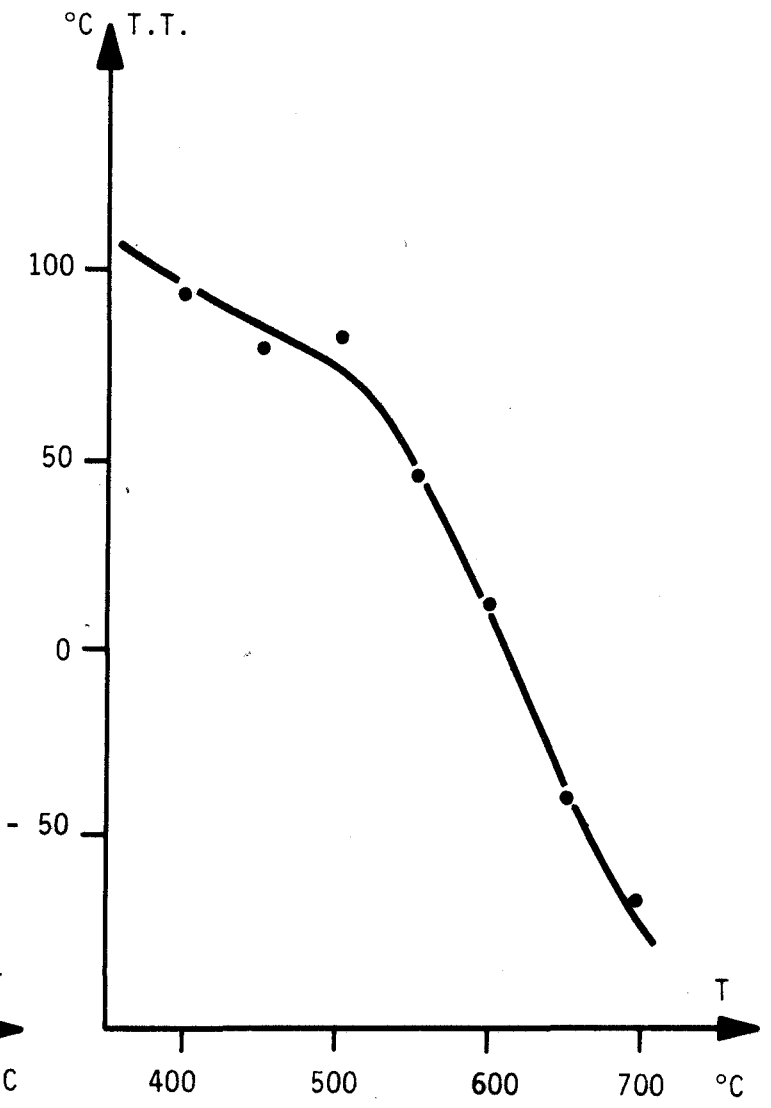


FIG.25 : Courbe de variation de la température de transition en fonction de la température d'un revenu d'1 heure (3).

Fragilisation	Mo \ P	Mini	50ppm	100ppm	170ppm	360ppm
F_1 500°C 240h	0 %				90°	150°
	0,3 %	10°	55°	100°	80°	120°
	0,7 %		20°	30°	20°	60°
	1,1 %		65°	70°	80°	120°
F_2 550°C 240h	0 %				130°	90°
	0,3 %	20°			40°	60°
	0,7 %		20°	60°	45°	80°
	1,1 %		10°	55°	40°	40°

FIG.26 : Valeurs des déplacements de température de transition ΔTT pour les aciers synthétiques, après fragilisation de 240h à 500 et 550°C.

due à la variation de dureté de celle due à la fragilisation. A partir des courbes d'adoucissement et de variation de température de transition, en fonction de la température d'un revenu de 1h tracé pour une coulée industrielle de l'acier 20CND10-10 (cf.fig.24 et 25), nous pouvons déduire qu'une chute de la dureté de 10HV entraîne un abaissement de la température de transition de 7°C. Cette correction,faite en prenant, pour chaque coulée, la dureté de l'état NF comme référence, conduit aux déplacements ΔTT_1 et ΔTT_2 des températures de transition entre les états NF et F_1 d'une part, et les états NF et F_2 d'autre part, présentés dans le tableau de la figure 26.

Le traitement F_2 est, selon les coulées, plus ou moins fragilisant que le traitement F_1. Cela correspond au fait que, à 550°C, la ségrégation à l'équilibre aux joints de grains est plus faible qu'à 500°C (cf.§.3) mais l'équilibre est plus vite atteint. De plus, à 550°C, la cinétique de précipitation des carbures est accélérée. Tout cela a pour effet d'augmenter considérablement la dispersion apparente des résultats, aucun paramètre n'ayant une influence prédominante.

2.332 - *Influence des concentrations nominales en Mo et P sur l'écart ΔTT_1*

Pour une coulée sans P,et donc sans impureté,la fragilisation est nulle. Dès 50ppm en masse dans la matrice, P a une grande influence. A teneur en Mo constante, la fragilisation croît très rapidement jusqu'à 100ppm, puis elle évolue relativement peu de 100 à 200ppm et croît à nouveau rapidement au délà de 100ppm (cf.fig.27). A concentration en P constante, la fragilisation, très forte en l'absence de Mo, passe par un minimum accusé pour 0,7% de Mo (cf.fig.28). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par le laboratoire du Creusot (38), qui a fait une étude semblable sur des coulées de laboratoire d'acier 20CND10-10 et qui a également mis en évidence l'effet consolidant du molybdène, aux environs de 0,7%. En l'absence de Mo, ces coulées de laboratoire sont plus fragiles : ceci est dû à la présence, en plus de P, de diverses autres impuretés : Sn (40ppm), As (200ppm), Sb (10ppm), N_2 (80ppm).

2.4 CONCLUSION

La susceptibilité à la fragilisation par le revenu de ce type d'acier a été très bien mise en évidence par l'essai de résilience. Il apparaît très clairement que, en l'absence de Mo, l'acier 20CND10-10 est déjà fragilisé, après un revenu de 240h à 500°C, pour une concentration en P de 50ppm. L'effet consolidant du molybdène, connu pour d'autres nuances d'aciers faiblement alliés (4,37), est maximum pour une concentration voisine de 0,7%. Il conviendra d'expliquer ce fait. Pour cette addition de Mo, la température de transition, après le revenu fragilisant à 500°C, subit un déplacement faible ($\Delta TT \simeq 20°C$), tout en restant inférieure à -20°C tant que la concentration

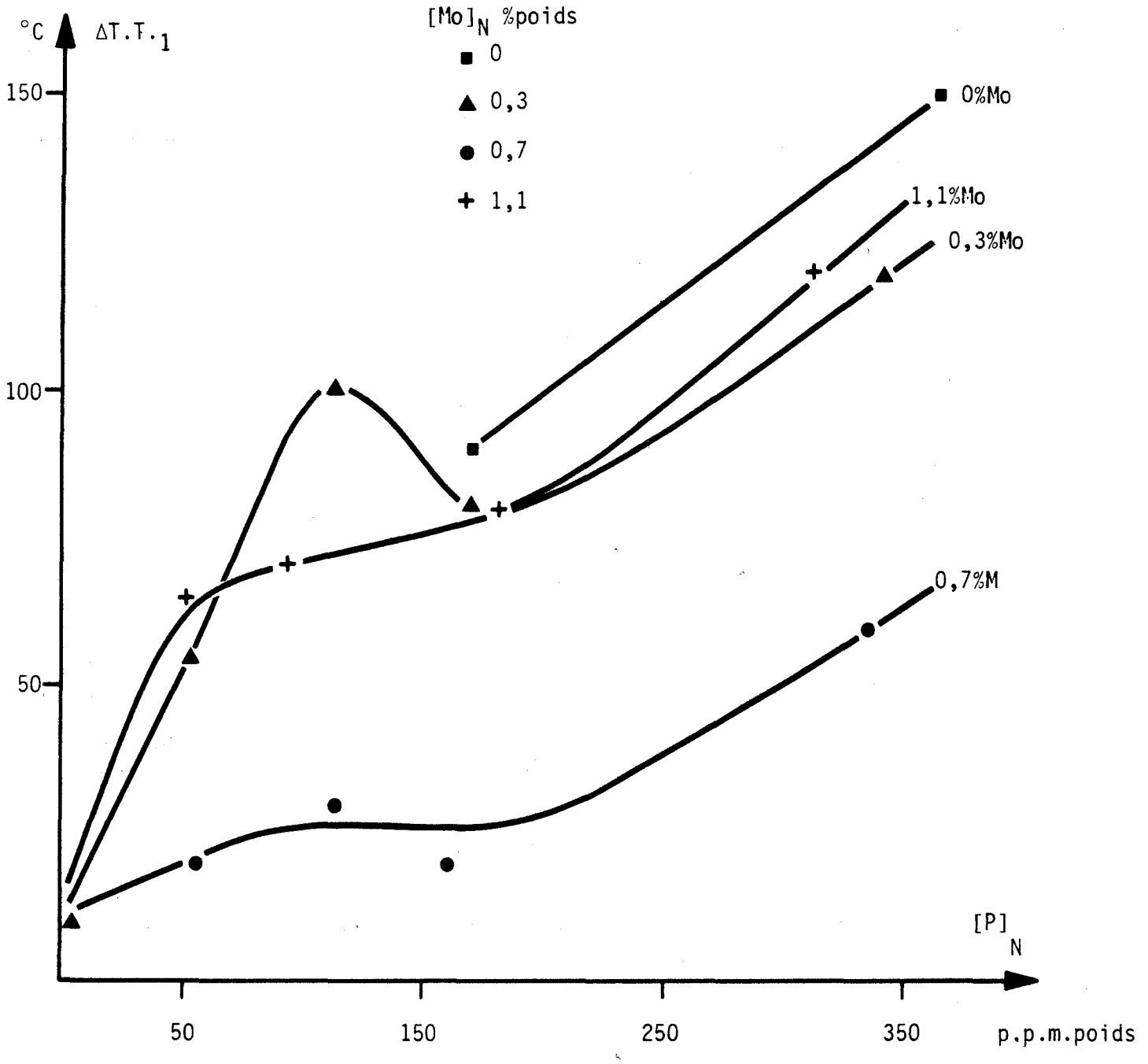


FIG.27 : Ecarts $\Delta T.T_1$ fonction de la concentration nominale en P.

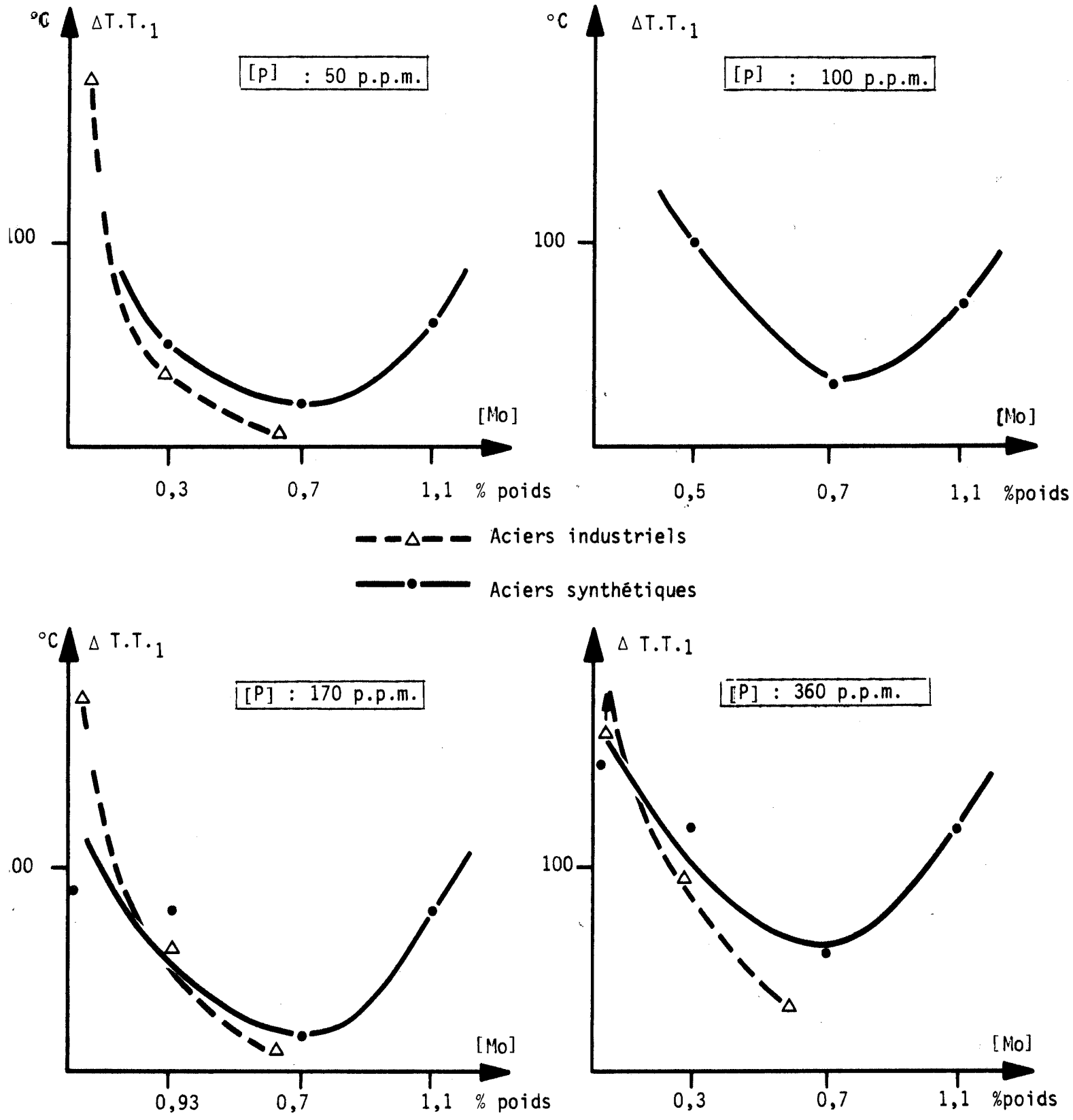


FIG.28 : Ecarts $\Delta T.T._1$ fonction de la concentration nominale en Mo.

nominale en P reste inférieure à 200ppm. Il apparaît illusoire de penser pouvoir supprimer, au niveau des coulées industrielles, la fragilité au revenu par la seule addition du Mo, car d'une part, la concentration en P peut y être plus élevée, et d'autre part, de tels aciers contiennent d'autres impuretés fragilisantes (Sn, Sb) (3). Nous notons que la température de transition de l'état NF n'est pas indépendante de la concentration en P. Le revenu de 1h à 650°C a déjà entraîné une fragilisation, notable dans certains cas : cet état n'est donc pas un état de référence parfait. Nous devrons donc dans la suite de l'étude, chercher à définir l'état de référence valable pour toutes les coulées, afin de pouvoir interpréter quantitativement les résultats de fragilisation.

CHAPITRE 3 - LES SÉGRÉGATIONS DANS LES ACIERS SYNTHÉTIQUES

Les essais de résilience ont fait apparaître une très nette fragilisation des anciens joints d'austenite et l'influence très marquée de Mo sur la fragilisation induite par P lors du revenu, principalement une consolidation pour les alliages à 0,7% de Mo. Le but de cette deuxième partie expérimentale est d'évaluer les concentrations intergranulaires pour les mêmes aciers synthétiques, de façon à relier fragilisation,ségrégation et précipitation et d'avoir ainsi les éléments permettant de comprendre les mécanismes qui gouvernent ce phénomène.

Après avoir comparé, dans leur principe et leurs possibilités, les principales méthodes qui sont couramment utilisées pour observer et mesurer les ségrégations, nous décrivons les deux techniques expérimentales, métallographie optique et spectromètrie d'électrons Auger, que nous avons exploitées et présentons une synthèse de nos résultats.

3.1 GENERALITES SUR LES PRINCIPALES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.11 - LES TECHNIQUES METALLOGRAPHIQUES

Les techniques métallographiques furent les premières utilisées pour étudier la fragilité de revenu. En ce qui concerne l'observation de surfaces polies d'échantillons au microscope optique, la mise au point de réactifs adéquats d'attaque ont permis de mettre en évidence le rôle prédominant des anciens joints de grains d'austénite. Mc LEAN et NORTHCOTT (39) montrèrent en 1948 qu'une solution d'acide picrique (20 mg) et d'acétyle triméthyle ammonium bromide (quelques gouttes) dans 100 ml d'eau distillée révèle les anciens joints de grains d'austenite des aciers faiblement alliés ayant subi un traitement thermique de fragilisation. DREYER et AUSTIN (40) montrèrent qu'une solution saturée d'acide picrique additionnée de 1 g/l de sodium tridecylbenzène sulfonate (agent mouillant) révèle également le réseau des anciens joints d'austenite des aciers faiblement alliés trempés et revenus. Plus récemment, UCISIK et al. (14) ont montré que ce dernier réactif révèle principalement la présence de P aux joints de grains : une immersion de 2 mn de

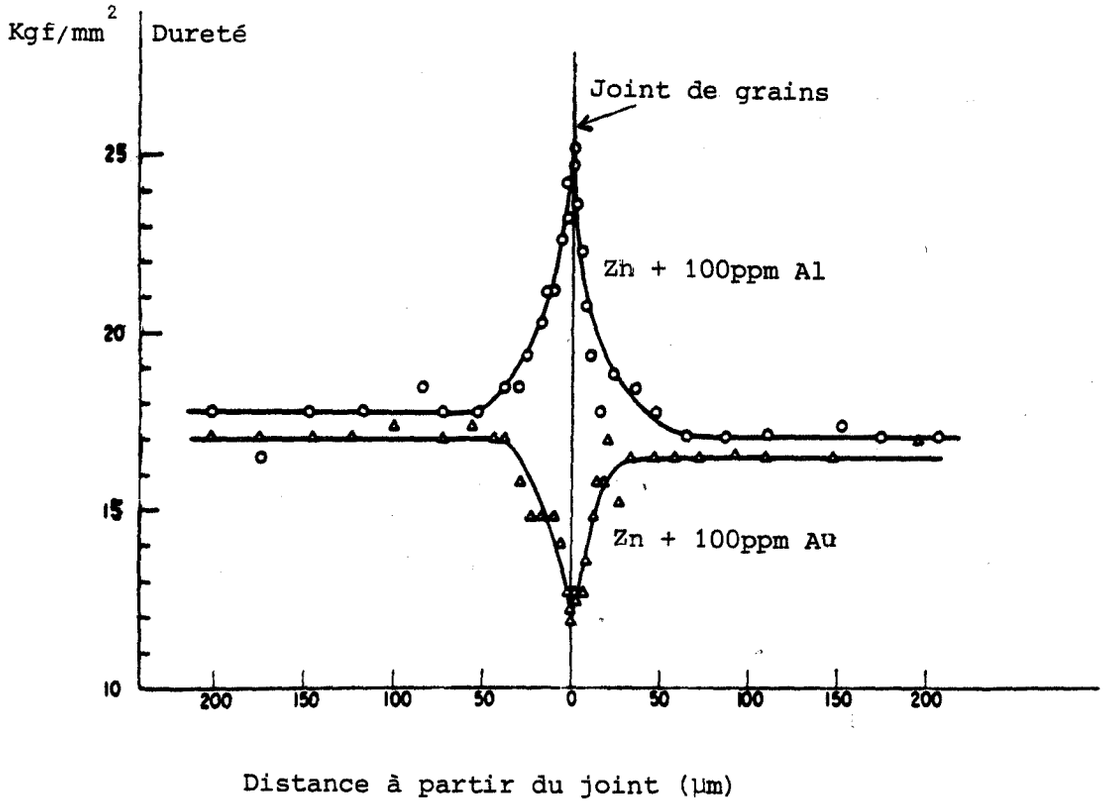


FIG.29 : Evolution de la microdureté au voisinage d'un joint de grain de Zn où a ségrégé Au ou Al (42)

l'échantillon permet d'observer un profond sillon d'attaque au joint de grain. Cette technique permet en particulier de relier la ségrégation de P à l'énergie du joint : OGURA et al. (41) ont montré que la ségrégation de P était importante dans les joints de grande énergie, nulle dans les joints cohérents de mâcle, cette ségrégation ayant été appréciée en mesurant la profondeur du sillon d'attaque.

La mesure de microdureté fut aussi utilisée pour visualiser la présence de ségrégations aux joints de grains puisque l'insertion d'atomes étrangers dans un réseau entraîne un durcissement ou un adoucissement important. WESTBROOK et al. (42)ont pu ainsi mettre en évidence une ségrégation d'Au et d'Al qui s'étend à quelques dizaines de microns des joints de grains de Zn (cf.fig 29). Cette technique ne fut jamais très exploitée car elle ne permet pas de connaître l'impureté ségrègeante à priori et car la taille de l'emprunte (5 µm) ne permet pas de mettre en évidence des ségrégations confinées sur quelques couches atomiques de part et d'autre du joint comme c'est le cas des ségrégations d'équilibre.

3.12 - LES TECHNIQUES DES RADIOTRACEURS

Les radiotraceurs ont été utilisés dans tous les problèmes de diffusion, et en particulier de diffusion aux interfaces. L'emploi des radiotraceurs permet de mesurer les concentrations intergranulaires même si la ségrégation étudiée n'est pas fragilisante.

THOMAS et CHALMERS (23) dopèrent un alliage de Pb au Polonium radioactif et purent ainsi établir l'existence d'une ségrégation d'impureté aux joints de grains. Une plaque photosensible est posée sur la surface de l'échantillon pendant un temps suffisant pour être impressionnée par le rayonnement α du polonium. La concentration en polonium est calculée en mesurant le flux de rayonnement recueilli par la radiographie à l'aide d'un microphotomètre.

INMAN et TIPLER (43) étudièrent la ségrégation de P aux joints de grains d'alliages Fe-P en élaborant des mélanges à l'aide de $^{32}_{15}P$. Pour mesurer la concentration en P aux joints de grains, après traitement thermique, de fines couches de matières sont prélevées sur une surface de rupture intergranulaire par dissolution dans des volumes fixes de solution acide. La mesure de la radioactivité de la solution permet d'atteindre le nombre d'atomes de P présents dans la couche dissoute. La résolution en profondeur est de l'ordre de 500 Å, la surface réelle de la fracture n'étant connue que par un calcul statistique.

Plus récemment, MOYA et MOYA-GONTIER (44) ont mis au point une technique permettant de mesurer la concentration intergranulaire de S dans des échantillons de cuivre, sans fracture. Le sectionnement d'un échantillon parallèlement au plan du joint et la mesure de l'activité superficielle résiduelle permet de mesurer la concentration nominale et intergranulaire de S.

Ces techniques, très utiles pour aborder l'étude des ségrégations

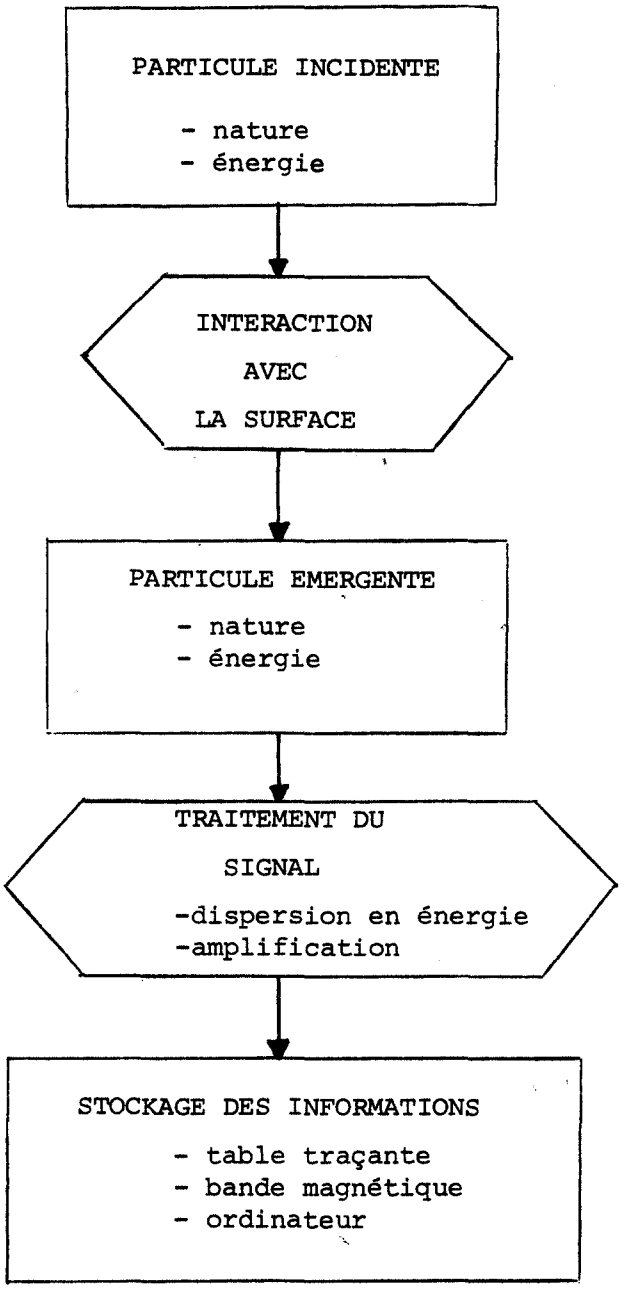


FIG.30 : Principe de la méthode des techniques d'analyse de surface.

Particules incidentes \ Particules émergentes	PHOTON	PHOTON X	ELECTRON	ION
PHOTON U V			U.P.S.	P.D.
PHOTON X		X R F	X P S	
ELECTRON		STEM	A E S	E D
ION	S D L	I E X	I N S	I S S SIMS
ATOME NEUTRE				M I C

U.P.S. : spectroscopie de photo-électrons
P.D. : photo-désorption
X.R.F. : fluorescence X exitée par R.X.
X.P.S : spectrocopie de photo-électrons (ESCA)
S.T.E.M. : microscopie électronique
A.E.S. : spectroscopie d'électrons AUGER
E.D. : désorption par bombardement électronique
S.D.L. : spectroscopie par décharge luminescente
I.E.X. : fluorescence X émise par bombardement ionique
I.N.S. : spectroscopie d'électrons par neutralisation d'ion
I.S.S. : spectroscopie d'ions rétrodiffusés
S.I.M.S. : spectroscopie d'ions secondaires
M.I.C. : microscope ionique à champ

FIG.31 : Les différentes techniques d'analyse de surface.

	Profondeur d'analyse en monocouche	Résolution spatiale
UPS	1 à 6	grande surface
XPS	1 à 8	0,1 à 30mm^2
AES	1 à 4	10^{-8} à 0,1mm^2
IS	1 à 6	10^{-8} à 0,1mm^2
IEX	1 à 50	1 à 6mm^2
INS	1 à 6	grande surface
ISS	1	1 à 3mm^2
SIMS	1 à 2	3mm^2
SDL	20 à 50	grande surface
STEM	———	———
MIC	1	atome

FIG.32 : Profondeur d'analyse et résilution spatiale des différentes techniques d'analyse de surface.

non fragilisantes, ne peuvent toutefois s'appliquer qu'au cas où un seul élément est susceptible de diffuser.

3.13 - LES TECHNIQUES D'ANALYSE DE SURFACE

3.131 - Généralités

Au cours des dix dernières années, les progrès spectaculaires réalisés par l'électronique, principalement au niveau du traitement du signal, ont permis le développement d'un grand nombre de techniques modernes d'analyse de surface. Toutes ces techniques, dans leur principe, répondent au schéma de la figure 30.

Les particules incidentes et émergentes sont principalement: photons UV, photons X, électrons, ions. Les principales techniques peuvent être classées suivant la nature de ces dernières (fig. 31). Très différentes au niveau des informations exploitables, elles ne sont pas toutes parfaitement adaptées au problème à résoudre. En ce qui concerne la mesure des ségrégations intergranulaires, la technique idéale doit pouvoir analyser une surface de joint non polluée entre la fracture et l'analyse, identifier les éléments présents dans les trois premières couches atomiques, en évaluer les concentrations et fournir des indications quant à la présence de phases particulières. La comparaison des caractéristiques de chaque technique (dont des revues ont été faites récemment, p.e.(45)) permet de faire le meilleur choix.

3.132 - Volume d'analyse

L'ensemble des valeurs numériques concernant les profondeurs d'analyse et les surfaces analysées sont au tableau de la figure 32. La profondeur d'analyse est fonction de l'élément considéré. D'une manière générale, trois cas sont à envisager, suivant la nature de la particule émergente.

1°. Cette particule est un ion. Il s'agit d'un ion rétrodiffusé après interaction avec les atomes de la surface ou d'un ion émis de la surface. L'analyse ne prend donc en compte que la première couche, au plus la seconde.

2°. Cette particule est un photon X qui est émis par un atome excité et sortira de la matrice s'il n'a pas été absorbé par les couches qu'il a traversées. Cette absorption est une fonction exponentielle de l'épaisseur et quelques dizaines de couches atomiques peuvent être concernées.

3°. Cette particule est un électron qui est émis par un atome excité. S'il n'a pas perdu d'énergie par diffusion inélastique jusqu'à la surface, il contribue dans le spectre à l'intensité de la raie caractéristique de son processus

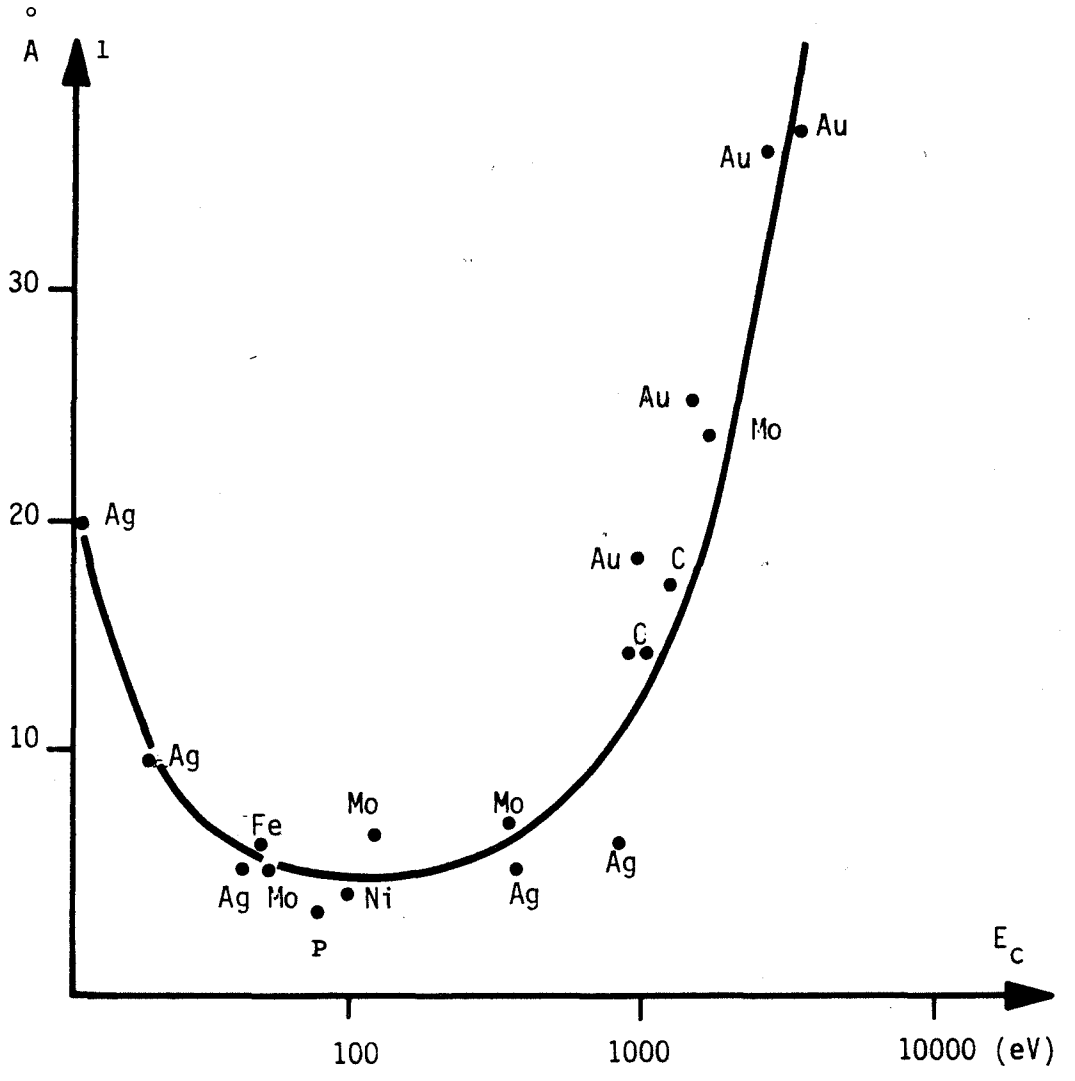


FIG.33 : Variation du libre parcours moyen d'un électron dans une matrice métallique en fonction de son énergie cinétique.

d'émission. Sinon, il contribue au bruit de fond continu, à une énergie inférieure. Le paramètre important est le libre parcours moyen l de l'électron dans la matrice. Ce paramètre dépend très peu du métal constituant la matrice, mais fortement de l'énergie cinétique de l'électron. La courbe de corrélation entre ces deux paramètres est à la figure 33.

3.133 - Sensibilité vis à vis de chaque élément

La sensibilité de chaque technique varie avec l'élément à doser. Aussi le tableau de la figure 34 donne-t-il dans chaque cas la meilleure et la plus mauvaise sensibilité. Seule la sensibilité de la SDL n'y est pas exprimée en en partie de monocouche, car sa résolution en profondeur est de l'ordre de 30 à 50 couches atomiques. Sa sensibilité est comprise entre 1 et 50 ppm pour les éléments étalonnés ce qui la situe à un niveau comparable au SIMS. Toutefois cette technique récente n'a pas encore été étalonnée pour tous les éléments (46).

3.134 - Conclusion

Cette rapide comparaison suffit à montrer que la technique idéale pour l'étude de la fragilité de revenu n'existe pas. Aucune technique ne peut fournir sans ambiguité toutes les informations nécessaires. Trois techniques sont toutefois plus appropriées à l'étude de la ségrégation fragilisante. Il s'agit de l'AES, de l'XPS et de l'ISS.

- L'AES a pour avantage principal de n'analyser que les trois premières couches atomiques de la surface avec une bonne résolution spatiale. L'analyse quantitative doit être utilisée avec prudence.
- L'XPS, technique plus fine, complète très bien l'analyse de l'AES: en effet cette technique permet de connaître la nature des liaisons chimiques. Elle permet de doubler les mesures de l'AES lorsque le bombardement électronique altère la composition de la surface. Ces deux techniques sont parfois jumelées sur la même enceinte ultravide.
- l'ISS est aussi parfois utilisée. Son caractère quantitatif est très utile. Elle ne nécessite pas la fracture sous ultravide. Son emploi est moins courant à cause des infrastructures nécessaires à sa mise en oeuvre: le bombardement ionique est fourni par un faisceau monoénergétique d'ions sortant d'un accélérateur de particules.

3.14 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION

La mise au point d'un microscope électronique par transmission

	Sensibilité de la technique d'analyse (en partie de monocouche)
UPS	0,5
XPS	de 10^{-3} à 10^{-2}
AES	de 10^{-3} à 10^{-2}
IS	de 10^{-2} à 10^{-1}
IEX	de 10^{-5} à 10^{-3}
INS	5.10^{-2}
ISS	de 10^{-3} à 5.10^{-2}
SIMS	de 10^{-6} à 10^{-2}
SDL	(1 à 50ppm)

FIG.34 : Sensibilité des différentes techniques d'analyse de surface.

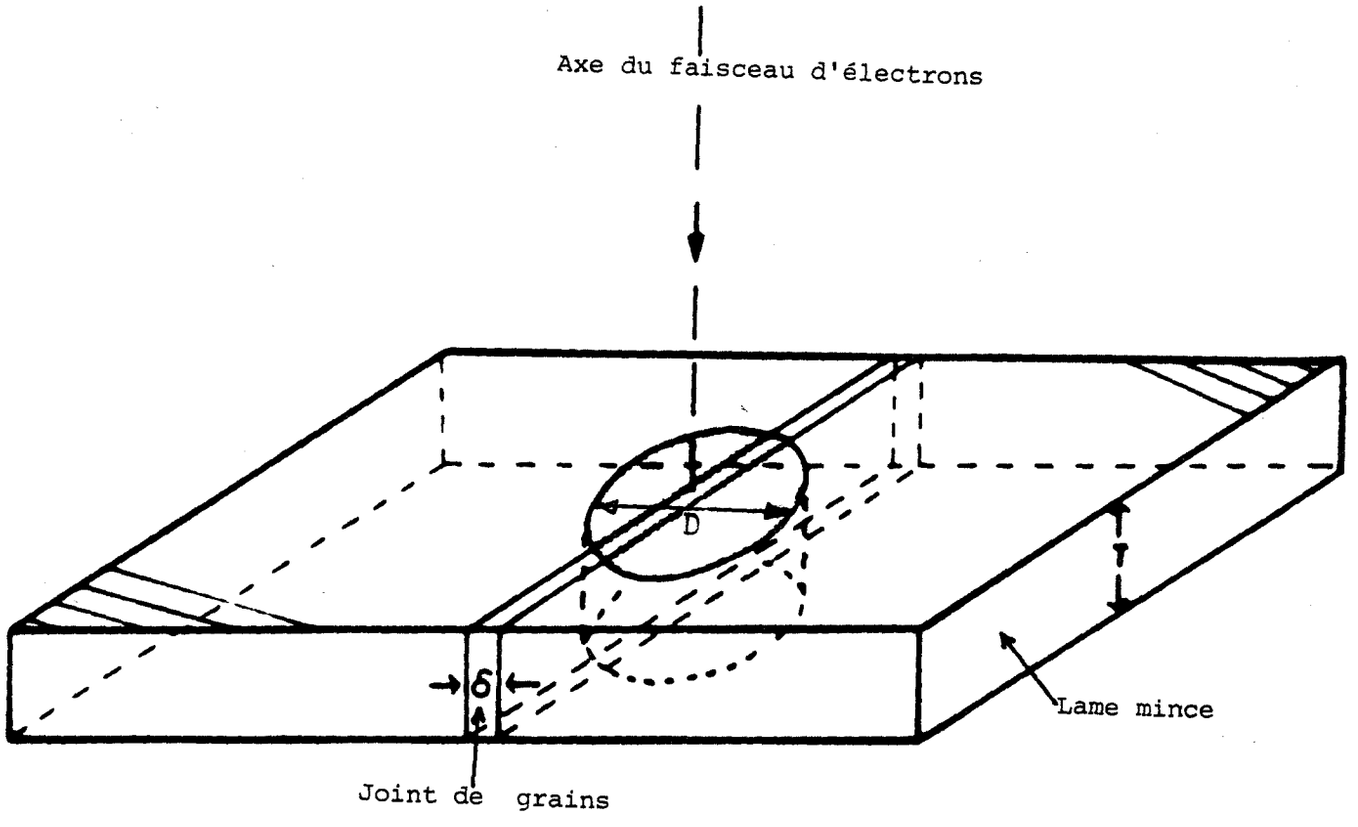


FIG.35 : Interaction entre le faisceau d'électrons et la lame mince dans l'analyse par microscopie électronique en transmission (47)

équipé d'un spectromètre X à dispersion en énergie et possèdant un faisceau d'électrons de forte intensité et d'un diamètre de 10nm, rend possible la microanalyse par rayons X sur lame mince avec une résolution spatiale de 10nm. La sensibilité est telle que la composition d'un joint de grain peut être mesurée globalement. Une méthode de mesure a été mise au point par DOIG et FLEWITT(47). L'échantillon est une lame mince de 200nm, présentant un joint de grain perpendiculaire à la surface. La zone analysée, qui est l'aire d'impact du faisceau d'électrons, contient le joint de grain, assimilé à une bande à faces parrallèles d'épaisseur δ (fig 35). Si C_M est la concentration de l'élément dosé dans la matrice, C_m sa concentration globale dans la mesure de la région contenant le joint de grain, k le rapport du volume du joint sur le volume de la matrice dans le volume analysé, alors la concentration C_J dans le joint de l'élément dosé est connue par la relation:

$$C_m \simeq k\, C_J + C_M$$

Ces auteurs montrèrent un très bon accord entre les valeurs trouvées par cette méthode et celles obtenues par spectromètrie Auger dans le cas de la ségrégation de P et de Sn aux joints d'un alliage Fe-Ni. Cette technique, très récente, permet donc des mesures quantitatives des concentrations intergranulaires, même lorsque la ségrégation observée n'est pas fragilisante. Mais la technique à mettre en oeuvre est importante et aucun appareil de ce type n'a été installé en France à l'heure actuelle.

3.2 MISE EN EVIDENCE QUALITATIVE DE LA SEGREGATION DU PHOSPHORE PAR METALLOGRAPHIE

3.21 - *LES INTERFACES PRESENTS DANS L'ETAT TREMPE REVENU*

Dans la matrice se cotoient plusieurs types d'interfaces. Ils peuvent aisément être distingués par microscopie optique. Durant la trempe, l'austénite s'est transformée en martensite; celle-ci germe principalement sur les joints de grains d'austénite et croît dans un grain suivant des directions cristallographiques particulières de l'austénite (les directions $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ dans les plans $\{111\}$) (Fig.17). Ainsi les anciens joints d'austénite renferment-ils un grand nombre de joints entre lattes de martensite. Les revenus de 1h à 650°C et de 240h à 550°C, qu'ont subis les éprouvettes,ont supprimé les contraintes intenses introduites par la trempe; mais la structure est toujours martensitique, la température n'ayant pas été suffisamment élevée pour permettre une précipitation importante des carbures et l'évolution de la structure vers la sorbite.

Certains joints ont une énergie relativement faible; ils correspondent à l'accolement de deux lattes de martensite en relation cristallographique. D'autres joints ont une énergie propre beaucoup plus élevée; ils correspondent à

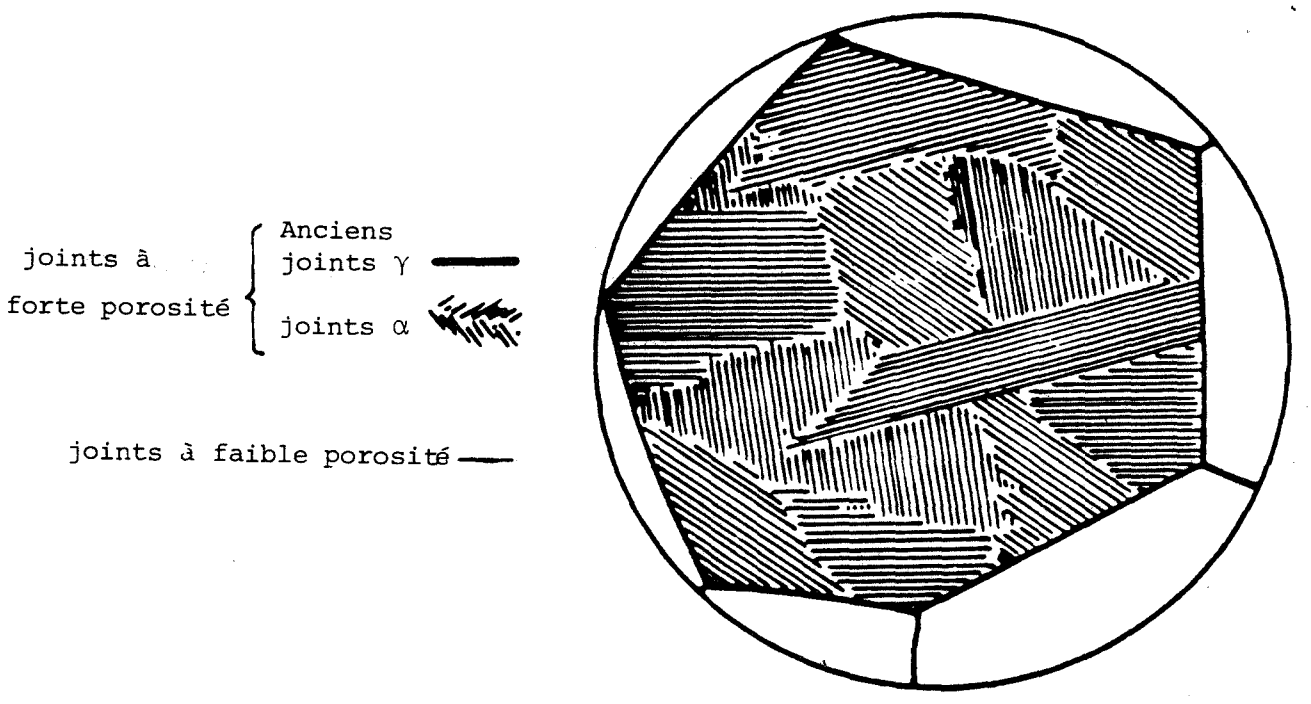


FIG.36 : Les différents types d'interface dans l'état trempé revenu (15)

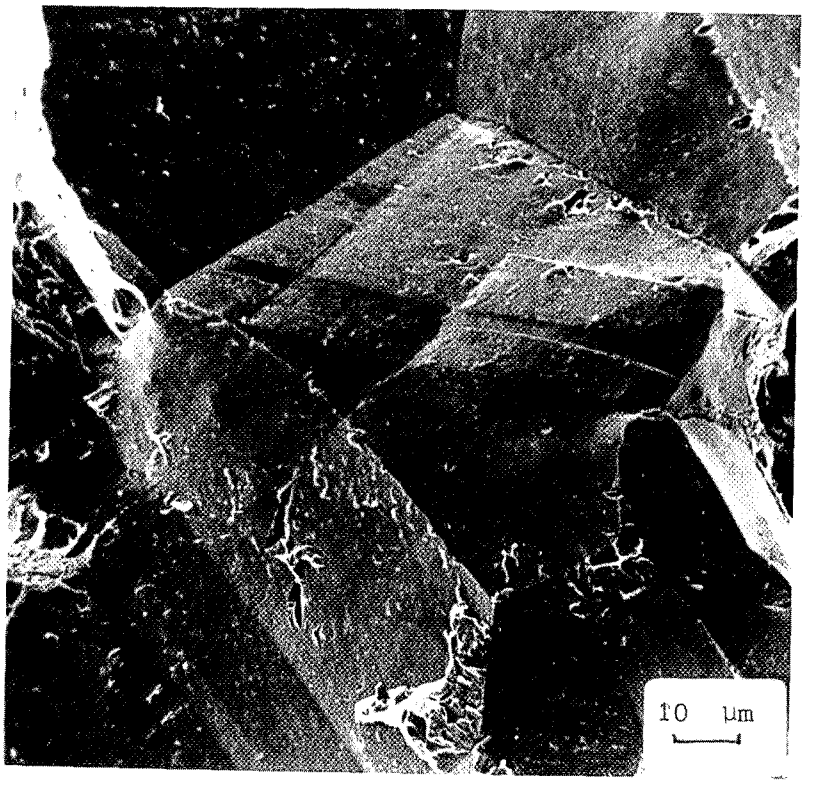
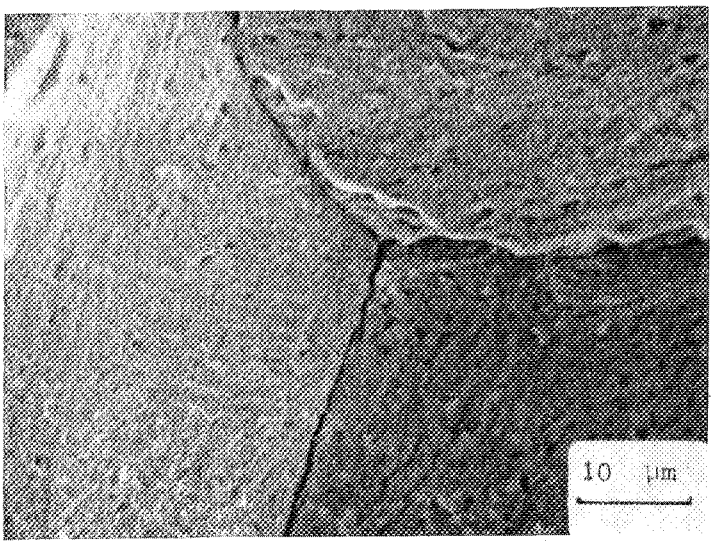
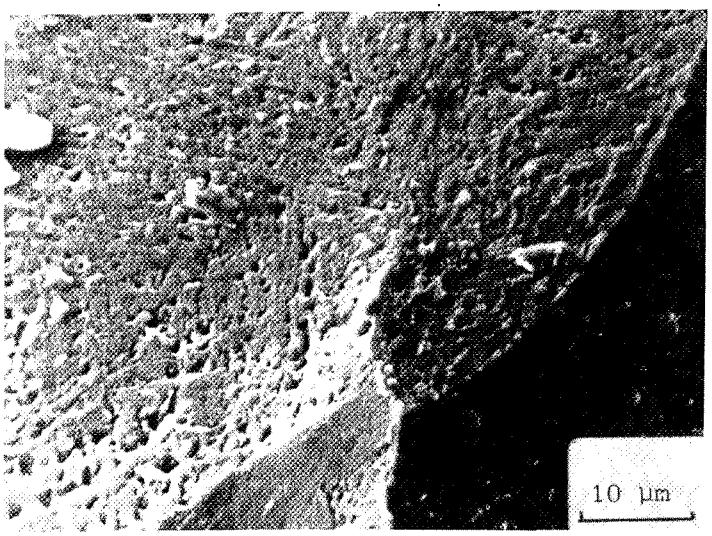


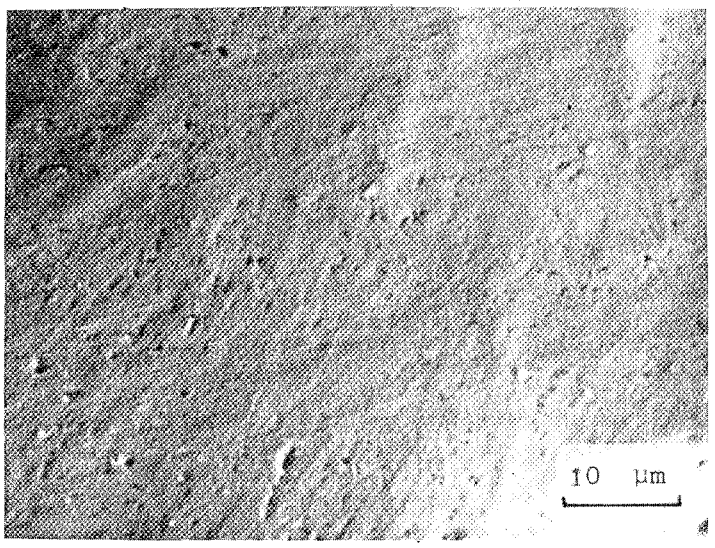
FIG.37 : Reliefs induits par la transformation martensitique sur les anciens joints de grains d'austénite.



(a)



(b)



(c)

FIG.38 : Evolution de la rugosité des anciens joints de grains d'austénite avec la teneur nominale en Mo (acier à P : 180ppm).

a : 0%Mo
b : 0,3%Mo
c : 0,7%Mo



FIG.39 : Germination de lattes de martensite dans un ancien joint de grains d'austénite (acier contenant Mo:0%, P : 400ppm; état F_1).

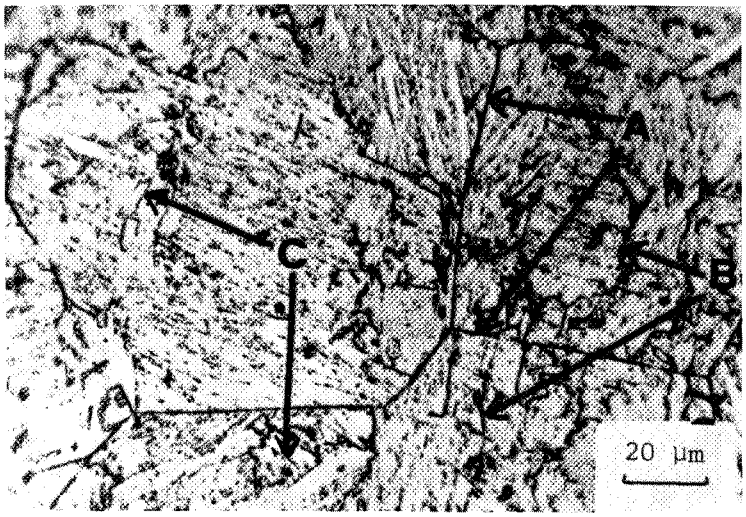


FIG.40 : Mise en évidence de la ségrégation du phosphore dans les différents interfaces.

A : anciens joints de grains d'austénite
B : joints entre paquets de lattes de martensite
C : joints entre lattes de martensite
(attaque acide picrique + teepol).

des joints entre paquets de lattes de martensite n'ayant pas de relation cristallographique simple entre elles (cf. fig.36).

Un type de joints doit être classé à part: il s'agit des joints délimitant les anciens grains d'austénite. Le traitement d'austénitisation de 1 H à 1100°C a établi dans les éprouvettes un réseau de joints de grains en équilibre. Lors de la trempe, l'austénite est transformée en martensite, mais les joints de grains d'austénite restent présents dans la matrice, puisque la transformation martensitique se fait suivant des directions cristallographiques particulières de l'austénite. Ces joints ne conservent cependant qu'en partie leur morphologie: la germination de la martensite fait naître une rugosité notable. Lorsqu'elle se fait sur de grandes surfaces de joints de grains, ce qui se produit de place en place, un relief est imprimé sur ces joints sous la forme de bandes parrallèles en retrait ou en relief (fig.37). La germination n'est généralement pas aussi globale mais plus localisée. Elle s'accompagne de l'apparition d'une rugosité du joint. Cette rugosité n'est pas affectée par le revenu de 1h à 650°C mais dépend par contre de la concentration nominale en Mo (cf.fig.38), diminuant lorsque cette concentration en Mo augmente. Dans quelques cas très rares, l'ancien joint d'austénite disparaît. Lorsque l'orientation des grains d'austénite est favorable, deux lattes de martensite germent de part et d'autre du joint et croissent en transformant l'ancien joint d'austénite en un joint cohérent entre lattes de martensite (cf.fig.39).

Il existe, bien sûr, d'autres types d'interfaces: les interfaces entre inclusion et matrice (principalement entre carbures et matrice). Ces interfaces sont très peu cohérents. La propreté des coulées élaborées rend l'existence de grosses inclusions très rare. Les carbures ne sont pas observables au microscope optique et s'ils existent, à la suite d'une précipitation pendant un revenu, leur taille est toujours très petite, de l'ordre de 0,5µm (38).

3.22 - LES SEGREGATIONS DANS LES DIFFERENTS TYPES D'INTERFACES

La ségrégation du phosphore peut être mise en évidence très simplement par métallographie, par attaque d'une surface polie d'un échantillon par une solution acqueuse saturée bouillante d'acide picrique avec quelques gouttes de Teepol comme agent mouillant (15,3). Toutes les interfaces où est présente une ségrégation de P sont nettement attaquées, comme le montrent les photographies de la figure 40, dans le cas d'une coulée contenant 0,7% de Mo et 180 ppm de P, dans l'état fragilisé F_1. Nous pouvons remarquer que, globalement, les anciens joints d'austénite sont très bien révélés. Dans les anciens grains d'austénite, apparaît de façon très irrégulière une partie des joints entre lattes de martensite. Nous pouvons faire la distinction entre les joints délimitant des plages où les lattes

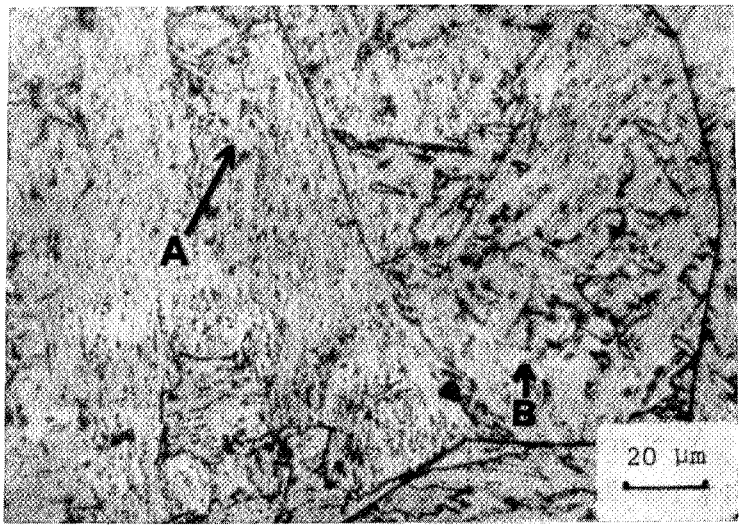


FIG.41 : Variations de la ségrégation du phosphore le long des joints entre paquets de lattes (attaque acide picrique + teepol).

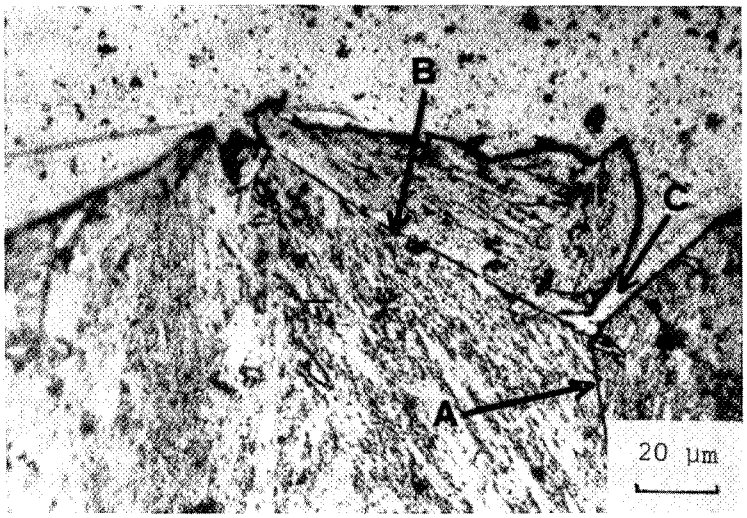


FIG.42 : Différence de comportement mécanique des joints de grains d'un noeud triple de l'ancien réseau d'austénite (attaque acide picrique + teepol).



FIG.43 : Ségrégation dans les joints d'un noeud triple de l'ancien réseau de l'austénite (attaque acide picrique + teepol).



FIG.44 : Influence de l'orientation de la martensite par rapport à l'ancien joint de grains d'austénite sur la ségrégation de P.

demartensite ont la même orientation, assez fortement attaqués, et les joints entre lattes de martensite qui,eux, apparaissent très mal. La ségrégation n'est donc pas limitée uniquement dans les anciens joints d'austénite, mais toutes les interfaces sont des sites possibles pour la ségrégation du phosphore. Les interfaces observées sont en fait toutes des joints entre lattes de martensite revenue. La morphologie (concavité, rugosité) et l'énergie du joint, liées à l'orientation relative des deux réseaux contigus,les différencient

Les joints situés dans les anciens grains d'austénite sont d'énergie très variable. Ils ont été créés lors de la transformation martensitique et les revenus leur ont permis de se rapprocher de l'état d'équilibre. La structure reste cependant très aiguillée, même si les joints ont pris des formes plus arrondies. Nous remarquons (fig.41, repères A et B) que l'attaque, et donc la ségrégation, ne sont pas constantes tout au long d'un joint. Ces joints ont un profil très tourmenté de sorte que les orientations des réseauxpar rapport au joint varient fréquemment. L'énergie d'un joint n'est pas constante le long de celui-ci, ce qui explique les variations importantes de ségrégations. Des portions d'un même joint ayant la même orientation sont parfois attaquées de façon très différente. La ségrégation dans ces joints est peut-être très inhomogène dans unjoint donné.

Les joints d'austénite, pendant le maintien de 1 heure à 1100°C, ont atteint l'équilibre: les joints sont relativement plans; les angles dièdres entre joints sont voisins de I20°; la grosseur des grains est sensiblement constante. La trempe, tout en conservant la géométrie d'ensemble, a transformé ces joints d'austénite en joints entre lattes de martensite hors d'équilibre et donc de forte énergie. Donc, suivant l'orientation relative des deux grains d'austénite, le joint de grain va avoir une énergie propre plus ou moins grande et la ségrégation y sera plus ou moins importante. Ainsi la photographie de la figure 42 présente un noeud triple proche de la surface de rupture. D'une part, il apparaît nettement que les ségrégations dans les deux joints A et B non ouverts ne sont pas égales. D'autre part, si le joint C s'est ouvert complètement, le joint B ne présente que des amorces de décohésion, la rupture s'étant en fait propagée par clivage dans un grain voisin . La ségrégation dans le joint C est donc probablement supérieure à la ségrégation dans le joint B. De même, si l'on se reporte à la photographie a de la figure 43, on observe un noeud triple où deux joints ont une forte ségrégation de P alors que le troisième joint, J, n'est pas révélé. L'influence de l'orientation de la martensite sur la ségrégation de P dans les anciens joints de grains d'austénite est très bien mise en évidence dans le cas de la figure 44 par exemple. La martensite a germé sur le joint J dans plusieurs directions de part et d'autre du joint, fractionnant l'ancien joint d'austénite en portions de joint d'énergie propre différente. L'attaque a révélé, par un sillon plus ou moins prononcé, que la ségrégation variait d'un segment à l'autre. Il apparaît

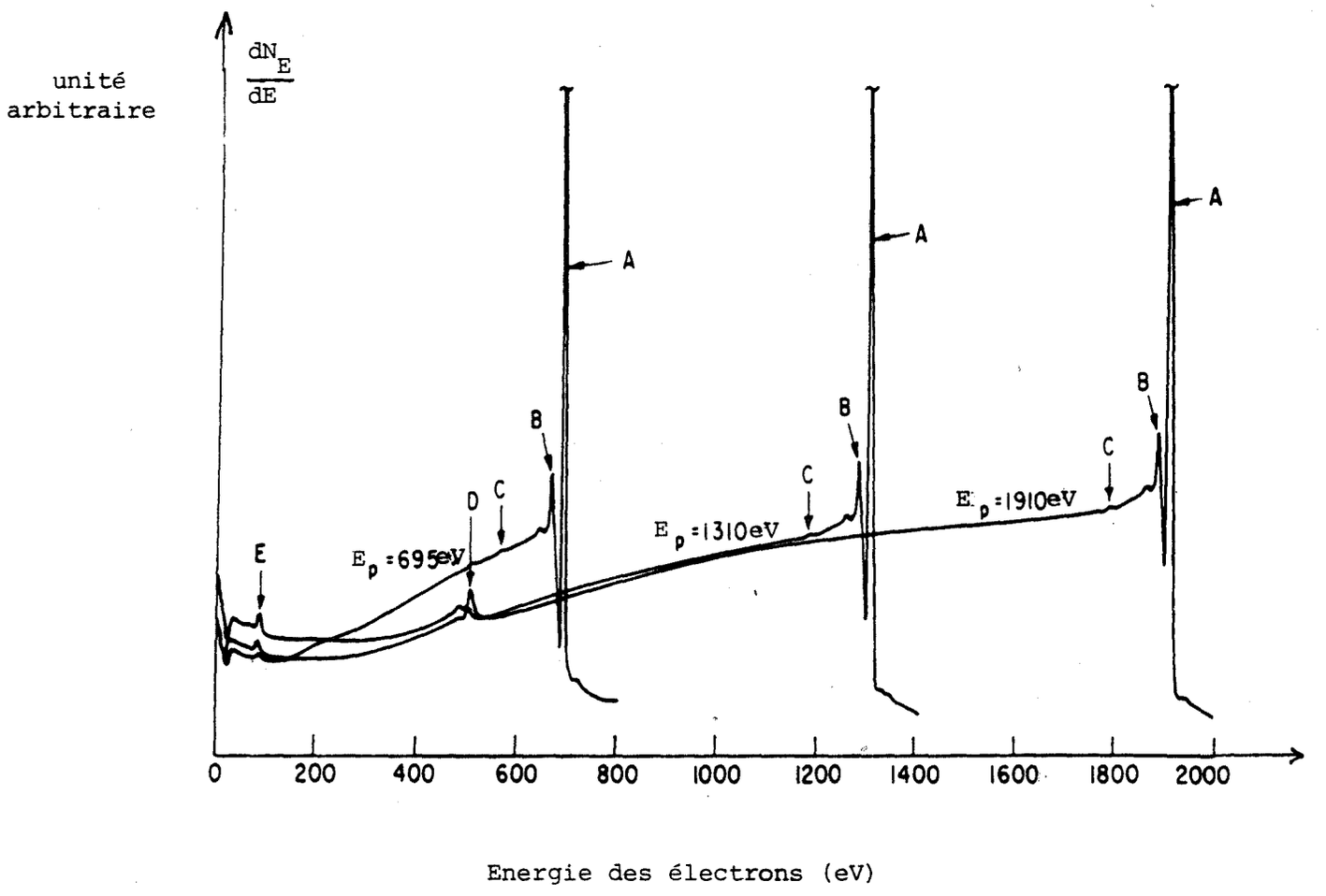


FIG.45 : Distribution en énergie des électrons secondaires émis par un échantillon de béryllium bombardé par des électrons d'énergie E_p (48)

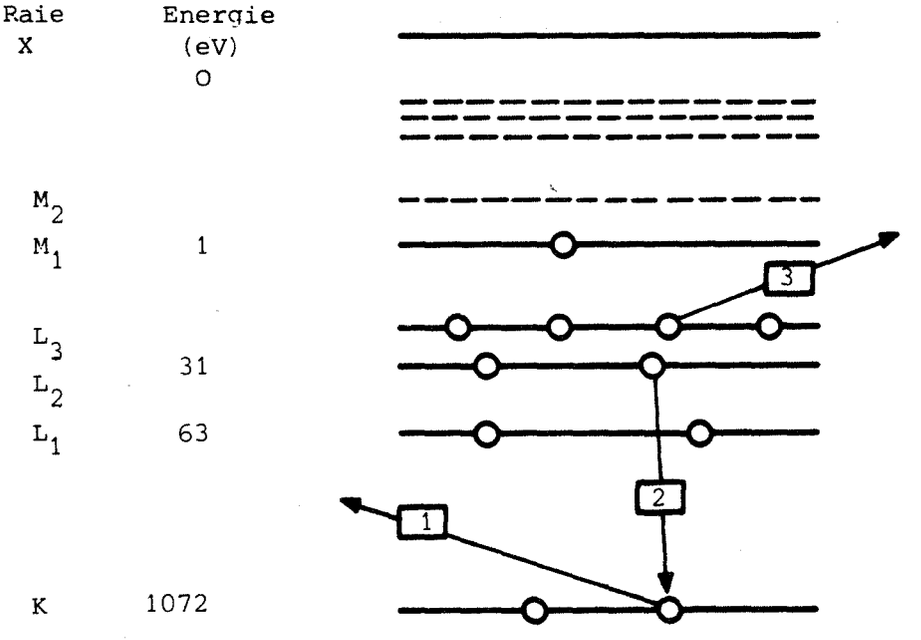


FIG.46 : La transition AUGER K L_2 L_3 du Sodium.

donc que la ségrégation de P n'est pas constante non plus le long des anciens joints de grains d'austénite et qu'elle est influencée par l'orientation relative des réseaux martensitiques.Cependant, globalement, elle est plus homogène que dans les autres interfaces, car la distribution des orientations des aiguilles de martensite par rapport aux anciens joints de grains d'austénite est totalement aléatoire.

3.3 MISE EN OEUVRE DE LA SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER

3.31 - PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER

3.311 - La transition AUGER

Lorsqu'un échantillon métallique est soumis à un bombardement d'électrons d'énergie E_p, cet échantillon émet des électrons dits "secondaires" dont l'énergie varie de 0 à E_p. La distribution N(E) des électrons secondaires en fonction de l'énergie a l'allure générale donnée par la figure 45. La distribution N(E) a été tracée pour deux énergies primaires E_p différentes. Les pics qui apparaissent sont interprétés de la façon suivante:

- Le pic A est dû à la reflexion élastique d'électrons ayant donc conservé l'énergie primaire E_p.
- Les pics B, dont l'énergie dépend de E_p, sont les pics dits "de perte d'énergie". Ils sont caractéristiques des atomes de surface et s'interprètent à l'aide de la notion de plasmon.
- Le pic C apparaît à un intervalle fixe en deçà du pic A. Il correspond à des électrons réfléchis ayant perdu l'énergie nécessaire à l'ionisation de la couche K1s de la substance analysée.
- Les pics D et E sont les pics dûs aux électrons Auger. Leur énergie est indépendante de l'énergie primaire. Ils sont caractéristiquesde l'atome émetteur.

Les électrons Auger correspondent à une transition électronique mise en évidence en 1925 par Pierre AUGER dans une chambre de WILSON (49). Le mécanisme de cette transition peut s'expliquer de la façon suivante (cf.fig.46). L'atome neutre est ionisé par le départ ① d'un électron d'une couche externe, à la suite d'un bombardement électronique; il retourne alors à un état de plus basse énergie en comblant ② la case vide avec un électron d'une couche externe; l'excès d'énergie apparaît sous la forme d'un photon X (fluorescence X) ou bien est captée par un électron qui est éjecté ③ , l'électron AUGER. Cette explication, à partir des niveaux energétiques mesurés par fluorescence X, n'est vraie qu'en première approximation car, après la première ionisation ① et le réarrangement ② , les

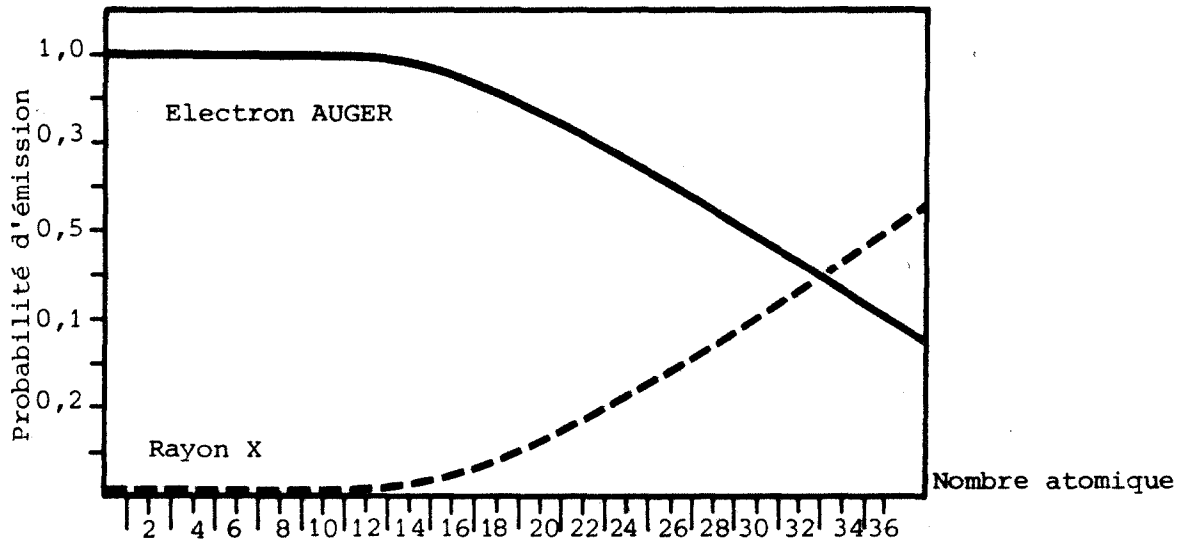


FIG.47 : Probabilité d'émission d'un photon X ou d'un électron AUGER suivant l'élément émetteur.

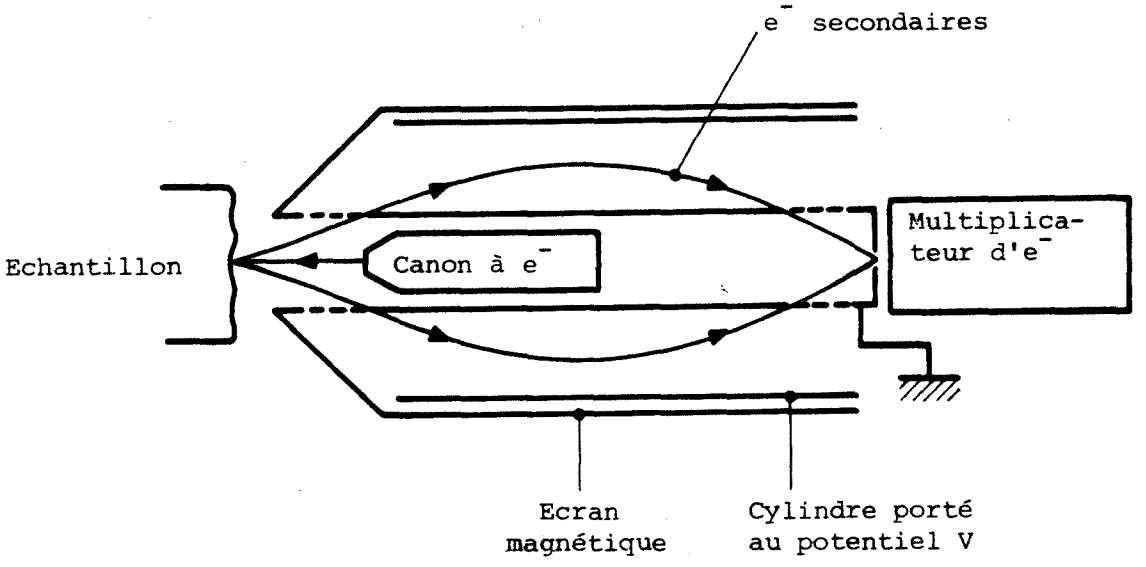


FIG.48 : Schéma de principe de l'analyseur à miroir cylindrique.

niveaux sont modifiés: les bilans énergétiques en fluorescence X et en émission AUGER sont légèrement différents.

La probabilité d'émission d'un électron AUGER ou d'un photon X varie d'un élément à un autre (fig. 47). Pratiquement égale à 1 jusqu'à Z = 12 (Mg), elle décroît ensuite avec Z. Puisque la transition nécessite la présence de trois électrons au minimum, l'émission Auger ne permet l'analyse des éléments qu'à partir du lithium.

3.312 - *Principe de l'analyse*

Le but de l'analyse est l'obtention du spectre en énergie des électrons secondaires. Plusieures solutions technologiques ont été élaborées, que l'on peut classer en deux grandes familles:

- les analyseurs magnétiques, bien adaptés aux électrons de grande énergie
- les analyseurs électrostatiques, bien adaptés aux électrons de faible énergie.

Les électrons secondaires étant de faible énergie,les analyseurs utilisés en spectrométrie d'électrons Auger sont électrostatiques. Il en existe principalement de deux types: les analyseurs à champ retardateur à l'aide de quatre grilles utilisés depuis une vingtaine d'années pour la diffraction des électrons lents (L.E.E.D.), et les analyseurs à miroir cylindrique de conception plus récente. Le faible niveau de bruit de ces derniers fait qu'ils sont maintenant systématiquement utilisés pour la spectrométrie d'électrons Auger. Leur principe est illustré par le schéma de la figure 48. L'échantillon est placé devant un ensemble qui comprend le canon à électrons et l'analyseur composé de deux cylindres coaxiaux; le cylindre central est au potentiel 0, le cylindre extérieur est porté à un potentiel variable positif V.Le cylindre central présente à ses deux extrémités une ouverture annulaire grillagée; Les électrons secondaires émis par l'échantillon pénètrent dans l'espace compris entre les deux cylindres par la première ouverture; rabattus vers l'axe par le potentiel V ducylindre extérieur,ils convergent vers la fente d'entrée du multiplicateur d'électrons. Seuls convergent vers cette fente les électrons dont l'énergie correspond au potentiel V. En faisant varier le potentiel V, il est alors possible d'obtenir le spectre en énergie des électrons secondaires. Les électrons focalisés forment le signal de base qu'il faut traiter; Une chaîne d'amplification et de conversion de très faible niveau de bruit de fond permet d'obtenir un signal de quelques millivolts présentant un rapport signal/bruit suffisant ($\geq$5000).

Le nombre des électrons AUGER émis par une surface est relativement petit, aussi le signal de sortie est-il faible. Pour accroître la sensibilité de l'analyse, le signal est dérivé électroniquement, en surimposant au potentiel v du cylindre extérieur une modulation ΔV de faible amplitude de fréquence 50Hz. Le signal peut alors être décomposé sous la forme suivante:

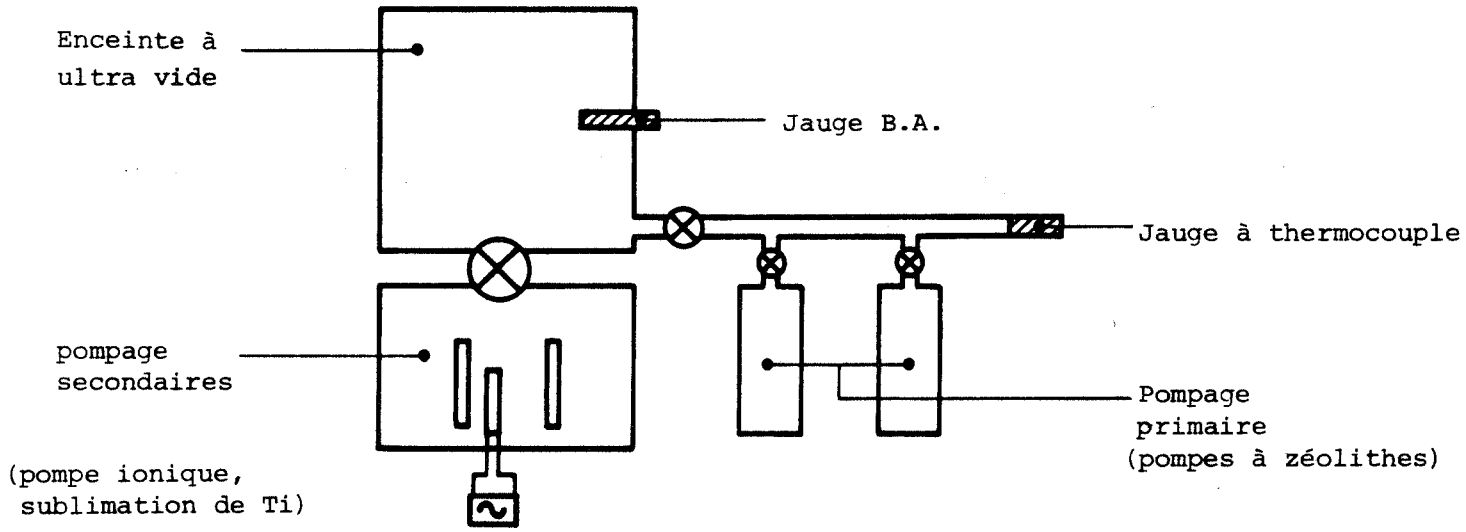


FIG.49 : Schéma de l'enceinte ultra vide initiale

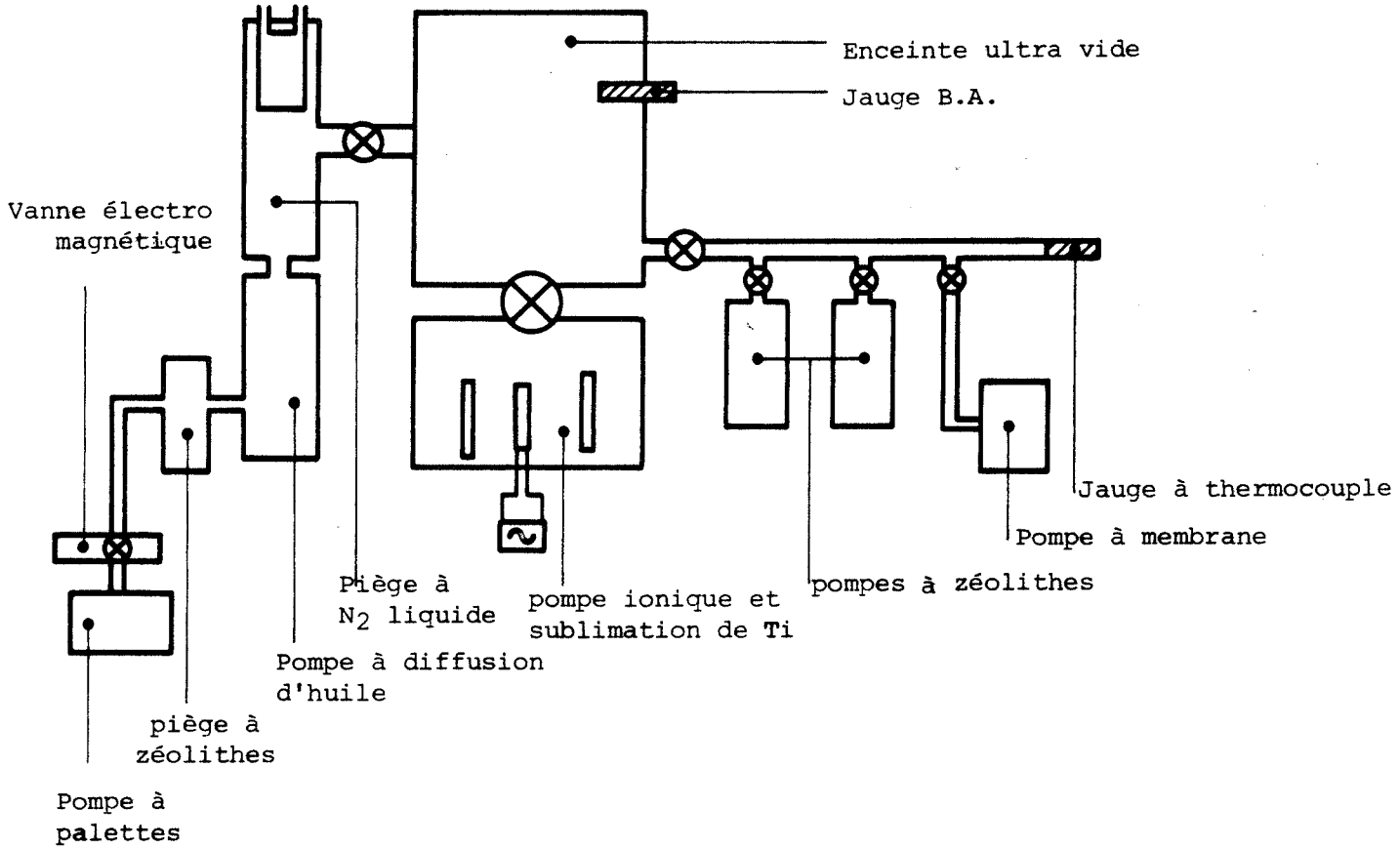


FIG.50 : Schéma de l'enceinte ultra vide après modifications.

$$N(E+\Delta E) = N(E) + N'(E).\Delta E + \frac{N''(E)}{2} .\Delta E^2 + ...$$

avec: $E = e\,V = k \sin \omega t$

soit: $$N(E+\Delta E) = N(E) + \{kN'(E) + \frac{N'''(E)}{8} .k^3 + ...\}\sin \omega t - \{\frac{N''(E)}{4} .k^2 + \frac{N^{(4)}(E)}{48}.k^4 + ...\} \cos \omega t$$

soit: $$N(E+\Delta E) \simeq N(E) + \frac{dN(E)}{dE} k \sin \omega t - \frac{d^2N(E)}{dE^2} k^2 \cos 2\omega t$$

La dérivée première $\frac{dN(E)}{dE}$ est alors obtenue en ne considérant que la composante de la fréquence ω, c'est-à-dire 50Hz. La dérivation permet d'accentuer la grandeur des pics et de diminuer le fond continu dû aux autres électrons secondaires.

3.32 - DESCRIPTION ET MISE EN OEUVRE DU SPECTROMETRE

Le laboratoire a acquis un spectromètre Auger, fabriqué par la Société RIBER. Cet appareil comprend l'enceinte ulta-vide, l'analyseur à miroir cylindrique, le canon à ions et l'électronique d'analyse. Livré en janvier 1977, il a été opérationnel en juillet 1978.

3.321 - Enceinte ultra-vide

L'enceinte ultra-vide et le système de pompage étaient initialement ceux qui sont représentés sur la figure 49 :

- enceinte ultra-vide en acier inoxydable, avec brides métalliques à joints métalliques (volume ∿ 100litres)
- pompe primaire à zéolithe
- jauge thermocouple (gamme de 1 atm à 10^{-3}torr)
- pompe ionique isolée par vanne
- jauge à ionisation Bayert-Alpert (gamme de 10^{-3}torr à 10^{-9}torr)
- pompe par puits de sublimation de titane

Le système de pompage permettait alors, après un étuvage d'au moins 24h à 250°C, d'atteindre un vide limite de 4 à 5.10^{-10}torr ce qui est suffisant pour l'analyse des surfaces de fracture. L'enceinte est de gros volume (∿100 L). Les deux pompes à zéolithe étaient alors saturées après une remise sous vide, ce qui interdisait une seconde remise sous vide rapprochée dans le temps. Pour prévider l'enceinte, nous avons donc adjoint une pompe à membrane dont le vide limite est de l'ordre de 100 torr . Ainsi une seule pompe à zéolithe suffit-elle pour atteindre un vide de l'ordre de 10^{-4}torr, nécessaire pour le couplage de la pompe ionique.

Cet ensemble nous a permisde faire des essais de mise en service et les premières manipulations, mais il s'est montré insuffisant et mal adapté lors des essais d'abrasion de surface par bombardement ionique.Lors de ces essais, nous

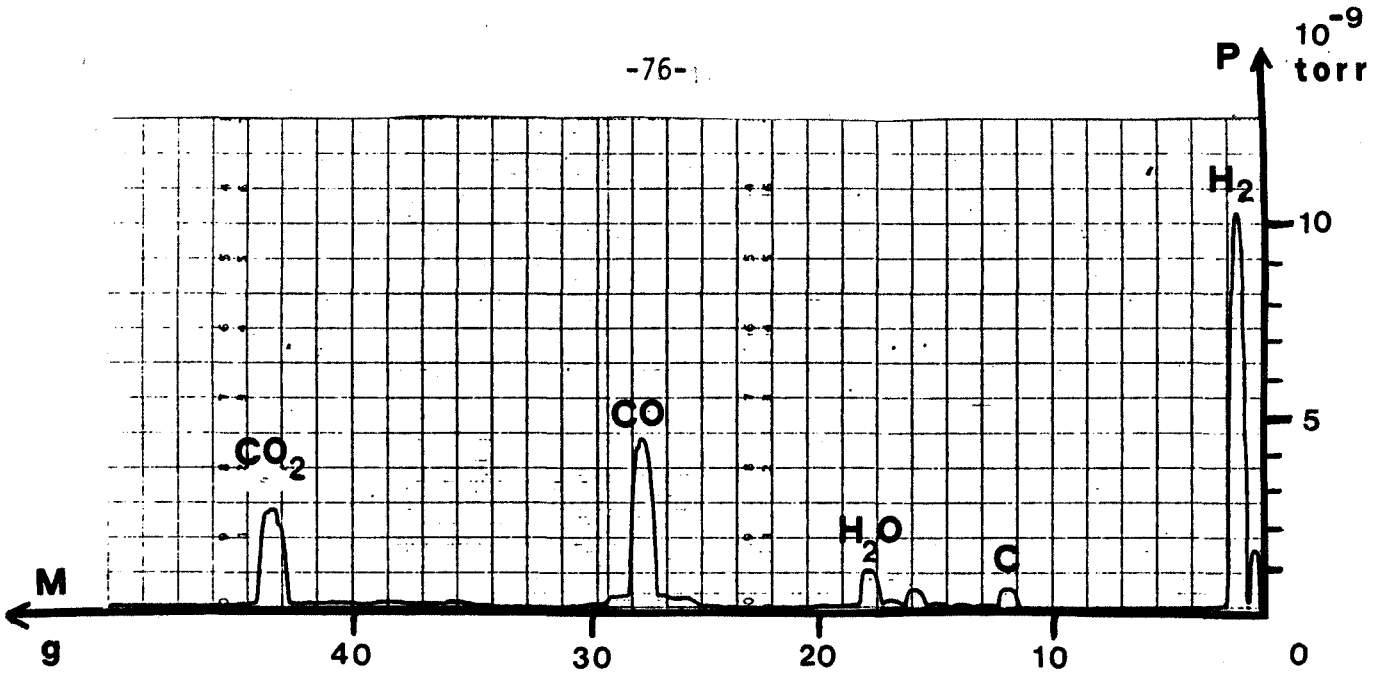


FIG.51 : Analyse par spectrométrie de masse de l'atmosphère résiduelle de l'enceinte ultra vide à son vide limite.

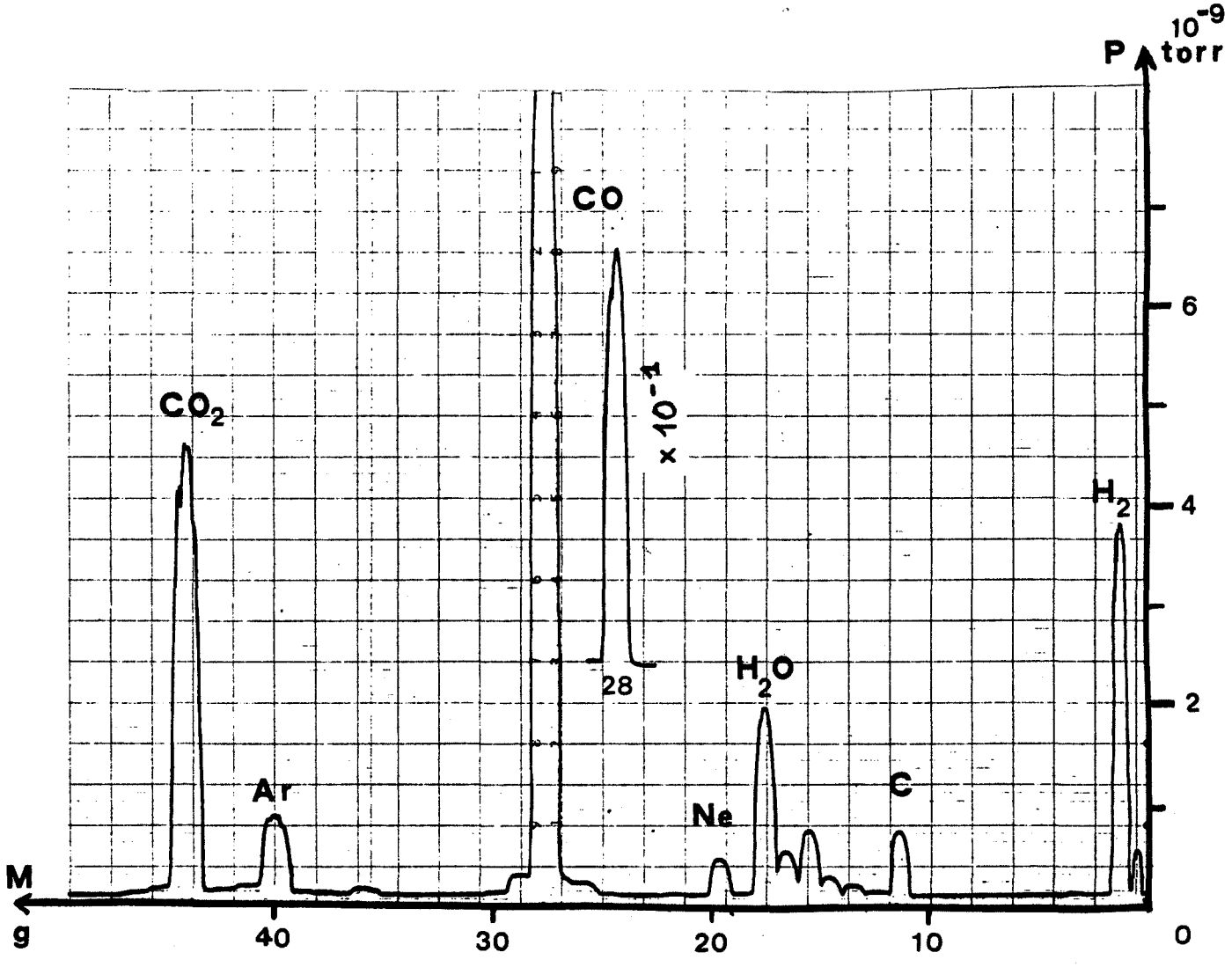


FIG.52 : Analyse par spectrométrie de masse de l'atmosphère résiduelle de l'enceinte ultra-vide pendant le décazage des canons.

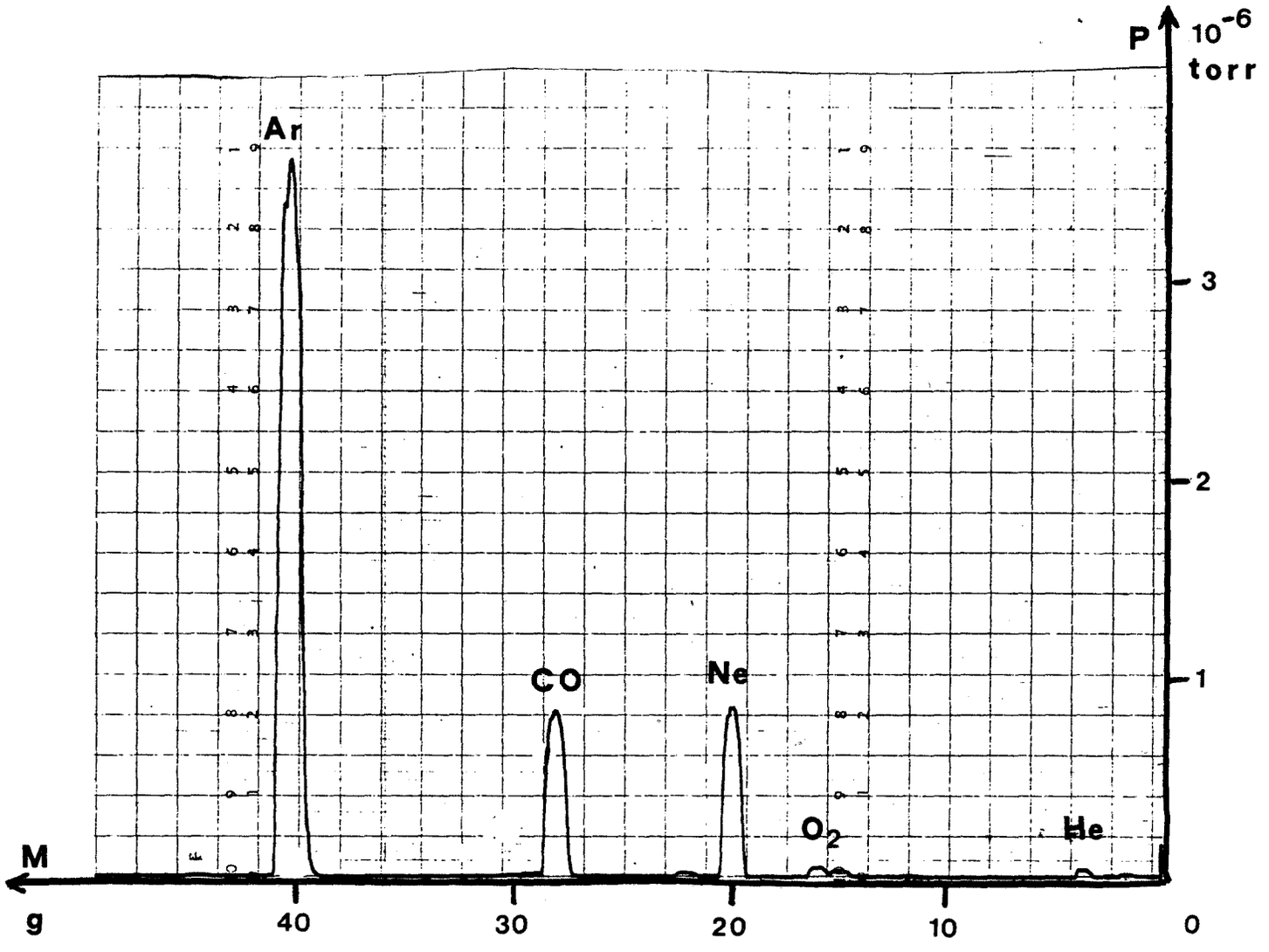


FIG.53 : Analyse par spectrométrie de masse de l'atmosphère résiduelle de l'enceinte ultra vide après introduction d'Ar pour l'abrasion ionique.

introduisons de l'argon dans l'enceinte jusqu'à une pression de 2.10^{-5}torr. Afin d'assurer une bonne pureté du gaz, le système de pompage doit nous permettre d'obtenirune circulation de ce gaz par une fuite au niveau de la vanne d'isolement de la pompe ionique. Mais cette pompe n'adsorbe pas facilement les gaz rares et se sature rapidement. Au bout d'un an de manipulation, le vide limite de l'ensemble s'est rapidement dégradé, ne descendant plus en dessous de 5 à 6.10^{-9}torr. Nous avons donc complété le système de pompage secondaire par un ensemble très performant (fig. 50) comprenant:

- une pompe à palettes à deux étages
- un piège à zéolithe
- une pompe à diffusion d'huile
- un piège à azote liquide (24 h d'autonomie)

Un tel système de pompage évacue à la pression atmosphérique les gaz pompés au lieu de les stocker. Le vide limite, après étuvage d'au moins 24 h à 250°C est de 1.10^{-10} torr. Une vanne permet d'obtenir une circulation d'argon dans l'enceinte à la pression de 10^{-5}torr. Dans ce dispositif, la pompe ionique n'est plus utilisée que pour maintenir le vide limite.

La mise à la pression atmosphèrique est faite par introduction lente d'azote sec dans l'enceinte. Ainsi les premières molécules adsorbées sur les surfaces sont des molécules d'azote, qui se désorbent facilement pendant l'étuvage.

3.322 - *Analyse des gaz résiduels*

L'analyse des gaz résiduels de l'enceinte est réalisé à l'aide d'un spectromètre de masse à quadrupole, après chaque manipulation susceptible de modifier l'atmosphère résiduelle. De l'ensemble des résultats, il ressort les remarques suivantes. L'atmosphère résiduelle, de pression 10^{-10}torr après étuvage, est composée de H_2 et de CO principalement, de H_2O et de CO_2 dans de plus faibles proportions (cf. fig.51).

Le dégazage des canons à électrons et à ions entraîne une forte remontée de la pression partielle de CO et de CO_2. (cf. fig.52)

L'analyse de l'atmosphère après introduction d'argon Q dans l'enceinte à la pression 2.10^{-5}torr, (nécessaire pour l'abrasion de surface par bombardement ionique) montre la présence de 15% de néon, de 15% deCO ainsi que des traces de O_2 et de He (cf.fig.53). Donc l'argon introduit n'est pas suffisamment propre et nécessite une purification, que l'on obtient grâce à la sublimation de titane, réagissant avec les gaz CO, O_2, mais sans effet sur les gaz rares.

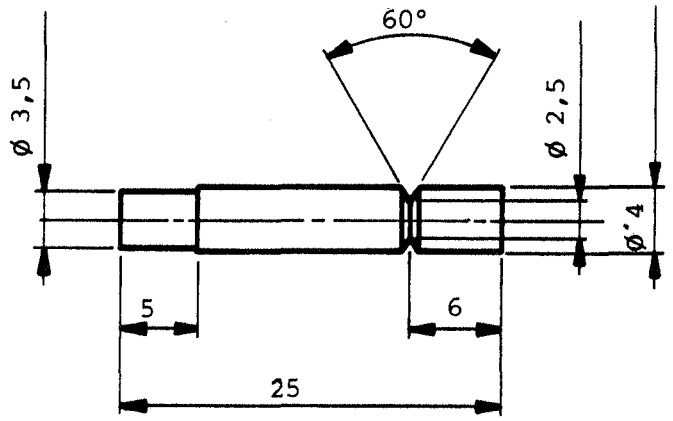


FIG.54 : Plan de l'éprouvette AUGER.

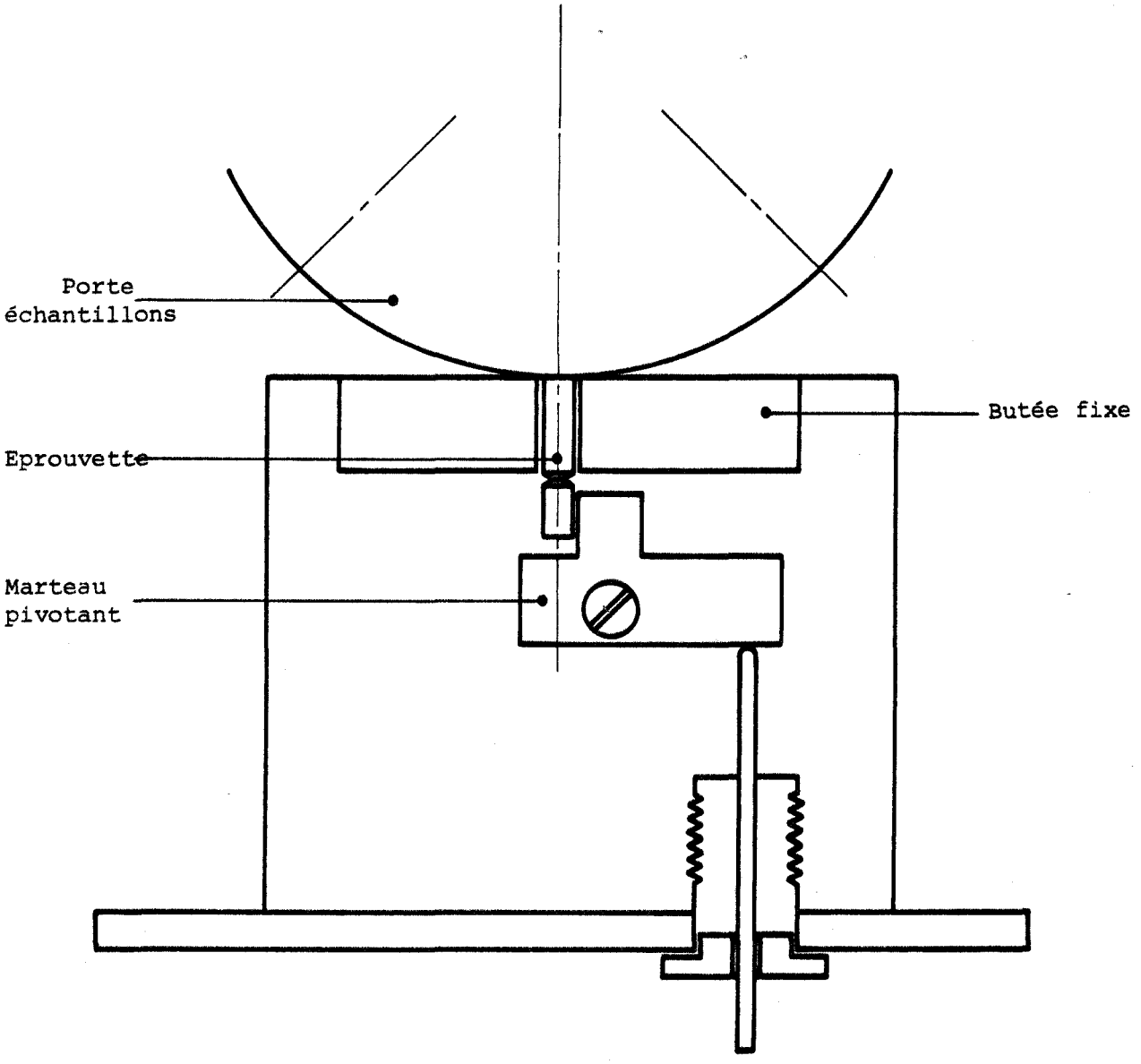


FIG.55 : Schéma de principe du fractureur.

3.323 -Mise en place des éprouvettes. Fracturеur.

Pour pouvoir analyser les joints de grains, il faut rompre une éprouvette, sous ultra vide, de manière intergranulaire. Pour favoriser ce type de rupture, l'éprouvette doit être entaillée et refroidie. L'éprouvette utilisée (cf.fig.54) est cylindrique; sa longueur est de 25 mm, son diamètre de 4 mm. L'entaille est usinée à l'aide d'un outil parfaitement affuté, de façon à obtenir une entaille très aigue et non polluée. Plusieurs éprouvettes sont introduites en même temps dans l'enceinte à ultra vide; elles sont fixées sur un porte-échantillons circulaire (à six ou huit positions) qui est solidaire d'un"manipulateur"permettant trois translations orthogonales et une rotation. Le porte-échantillons est isolé électriquement de la masse par des pièces en alumine, permettant ainsi de mesurer le courant électrique reçu par la surface sous bombardement ionique et électronique.

Les éprouvettes sont rompues par flexion (cf.fig.55) : l'éprouvette est placée entre les deux butées fixes; un marteau, pivotant autour d'un axe fixe, vient heurter la tête de l'éprouvette,entraînant la rupture en flexion au niveau de l'entaille. Pour pouvoir obtenir une rupture intergranulaire, il est souvent indispensable de fracturer l'éprouvette à basse température. Un conduit permet de faire circuler un fluide réfrigérant (azote liquide) dans la masse du fractureur. L'éprouvette est alors refroidie par contact sur les butées fixes. Ce système permet de refroidir les éprouvettes jusqu'à une température de l'ordre de -50°C. Nous ne mesurons pas la température sur l'éprouvette car il est impossible de maintenir, à une température constante, le passage de thermocouple étanche qui est monté sur la bride du fractureur, pendant le refroidissement de l'éprouvette. Ceci entraîne une perturbation de la mesure qui est variable dans le temps et difficilement mesurable.

Ce refroidissement s'est avéré très insuffisant pour nombre d'éprouvettes, la fracture étant impossible à cause de la trop forte déformation plastique. Avec un tel système, le refroidissement perd une partie de son efficacité car, par contact sur les butées, tout le porte-échantillons est refroidi. Aussi, pour obtenir une température plus basse au niveau de l'éprouvette, avons-nous utilisé un porte-échantillons différent où les éprouvettes sont isolées par des paliers en alumine; celles-ci sont alors refroidies à une température voisine de -100°C. C e porte-échantillons, ayant aussi été conçu pour améliorer l'abrasion ionique, est décrit au paragraphe 3.326.

3.324 - Bombardement électronique.

Les premières manipulations, faites avec un courant d'émission

i_e de 100µA, valeur conseillée par le constructeur, et une énergie primaire de 2500 eV, immédiatement après l'obtention du vide limite, ont montré une rapide pollution de la surface analysée en C et O et une remontée de la pression de l'enceinte. Ces inconvénients ont pu être réduits en modifiant les conditions opératoires sur deux plans.

L'analyse de l'atmosphère de l'enceinte par spectrométrie de masse a montré alors que la remontée de pression est liée à un dégagement de CO consécutif à un dégazage du filament du canon pendant les premières heures de fonctionnement. Cette pollution peut être intégralement supprimée à condition de prendre un certain nombre de précautions: le canon à électrons doit être soigneusement dégazé, à un courant supérieur à celui des manipulations, jusqu'à ce que la pression de l'enceinte soit redescendue à sa valeur limite. Ce dégazage dure en moyenne de 4 à 6 heures. Le filament, parfaitement propre, ne peut plus émettre que des électrons, n'étant pas porté à une température suffisante pour être sublimée.

Le faisceau électronique lui-même peut avoir une influence très grande sur la pollution de la surface analysée. En effet, les dégâts d'irradiation de la surface sous le faisceau électronique sont de plusieurs types: échauffement local entraînant une diffusion des éléments présents dans la zone irradiée et sa périphérie (donc une redistribution des impuretés en particulier), dégradation des composé par l'action conjointe de la température et de la forte densité électronique (en particulier, réduction des oxydes). Pour éviter ces modifications qui entachent l'analyse d'erreurs importantes, il est nécessaire de travailler avec un faisceau électronique de faible densité. Evidemment, la diminution de l'intensité du faisceau primaire entraîne celle du signal analysable. Afin de conserver un rapport signal/bruit acceptable (cf paragraphe 3.325), il convient toutefois que le courant recueilli par l'échantillon (i_t) ne soit pas inférieur à 10^{-8}-10^{-9}A, ce qui correspond à un courant d'émission de 10µA. Enfin, il est très important de connaître le diamètre du faisceau d'électrons, plus précisément son diamètre au point de focalisation, car l'aire couverte par le faisceau sera l'aire d'analyse. la méthode de mesure du diamètre du faisceau est indirecte. Une cage de Faraday est située devant le canon à électrons, à la place d'un échantillon. Elle présente, sur la face recevant le faisceau d'électrons, une plaque de mica percé d'un trou de 40µm de diamètre. Après avoir focalisé le faisceau dans le trou, la Cage de Faraday est déplacée devant le faisceau; le courant pénétrant dans la cage par le trou est recueilli et mesuré par un électromètre. La valeur du diamètre du faisceau est déduite de l'ensemble de ces mesures suivant une méthode dont le principe est consigné en annexe (annexe n°4). Ces mesures, effectuées périodiquement, nous ont montré que plus le faisceau est intense (i_e grand) et plus l'énergie des électrons primaires est grande, plus le faisceau est fin. Il n'est donc pas possible de faire simultanément une analyse sous faible courant et sur une plage très petite. Lors-

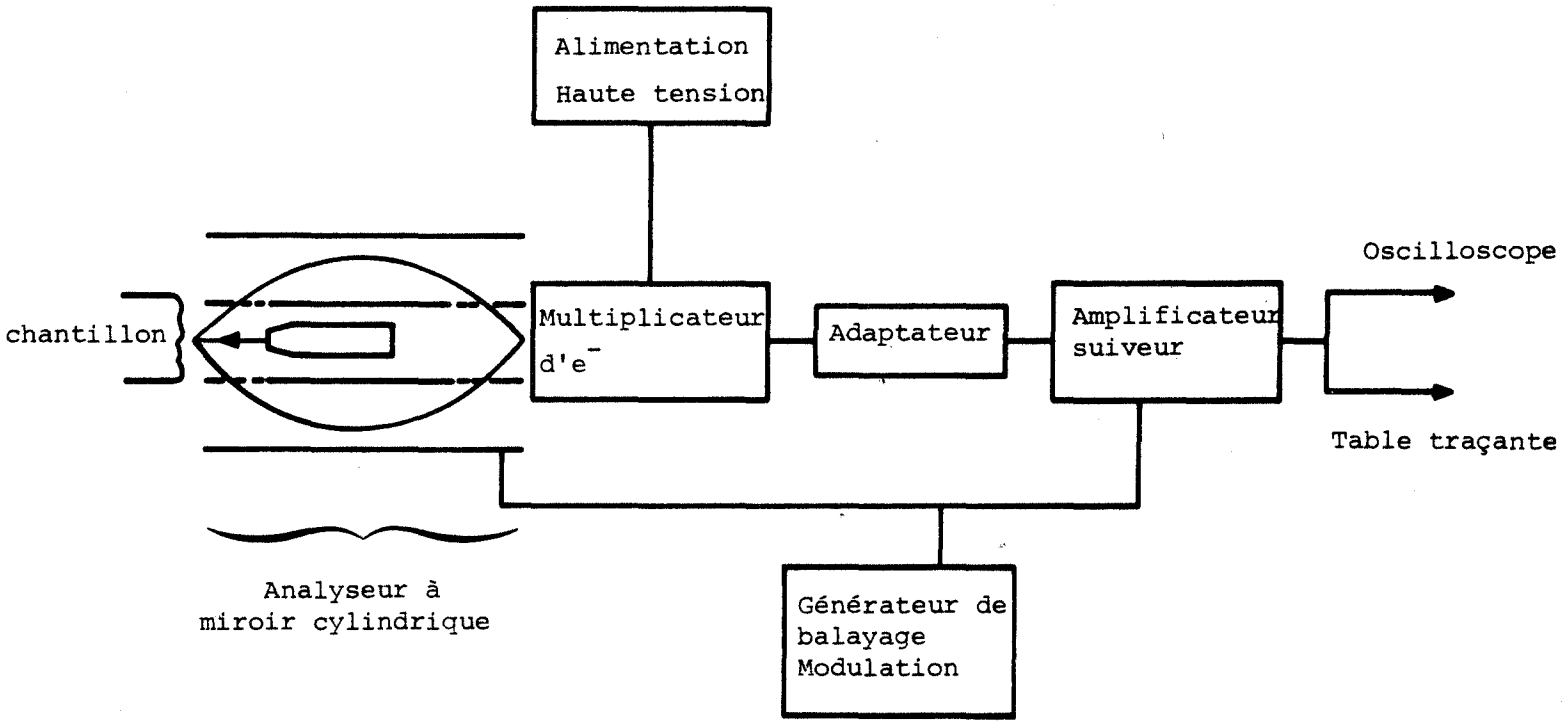


FIG.56 : Schéma de principe de la chaîne de traitement du signal.

que le courant d'émission est de l'ordre de 10µA, l'analyse est faite sur une plage de 50 à 70 µm de diamètre, diamètre qui est inférieur ou égal à celui des joints de grains des aciers étudiés.

3.325 - *Traitement du signal*

La surface soumise au bombardement électronique émet des électrons secondaires dont une partie entre dans l'analyseur cylindrique. Ils constituent le signal de base qui est amplifié et traité par la chaîne de mesure représentée schématiquement par la figure 56. Outre l'amplification, le rôle de la chaîne de mesure est de convertir le signal de base en une différence de potentiel de l'ordre de quelques millivolts, sans introduire de bruit de fond, surtout au début du traitement, car la suite de la chaîne de mesure ne pourrait que l'amplifier. L'étude de chaque élément de cette chaîne, au cours des premières manipulations, nous a permis d'améliorer considérablement les performances de l'ensemble. Le multiplicateur d'électrons en est la partie la plus fragile. Afin d'augmenter sa durée de vie et de supprimer les parasites dus à des micro-claquages de haute tension, il faut éviter de le laisser longtemps à la pression atmosphèrique, en présence d'argon, sous haute tension en dehors des périodes d'analyse. Une grande partie des parasites provient de blindages insuffisants ou de mauvais contacts. L'étuvage entraîne une oxydation des passages de courant sur les brides. Le polissage des jonctions au fin papier émeri est nécessaire après chaque étuvage pour obtenir des contacts parfaits.

Avec les précautions précédentes, le rapport signal/bruit, mesuré sur le pic élastique et pour une modulation de 3V, est de l'ordre de 5000. Nous avons limité la modulation à cette valeur de façon à avoir une bonne régulation en énergie, 0,25% sur le pic élastique.

Enfin, étant donné que le bruit de fond est, sur un enregistrement spectral, proportionnel à l'énergie, et compte-tenu des pics à détecter, il a été convenu de régler les différentes amplifications de façon à avoir un enregistrement correct de 0 à 1000 eV.

3.326 - *Bombardement ionique*

Il est très important de savoir sous quelle forme un élément est présent au joint de grain: en couche ségrégée n'excédant pas une ou deux couches atomiques, en combinaison dans une phase précipitée. Il est possible de faire la distinction entre ces deux cas, en traçant des profils de concentration en profondeur à partir de la surface du joint. Pour cela, il suffit de procéder à une abrasion ionique de la surface, entre deux analyses, grâce à une introduction d'argon

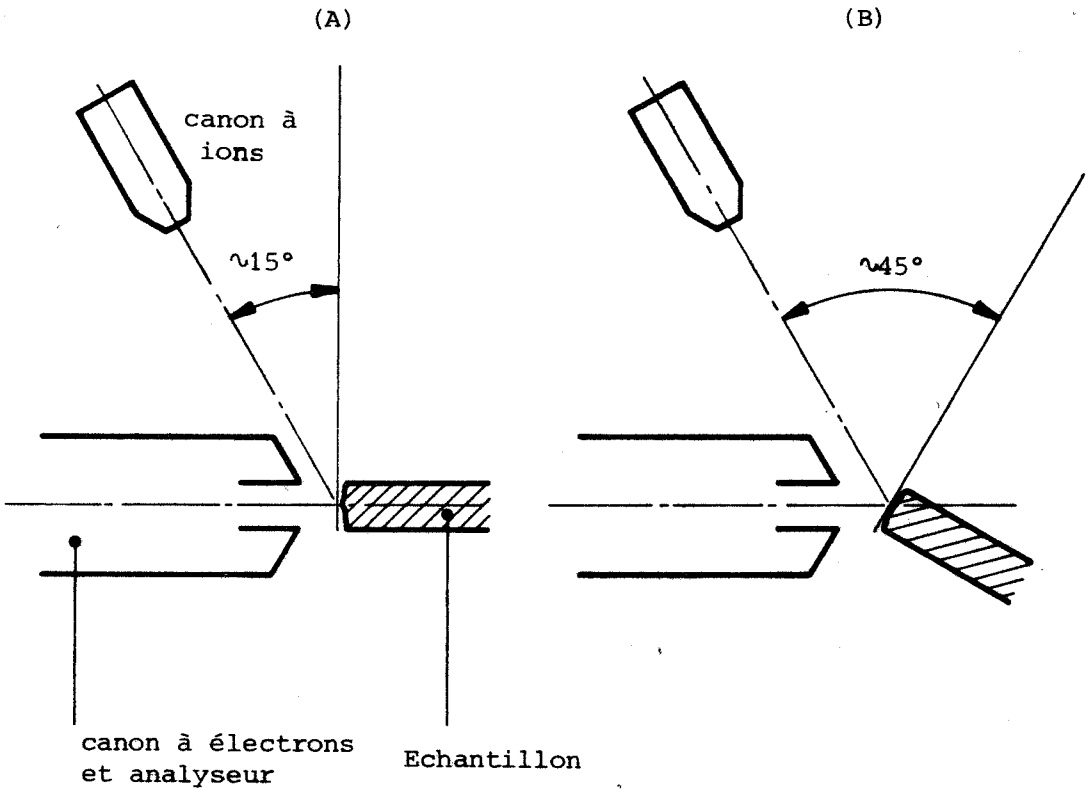


FIG.57 : Schéma d'implantation du canon à ion

(A) - état initial

(B) - état actuel avec le nouveau porte échantillon

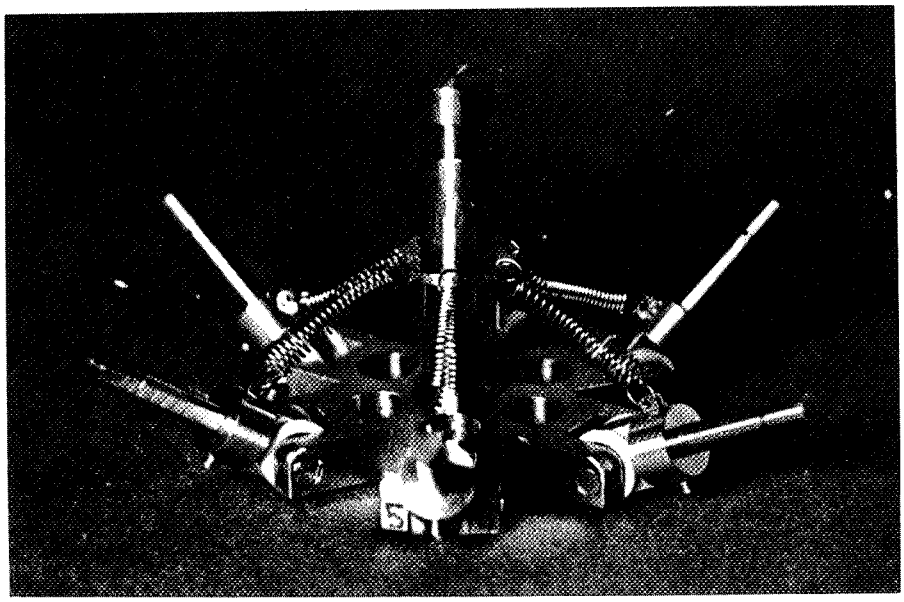


FIG.58 : Le nouveau porte-échantillon.

dans l'enceinte, sous une pression de 2.10^{-5} torr (cf. paragraphe 3.321): Lorsque le canon est alimenté, un faisceau d'ions argon est focalisé sur la surface à analyser.L'emplacement du canon à ions a été choisi de telle façon que l'abrasion puisse être faite sans déplacement de l'échantillon, pour que l'analyse de la surface soit toujours faite sur la même plage (cf. fig.57). En utilisant le porte-échantillon classique, l'angle d'incidence des ions argon sur la surface moyenne de l'échantillon est de l'ordre de 15°. Dans notre cas, la surface de rupture intergranulaire d'un polycristal n'est plane ni microscopiquement, ni macroscopiquement, aussi de nombreuses zones ne sont-elles pas exposées au faisceau d'ions par effet d'ombre portée des reliefs voisins, et l'abrasion ionique est réalisée dans de très mauvaises conditions. Nous avons donc adopté un porte- échantillon conçu au Centre des Matériaux d'EVRY, dans lequel l'angle d'incidence des ions argon est augmenté en inclinant l'éprouvette de 30 à 40° dans le plan vertical contenant le faisceau d'électrons primaires; l'angle d'incidence des ions argon est voisin de 50° et la surface reste convenablement orientée devant l'analyseur d'électrons (cf. fig.58). L'éprouvette est fixée sur un culot mobile en rotation autour d'un axe horizontal; elle est en équilibre en position inclinée, grâce à un ressort de rappel fixé à la tige centrale. L'isolation thermique de l'éprouvette et du culot est obtenue par un palier et deux rondelles d'alumine supprimant tout contact métal-métal entre le culot et le reste du porte-échantillon. La liaison électrique est assurée par le ressort de rappel. Pour la fracture de l'échantillon, les déplacements en translation du manipulateur permettent de faire basculer l'éprouvette jusqu'à l'horizontale, au contact de la face avant du fractureur. Les résultats obtenus grâce à ce porte-échantillon sont satisfaisants: nous avons pu obtenir la rupture fragile d'éprouvettes dont la T.T. est inférieure à -80°C et des profils d'abrasion très significatifs en un temps relativement court (la disparition d'une couche ségrégée de P nécessite une abrasion de 40mn .

3.33 - EXPLOITATION DES SPECTRES

3.331 - Caractère qualitatif des spectres AUGER

La transition AUGER se traduit par l'émission d'un électron ayant une énergie cinétique caractéristique de l'atome émetteur. Les pics Auger qui apparaissent sur le spectresont caractéristiques des éléments présents dans le volume analysé. Donc le spectre AUGER d'une surface révèle la présence de tous les éléments, à condition que leur concentration soit supérieure au seuil de détection, variable suivant les éléments, mais en général de l'ordre de 1% de couche atomique. L'identification des éléments se fait à partir des spectres de référence obtenus à partir de corps purs ou de composés simples (50). Tous les éléments sont détec-

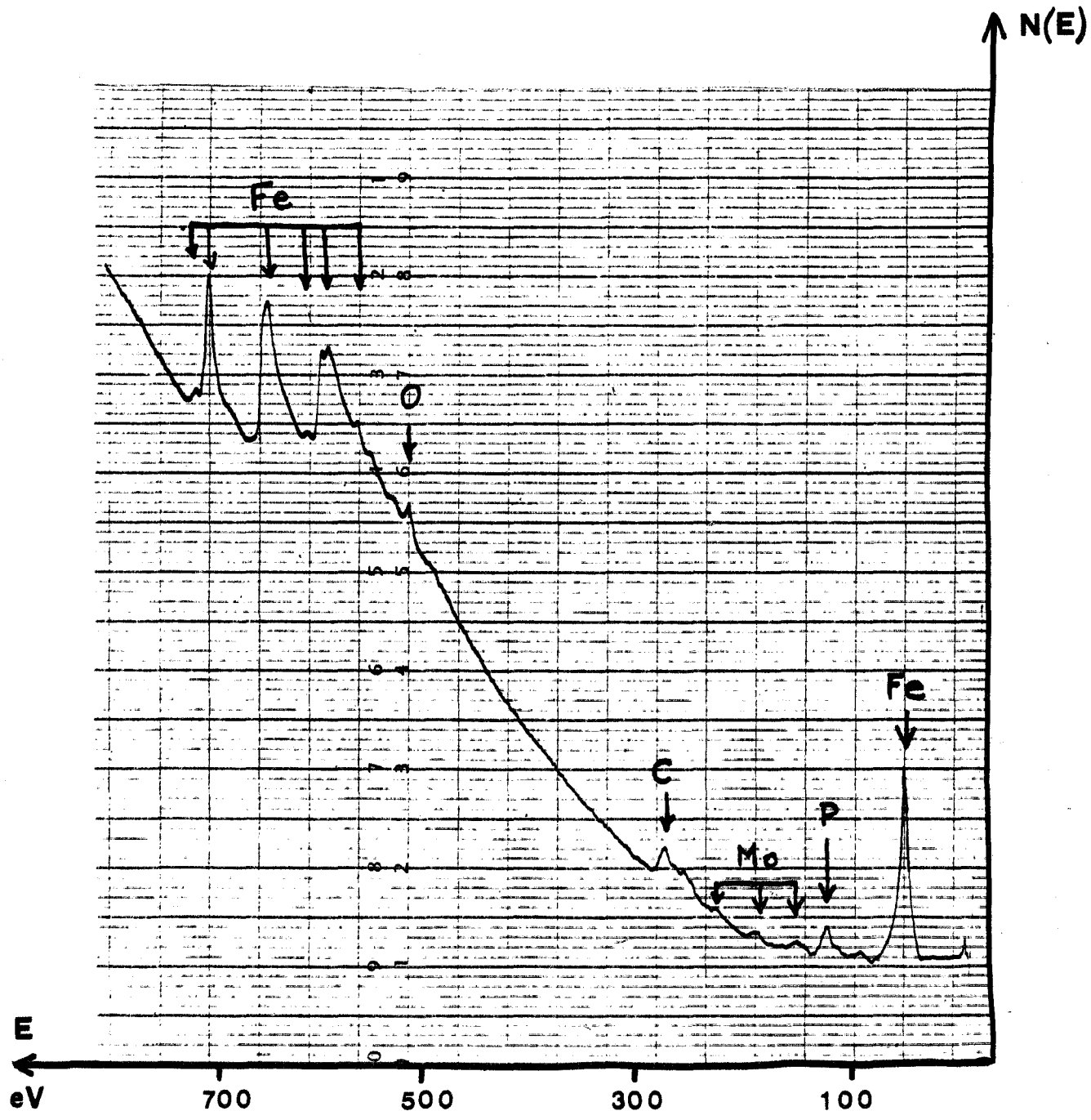


FIG.59 : Spectre AUGER direct - coulée 3 (P : 180ppm - Mo : 1,1%).

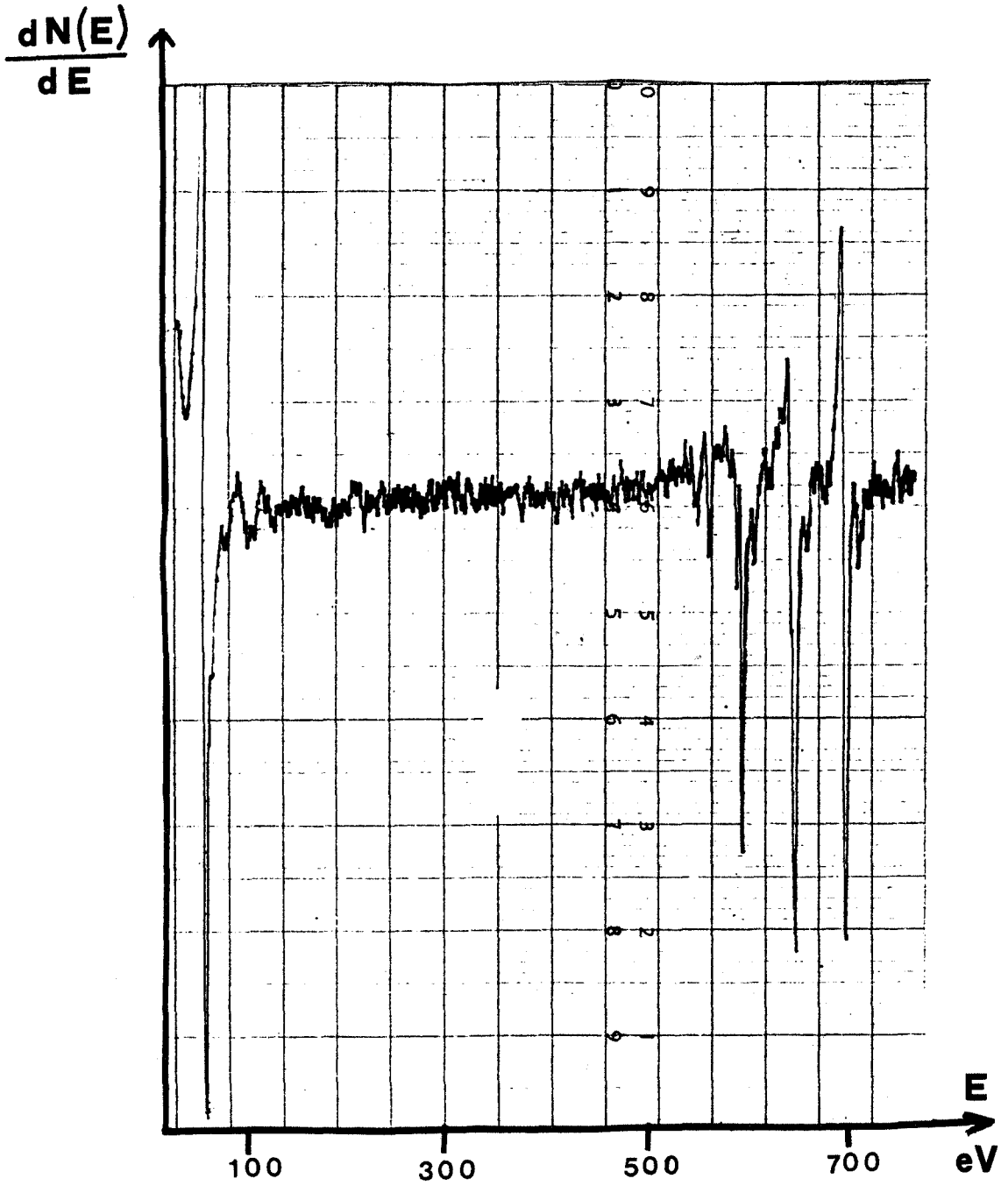


FIG.60 : Spectre AUGER dérivé du fer de haute pureté - Analyse d'une surface de rupture par clivage.

Fe	Energie du pic	Transition
	47 eV	$M_{2,3}\ M_4\ M_4$
	598 eV	$L_3\ M_{2,3}\ M_{2,3}$
	651 eV	$L_3\ M_2\ M_{4,5}$
	703 eV	$L_2\ M_{4,5}\ M_{4,5}$

FIG.61 : Energies et transitions AUGER des principaux pics du spectre AUGER du fer.

tables à partir de Li (Z=3).

3.332 - *Caractère quantitatif des spectres Auger*

Pour une distribution en énergie directe N(E), l'aire sous un pic est, dans l'absolu, proportionnelle au nombre des atomes qui sont à l'origine de ces électrons Auger. Mais pratiquement, ce dépouillement est très difficile et nécessite l'emploi de techniques de calcul puissantes. Il faut en effet interpoller le fond continu sur la largeur du pic et surtout faire la déconvolution des pics se chevauchant. Ainsi, en l'absence de ces moyens de traitements de données, les spectres directs (cf. fig.59) restent pratiquement inexploitables.

Dans le cas des spectres dérivés (cf. fig.60), nous avons accès à la grandeur $\frac{dN(E)}{dE}$. Il n'est donc pas évident a priori que la hauteur h pic à pic sur une telle courbe soit proportionnelle à la quantité de matière qui est à l'origine du signal. En 1969, WEBER et JOHNSON (51) tracèrent la première courbe de calibration reliant la hauteur pic à pic h, sur la courbe dérivée, à la composition de la surface d'un monocristal de Ge sur laquelle étaient déposés des atomes de K: Cette courbe était une droite. Ces auteurs montrèrent en fait que les spectres Auger ont un caractère quantitatif facilement accessible, à condition que les pics que l'on compare aient la même forme et des bornes constantes. Or le changement de forme (disymétrie par rapport à la ligne de base) et le déplacement d'un pic sont les indications d'une modification énergétique de l'environnement énergétique de l'atome (nature des liaisons, etc,..). Il faut donc par exempleéviter de choisir des pics qui ne mettent en cause, dans la transition Auger, que des électrons de la bande de valence, si les liaisons varient d'un échantillon à l'autre ou si elles sont susceptibles d'évoluer au cours d'une analyse.

3.333 - *Choix des pics caractéristiques pour chaque élément à doser*

.Pour *le Fer*, le spectre présente principalement quatre pics aux énergies présentées dans le tableau de la figure 60 (cf.fig.61). Le pic à 47 eV, même s'il est le plus grand, ne peut être utilisé car ilest dû à une transition où lestrois électrons appartiennent à des couches externes. Ce pic est très sensible à l'adsorption de surface alors que les trois autres pics ne le sont pas. L'adsorption de C et de O entraîne une forte diminution de la hauteur relative de ce pic par rapport au pic à 703 eV. Egal à 2,2 pour une surface très propre, le rapport $\frac{h_{47}}{h_{703}}$ décroit jusqu'à 1,2 en présence de C et de O adsorbés. Parmi les trois autres, nous avons choisi le pic à 703 eV, bien qu'il soit dû à une transition où deux électrons sont dans les couches externes. Les adsorptions sont carac-

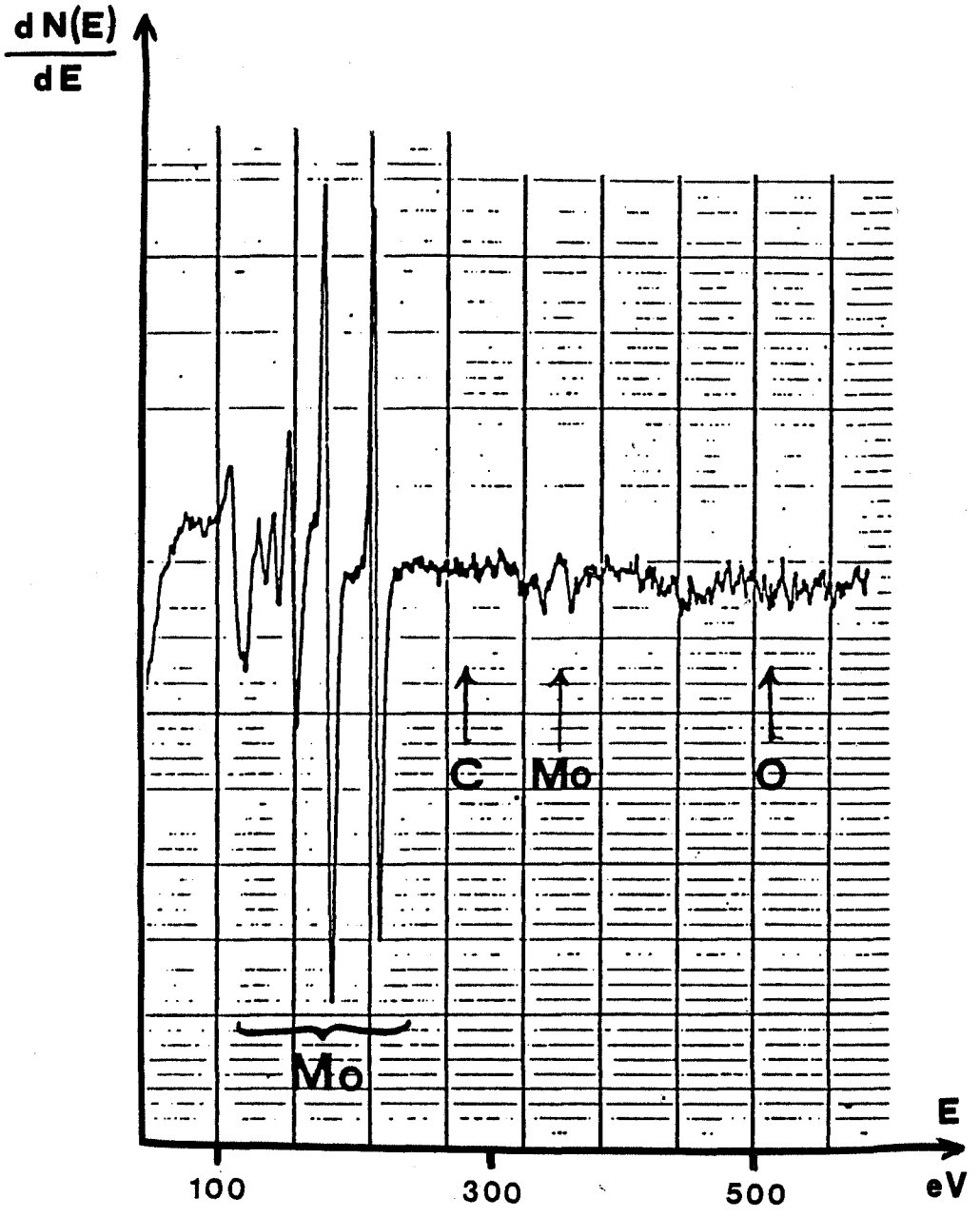


FIG.62 : Spectre AUGER dérivé du molybdène pur.
Analyse d'une surface de rupture par clivage.

térisées par des liaisons très faibles, n'influençant pas de façon sensible l'énergie de tous les électrons mis en cause et en effet nous n'avons pas observé de variations relatives des hauteurs de ces trois pics. Au cours de nos analyses, le critère de choix a été la bonne définition (symétrie, hauteur) du pic à 703 eV.

. Pour *le Molybdène*, le spectre (cf. fig.62) présente principalement trois pics aux énergies présentées dans le tableau de la figure 63. Le critère de choix est ici aussi la définition du pic puisque toutes ces transitions mettent en jeu des électrons des couches externes et que le molybdène n'est présent sur les joint analysés qu'en faibles quantités. Le pic retenu est celui à I86 eV car c'est le plus grand. Le pic à 220 eV est susceptible d'être en partie superposé au pic dû au atomes d'argon qui sont implantés lors de l'abrasion ionique.

. Pour *le Phosphore*, un seul pic existe à moins de 1000 eV (cf. § 3.325): il correspond à une transition $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ et son énergie est I20 eV.

. Pour *le Carbone* également, un seul pic important existe à moins de 1000 eV;il est à 275 eV et correspond à une transition KL_1L_2 dont l'énergie des électrons est très influencée par la nature des liaisons. Ainsi une distinction peut être faite entre la liaison "carbure" et la liaison "d'adsorption" de surface (cf. fig.64). Mais la mesure quantitative des concentrations superficielles en C est de ce fait peu précise.

. Pour *l'Oxygène*, le spectre présente plusieurs pics très rapprochés. Un seul est très bien défini, à 512 eV; il correspond à une transition KL_2L_2.

3.334 - *Evaluation des concentrations superficielles*

La mesure des concentrations superficielles suppose, comme pour tout appareil de mesure, l'étalonnage du spectromètre pour chaque élément. Il a été vérifié (3) que le rapport h_I/h_M des hauteurs pic à pic mesurées sur le diagramme pour une raie de chacun des éléments I et M est, en première approximation, proportionnel au rapport des concentrations C_I et C_M de ces éléments en solution homogène, ou au taux de recouvrement θ_I de l'élément I lorsqu'il ségrège à la surface de M.

$$\cdot \frac{C_I}{C_M} = K^1_{IM} \frac{h_I}{h_M} \quad \text{et} \quad \cdot \theta_I = K^2_{IM} \frac{h_I}{h_M}$$

3.3341 - *Cas des corps homogènes*

Le calcul du coefficient K^1_{IM} est possible mais nécessite la connaissance de tous les paramètres du système (51). Aussi, en l'absence de ces valeurs numériques, utiliserons-nous les valeurs publiées du coefficient K^1_{IM}.

Dans le cas des métaux de transition, K^1_{IM} est égal au rapport des hauteurs des pics pris pour les corps **purs** :

Mo	Energie du pic	Transition
	161 eV	$M_5\ N_1\ N_{4,5}$
	186 eV	$M_5\ N_{2,3}\ N_{4,5}$
	220 eV	$M_5\ N_{4,5}\ N_{4,5}$

FIG.63 : Energies et transitions AUGER des principaux pics du spectre AUGER du molybdène.

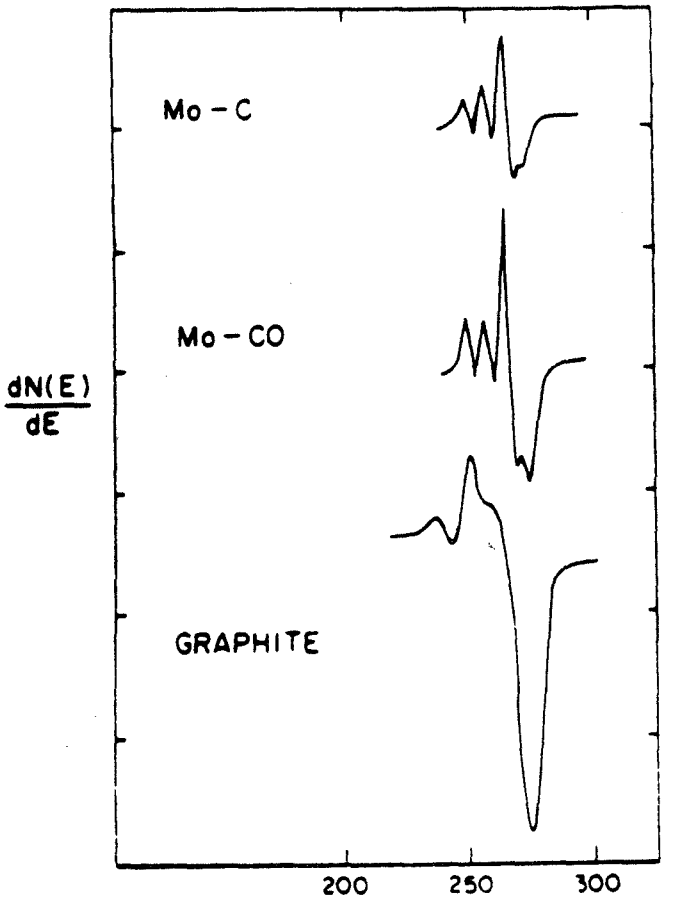


FIG.64 : Evolution de la forme du pic AUGER du carbone en fonction de la nature de la liaison chimique (52).

$$K_{IM} = \frac{h_M^\circ}{h_I^\circ}$$

Celà revient à considérer, à concentration égale, le rapport de sensibilité à l'effet AUGER des éléments I et M.

Pour les éléments métalloïdiques, la détermination des coefficients doit se faire à partir de composés définis de composition stoechiométrique I_AJ_B connue, car les corps purs sont, à la température ambiante, soit gazeux soit non conducteurs. Alors l'expression de K^1_{IM} est la suivante :

$$K^1_{IM} = \frac{A}{A+B} \quad \frac{h_M^0}{h_I^0}$$

avec h_I^0 : hauteur du pic de I dans le spectre du corps I_AJ_B

Ainsi pour les éléments à doser les valeurs numériques utilisées sont celles du tableau de la figure 65.

3.3342 - Cas des ségrégations superficielles

Les coefficients K^1_{IFe} permettent d'obtenir des évaluations des concentrations moyennes étendues à tout le volume analysé : en effet, les couches internes participent au signal AUGER total. Rappelons que ce sont uniquement les électrons n'ayant pas perdu d'énergie par diffusion inélastique jusqu'à la surface qui apparaitront dans le spectre à leur position caractéristique, les autres contribuant au bruit de fond à une énergie inférieure. Le paramètre qui permet de connaître la profondeur d'analyse est le libre parcours moyen l_E. Ce libre parcours moyen dépend principalement de l'énergie cinétique de l'électron (cf fig.33). Le nombre d'électrons ayant franchi sans perte d'énergie une couche atomique d'épaisseur d est :

$$N_1 = N_0 \exp\left[-\frac{d}{l_E}\right]$$

Dans le cas où l'élément I n'est présent que sur la première couche de la surface, alors le signal AUGER I_I total est égal au signal dû à la première couche I_I^1 . Pour l'élément M, le signal AUGER total I_M comprend les contributions de toutes les couches :

$$I_M = \sum_{i=1}^{\infty} I_M^i \exp\left[-\frac{id}{l_{E_M}}\right]$$

E_M étant l'énergie du pic caractéristique utilisé.

En première approximation, nous pouvons considérer les termes I_M^i égaux. Alors :

$$I_M = I_M^1 \frac{1}{1-\exp\left[-\frac{d}{l_{E_M}}\right]}$$

Elément I	Energie du pic	K_I^1,Fe
Fe Référence	703 eV	1
Mo	186 eV	0,92
Mo	220 eV	1,04
P	120 eV	0,49
C	272 eV	1,29
O	512 eV	0,50
Cr	529 eV	0,74
Ni	848 eV	0,89

FIG.65 : Tableau des valeurs numériques de $K_{I,Fe}^1$ pour les différents éléments I dosés.

$$\theta_I = \frac{I_I^1}{I_M^1} = \frac{I_I}{I_M} \frac{1}{1 - \exp\left[\frac{-d}{l_{E_M}}\right]} = K_M^1 \frac{h_I}{h_M} \frac{1}{1 - \exp\left[\frac{-d}{l_{E_M}}\right]}$$

Les valeurs numériques des libres parcours moyens ne sont pas connues avec précision; pour les électrons d'énergie 703eV, s'échappant d'une matrice de fer, la valeur moyenne se situe aux environ de 4-5 Å. En prenant 3 Å comme valeur de d:

$$\frac{1}{1 - \exp\left[\frac{-d}{l_{E_M}}\right]} \simeq 2$$

et $K_{IM}^2 \simeq 2\, K_{IM}^1$

3.335 - *Discussion sur la précision des mesures*

Des erreurs de mesures peuvent être introduites à tous les niveaux de la chaine de traitement du signal, c'est à dire depuis l'émission des électrons secondaires jusqu'au dépouillement des spectres. Toutes ces erreurs peuvent être classées en deux grandes familles:

- les erreurs dues au fonctionnement de l'appareillage
- les erreurs dues au choix de la méthode d'analyse

Les premières causes d'erreurs sont pratiquement toutes d'origine électronique: des variations de l'intensité du faisceau d'électrons primaires, de la tension de modulation, des gains des amplificateurs pendant une analyse ont une influence directe sur les amplitudes des signaux enregistrés (50). Les erreurs induites par de tels incidents de fonctionnement sont très importantes mais elles sont détectables car l'opérateur contrôle en permanence les valeurs des paramètres pendant le tracé d'un spectre (principalement les valeurs des intensités des courants électroniques). Les analyses ne sont faites que lorsque l'ensemble de l'électronique a atteint sa température d'équilibre. Si un tel incident se produit, le spectre correspondant est détruit.

La seconde famille d'erreurs est plus importante. Lorsqu'une éprouvette a été rompue, la surface de fracture est mise en place devant l'analyseur. Mais aucun moyen d'observation ne permet de repèrer la position exacte de l'analyse. Aussi est-il procédé à l'enregistrement de plusieurs spectres (une dizaine en moyenne) en divers points de la surface. L'exploitation quantitative de ces spectres fait apparaître en général des variations assez importantes des niveaux de ségrégation. Une partie des résultats, les plus faibles, sont écartés. Ils correspondent au cas où l'aire analysée n'est pas entièrement intergranulaire. Les

écarts entre les autre résultats sont en général inférieurs à 15%, en valeur relative: ces écarts sont dûs au cumul de deux variations principales:

-différences d'orientation de l'aire analysée par rapport à l'axe de l'analyseur

-variation de la ségrégation d'un joint à un autre suivant son énergie(cf.§3.22).

Il n'est pas possible de faire la part entre ces deux causes de variations puisque l'aire d'analyse ne peut être repérée sur la surface de rupture. Aussi a-t-il été décidé que la valeur retenue est dans tous les cas la valeur maximum qui correspond à la ségrégation maximum observée. Enfin une erreur est introduite au niveau de l'exploitation du spectre. La concentration intergranulaire de l'élément I est calculée par la formule:

$$C_I^j = K \frac{h_I}{h_{Fe}}$$

où h_I et h_{Fe} sont les hauteurs de pics mesurées sur le spectre. Les erreurs de mesure sont de deux types:

-erreurs de lecture sur le réglet: Δh_I et Δh_{Fe}

-erreurs dues au bruit de fond: δh_I et δh_{Fe}

Δh_I et Δh_{Fe} sont toujours du même ordre de grandeur: 0,5 mm. Ces erreurs de lecture sont négligeables devant les autres.

δh_I et δh_{Fe} varient suivant les règlages des gains du multiplicateur d'électrons et des amplificateurs. Les valeurs maximum obtenues dans les cas extrêmes pour de faibles signaux sont :

$$\left[\frac{\delta h_P}{h_P}\right]_{max} = 10\% \quad , \quad \left[\frac{\Delta h_{Mo}}{h_{Mo}}\right]_{max} = 15\%$$

$$\left[\frac{\delta h_{Fe}}{h_{Fe}}\right]_{max} = 3\%$$

L'incertitude relative sur la concentration intergranulaire est donnée par la formule :

$$\text{soit} \qquad \frac{\Delta C_I^j}{C_I^j} = \frac{\Delta h_I}{h_I} + \frac{\delta h_I}{h_I} + \frac{\Delta h_{Fe}}{h_{Fe}} + \frac{\delta h_{Fe}}{h_{Fe}}$$

$$\left[\frac{\Delta C_P^j}{C_P^j}\right]_{max} = 14\% \quad \text{et} \quad \left[\frac{\Delta C_{Mo}^j}{C_{Mo}^j}\right]_{max} = 19\%$$

Les incertitudes sur les calculs de concentrations intergranulaires sont donc toujours inférieures à 20%. En général, elles sont voisines de 10 à 12%.

	C^{N}_{P}	C^{N}_{Mo}	C^{J}_{P}	C^{J}_{Mo}
1	180	0	10,2	0
4	360	0	15,6	0
7	350	1,08	10	6,6

FIG.66 : Concentrations intergranulaires en P et Mo pour l'état NF.

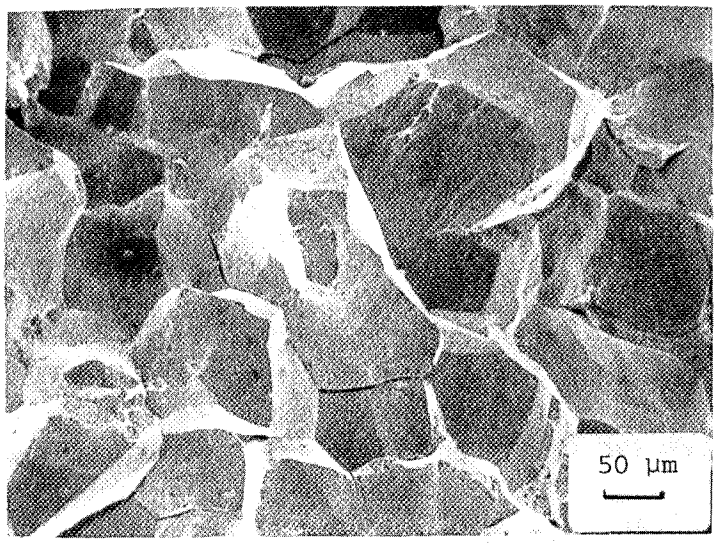


FIG.67 : Faciès de rupture intergranulaire - coulée 1 (P : 180ppm, Mo:0%) rupture à 20°C

3.4 CONCENTRATIONS INTERGRANULAIRES DEDUITES DE LA SPECTROMETRIE AUGER

3.41 - SEGREGATION AUX ANCIENS JOINTS D'AUSTENITE DANS L'ETAT NF

(cf. paragraphe 2.23)

Les observations au microscope électronique à balayage, que nous avions faites sur les éprouvettes de résilience des états NF, nous ont montré que, lors d'une rupture fragile, la surface de fracture présente quelques décohésions intergranulaires. Cette faiblesse des joints étant de tout évidence dûe à une ségrégation, il paraît important de savoir quelles ségrégations entraî-ne le traitement thermique conduisant à l'état NF.

Mais, comme nous l'avons vu (cf. paragraphe 2.31), les tempé-ratures de transition des états NF sont souvent déjà très basses (aux environs de -50°C) pour des éprouvettes Charpy V. Pour rompre de façon fragile les éprou-vettes pour analyse Auger, qui sont de dimensions plus réduites, il faut donc les refroidir à des températures nettement inférieures. Malgré l'utilisation du nouveau porte-échantillons qui permet de refroidir les éprouvettes jusqu'à -100°C, un grand nombre d'éprouvettes ont été rompues suivant un mode purement ductile et trois éprouvettes seulement ont pu être analysées; elles correspondent aux cou-lées 1, 4 et 7 (cf. Annexe 1), coulées dont les températures de transition pour l'état NF sont les plus élevées (voisines de 0°C) .

Il apparaît clairement (cf.Figure 66) que, à l'état NF, une ségrégation importante de P et de Mo est présente aux anciens joints d'austénite. Cette ségrégation est due au revenu de 1h à une température de 650°C que nous pensions suffisante pour conduire à un état non fragile de référence. Lorsque nous discuterons les résultats de façon quantitative (cf. chapitre 5), il sera donc très important de tenir compte de ce résultat et, s'il le faut, de redéfinir un état de référence plus convenable.

3.42 - SEGREGATION AUX ANCIENS JOINTS D'AUSTENITE DANS L'ETAT F1

(cf. paragraphe 2.23)

3.421 - Remarques d'ordre général

Les températures de transition des états F_1 sont supérieures à -25°C, sauf celles des coulées 9 et 12 qui sont égales à -50°C. Les surfaces de fracture des éprouvettes rompues dans le spectromètre ont présenté au moins 50% de surface de joints, permettant une analyse très précise (cf. fig. 67). Dans les deux cas, l'observation des surfaces de fracture a montré la présence d'arrache-ments à la surface des joints : l'estimation du rapport de surface d'arrachement

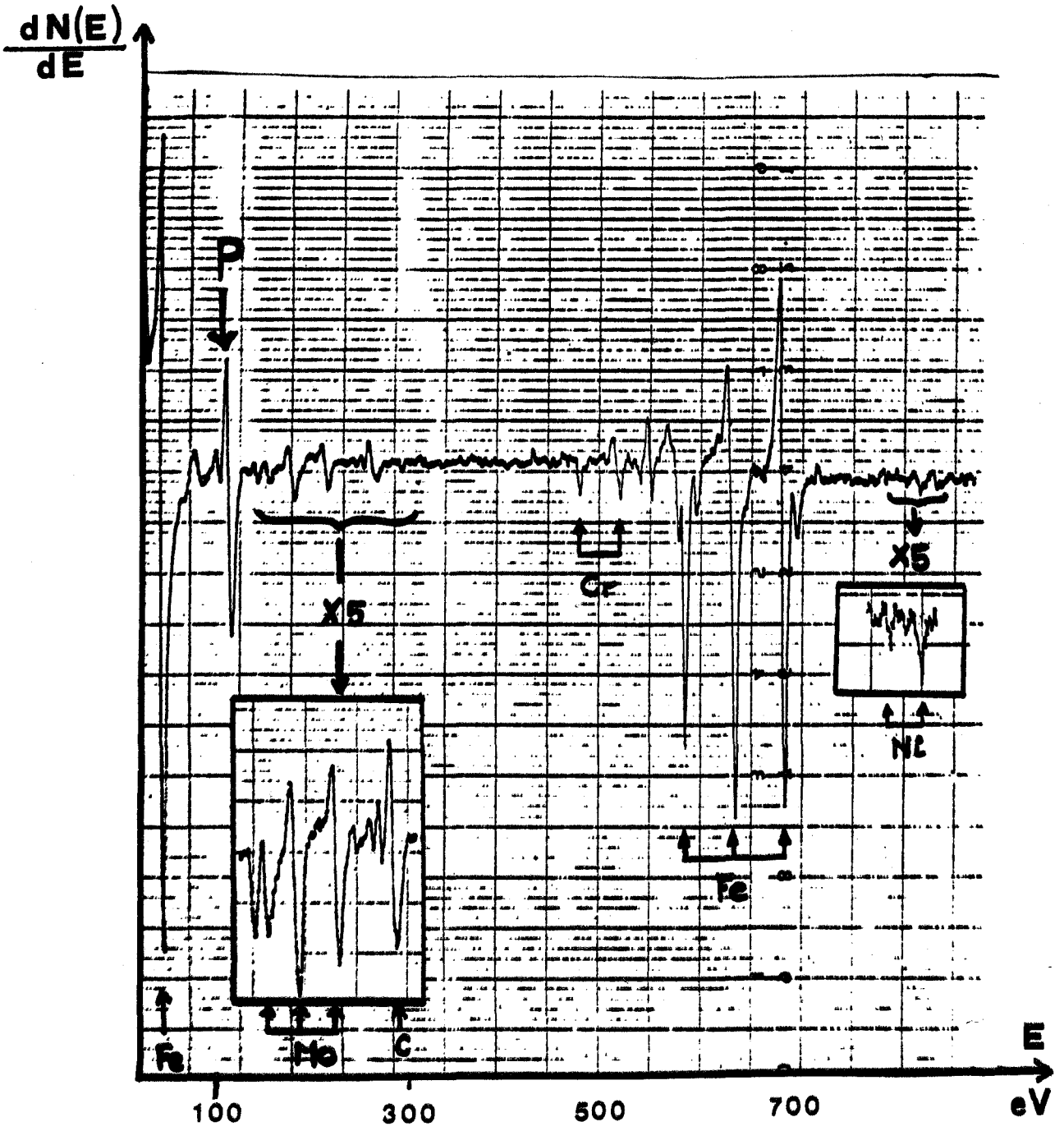


FIG.68 : Spectre AUGER dérivé - coulée 7 (P : 360ppm - Mo : 1,1%)
Traitement F_1.

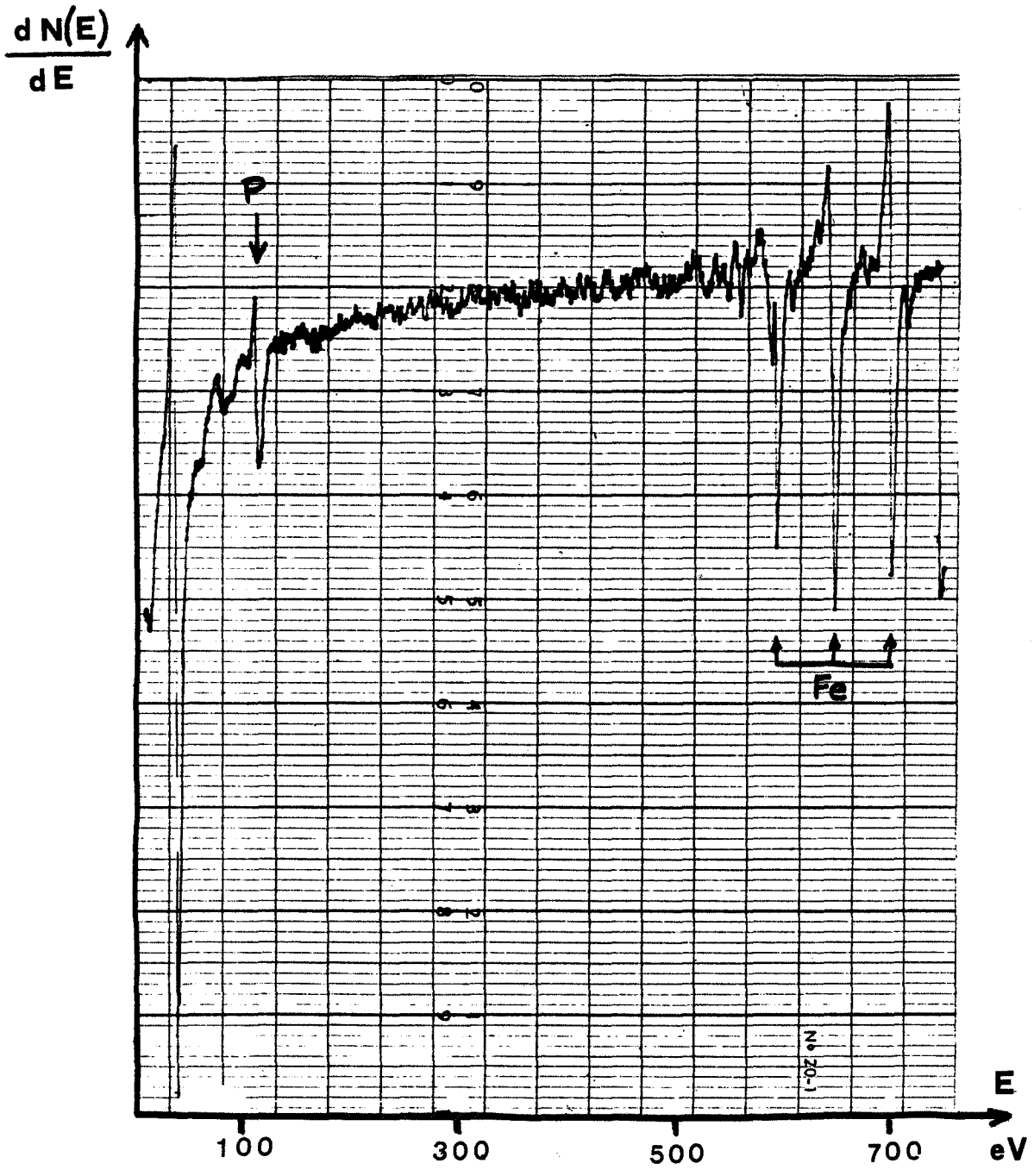


FIG.69 : Spectre AUGER dérivé - coulée 4 (P : 360ppm - Mo : 0%)
Traitement F_1.

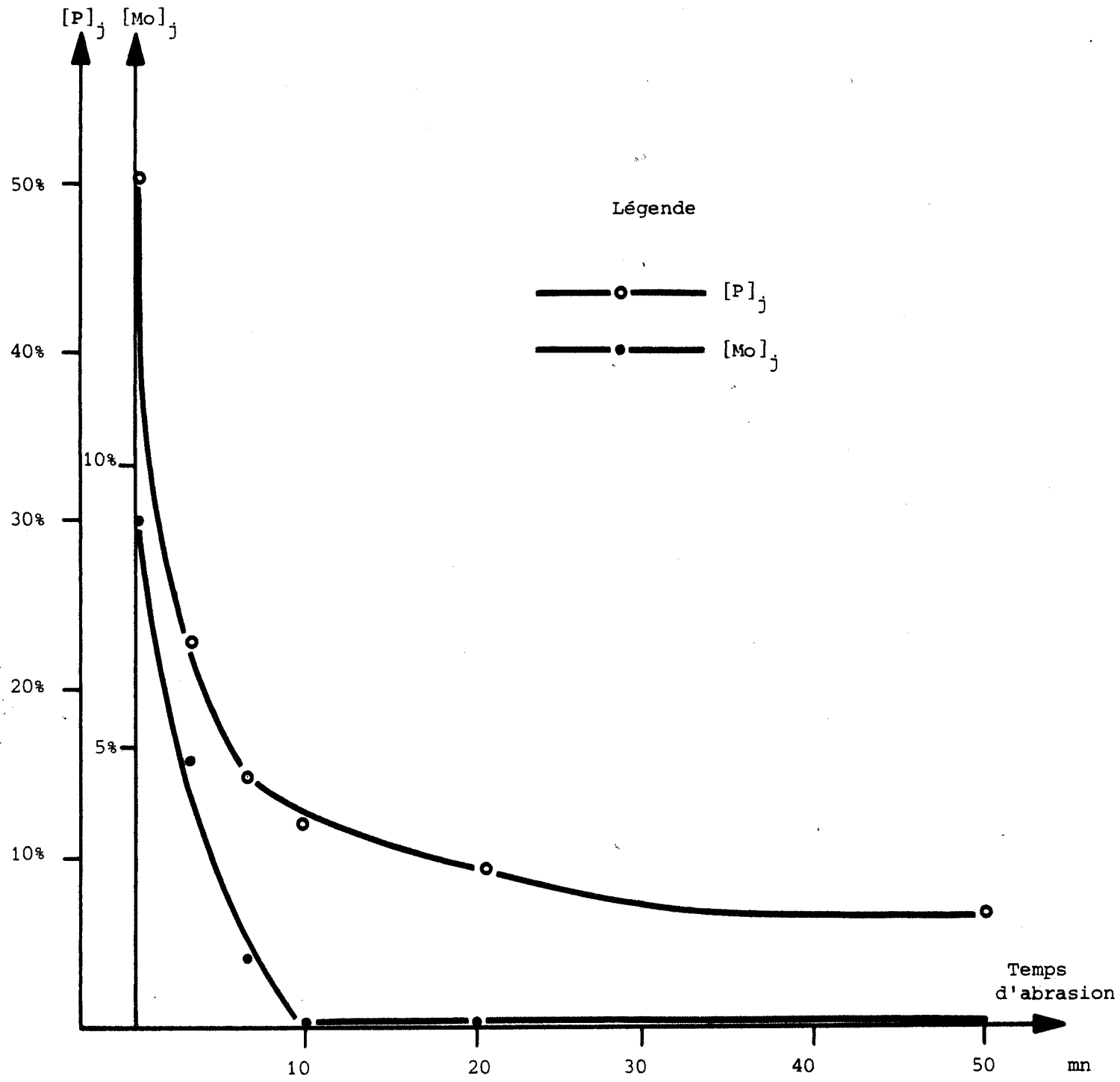


FIG.70 : Profil d'abrasion ionique : Coulée 5, contenant 360ppm et 0,3%Mo; P et Mo ségrégés

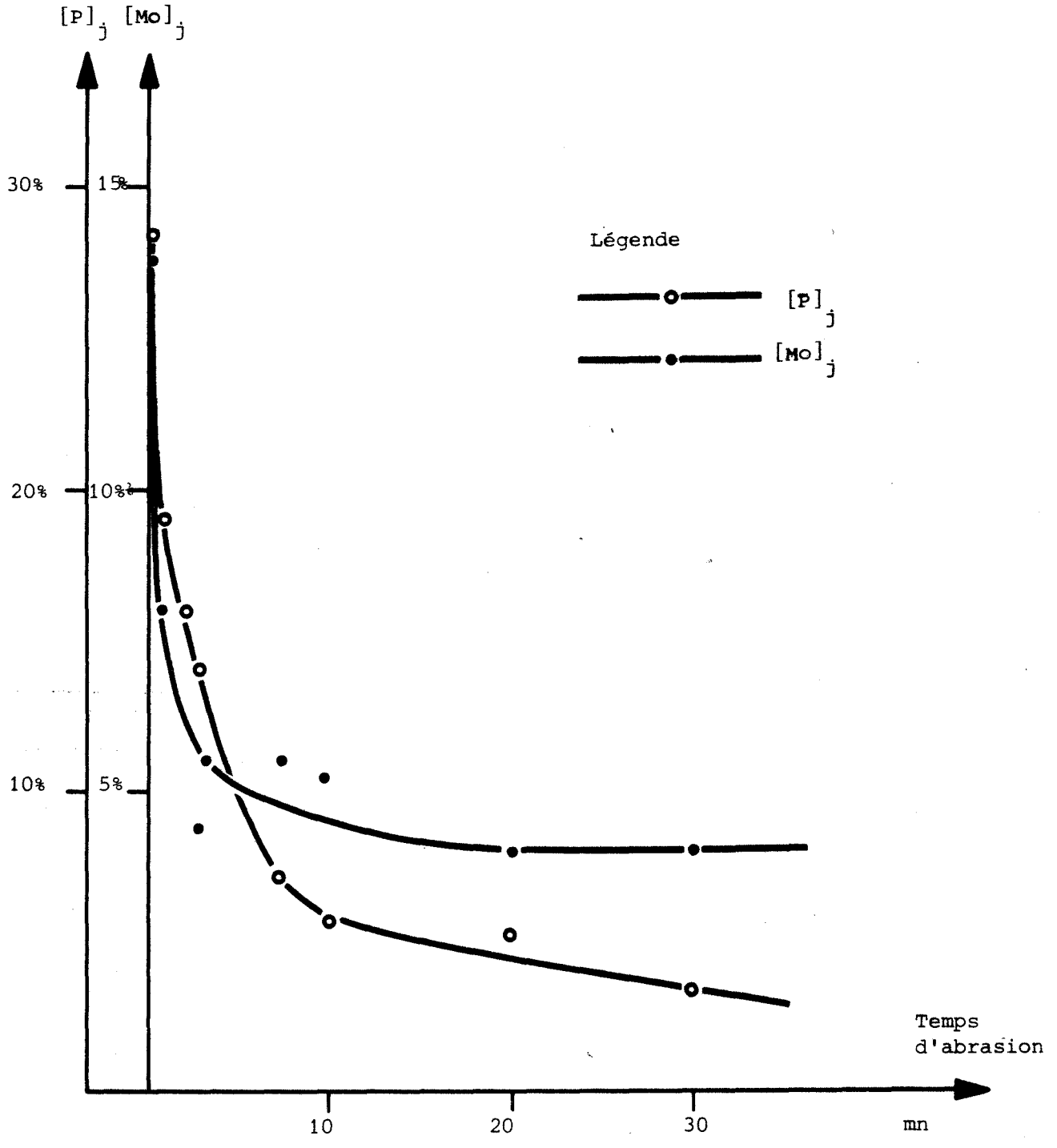


FIG.71 : Profil d'abrasion ionique : Coulée 7, contenant 360ppm et 1,1%Mo; P ségrégé, Mo ségrégé et précipité

Coulée	concentrations nominales pondérales		F_1		F_2	
			concentrations intergranulaires (% atomique)			
	$P_{(ppm)}$	$Mo_{(\%)}$	P	Mo	P	Mo
B	0	0,4				
P_6	51	0,32	20	6 S		
9	60	0,68	5	7 S	DUCTILE	
10	60	1,10	12 (8)	15 (10)	5	8 S
P_7	90	0,33	30	9 S		
12	110	0,70	12 (8)	7,5 S (5)	DUCTILE	
13	120	1,10	29	9,5 S 4 C	8	9 C
1	170	0	30	0	32	0
P_8	180	0,32	27	10 S	DUCTILE	
2	160	0,69	15	7,5 S	38	19 S
3	170	1,08	32	11,5 S 4,5 C	21,5	8 C
4	360	0	47	0	32	0
5	310	0,30	50,5	9 S	22	10,5S
6	350	0,70	50	17 S	38	12 S
7	350	1,08	40	8 C	30	7 C

S : ségrégation
C : carbure

FIG.72 : Concentrations intergranulaires en P et Mo dans les états F_1 et F_2.

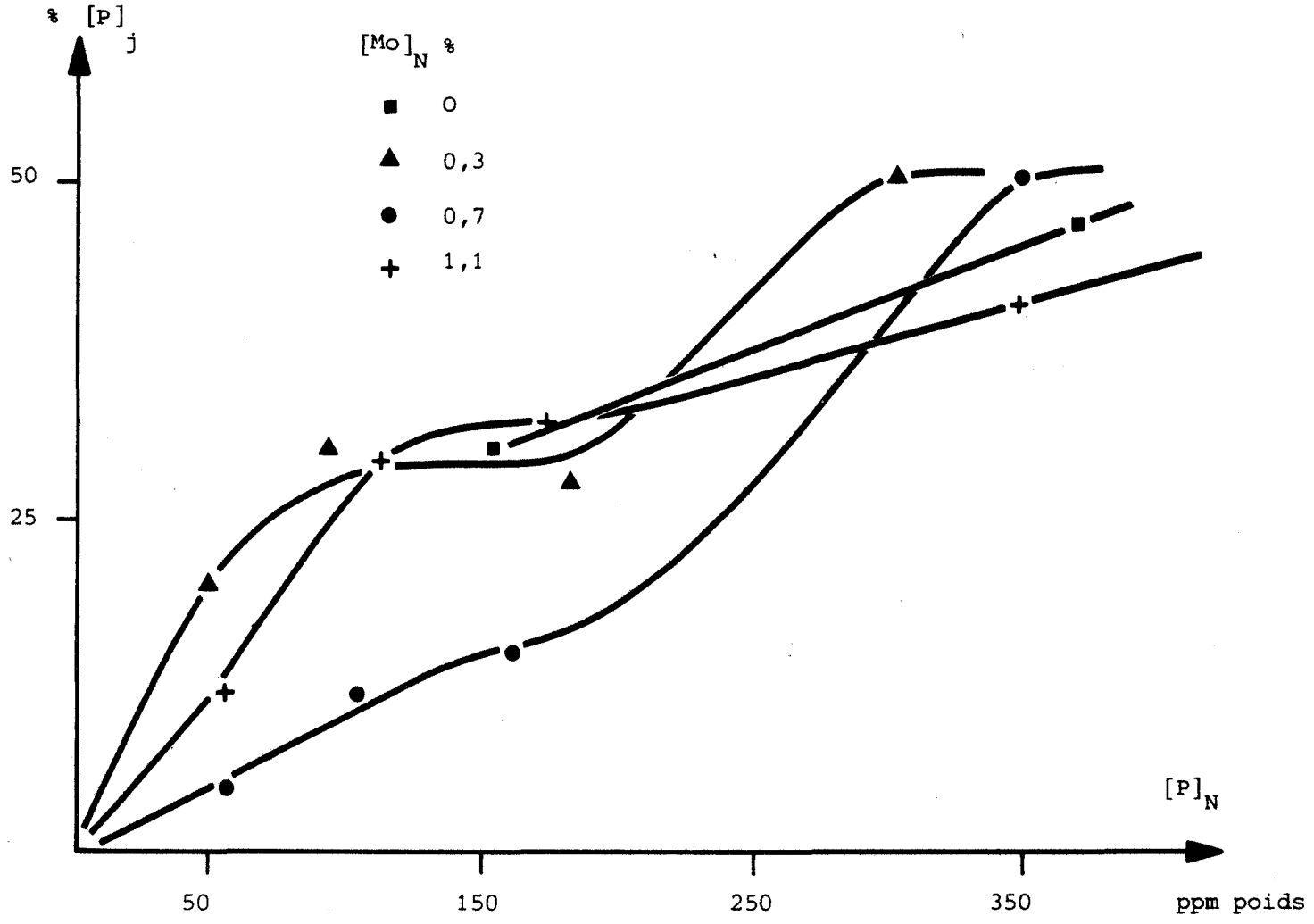


FIG.73 : Evolution de la ségrégation du phosphore avec sa concentration nominale dans l'état F_1.

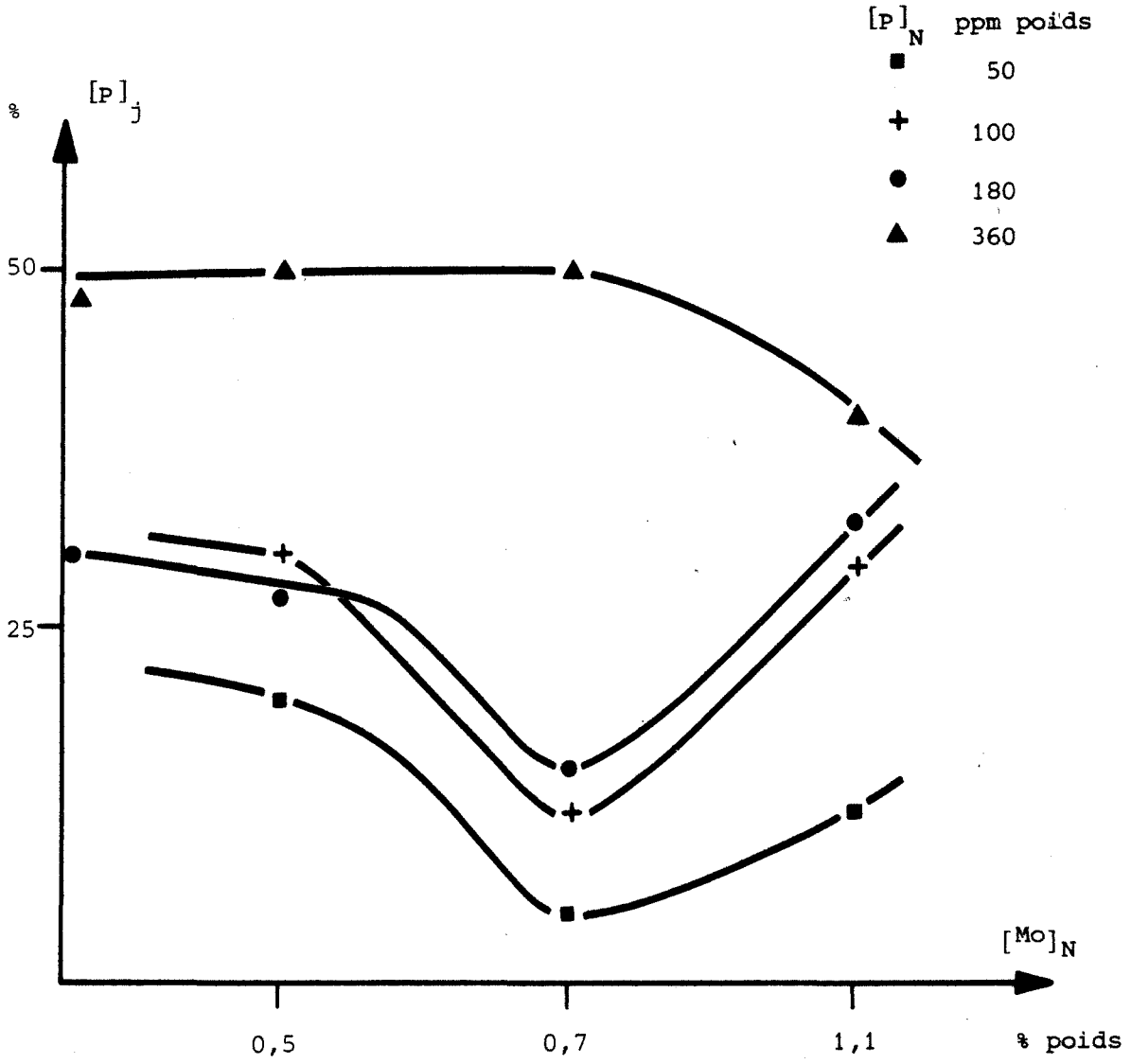


FIG.74 : Evolution de la ségrégation du phosphore avec la concentration nominale en molybdène dans l'état F_1.

par rapport à la surface totale nous a permis de calculer les valeurs corrigées des concentrarions.

Sur la plupart des éprouvettes, lorsque les pics caractéristiques de P et de Mo sont suffisamment importants (cf. fig. 68 et 69), nous avons relevé les profils d'abrasion permettant de distinguer les ségrégations des phases précipitées. Deux profils d'abrasion caractéristiques sont reproduits aux figures 70 et 71. Nous avons pu conclure à la présence de Mo sous forme ségrégée, précipitée (carbure) ou mixte (ségrégée et précipitée) et évaluer dans ce dernier cas la part due à la ségrégation et au précipité. Nous remarquons que l'abrasion de Mo ségrégé a toujours été complète et rapide, alors que l'abrasion de P est plus lente et toujours incomplète. nous pensons que ce fait n'est pas dû à une différence d'épaisseur de la couche ségrégée mais à une différence de rendement de l'abrasion entre ces deux éléments et à une migration de surface de P sous le faisceau électronique.

L'ensemble des concentrations mesurées est présenté dans le tableau de la figure 72. Lorsqu'une correction du résultat a été effectuée, le résultat brut est indiqué à côté entre parenthèses. La forme "ségrégée" ou "précipitée" de l'élément est indiquée dans tous les cas pour le molybdène, le phosphore étant uniquement présent au joint sous forme ségrégée.

3.422 - *Ségrégation du phosphore*

La ségrégation du phosphore croît avec sa valeur nominale jusqu'à 100 ppm. De 100 à 200 ppm, cette ségrégation évolue peu; au-delà de 200 ppm, elle croît de nouveau jusqu'à une valeur voisine de 50% dès que la teneur nominale en P est supérieure à 300 ppm (cf. fig. 73). Cette valeur de 50% semble correspondre à la saturation au joint de grain.

L'influence du molybdène sur la ségrégation du phosphore est assez complexe. Pour les aciers à forte teneur nominale en P (plus de 300 ppm), la ségrégation de P est saturante à 50% tant que la teneur nominale en Mo est inférieure ou égale à 0,7%; au-delà elle diminue sensiblement. Pour les aciers à plus faible teneur nominale en P (moins de 200 ppm), la ségrégation, importante en l'absence de Mo, décroît très peu jusqu'à 0,3% de Mo, présente un minimun très marqué pour les alliages à 0,7% de Mo, pour croître ensuite jusqu'à 1,1% de Mo (cf. fig. 74).

3.423 - *Ségrégation et precipitation du molybdène*

Pour les aciers à faible teneur nominale en P (moins de 200 ppm), la ségrégation de Mo croît rapidement avec sa teneur nominale jusqu'à 0,3%. Elle reste constante ou diminue légèrement lorsque la concentration nominale en Mo passe

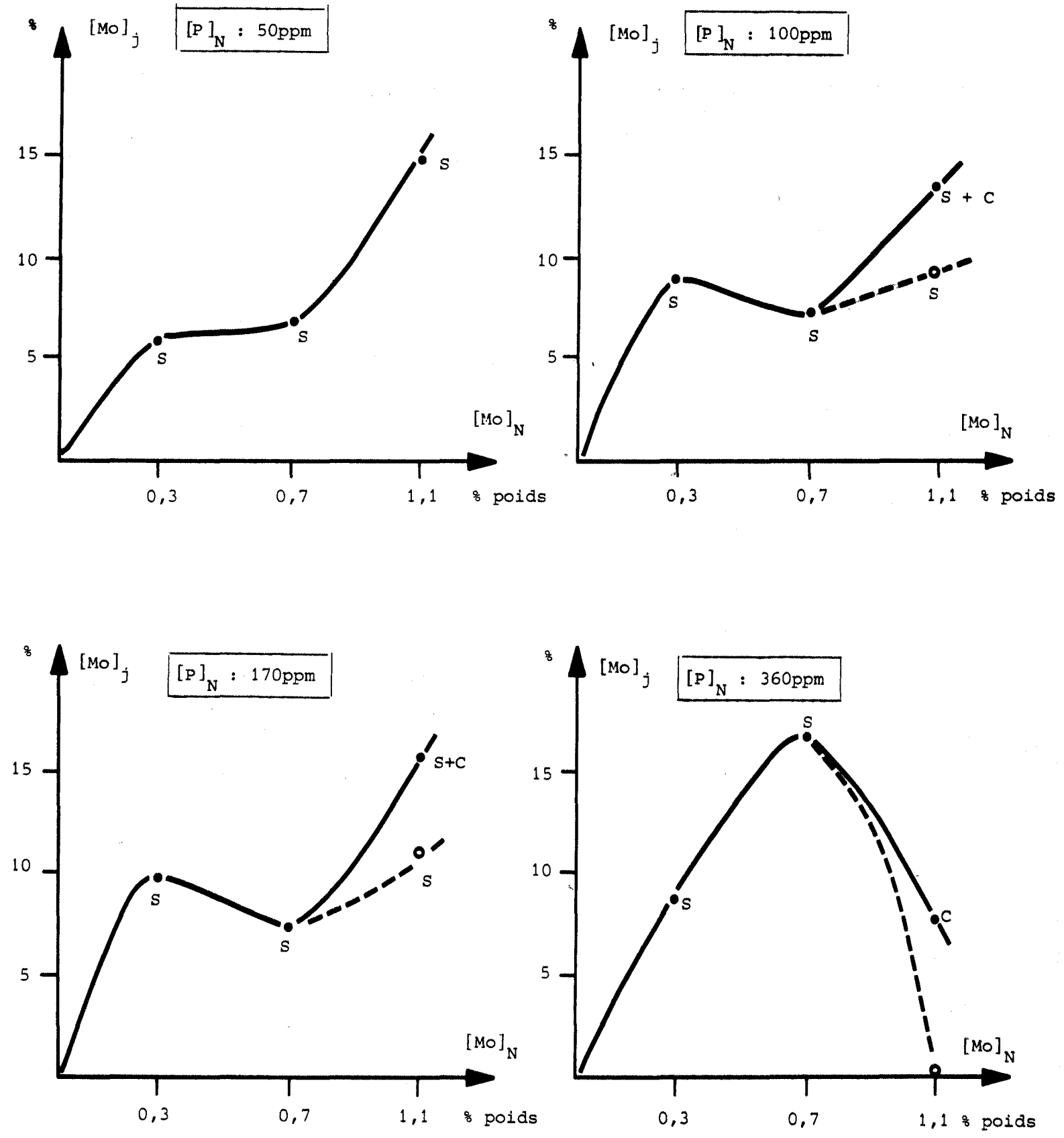


FIG.75 : Evolution de la concentration intergranulaire en Mo avec sa concentration nominale dans l'état F_1.

de 0,3 à 0,7 %et croît à nouveau au-delà, jusqu'à 1,1%. Une légère précipitation de Mo dans les carbures apparaît pour les aciers contanant 1,1% de Mo.

Pour les aciers à forte teneur nominale en P (voisine de 360 ppm), la ségrégation de Mo passe par un maximum pour l'acier ayant une concentration nominale en Mo de 0,7%. Elle est nulle pour l'acier contenant 1,1% de Mo, alliage dans lequel le Mo présent dans les joints de grains est entièrement inclus dans les carbures (cf. fig. 75).

3.43 - SEGREGATION AUX ANCIENS JOINTS D'AUSTENITE DANS L'ETAT F_2

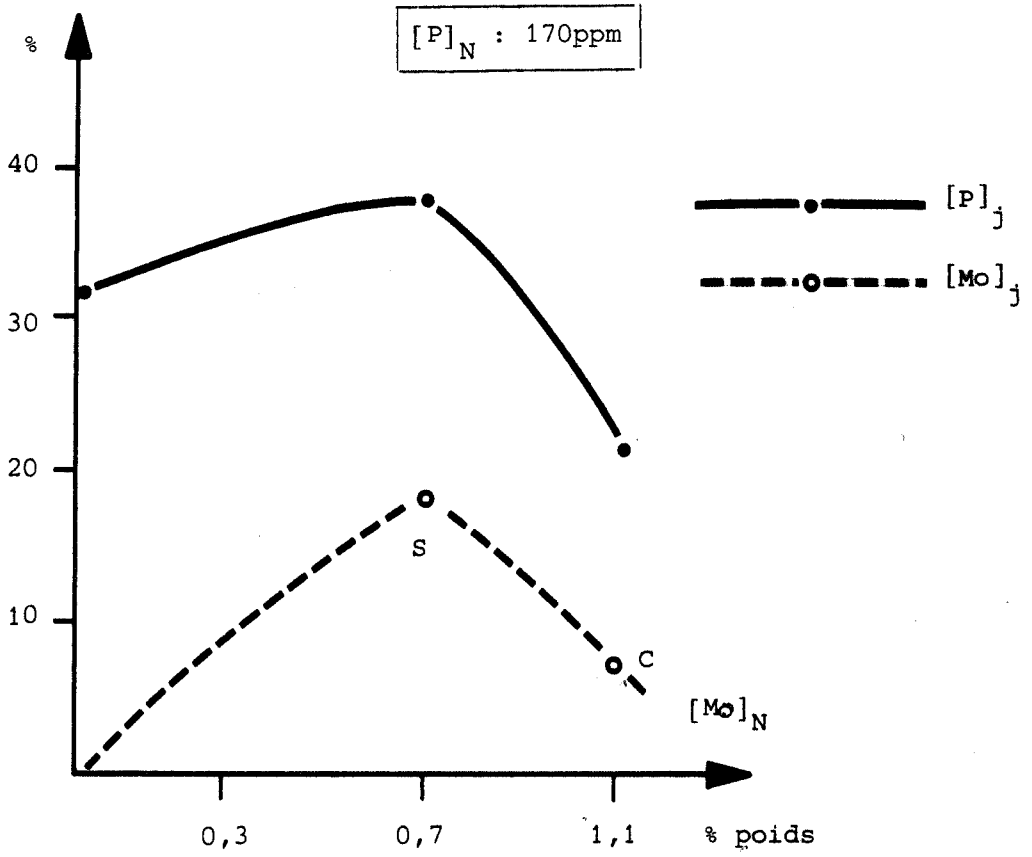
Les analyses spectromètriques des traitements F_2 sont moins complètes que celles des traitements F_1. Comme l'avaient montré les essais de résilience. (cf. paragraphe 2.32), ces états F_2 sont relativement peu fragilisés. Aussi un grand nombre d'éprouvettes n'ont-elles pas pu être rompues suivant un mode intergranulaire dans l'enceinte à ultra-vide.

Pour les alliages contenant 180 ou 360 ppm de P, les seuls qui aient fourni des résultats exploitables, la ségrégation de P évolue peu avec la teneur en Mo. Pratiquement constante de 0 à 0,7%, elle décroît légèrement pour les alliages à 1,1% de Mo. Parallèlement, la ségrégation de Mo passe par un maximum pour les alliages à 0,7% de Mo et est nulle pour les alliages à 1,1% de Mo dans lesquels le Mo présent dans les joints de grains est inclus dans les carbures (cf. fig. 76).

3.5 CONCLUSIONS

Les deux méthodes employéespour mettre en évidence les ségrégations intergranulaires (métallographie, spectromètrie d'électrons Auger) nous ont permis d'obtenir un ensemble de résultats, originaux pour la plupart.

1- La ségrégation du phosphore se produit le long de tous les joints de grains (anciens joints de grains d'austénite, joints entre paquets de lattes de martensite); son intensité est liée à l'énergie de l'interface considérée .
2- La ségrégation du phosphore dépend de la teneur nominale en Mo. Pour les aciers contenant moins de 300 ppm de phosphore, la ségrégation intergranulaire de cet élément est minimale pour 0,7% de Mo.
3- La ségrégation intergranulaire du molybdène dépend de sa teneur nominale. Pour les aciers contenant moins de 300 ppm de phosphore, la ségrégation intergranulaire de Mo est croissante sauf entre 0,3 et 0,7% où elle est constante voire légèrement décroissante. Pour les aciers à 1,1% de Mo, cet élément présent aux joints précipite en partie dans les carbures.



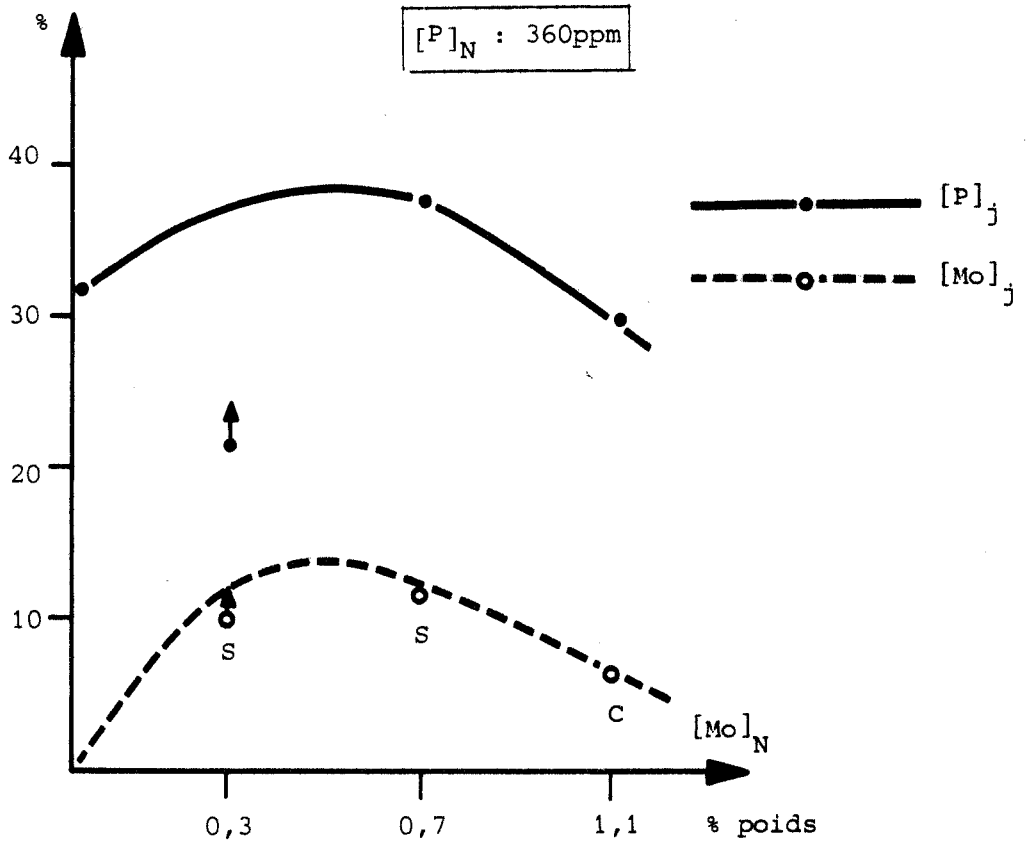


FIG.76 : Evolution des concentrations intergranulaires en P et Mo avec la concentration nominale en Mo dans l'état F_2.

4- Les aciers à 360 ppm de P présentent un minimum de fragilisation dans le cas de 0,7% de Mo. Pourtant la ségrégation du P dans les anciens joints de grains d'austénite est constante quelle que soit la teneur en Mo entre 0 et 0,7%. Ainsi la ségrégation du P ne permet pas d'expliquer totalement les variations de la fragilisation.

CHAPITRE 4 - SÉGRÉGATIONS INTERGRANULAIRES DANS LES ALLIAGES Fe-P ET Fe-Mo-P

4.1 INTRODUCTION

Les essais mécaniques et les mesures de ségrégations intergranulaires nous montrent que le comportement de l'acier 20CND10, après trempe et revenu fragilisant, est lié au bilan des réactions Mo-P et Mo-C. Dans les aciers, ces interactions sont en partie masquées par la présence des autres éléments, principalement Mn, Ni et Cr. Aussi, pour bien comprendre les mécanismes élémentaires de la fragilisation, doit-on isoler le rôle des éléments Fe, Mo, C et P dans les alliages simples. De telles études ont été faites dans le passé. Par exemple, HOPKINS et TIPLER (53) montrèrent que P fragilise les joints de grain d'alliages Fe-P et que C inhibe cette fragilisation; mais les alliages qu'ils élaborèrent avaient comme base un fer électrolytique contenant S (60 ppm poids) et N (20 ppm poids). Ces éléments étant réputés très fragilisants après revenu à de très faibles concentrations (7). Très récemment, DUMOULIN et al. (38) étudièrent la coségrégation de P et Mo dans des alliages Fe-P-Mo dont le fer de base contient aussi S (60 ppm poids) et N (22 ppm poids) : d'après leurs analyses par spectrométrie Auger, ces auteurs ont conclu à une compétition des ségrégations intergranulaires de P et S et qu'il n'est pas possible de supprimer totalement la ségrégation de S.

Il était utile de reprendre l'étude des ségrégations intergranulaires dans des alliages binaires, ternaires ou quaternaires de compositions contrôlées, élaborés à partir de fer de très haute pureté, pour s'affranchir des difficultés mentionnées ci-avant. Nous avons ainsi élaboré une série d'alliages à teneur en phosphore constante (260 ppm poids); avec ou sans addition de carbone (0,2% poids) et une teneur variable en Mo (0 à 2% poids) nous rapportons quelle est l'influence de C sur la fragilité intergranulaire de ces alliages et présentons les résultats des analyses spectrométriques effectuées sur les alliages présentant une fragilité intergranulaire.

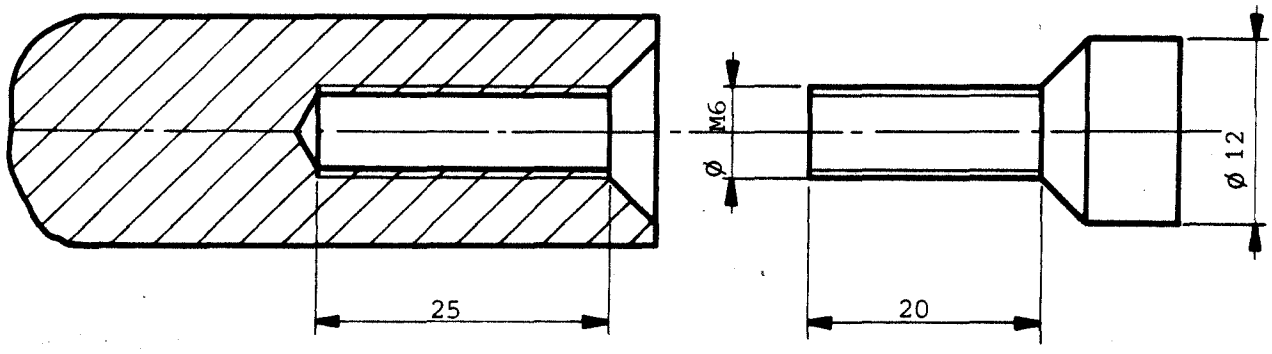


FIG.77 : Lingot usiné pour addition de phosphore.

4.2 LES ALLIAGES ELABORES

4.21 - LA BASE ET LES ELEMENTS D'ADDITION

Le métal de base est l'éponge de fer de très haute pureté, produite au laboratoire à partir de fer électrolytique industriel, suivant un procédé mettant en jeu l'extraction des impuretés par des solvants organiques (54). Les teneurs des diverses impuretés sont inférieures à 1 ppm poids, exceptées celles de Si (<25ppm), C, N et O. En ce qui concerne les trois derniers éléments, la fusion ultérieure de cette éponge, sous flux d'un mélange réducteur argon-hydrogéne 20%, permet d'abaisser leur teneur : C (<5ppm), N_2(<5ppm) et O_2(<1ppm).

Les additions de C se font à l'aide de carbone graphite en poudre. Les additions de P se font à l'aide de phosphore rouge en poudre dont l'humidité résiduelle est importante. Les additions de Mo se font à l'aide de métal purifié par zone fondue flottante au laboratoire.

4.22 - ELABORATION DES ALLIAGES

Les alliages sont élaborés sous argon, en nacelle d'argent refroidie, dans un four à induction. L'introduction de C et Mo ne pose aucun problème : ces additions sont posées sur le lingot de fer pur. L'alliage est obtenu par simple fusion. Le phosphore est introduit dans un second temps, suivant une méthode mise au point au laboratoire pour l'indroduction de Se (55) : la dose d'addition est placée dans un trou usiné suivant l'axe longitudinal du lingot et obturé par un bouchon fileté, usiné dans le même alliage, dont la tête conique est serrée sur le cône équivalent de l'orifice du trou, pour assurer l'étanchéité (cf.fig.77). Au préalable le lingot usiné et le bouchon ont été dégraissés par ultra-sons dans des bains d'acétone et d'alcool absolu. L'opération de remplissage est faite ensuite en boîte à gants, sous argon, afin d'emprisonner le minimum d'oxygène et de vapeur d'eau au contact du phosphore. Le lingot est fondu immédiatement après le remplissage; la tête du bouchon est préchauffée, de façon à favoriser l'étanchéité du cône par dilatation, avant la fusion; malgré cette précaution, une fuite de gaz se produit pendant la montée en température qui précède la fusion, consécutive à une réaction entre P et H_2O. Le rendement de l'addition de P est donc assez mauvais : les analyses chimiques des lingots (cf.fig.24) montrent qu'il est sensiblement constant et voisin de 65%.

4.23 - MISE EN FORME

Le lingot se présente sous la forme d'un barreau de 10 à 12cm de longueur, de section oblongue, d'une masse de 250g environ. Il est pilonné à froid jusqu'à obtention d'une barre de section carrée 12 x 12mm. Afin d'éviter une pollution de surface, le tas et la masse du marteau-pilon sont dégraissés à l'acétone et à l'alcool, puis décapés à l'acide chlorhydrique. Après le pilonnage, la barre subit un revenu de 1 heure à 750°C sous flux d'argon pour supprimer les contraintes internes.

4.24 - DECOUPAGE-ANALYSE

Pour limiter la quantité de fer utilisée et l'usinage, les éprouvettes AUGER que nous avons utilisées dans le cas des "alliages purs" sont parallélépipédiques (25mm de longueur, de section 4 x 4mm et présentant une entaille). Le découpage est fait à l'aide d'une tronçonneuse équipée d'une meule de 0,5mm d'épaisseur.

La composition chimique de ces alliages (cf.annexe A4) a été déterminée par spectrométrie optique par décharge luminescente (46), pour consommer le minimum de matière. Cette technique nécessite l'étalonnage des raies des éléments à doser : celui-ci a été fait à l'aide d'une éprouvette d'acier 20CND1010 synthétique, dont la composition chimique avait été déterminée, selon les éléments à doser, par calorimétrie ou par radioactivation. L'homogénéité des coulées a été contrôlée en analysant le coeur et les deux extrémités des lingotins : nous n'avons pas détecté d'écarts supérieurs à 10 ppm poids. La méthode d'élaboration utilisée assure à la fois une bonne reproductibilité et une bonne homogénéité.

4.3 TRAITEMENT THERMIQUE ET FRAGILITE INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES

La dernière partie de la préparation des éprouvettes pour analyse par spectrométrie AUGER est le traitement thermique qui se décompose en deux phases :

- le revenu à haute température pour fixer la structure métallurgique. Pour ne pas influer sur les ségrégations intergranulaires, il faut que les joints de grains ne migrent pas pendant la suite du traitement thermique. Ce revenu détermine l'état de référence.
- le revenu de ségrégation.

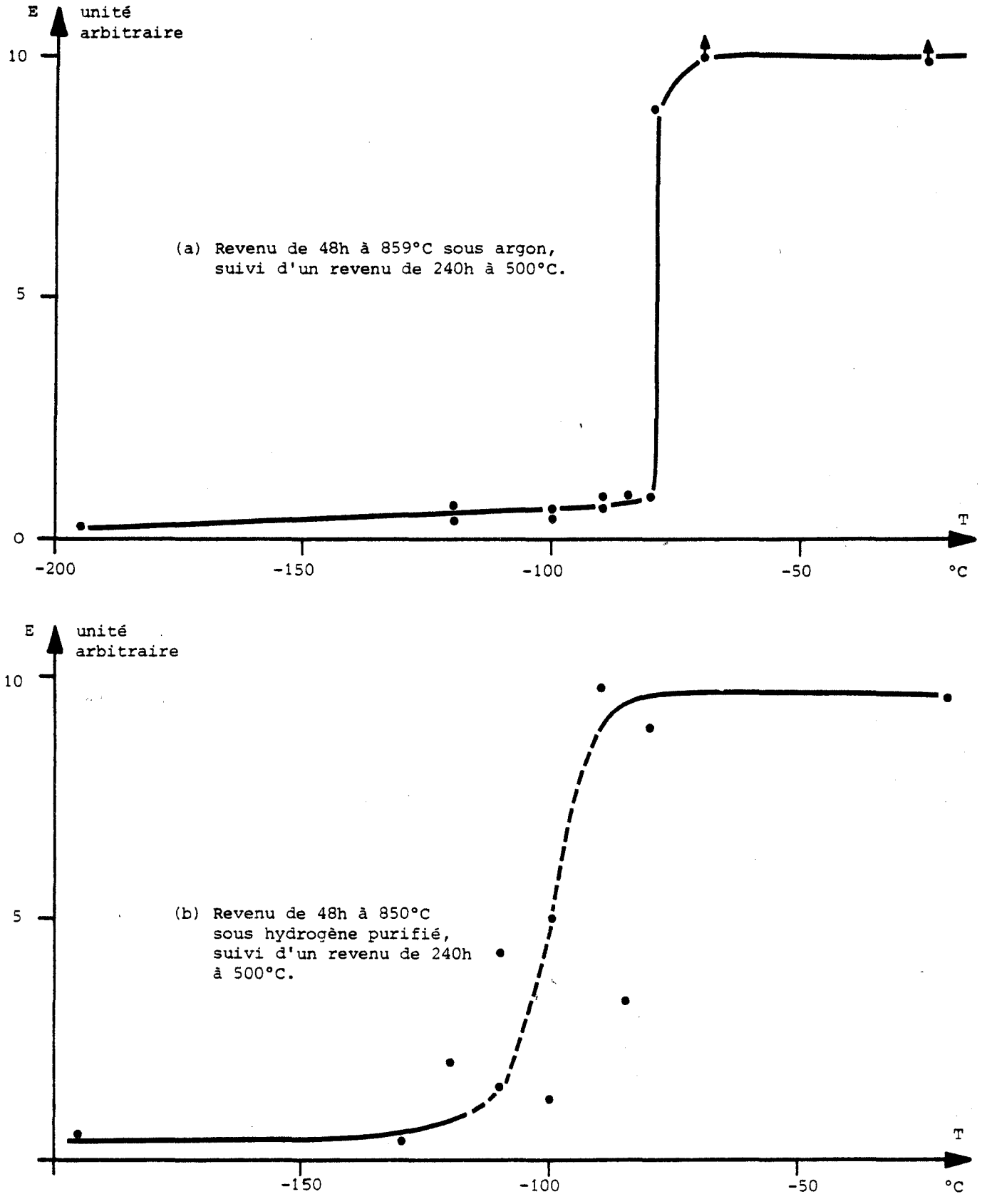


FIG.78 : Courbes de transition de l'alliage A (Fe-P).

La rupture suivant le mode intergranulaire est indispensable pour pouvoir faire une analyse des joints par spectrométrie AUGER. Les travaux de DUMOULIN et al.(38) sur des alliages Fe-Mo.P. contenant en impuretés S (60 ppm poids), N (22 ppm poids) et C (26 ppm poids), ont montré qu'après le revenu de ségrégation les surfaces de fracture à très basse température présentent une majorité de décohésions intergranulaires. Mais la composition des alliages en question diffère des nôtres sur deux points : les concentrations d'une part en P (400 ppm poids) et d'autre part en S et N y sont plus élevées. Pour des alliages à teneur relativement plus élevée en C, les seuls travaux que nous connaissions sont ceux de HOPKINS et TIPLER (53) : des ruptures intergranulaires furent observées sur des alliages contenant 0,15% de C; il faut noter que la concentration nomimale en P de ces alliages est beaucoup plus élevée (0,1%) et que celle en S et N est suffisamment élevée (cf.§.4.1) pour que ces éléments jouent un rôle dans la fragilisation des joints de grains.

4.31 - COMPORTEMENT DES ALLIAGES TRAITES EXCLUSIVEMENT SOUS ARGON

Un premier lot d'éprouvettes fut soumis au traitement thermique suivant :

- revenu à 800°C, en ampoule scellée sous faible pression d'argon (60 torr à 20°C).
- refroidissement à l'eau.
- revenu à 500°C pendant 240h, en ampoule scellée sous faible pression d'argon (60 torr à 20°C).
- refroidissement à l'eau.

La température du premier revenu est très inférieure à la température du début de changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ (919°C pour l'alliage Fe-P) que nous avons déterminée par dilatométrie différentielle. La ségrégation de P et Mo est due au second revenu dont la température et la durée doivent permettre d'atteindre une ségrégation d'équilibre importante. Pour l'alliage Fe-P, la température de transition ductile-fragile, déterminée sur la courbe de transition tracée à partir d'essai de résilience sur micro-éprouvettes à entaille en V est de -80°C (cf.fig.78). L'observation au microscope électronique à balayage des surfaces de fracture n'a permis de détecter que quelques décohésions intergranulaires sur les surfaces de rupture fragile.

Les ruptures d'éprouvettes AUGER, dans le spectromètre, à une température voisine de -120°C ont donné les résultats suivants :

- pour les alliages A (Fe-P) et B (Fe-P-Mo 0,5%), les ruptures fragiles sont essentiellement transgranulaires par clivage.

Quelques rares petites zones de décohésions intergranulaires, sur lesquelles l'analyse AUGER a mis en évidence de faibles ségrégations non quantifiables de P et Mo, ont été observées.
- pour tous les autres alliages, aucune décohésion intergranulaire n'a été détectée.

Cet ensemble de résultats montre que la fragilité intergranulaire des alliages des travaux de DUMOULIN et al. (38) est principalement due à la ségrégation, même faible de S et N et que P fragilise assez peu les joints de grains de ces alliages. Outre le faible pouvoir fragilisant de P, la faible fragilité intergranulaire peut encore avoir deux causes :

- la ségrégation de Mo inhibe la fragilisation de P, mais celà n'explique pas l'absence de fragilité intergranulaire de l'alliage A, sans Mo.
- le carbone présent en trace dans la matrice (C<5 ppm) ségrége aux joints et les consolide. Ce rôle du carbone a été mis en évidence par PICHARD dans le cas du fer pur (12).

C'est pour tester cette deuxième hypothèse qu'un lot d'éprouvettes des alliages Fe-Mo-P "sans carbone" fut soumis à un traitement thermique susceptible d'entraîner une décarburation très poussée.

4.32 - COMPORTEMENT DES ALLIAGES REVENUS A HAUTE TEMPERATURE SOUS HYDROGENE

Le traitement thermique auquel fut soumis ce second lot d'éprouvettes comporte les phases suivantes :

- revenu à 850°C pendant 48h sous flux d'hydrogène purifié par passage sur zéolithes.
- refroidissement lent, four coupé sous flux d'hydrogène purifié.
- revenu à 500°C pendant 240h en ampoule scellée sous faible pression d'argon (60 torr à 20°C).
- refroidissement à l'eau.

Le traitement de revenu à haute température sous hydrogène purifié est réputé très décarburant (12). Les techniques habituelles de dosage ne permettent pas de mesurer les très faibles teneurs en carbone (<5 ppm). Aussi avons-nous fait appel à une technique très sensible de radioanalyse(cf.annexe A5) pour situer les teneurs en C de nos échantillons après les différents traitements.

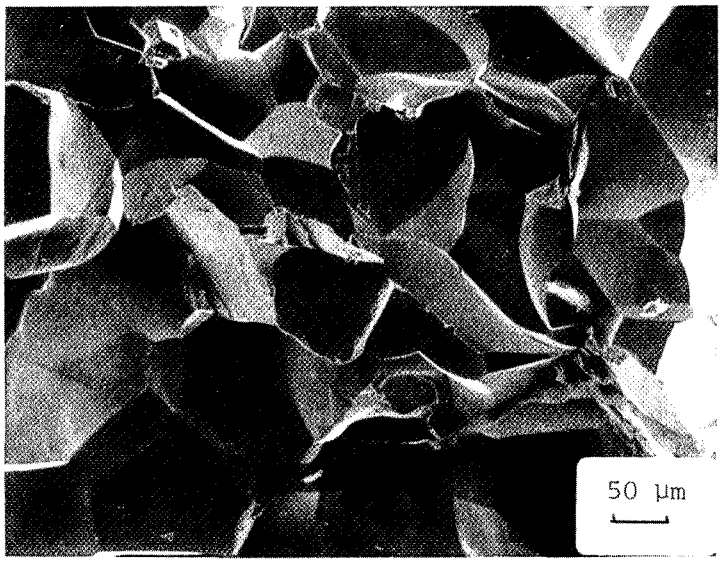


FIG.79 : Faciès de rupture à basse température, après traitement de décarburation et ségrégation de P pendant 240h à 500°C. Alliage A (Fe-P).

Le coût élevé de ces analyses a imposé que nous nous limitions à une ou deux déterminations par cas. Les résultats suivants ont été obtenus :

	Traitement thermique	Concentration ponderale en C
1	Revenu à 850°C sous argon (ampoule scellée).	$1 \pm 0,3$ ppm
2	Revenu à 850°C sous flux d'hydrogène purifié.	$0,2 \pm 0,07$ ppm
3	Revenu à 850°C sous argon, suivi d'un revenu à 500°C en ampoule scellée sous argon.	$0,66 \pm 0,11$ ppm $0,46 \pm 0,11$ ppm
4	Revenu à 850°C sous hydrogène purifié, suivi d'un revenu à 500°C en ampoule scellée sous argon.	$0,09 \pm 0,07$ ppm $1,3 \pm 0,3$ ppm

Selon nous, ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante :

1°) L'écart de concentration important constaté sur les deux échantillons ayant subi le traitement n°4 traduit l'hétérogénéité du lingotin à son élaboration (cf.§ 4.22) : à cause de la taille réduite de l'inducteur, le métal n'est jamais entièrement fondu, ce qui entraîne d'inévitables ségrégations.

2°) Le revenu à 500°C, en ampoule scellée contenant une faible pression d'argon, n'entraîne pas de recarburation sensible, comme nous aurions pu le craindre à priori.

3°) Comme les analyses après les traitements n°1 et 2 ont été faites sur deux plaquettes prélevées côte à côte , nous pouvons conclure que le revenu à 850°C sous flux d'hydrogène purifié permet bien une décarburation très poussée.

La température de transition déterminée pour l'alliage A, ayant subi ce traitement de décarburation, à l'aide des mêmes micro-éprouvettes que dans le cas précédent (cf.§ 4.31) est voisine de -100°C (cf.fig.78). La dispersion des résultats dans la zone fragile et de transition est très importante. Le traitement décarburant semble avoir favorisé la déformation plastique. Cet effet du revenu sous hydrogène à haute température n'a pas été expliqué. L'observation au microscope électronique à balayage des surfaces de fracture fait apparaître l'existence d'une proportion relativement grande de décohésions intergranulaires (cf.fig.79).

La dispersion des résultats lorsque la rupture est fragile s'explique par la compétition entre les deux modes de rupture : décohésion intergranulaire et clivage transgranulaire.

Ainsi, grâce à ce traitement thermique, les fractures à -120°C d'éprouvettes AUGER des alliages A (Fe-P) et B (Fe-P-MO 0,5%) ont été, dans presque tous les cas, mixtes avec des aires de décohésions intergranulaires assez importantes. Par contre, les alliages C (Fe-P-Mo 1%) et D (Fe-P-Mo 2%) n'ont présenté que des ruptures par clivage.

4.33 - CONCLUSIONS

Ces premières observations, à caractère qualitatif, montrent que :

- la ségrégation de P fragilise peu les joints de grains ferritiques des alliages Fe-Mo-P.
- la ségrégation de S et N, impuretés qu'on ne peut éviter qu'en utilisant du fer extrêmement pur, est très fragilisante dans ce type d'alliage.
- le carbone, présent dans la matrice à une teneur de 1 ppm, suffit pour inhiber la fragilité induite par la ségrégation de P.
- le molybdène consolide les joints de grains fragilisés par le phosphore.

Avec les méthodes d'analyse spectrométrique des surfaces, il n'est donc pas possible d'étudier l'influence de l'interaction Mo-C sur la coségrégation de P et Mo aux joints de grains.

4.4 MESURES DES SEGREGATIONS INTERGRANULAIRES PAR SPECTROMETRIE AUGER

Comme nous venons de le voir, après les revenus de ségrégation, deux alliages ont présenté une fragilité intergranulaire suffisante pour permettre une analyse spectométrique de la composition chimique des joints de grains : il s'agit de l'alliage binaire Fe-P décarburé et de l'alliage Fe-Mo-P décarburé, à 0,5% de M. Les ségrégations y ont été mesurées à trois températures, après des temps de maintien variables 60, 240 et 1000h.

4.41 - ALLIAGE Fe-P

Les surfaces de fracture, obtenues sous ultra-vide, à très basse température, sont toutes mixtes, clivages et décohésions intergranulaires. Après un revenu de moins de 240h, le pourcentage des joints de grains dans la surface d'analyse est important et l'analyse spectrométrique est très bonne. Après le revenu de 1000h, ce pourcentage est plus faible et l'analyse spectrométrique difficile.

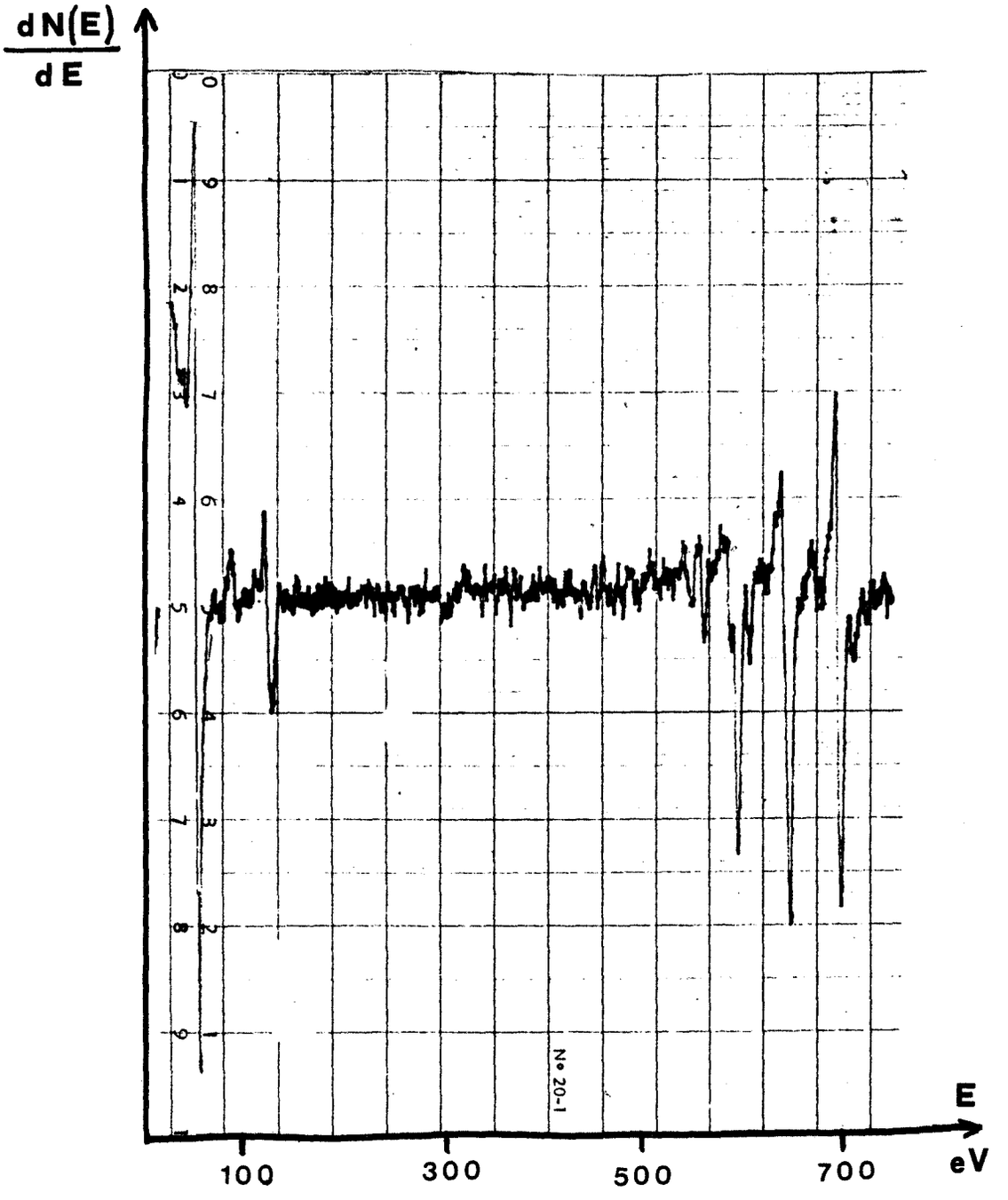


FIG.80 : Spectre d'électrons AUGER. Rupture intergranulaire de l'alliage A après revenu 240h à 500°C.

A	O	60h	240h	1000h
450°C	26	28	30	
500°C	26	31	47	>35,2
550°C	26	22	>11	22

A - Ségrégation de P dans l'alliage A (Fe-P) (exprimée en pourcentage de monocouche atomique).

B	O		60h		240h		1000h	
	P(%)	Mo(%)	P(%)	Mo(%)	P(%)	Mo(%)	P(%)	Mo (%)
450°C			>6	>2	29	12	>15	>5,5
500°C					37	14	39	15
550°C			22	5	27	8	30	13,2

B - Ségrégation de P et Mo dans l'alliage B (Fe-P-Mo) (exprimée en pourcentage de monocouche atomique)

FIG.81 : Résultats de l'analyse par spectrométrie AUGER des joints de grains des alliages Fe-P et Fe-P-Mo.

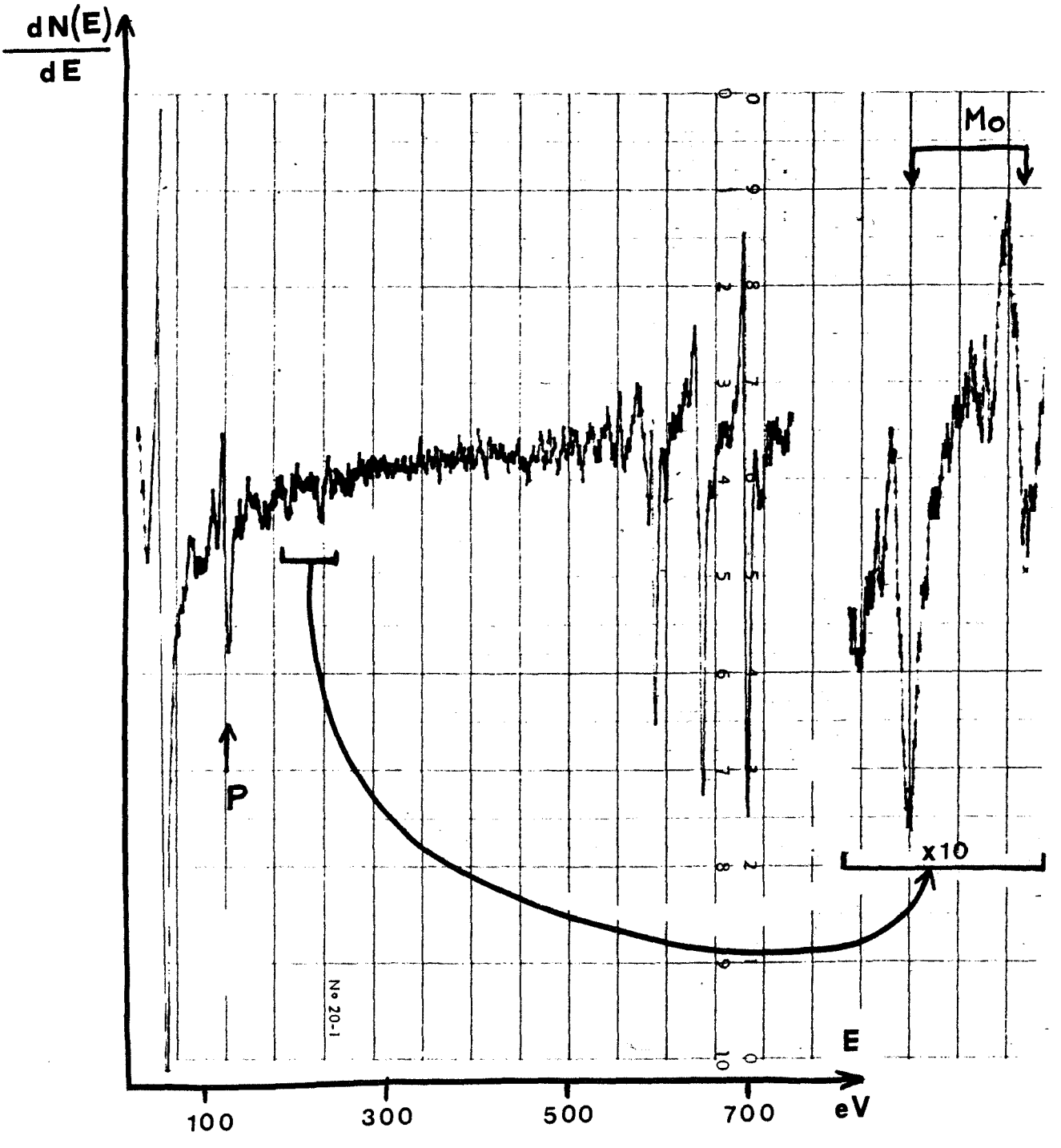


FIG.82 : Spectre d'électrons AUGER. Rupture intergranulaire de l'alliage A après revenu 240h à 500°C.

Cette plus faible fragilité intergranulaire est peut être due à une concentration plus élevée en carbone des éprouvettes ayant subi ce traitement, et que le traitement sous hydrogène n'a pas pu supprimée. La figure 80 présente un spectre d'électrons AUGER obtenu sur une éprouvette ayant subi un revenu de 240h à 500°C. Ce spectre montre bien la présence unique de P sur le joint (absence de S,N,C,O). Les résultats quantitatifs déduits de l'ensemble des analyses concernant l'alliage Fe-P sont présentés dans le tableau A de la figure 81.

Le revenu à 850°C sous hydrogène est le traitement définissant l'état de référence. La présence d'hydrogène pur dans le tube laboratoire nous a contraint à laisser refroidir le four avant d'en retirer les éprouvettes. Ce refroidissement lent (8h) entraîne une ségrégation importante qui bien sûr a une influence sur les cinétiques de ségrégation qui suivent. Ainsi la ségrégation d'équilibre a été obtenue, pour les revenus à 500 et 550°C, en des temps relativement courts (240h maximum). Par contre la cinétique de ségrégation à 450°C est très lente et l'état d'équilibre qui, d'après les théories (cf.§ 1.2), doit correspondre à une concentration intergranulaire plus élevée qu'à 500 et 550°C, n'a pas pu être observé.

4.42 - ALLIAGES Fe-Mo-P

Un seul alliage ternaire a pu être analysé par spectrométrie AUGER, son analyse chimique est P : 260 ppm, Mo : 0,5%. Les traitements thermiques qu'ont subis les éprouvettes de cet alliage sont les mêmes que ceux subis par l'alliage Fe-P (cf.§ 4.41). Les surfaces de fracture, à très basse température, sous ultra-vide, sont mixtes : clivages et décohésions intergranulaires. Le pourcentage de rupture intergranulaire dans les surfaces analysées est très faible, voire nul, sans revenu ou après le revenu de 60h; il ne devient notable qu'après les revenus les plus longs. Le spectre d'électrons AUGER de la figure 82 a été obtenu sur une éprouvette ayant subi un revenu à 500°C de 240h : nous y notons la présence exclusive de P et Mo sur les joints de grains. Les résultats quantitatifs obtenus à partir de l'ensemble des analyses sont présentés dans le tableau B de la figure 81. L'état de référence défini par le revenu sous hydrogène n'est pas connu, l'éprouvette correspondante ne présentant aucune fragilité intergranulaire. Comme pour l'alliage binaire Fe-P, l'état d'équilibre n'est atteint que pour les revenus à 500 et 550°C; pour des temps de maintien inférieurs à 1000h.

4.43 - COMPARAISON DE NOS RESULTATS A CEUX DE LA REFERENCE (38)

De la comparaison de nos résultats à ceux publiés par DUMOULIN et al. (38)concernant des alliages contenant S et N en impuretés, plusieurs remarques peuvent être faites :

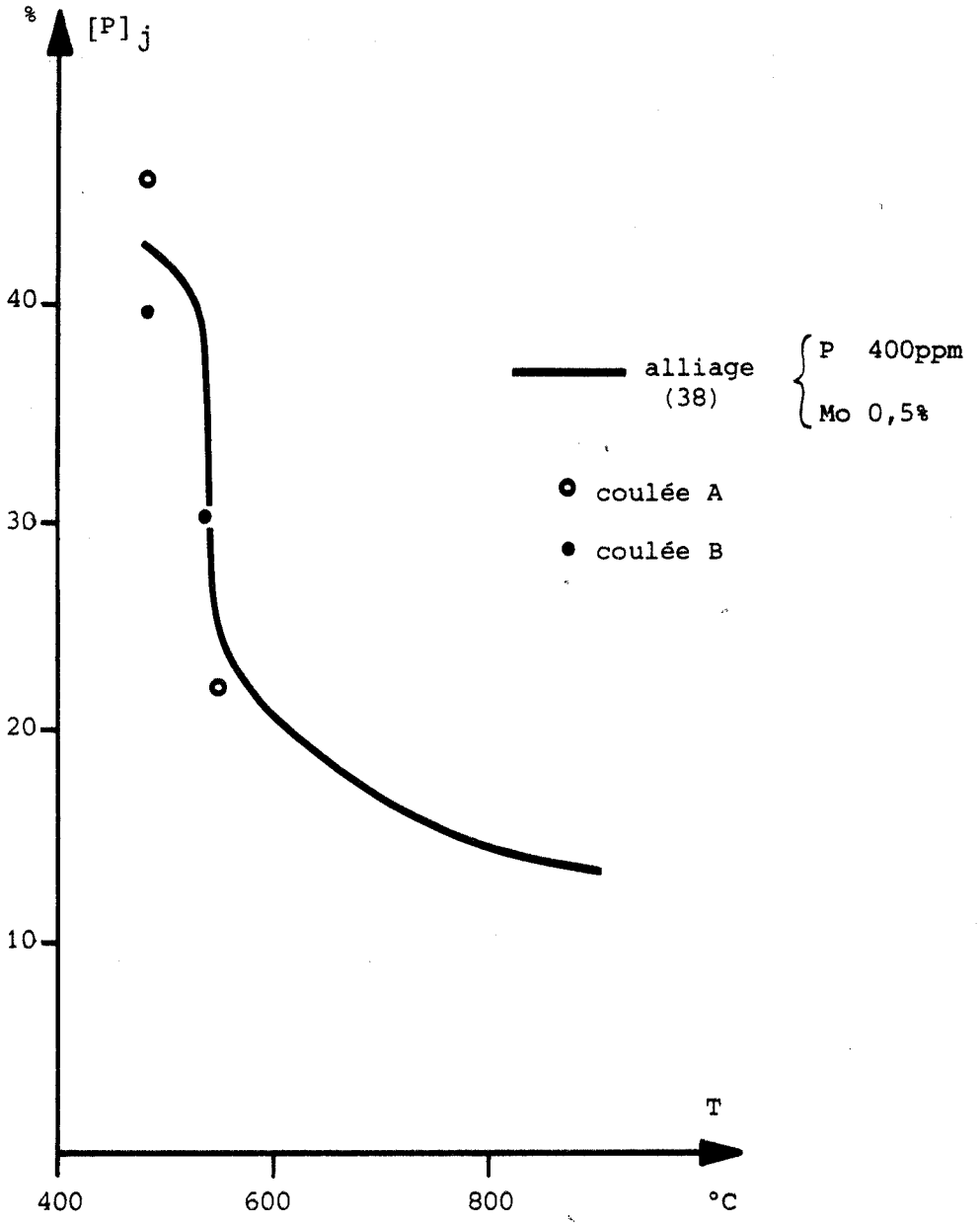


FIG.83 : Evolution de la ségrégation de P avec la température du revenu. Comparaison avec les résultats de DUMOULIN et al.(38)

- les niveaux de ségrégation, l'influence de la température des revenus sont comparables.
- le soufre et l'azote ne modifient pas les concentrations intergranulaires en P et Mo. La déségrégation de S, concommittante à la ségrégation de P (cf.§ 4.1) n'est pas le signe d'une compétition des deux éléments sur le même type de sites; mais probablement le fait de deux phénomènes indépendants : la déségrégation de S consécutif à sa précipitation et la ségrégation de P due à son attraction dans le joint.

4.44 - *DETERMINATION DE L'ENERGIE D'INTERACTION DE P ET Mo ET DU COEFFICIENT D'INTERACTION $\alpha'_{Mo,P}$ (cf § 1.21)*

L'importante ségrégation de Mo constatée a un effet très net sur la ségrégation de P. A 500°C, la concentration intergranulaire en P diminue de 47 à 39% avec l'addition de 0,5% de Mo, alors qu'à 550°C, elle augmente de 22 à 30% pour cette même addition. Ces effets contradictoires de Mo, en fonction de la température du revenu, s'interprètent à l'aide de la théorie de GUTTMANN, comme nous le verrons au chapitre 5.

L'évolution de la ségrégation de P avec la température est très rapide. Presque saturante à 500°C, elle diminue de plus de 50% à 550°C (cf.fig.83). Cette évolution montre que, lorsque de fortes concentrations intergranulaires sont en cause, les hypothèses simplificatrices de la théorie de Mc LEAN ne sont plus vérifiées. Il faut alors prendre en compte les interactions entre atomes voisins de P, ségrégés dans l'interface, comme le fait la théorie de FOWLER (cf.§ 1.22). Par contre, à plus faible concentration intergranulaire, nous pouvons admettre que les interactions entre atomes ségrégés sont plus faibles que la théorie de Mc LEAN est applicable. C'est le cas pour le revenu à 550°C, où tout le phosphore est dissous dans la matrice ; la ségrégation de P dans l'alliage Fe-P est de 22%. En prenant 50% comme valeur de saturation (valeur communement admise), l'énergie E_p de ségrégation du phosphore calculée a pour valeur 50,8 kJ/môle . Cette valeur correspond parfaitement aux valeurs calculées par GUTTMANN (56) à partir d'alliages moins purs. Par application de la théorie de GUTTMANN (cf.§ 1.23) à l'alliage ternaire, dans le cas du revenu à 550°C (pour utiliser la valeur calculée de E_p ci-avant),le coefficient d'interaction $\alpha'_{Mo,P}$ calculée vaut 17,4 Kj/môle(4,15 Kcal/môle) et l'énergie de ségrégation de Mo 0,97 Kj/môle (0,21 Kcal/môle).

L'interaction Mo-P est donc très importante dans le joint de grain et la ségrégation de Mo est entièrement due à la force de drainage créée par la présence de P au joint. De plus la ségrégation de P se trouve renforcée de façon considérable par cette interaction avec Mo.

4.5 CONCLUSIONS

L'étude de ces alliages simples binaires ou ternaires de très haute pureté (S et N non détectables) est riche d'enseignements, bien qu'elle soit parcellaire.

Le phosphore fragilise relativement peu les joints de ferrite de ces alliages. Même lorsque sa ségrégation conduit à une concentration intergranulaire de l'ordre de 40%, la présence de carbone dans l'alliage à une concentration nominale de quelques ppm poids, suffit à consolider le joint et à rendre la décohésion intergranulaire impossible.

Le soufre fragilise les joints de grains de ces alliages, pour des concentrations intergranulaires de 3 à 4%, même en présence de traces de C et d'additions importantes de Mo. De plus, S et P ne semblent pas interagir fortement au niveau du joint. (cf.§ 4.33 et 4.43).

L'influence du molybdène sur la ségrégation de P est importante et dépend de la température. Le molybdène diminue la ségrégation de P lors des revenus à 500°C et l'amplifie lors des revenus à 550°C. Nous avons déterminé à cette occasion l'énergie de ségrégation de P : 50,8 kJ/môle., l'énergie de ségrégation de Mo, : 0,9 kJ/môle, et le coefficient d'interaction Mo-P dans le joint : 17,4 kJ/môle.

L'interaction Mo-C n'a pu être étudié à cause de l'absence de fragilité intergranulaire des alliages Fe-C-P et Fe-Mo-C-P.

CHAPITRE 5 - RÔLE DU MOLYBDÈNE SUR LA FRAGILITÉ DE REVENU

Après avoir décrit les diverses actions possibles du molybdène, nous montrons comment cet élément influence la ségrégation du phosphore dans les alliages ternaires Fe-Mo-P et les aciers synthétiques. Enfin nous montrons que le molybdène a aussi une action directe sur la fragilité des joints de grains induite par le revenu.

5.1 LES DIVERSES ACTIONS DU MOLYBDENE

5.11 - *L'INTERACTION Mo-P*

L'interaction entre le molybdène et le phosphore, dans le cadre des alliages ternaires Fe-Mo-P, peut être décrite, en utilisant le formalisme développé par GUTTMANN (cf.§.1.23). Cette théorie met en évidence le rôle fondamentame de l'interaction attractive entre ces deux éléments. L'intensité de cette interaction permet de prédire une ségrégation ou une précipitation dans les interfaces. L'application de ce modèle au cas des alliages Fe-Mo-P permet de dégager deux comportements opposés du molybdène.

L'interaction Mo-P dans la matrice, caractérisée par le coefficient $\alpha'^{M}_{Mo,P}$, est très importante, probablement six fois plus élevée que l'interaction Ni-P ($\alpha'^{M}_{Mo,P} \simeq 175$kJ/môle, $\alpha'^{M}_{NiP} \simeq 29$kJ/môle d'après (22)). Cette forte interaction indique la propention de ces deux éléments à former un composé, c'est-à-dire à précipiter dans la matrice. Cela revient à dire que Mo abaisse fortement la limite de solubilité de P dans ces alliages : le calcul théorique de la solubilité limite de P à 500°C conduit à la courbe de la figure 84. Selon ce calcul, pour un alliage contenant 0,5% de Mo, la limite de solubilité est de l'ordre de 50ppm, valeur très inférieure à la teneur nominale de nos alliages. Ainsi, en présence de Mo, la

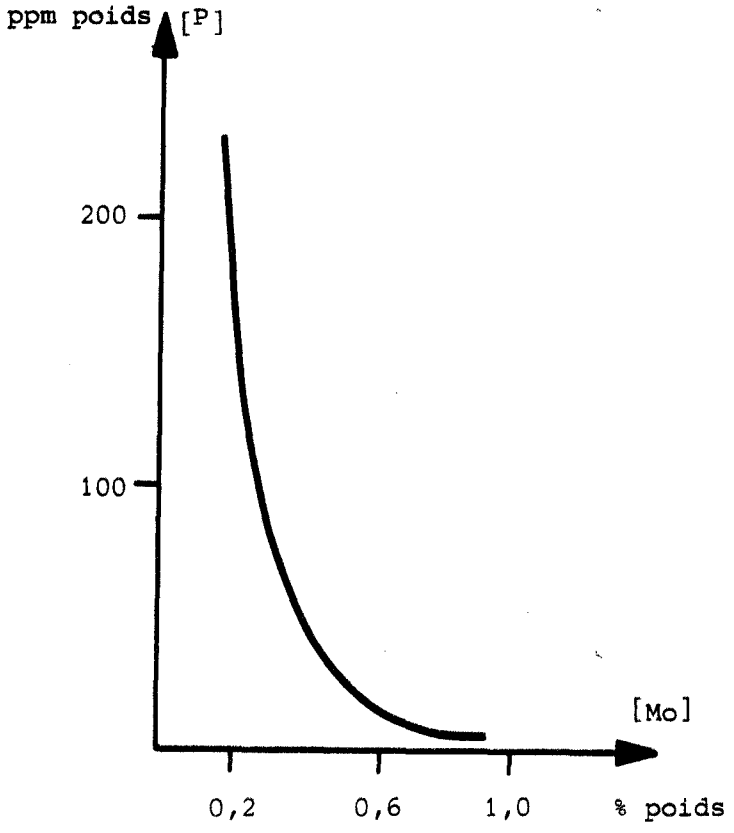


FIG.84 : Variation de la limite de solubilité de P à 500°C en fonction de la concentration nominale en Mo dans les alliages ternaires Fe-Mo-P (22).

concentration en atomes libres de P s'abaisse,devient indépendante de la teneur nominale en P de l'alliage (à condition que l'équilibre thermodynamique soit atteint dans la matrice)et n'est alors contrôlée que par la teneur nominale en Mo. Cette diminution du nombre d'atomes de P libres se traduit par une chute de la ségrégation de P dans les joints de grains.

D'autre part, l'interaction Mo-P se traduit par un renforcement mutuel de la ségrégation intergranulaire des deux éléments. D'après GUTTMANN (57), l'interaction dans l'interface est moins forte que dans la matrice : la valeur calculée du coefficient d'interaction à partir de nos résultats de ségrégation (cf.§.4.44), 17,4kJ/môle, se situe bien en deçà de la valeur calculée pour l'interaction dans la matrice, 175kJ/môle (22). Elle se situe de plus correctement au-dessus de la valeur déterminée par DUMOULIN et GUTTMANN (58) pour l'interaction de surface 4kJ/môle.

Les résultats obtenus sur les alliages Fe-P et Fe-Mo-P (cf.§.4.41 et 4.42) montrent que :

- à 500°C, le premier effet est prépondérant. A cette température, le molybdène abaisse considérablement la limite de solubilité du phosphore, en le fixant dans la matrice. Il limite ainsi la ségrégation du phosphore dans les interfaces.
- à 550°C, le second effet est prépondérant. A 550°C, la limite de solubilité du phosphore, en présence de Mo, est plus élevée qu'à 500°C elle est alors de l'ordre de grandeur de la teneur nominale de l'alliage.L'interaction de Mo-P se traduit donc par un drainage plus important du phosphore vers les interfaces.

5.12 - L'INTERACTION Mo-C

Lorsqu'on considère le cas des aciers synthétiques, le caractère carburigène du Mo doit être pris en compte. Les travaux de BAKER et NUTTING (59) montrent que, pour un acier voisin au Cr-Mo, une précipitation de carbures MO_2C et de cémentite est possible pour des revenus à 500°C. Les travaux de Mme PALMIER et al. (2,60) montrent que, pour l'acier 20CND10, contenant 0,3% de Mo, seuls des carbures M_3C sont détectés; leur analyse ne révèle qu'une très faible concentration en Mo, qui évolue assez peu pendant les revenus de longue durée à 500°C ou 600°C. Il apparaît donc que l'interaction entre C et Mo ne commence à être sensible que pour les alliages à teneur en Mo assez élevée (de l'ordre de 1%). Les analyses par spectrométrie AUGER sont parfaitement en accord avec ces données : la précipitation

Fragilisations corrigées	Mo \ P	0	50ppm	100ppm	170ppm	380ppm
F_1 (500°C-240h)	0%				170°	360°
	0,3	0°	65°	120°	110°	190°
	0,7		40°	40°	65°	120°
	1,1		90°	105°	140°	210°
F_2 (550°C-240h)	0%				210°	240°
	0,3%	10°			70°	130°
	0,7%		40°	70°	90°	140°
	1,1%		35°	90°	100°	130°

Tableau A : Valeurs des déplacements de températures de transition ΔTT entre le nouvel état de référence non fragile et les états fragilisés F_1 et F_2.

Fragilisation	Mo \ P	0	50ppm	100ppm	170ppm	380ppm
F_1 500°C 240 h	0%				6	6,4
	0,3%		3,25	4	4	3,8
	0,7%		8	3,3	4,3	2,4
	1,1%		7,5	3,5	4,3	5,2
F_2 550°C 240 h	0%				6,6	7,5
	0,3%					
	0,7%				2,3	3,9
	1,1%			11	4,7	4,3

Tableau B : Valeurs du pouvoir fragilisant F_P en °C/% P ségrégé au joint.

FIG. 85 : Correction des valeurs de températures de transition et du pouvoir fragilisant avec le nouvel état de référence.

de carbures contenant de Mo n'apparaît que pour les alliages contenant 0,7% et 1,1% de Mo (cf.§.3.42). Cette précipitation de Mo fait chuter la concentration en atomes libres de Mo.

5.2 LE MOLYBDENE ET LA SEGREGATION DU PHOSPHORE DANS LES ACIERS SYNTHETIQUES

L'influence de Mo sur la ségrégation de P dans les aciers synthétiques est plus complexe que dans les alliages ternaires, du fait de l'interaction d'un plus grand nombre de phénomènes. L'évolution des concentrations intergranulaires en P et Mo en fonction de la concentration nominale en Mo a été présentée aux figures 74, 75 et 76.

A 550°C, la limite de solubilité de P dans le fer est très grande. La formulation de GUTTMANN montre qu'elle est 5 fois plus grande qu'à 550°C (22). Aussi, la concentration nominale en Mo est trop faible pour qu'un effet puisse être observé. Mo ne peut donc fixer P dans la matrice et c'est l'effet attractif au niveau du joint qui est observé. Il y a coségrégation de P et de Mo aux joints de la concentration intergranulaire croît avec la concentration en Mo ségrégé.

A 500°C, deux comportements différents sont observés suivant la teneur nominale en P. Pour les alliages contenant moins de 200 ppm de P dans la matrice, la concentration intergranulaire en P diminue lorsque la concentration nominale en Mo augmente de 0 à 0,7%, P et Mo sont ségrégés au joint. Le molybdène diminue la limite de solubilité du phosphore car il n'est pas fixé par la carbone et peut ainsi piégé les atomes de phosphore dans la matrice. Au dela d'une concentration nominale de 0,7%, Mo précipite dans les carbures; la concentration en Mo libre susceptible de fixer P dans la matrice diminue, d'où une augmentation en P. La position du minimum de ségrégation en P est donc fixée par l'équilibre entre l'effet inhibiteur et carburigène de Mo.

Pour les alliages contenant plus de 200 ppm de P dans la matrice, la concentration intergranulaire en P est saturante jusqu'à 0,7% de Mo dans la matrice. La concentration en Mo ségrégé est croissante dans cet intervalle. Un tel résultat n'est apparemment pas en accord avec les mécanismes proposés. Ceci est probablement dû au fait que la présence d'une très grande concentration en P rend l'équilibre plus difficile à atteindre : le phosphore n'est pas encore fixé par le molybdène dans la matrice et ségrège fortement au joint, ségrégation favorisée par la ségrégation de Mo. Dans le cas de l'alliage à 1,1% de Mo, les analyses par spectrométrie AUGER montrent que Mo n'est plus ségrégé au joint mais est fixé dans les carbures : l'absence de Mo ségrégé explique probablement la diminution sensible de la concentration intergranulaire en P.

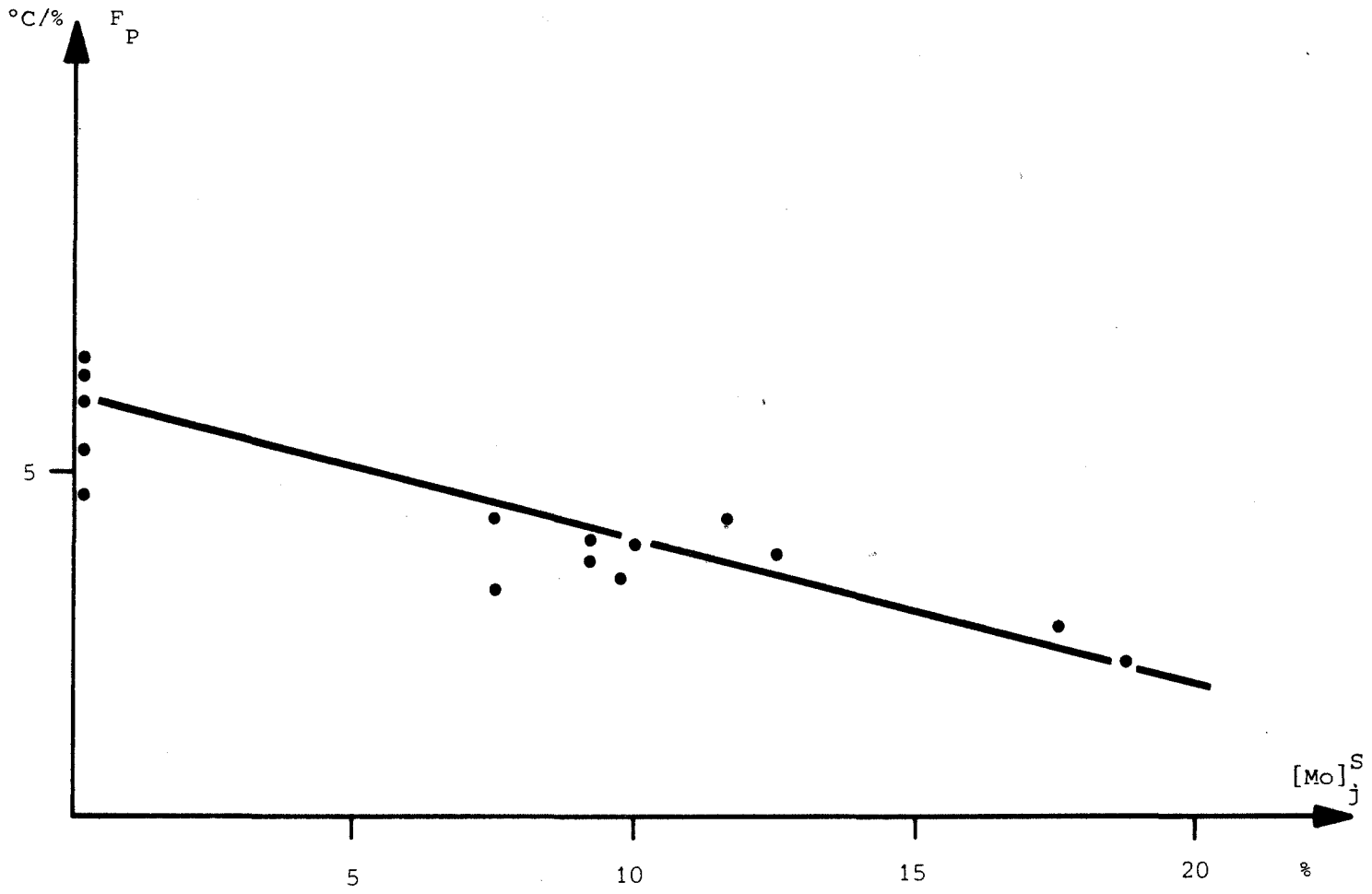


FIG.86 : Evolution du pouvoir fragilisant F_p en fonction de la concentration intergranulaire en Mo.

5.3 LE MOLYBDENE ET LE POUVOIR FRAGILISANT DU PHOSPHORE

L'étude des alliages fortement dopés en P (cf.§.3.42) montre que le rôle de Mo n'est pas entièrement cerné en le limitant à l'action inhibitrice de la ségrégation intergranulaire de P. En effet, dans ce cas, la concentration intergranulaire en P est constante et ne peux expliquer le minimum de fragilisation observé pour l'acier à 0,7% de Mo. Ce minimum correspond par contre au maximum de la concentration intergranulaire en Mo ségrégé. La ségrégation de Mo a donc une action sur la fragilisation des joints de grains par P.

Le pouvoir fragilisant de P, F_P, est défini par la variation de température de transition entraînée par la présence de 1% de P ségrégé aux joints. La ségrégation dont nous devons tenir compte dans cette évaluation doit être entièrement imputable au revenu de 240h à 500 ou 550°C. Or nous avons montré (cf.§,2.31) que l'état NF est déjà fragilisé par le revenu de 1h à 650°C. Les analyses par spectrométrie AUGER dans les cas de fragilité maximum montrent qu'une ségrégation déjà importante fragilise le joint (cf.§.3.41). Pour tenir compte de ces observations, deux solutions sont possibles à priori :

- évaluer la ségrégation en P et Mo des états NF et ne considérer que l'accroissement de ségrégation due au revenu ultérieur. Cette démarche se heurte à l'impossibilité d'obtenir une fracture intergranulaire des alliages peu fragiles.
- considérer comme état non fragile de référence l'état NF de l'acier sans P ni Mo. La température de transition de cet état peut être obtenu par extrapolation des courbes de la fig.19 donnant l'évolution de TT des états NF. Cette évaluation donne une valeur de -90°C. On remarque en passant que l'effet du Mo sur la TT de cet état est faible ce qui montre bien que le Mo agit spécifiquement sur la fragilisation.

Les déplacements ΔTT corrigés des états fragiles (en tenant compte de la nouvelle définition de l'état non fragile) et les valeurs du pouvoir fragilisant de P, F_P, sont présentés dans les tableaux A et B de la figure 85. Il apparaît que F_P, est une fonction décroissante de la concentration en Mo ségrégé au joint (cf.fig.86).

Cette baisse du pouvoir fragilisant de P, F_P, est la cause du minimum de fragilité des alliages contenant 360 ppm de P, minimum qui correspond au maximum de ségrégation de Mo.

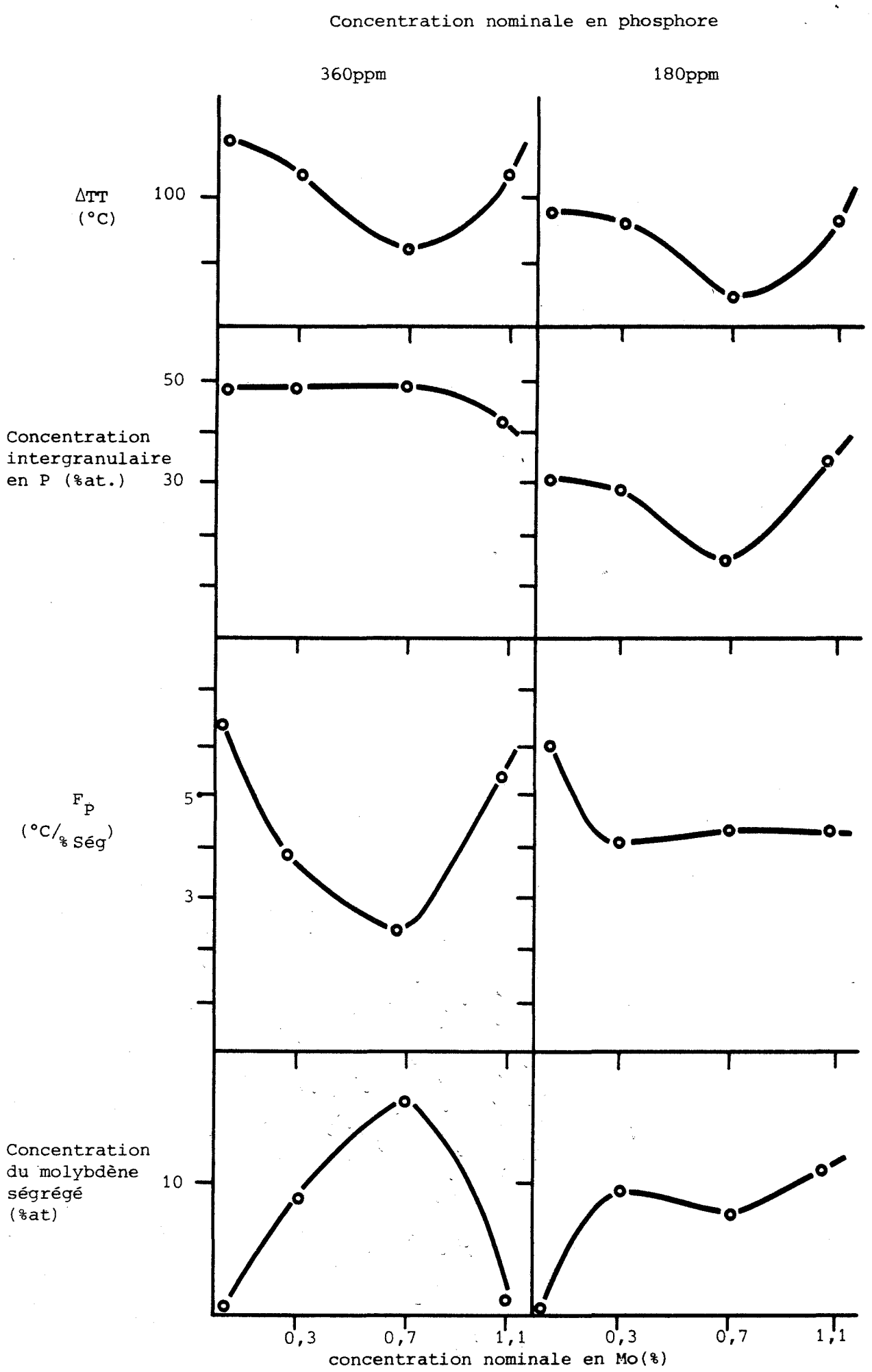


FIG.87 : Les différents rôles du Mo dans la fragilité de revenu de l'acier 20CND10-10 dopé au phosphore.

Plusieurs interprétations de cet effet du Mo sont possibles :

- le molybdène modifie directement le comportement de P.
- le molybdène augmente la cohésion des joints, quelle que soit la concentration intergranulaire en P.
- le molybdène modifie la température de transition de l'acier par son action dans la matrice. Cette hypothèse peut cependant être dès à présent écartée : nous avons en effet remarqué que Mo n'avait pas d'influence sur la température de transition TT des aciers sans P, ce qui prouve que le Mo agit sur la fragilité des joints.

Nous ne possédons pas actuellement les éléments nécessaires à l'explication de cet effet de Mo, car c'est le mécanisme même de la fragilisation et de la consolidation des joints de grains par la ségrégation de divers éléments qui est en cause. Les recherches sur ce sujet sont encore balbutiantes.

5.4 CONCLUSION

Nous avons donc, par la critique et la comparaison de nos résultats expérimentaux, montré que l'action de Mo sur la fragilisation par P est en fait double :

- la ségrégation fragilisante de P est diminuée.
- le pouvoir fragilisant de P est réduit.

L'importance relative de ces deux facteurs semble être liée à la composition de l'acier, principalement à sa teneur en P. Comme le montre la fig.87, pour les aciers à teneur moyenne (180 ppm) en P, c'est la diminution de la ségrégation de P qui est prépondérante, alors que pour les alliages à forte teneur (400 ppm) en P, la baisse du pouvoir fragilisant est le facteur qui prédomine. Il faut cependant ne pas oublier que les résultats dont il est question sont consécutifs à des revenus de 240 h : les aciers à forte teneur en P ne semblent pas alors avoir atteint leur état d'équilibre (cf.§.3.41 et § 5.3).

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude présentée ici a trouvé son origine dans un problème industriel concret : l'acier type 20CND10-10, utilisé dans la fabrication de pièces travaillant sous pression et à température élevée, est sensible à la fragilisation au revenu. Le molybdène est connu comme inhibiteur de cette fragilisation, mais les mécanismes de son action n'étaient pas connus. Dans la première partie, nous avons mis en évidence, à l'aide de l'essai de résilience, l'influence du molybdène sur la fragilité de revenu induite par le phosphore sur un ensemble de coulées d'acier synthétique type 20CDN10-10, dont les concentrations nominales en Mo et P sont variables. Dans la seconde partie, nous avons abordé le phénomène sous l'angle des ségrégations intergranulaires. L'interaction entre phosphore et molybdène, dans la matrice et les interfaces, qui a été analysée, nous a permis d'interpréter les résultats mécaniques.

Nous avons constaté le rôle consolidant du molybdène souvent mentionné. Nous avons trouvé que cet effet est maximal pour une concentration nominale voisine de 0,7%, ce qui est en accord avec les résultats précédemment publiés. Dans ce cas, le déplacement ΔTT de la température de transition reste inférieure à 20°C, tant que la concentration nominale en phosphore est inférieure à 200ppm. Au niveau des préoccupations industrielles, il paraît toutefois illusoire de penser pouvoir supprimer la fragilité de revenu par la seule addition de molybdène : d'une part, la concentration en phosphore peut y être plus élevée et, d'autre part, de tels aciers contiennent en plus d'autres impuretés fragilisantes comme l'étain et l'antimoine. Nous avons montré, par attaque métallographique, que le phosphore ségrège dans tous les interfaces et que cette ségrégation est d'autant plus forte que l'énergie de l'interface est importante. Il apparaît très nettement que la ségrégation du phosphore dans les anciens joints de grains d'austénite, seuls fragilisés par le revenu, n'est pas constante et est liée à l'orientation relative des lattes de martensite, qui ont germé de part et d'autre de ces joints.

La mise en oeuvre d'un spectromètre d'électrons AUGER nous a permis d'atteindre les concentrations intergranulaires en phosphore et en molybdène dans les interfaces fragilisées. Nous avons montré que la ségrégation du phosphore dépend étroitement des concentrations en molybdène. Pour les aciers contenant moins de 200ppm de phosphore, la concentration intergranulaire de cet élément est minimale pour les aciers contenant 0,7% de molybdène. Pour les aciers contenant 360ppm de phosphore, la concentration intergranulaire de cet élément est constante et pratiquement saturante pour toutes les concentrations en molybdène jusqu'à 0,7%, décroît légèrement au-delà de cette valeur et jusqu'à 1,1%. La ségrégation intergranulaire du molybdène dépend de sa concentration nominale et de la concentration intergranulaire en phosphore : la concentration intergranulaire en molybdène croît lorsque sa teneur nominale croît de 0 à 0,3%; elle se stabilise entre 0,3 et 0,7%, intervalle où la ségrégation du phosphore décroît; elle croît au-delà, mais le molybdène est alors présent dans le joint sous les deux formes : ségrégée et précipitée.

Ces résultats montrent qu'il existe une forte interaction entre phosphore et molybdène. Les mesures faites sur des coulées simples Fe-P et Fe-P-Mo de haute pureté ont permis d'évaluer, grâce à la théorie de GUTTMANN : l'énergie de ségrégation du phosphore (E_P = 50,8kJ/môle), celle du molybdène (E_{Mo} = 0,9kJ/môle) et le coefficient d'interaction P-Mo dans le joint(α'^{J}_{MoP} = 17,4kJ/môle). Ces valeurs calculées à partir des résultats de spectrométrie AUGER sur les coulées pures confirment les valeurs théoriques calculées qui ont été publiées récemment (22,58). A 500°C, l'interaction P-Mo est beaucoup plus forte dans la matrice que dans les joints de grains. Le molybdène a donc tendance à retenir le phosphore dans la matrice, abaissant fortement la ségrégation de cet élément dans les joints de grains. La précipitation du molybdène dans les carbures, lorsque sa concentration nominale est supérieure à 1%, appauvrit la matrice en atomes libres de Mo, ce qui limite l'effet de piégeage de cet élément et permet une recrudescence de la ségrégation du phosphore à partir de 0,7% de molybdène.

La confrontation des essais mécaniques et des analyses spectrométriques montre alors que le mécanisme d'action du molybdène s'explique à partir de la conjugaison d'effets contradictoires :

. <u>action du molybdène dans la matrice</u> :

A 500°C, l'interaction Mo-P limite la ségrégation de P dans les interfaces en le retenant dans la matrice. L'interaction Mo-C, conduisant à la précipitation de carbures, limite la concentration en atomes libres de molybdène, dès que sa teneur nominale est voisine de 1% et contrecarre l'effet maximum du molybdène pour les aciers à 0,7% de Mo, contenant moins de 300ppm de phosphore : la fragilisation est atténuée parce que la ségrégation du phosphore est diminuée.

. action du molybdène dans les interfaces :

La ségrégation du molybdène exacerbe la ségrégation du phosphore, mais abaisse le pouvoir fragilisant du phosphore. La raison de ce dernier effet n'est pas connu : action du molybdène sur la liaison Fe-P dans l'interface ? consolidation du joint par le molybdène, indépendamment de la présence du phosphore ? Ainsi s'explique le rôle du molybdène dans les aciers contenant 360 ppm de phosphore : la fragilisation est minimale en présence de 0,7% de molybdène malgré une ségrégation élevée de phosphore, parce que la ségrégation du molybdène est maximale.

Un certain nombre de questions méritent maintenant une analyse approfondie par des techniques appropriées. Ainsi, il serait intéressant de mettre en évidence le piégeage du phosphore par le molybdène dans la matrice. Par ailleurs, l'étude des interactions Mo-P et Mo-C dans les alliages quaternaires Fe Mo C P de haute pureté, abandonnée à cause de l'absence totale de fragilité des joints de grains de ces alliages, pourrait être abordée à l'aide d'une technique d'analyse des ségrégations intergranulaires non fragilisantes telle que celle utilisant les pertes d'énergie en microscopie électronique en transmission. Enfin, il serait intéressant d'approfondir la connaissance de la précipitation des carbures dans les aciers type 20CND10-10, puisque le molybdène ne peut agir sur le phosphore que tant qu'il n'est pas piégé dans les carbures. En particulier, il est important de savoir si la précipitation, qui n'a pas lieu lors d'un revenu à 500°C de 240h, n'est pas un phénomène à cinétique très lente, ce qui rendrait l'action du molybdène uniquement temporaire.

ANNEXE N°1

Analyse chimique des coulées d'aciers synthétiques de type 20CND10-10 élaborées au laboratoire.

Teneurs (poids)	N° de coulée													
	1	4	P_6	P_7	P_8	5	9	12	2	6	10	13	3	7
C (%)	0,20	0,20	0,20	0,19	0,20	0,20	0,20	0,19	0,20	0,21	0,20	0,19	0,20	0,21
Mn (%)	0,72	0,72	0,72	0,73	0,69	0,69	0,72	0,72	0,72	0,74	0,71	0,72	0,71	0,74
Ni (%)	0,87	0,89	0,88	0,90	0,87	0,87	0,90	0,85	0,88	0,90	0,90	0,86	0,89	0,90
Cr (%)	2,33	2,35	2,21	2,30	2,20	2,20	2,28	2,29	2,37	2,20	2,28	2,30	2,36	2,20
Mo (%)	< 0,02	< 0,02	0,32	0,33	0,32	0,30	0,68	0,72	0,69	0,70	1,10	1,10	1,08	1,08
P (ppm)	170	360	51	90	180	310	60	110	160	355	60	120	170	355
S (ppm)	55	48	56	57	48	50	46	42	53	43	42	42	50	40
Si (ppm)	25	37	20	40	38	50	49	44	30	—	42	40	35	—
Cu (ppm)	< 25	< 15	2 000	2000	2000	15	—	< 5	< 25	< 25	—	< 4	< 15	< 25
Sn (ppm)	< 25	< 25	< 50	< 50	< 25	< 25	—	< 25	< 25	< 25	—	< 25	< 25	< 25
Al Soluble (ppm)	100	60	56	80	67	55	100	40	91	79	110	60	60	64
Insoluble (ppm)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	34	< 25	< 25	< 25	30	< 25	< 25
As (ppm)	< 25	—	< 100	< 4	< 1	< 2	—	< 1	< 25	< 25	—	< 1	—	< 25
Sb (ppm)	< 30	< 5	< 30	< 4	< 20	< 20	—	< 2	< 30	< 30	—	< 2	< 10	< 30
O (ppm)	< 15	< 15	10	< 15	< 20	< 20	< 20	< 20	< 15	< 20	< 20	< 20	< 15	< 20
N (ppm)	< 10	—	8	—	7	6	13	6	< 10	4	10	9	—	4

ANNEXE N°2

Températures de transition et duretés Vickers pour l'ensemble des coulées d'acier synthétiques de type 20CND10-10.

Coulée	Etat	TT(°C)	HV10
B	NF	-100	265
	F_1	- 90	265
	F_2	- 80	260
P_6	NF	- 80	255
	F_1	- 25	245
P_7	NF	- 70	240
	F_1	+ 30	240
P_8	NF	- 60	249
	F_1	+ 20	249
	F_2	- 20	245
1	NF	- 10	245
	F_1	+ 80	225
	F_2	+120	212
2	NF	- 45	267
	F_1	- 25	245
	F_2	0	267
3	NF	- 30	272
	F_1	+ 50	272
	F_2	+ 10	255
4	NF	+ 60	250
	F_1	+210	235
	F_2	+150	225
5	NF	- 20	255
	F_1	+100	248
	F_2	+ 40	237
6	NF	- 30	260
	F_1	+ 30	250
	F_2	+ 50	250
7	NF	0	285
	F_1	+120	285
	F_2	+ 40	250
9	NF	- 70	265
	F_1	- 50	255
	F_2	- 50	255
10	NF	- 65	275
	F_1	0	273
	F_2	- 55	260
12	NF	- 80	260
	F_1	- 50	260
	F_2	- 20	255
13	NF	- 55	255
	F_1	+ 15	255
	F_2	0	250

ANNEXE N°3

Détermination du diamètre du faisceau d'électrons primaires

(étude faite en collaboration avec R. FILLIT et L. VINCENT)

La cage de FARADAY est équipée d'un orifice d'entrée dont le diamètre est de 40 µm. Elle est mise en place devant le faisceau d'électrons de telle façon que le courant mesuré soit maximum, puis elle est déplacée dans un plan perpendiculaire au faisceau. Nous pouvons ainsi tracer la courbe de variation du courant électronique ayant traversé la cage, en fonction du déplacement à partir de l'axe du faisceau. Les courbes obtenues ont une "allure gaussienne". Certaines présentent un plateau de saturation : il s'agit des cas où le faisceau est d'un diamètre beaucoup plus que le diamètre de l'orifice de la cage de FARADAY. Comme la densité des électrons primaires évolue le long d'un diamètre suivant la loi de GAUSS, l'exploitation manuelle directe des courbes ne permet pas d'obtenir facilement une estimation précise du rayon du faisceau défini, par exemple, comme étant la distance à l'axe du faisceau du point où la densité est 100 fois plus faible que le long de l'axe. Le problème mathématique est le calcul de l'intégrale défini d'une loi de GAUSS entre deux bornes dont l'écart est constant; il a été simulé sur ordinateur. Ainsi ont pu être tracées un ensemble de courbes-types correspondant à un échantillonnage de diamètres de faisceau. Par comparaison de la courbe expérimentale avec le catalogue de courbes-types, il est possible d'avoir une estimation du diamètre du faisceau à 10 µm près environ.

ANNEXE N°4

Analyse chimique par spectrométrie de décharge luminescente des alliages Fe-P, Fe-P-Mo et Fe-P-Mo-C.

	A	B	C	D
P_{ppm}	260	260	240	250
Mo%	0	0,5	1,0	2,0

	D	E	F
C%	0,2	0,2	0,2
P_{ppm}	260	270	260
Mo%	0,5	1,0	2,0

ANNEXE N°5

Mesure de la concentration en carbone

des alliages binaires Fe-P

Ces dosages ont été réalisés au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry sur Seine, sous la responsabilité de M. FEDOROFF.

L'échantillon dosé est une petite plaquette de quelques décigrammes. Pendant une irradiation sous flux de photons γ de 35 MeV, le carbone contenu subit la réaction nucléaire $^{12}C\ (\gamma,n)\ ^{11}C$. Le carbone de l'échantillon (décapé pour supprimer les pollutions de surface) est isolé par réaction oxydante dans un bain de Pb_3O_4-B_2O_3, dans un four à induction. Le gaz carbonique dégagé est fixé par de la potasse, dont la radioactivité est mesurée, ce qui permet de calculer la concentration en carbone de l'échantillon irradié. Cette méthode est extrêmement sensible : le dizième de ppm peut être estimé avec un intervalle de confiance à 95% de 0,03 ppm environ.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - B.L. KING, G. WIGMORE :
Met. Trans., 7A (1976), 1971.

(2) - M. PALMIER, J. COMON, J. DOLLET :
Rev. Mét., 69 (1972), 737.

(3) - M. GUTTMANN, P. DUMOULIN, M. PALMIER, P. LE BLANC, M. BISCONDI :
Mém. Sci. Rev. Mét, 74 (1977), 377.

(4) - A.E. POWERS :
J.I.S.I., 186 (1957), 323.

(5) - K. BALAJIVA, R.M. COOK, D.K. WORN :
Natur, 178 (1956), 433.

(6) - W. STEVEN, J.R. BALAJIVA :
J.I.S.I., 193 (1959), 141.

(7) - B.E. HOPKINS, H.R. TIPLER :
J.I.S.I., 177 (1954), 110.

(8) - J.R. LOW, D.F. STEIN, A.M. TURKALO, R.P. LAFORCE :
Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 14.

(9) - H. OHTANI, H.C. FENG, C.J. Mc MAHON :
Met. Trans., 7A (1976), 1123.

(10) - M.P. SEAH, P.J. SPENCER, E.D. HONDROS :
Met. Sci., 5 (1979), 307.

(11) - A. PREECE, R.D. CARTER :
J.I.S.I., 173 (1953), 387.

(12) - C. PICHARD :
Thèse doctorat d'Etat, PARIS VI, 1976.

- C. PICHARD, M.GUTTMANN, J. RIEU, C. GOUX :
J. Phys., 36 (1975), C4-151.

- C. PICHARD, J. RIEU, C. GOUX :
Mém. Sci. Rev. Mét., 70 (1973), 13.

(13) - R. CAPUS :
J.I.S.I., 200 (1962), 922.

(14) - A.H. UCISIK, C.J. Mc MAHON, H.C. FENG :
Met. Trans., 9A (1978), 321.

(15) - M. GUTTMANN :
Thèse doctorat d'Etat, PARIS XI, 1974.

(16) - E.D. HONDROS, H.P. SEAH :
Int. Met. Rev., 22 (1977), 262.

(17) - WOODFINE :
J.I.S.I., 173 (1953), 240.

(18) - R.A. MULFORD, C.J. Mc MAHON, D.P. POPE, H.C. FENG :
Met. Trans., 7A (1976), 1183.

(19) - D. Mc LEAN ;
"Grain boundaries in metals", Oxford University Press, 1956.

(20) - R. FOWLER, E.A. GUGGENHEIM :
"Statistical thermodynamics", Cambridge University Press, 1960.

(21) - M. GUTTMANN :
Surf. Sci, 53 (1975), 213.

(22) - M. GUTTMANN :
Met. Sci., 10 (1976), 337.

(23) - W.R. THOMAS, B. CHALMERS :
Acta Met., 3 (1955), 17.

(24) - A. JOSHI :
Scripta Met., 9 (1975), 17.

(25) - M. GUTTMANN, P.R. KRAHE :
Mém. Sci. Rev. Mét., 70 (1973), 657.

(26) - R.M. HORN, R.O. RITCHIE :
Met. Trans., 9A (1978), 1039.

(27) - E.D. HONDROS, D. Mc LEAN :
Phil. Mag., 29 (1974), 771.

(28) - M.P. SEAH :
Proc. Roy. Soc., A349 (1976), 535.

(29) - C.J. Mc MAHON, V. VITEK :
Acta. Met., 27 (1979), 507.

(30) - R. NARAYAN, M.C. MURPHY :
J.I.S.I., 211 (1973), 493.

(31) - H. JOLIVET, G. VIDAL :
Rev. Mét., 41 (1944), 378 et 403.

(32) - L.C.E. GENIETS, J.F. KNOTT :
Met. Sci., 6 (1972), 69.

(33) - R. WISWANATHAN, T.P. SHERLOCK :
Met. Trans., 3 (1972), 459.

(34) - R.O. RITCHIE, J.F. KNOTT :
Acta Met., 21 (1973), 639.

(35) - R.M. HORN, R.O. RITCHIE :
Met. Trans., 9A (1978), 1039.

(36) - NGUYEN DU, P. GUIRALDENQ :
Mém. Sci. Rev. Mét., 73 (1976), 451.

(37) - C.J. Mc MAHON, A.K. CIANELLI, H.C.FENG :
Met. Trans., 8A (1977), 1055.

(38) - P. DUMOULIN, M. FOUCAULT, M. PALMIER, M. WAYMAN, M. BISCONDI, M. GUTTMANN :
Mém. Sci. Rev. Mét., 75 (1979), 187.

(39) - D. Mc LEAN, J. NORTHCOTT :
J.I.S.I., 158 (1948), 169.

(40) - G.A. DREYER, D.E. AUSTIN, W.D. SMITH :
Met. Progr., 86 (1964), 116.

(41) - T. OGURA, C.J. Mc MAHON, H.C. FENG, V.VITEK :
Acta Met., 26 (1978), 1317.

(42) - K.T. AUST, R.E. HANNEMAN, P.R. NIESSEN, J.H. WESTBROOK :
Acta Met.,16 (1968),293.

(43) - M.C. INMAN, H.R. TIPLER :
Acta Met., 6 (1958), 73.

(44) - F. MOYA, G.E. MOYA-GONTIER :
J. Phys., 36 (1975), C4-157.

- G.E. MOYA :
Thèse doctorat d'Etat, Aix-Marseille III,1975.

(45) - J.C. RIVIERE :
A.E.R.E., R. 7837 (1974).

(46) - R. BERNERON, J. MANENC :
Mém. Sci. Rev. Mét., 74 (1978), 1.

- R. BERNERON, J. MANNEC, H. MICHEL, M. GANTOIS :
Mém. Sci. Rev. Mét., 75 (1979), 109.

(47) - P. DOIG, P.E.J. FLEWITT, R.K. WILD :
Phil. Mag., 37A (1978), 759.

(48) - L.A. HARRIS :
J. Appl. Phys., 39 (1968), 1419.

(49) - P. AUGER :
C.R. Acad. Sci. Paris, 180 (1925), 65.

(50) - L.E. DAVIS, W.C. Mc DONALD, P.W. PALMBERG, G.E. RIACH, R.E. WEBER :
"Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Industries, 1976.

(51) - R.E. WEBER, A.L. JOHNSON :
J. Appl. Phys., 40 (1969), 314.

(52) - J.LE HERICY, J.P. LANGERON :
Mét. Corr. Ind., 53 (1978), 31.

(53) - B.E. HOPKINS, H.R. TIPLER :
J.I.S.I., 188 (1958), 218.

(54) - J.M. DURANSEAUD :
Thèse doctorat d'Etat, Paris VI, 1970.

- J.M. DURANSEAUD, F. GAYTE, G. ODIN, C. GOUX :
C.R. Acad. Sci. Paris, 268 (1969), 469.

- A. LESBATS, R. TARDY :
J. Radional. Chem., 17 (1973), 127.

(55) - M. GHANNAM :
Thèse doctorat d'Etat, Paris VI, 1975.

(56) - M. GUTTMANN :
Mat. Sci. Eng., 42 (1980), 227.

(57) - M. GUTTMANN :
Communication privée.

(58) - P. DUMOULIN, M. GUTTMANN :
Mat. Sci. Eng., à paraître.

(59) - R.G. BAKER, J. NUTTING :
J.I.S.I., 193 (1959), 257.

(60) - B. MICHAUT , M. PALMIER, J. BOURGEOT, B. THOMAS :
Rapport DGRST n° 75-995, (1976).

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de MM. CABANÉ et BISCONDI

M. Marc FOUCAULT

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Métallurgie.

Fait à Saint-Etienne, le 11 juin 1980.

Le Directeur de l'EMSE,

