



**HAL**  
open science

# Mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation de soudures en acier C-Mn du circuit secondaire de l'EPR

William Mottay

► **To cite this version:**

William Mottay. Mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation de soudures en acier C-Mn du circuit secondaire de l'EPR. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Aix marseille université, 2024. Français. NNT: . tel-04711585

**HAL Id: tel-04711585**

**<https://hal.science/tel-04711585v1>**

Submitted on 27 Sep 2024

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

.....

# THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université  
le 15 avril 2024 par

## William MOTTAY

### Mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation de soudures en acier C-Mn du circuit secondaire de l'EPR

**Discipline**

Physique et sciences de la matière

**Spécialité**

Matière Condensée et Nanosciences

**École doctorale**

ED 352 – Physique et sciences de la matière

**Laboratoire/Partenaires de recherche**

IM2NP

Framatome

ANRT



**Composition du jury**

**Emmanuelle MARQUIS** Rapporteuse

Professor, University of Michigan

**Hosni IDRISI** Rapporteur

Professeur, Université Catholique de Louvain

**Mohamed GOUNE** Examineur

Professeur, Université de Bordeaux

**Yves BRECHET** Président du jury

Professeur, Grenoble-INP

**Khalid HOUMMADA** Directeur de thèse

Professeur, Aix-Marseille Université

**Carine PERRIN-PELLEGRINO** Co-directrice de thèse

Maître de conférences, Aix-Marseille Université

**François ROCH** Tuteur industriel

Docteur, Framatome

**Philippe MAUGIS** Membre invité

Professeur, Aix-Marseille Université



# Affidavit

Je soussigné, William MOTTAY, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Khalid HOUMMADA et Carine PERRIN-PELLEGRINO, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Marseille, le 31 janvier 2024

W MOTTAY



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

# Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences

1) Liste des publications et/ou brevet <sup>1</sup> réalisées dans le cadre du projet de thèse :

1. W. Mottay, P. Maugis, M. Jouiad, F. Roch, C. Perrin-Pellegrino, et al. Effect of dislocation density on competitive segregation of solute atoms to dislocations. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, pp.145380  
DOI : [10.1016/j.msea.2023.145380](https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145380)

2) Participation aux conférences<sup>2</sup> et écoles d'été au cours de la période de thèse :

1. La métallurgie, quel avenir ! Juin 2023, Grenoble, Isère, France. Rejet d'azote en solution solide après un traitement thermique de détensionnement dans une soudure en acier C-Mn, W. Mottay, P. Maugis, V. Massardier, F. Roch, C. Perrin-Pellegrino, K. Hoummada (présentation orale)
2. THERMEC 2023, International conference on processing & manufacturing of advanced materials: Processing, Fabrication, Properties, Applications. Vienna, Austria, Effect of dislocation density on competitive segregation of carbon and nitrogen to dislocations, W. Mottay, P. Maugis, M. Jouiad, V. Massardier, F. Roch, C. Perrin-Pellegrino, K. Hoummada (présentation orale)

---

<sup>1</sup> Cette liste comprend les articles publiés, les articles soumis à publication et les articles en préparation ainsi que les livres, chapitres de livre et/ou toutes formes de valorisation des résultats des travaux propres à la discipline du projet de thèse. La référence aux publications doit suivre les règles standards de bibliographie et doit être conforme à la charte des publications d'AMU.

<sup>2</sup> Le terme « conférence » est générique. Il désigne à la fois « conférence », « congrès », « workshop », « colloques », « rencontres nationales et/ou internationales » ... etc.

Indiquer si vous avez fait une présentation orale ou sous forme de poster.

# Résumé

Les métaux déposés des soudures en acier C-Mn du circuit secondaire de l'EPR risquent de s'enrichir en azote lors des opérations de soudage, conduisant à un durcissement et une fragilisation par le phénomène de vieillissement sous déformation (VSD). Cette thèse vise à comprendre les mécanismes élémentaires du VSD, généralement attribués à l'interaction entre les solutés interstitiels, C et N, et les dislocations, en s'appuyant sur la sonde atomique tomographique. L'origine du durcissement à chaud, appelé « inversion de  $R_m$  », et de la fragilisation est au cœur de ce travail. Les traitements thermiques post-soudage, permettant de modifier la teneur de N en solution, sont largement étudiés. Nous montrons qu'un traitement à 500°C entraîne un rejet de N en solution par dissolution de carbonitrides  $\epsilon$  métastables, tandis qu'un traitement à 590°C fait précipiter N sous forme de nitrures de manganèse  $\alpha''$ . L'analyse des courbes de traction avec le modèle de Kocks-Mecking met en évidence une augmentation de l'écrouissage à 300°C, en raison de la diminution de la restauration dynamique. Ce mécanisme est à l'origine du VSD. Un second modèle couplant écrouissage et vieillissement est développé pour quantifier le lien entre teneur en azote libre et diminution de la restauration dynamique à 300°C. Les observations sur nos soudures montrent un plus fort accroissement de la densité de dislocations après traction à 300°C, en accord avec les résultats du modèle. Ainsi, pour les aciers C-Mn étudiés, l'azote est bénéfique pour les propriétés de traction à 300°C, en augmentant simultanément la résistance mécanique et l'allongement uniforme, mais néfaste aux propriétés de résilience.

Mots clés : acier, soudage, vieillissement, EPR

# Abstract

The deposited metals in the C-Mn steel welds of the EPR secondary circuit are at risk of becoming enriched with nitrogen during welding operations, leading to hardening and embrittlement through the phenomenon of strain-ageing (DSA). This thesis aims to understand the elementary mechanisms of DSA, generally attributed to the interaction between interstitial solutes, C and N, and dislocations, using atom probe tomography. The origin of hardening at 300°C, known as 'UTS inversion', and embrittlement is at the heart of this work. Post-weld heat treatments, which modify the N content in solution, are widely studied. We show that treatment at 500°C results in rejection of N into solution by dissolution of metastable  $\epsilon$ -carbonitrides, while treatment at 590°C precipitates N in the form of  $\alpha''$  manganese nitrides. Analysis of the tensile curves with the Kocks-Mecking model highlights an increase in work hardening at 300°C, due to the decrease in dynamic recovery. This mechanism is at the origin of the VSD. A second model coupling work-hardening and ageing is developed to quantify the link between free nitrogen content and the decrease in dynamic recovery at 300°C. Observations on our welds show a greater increase in dislocation density after tensile stress at 300°C, in agreement with the results of the model. For the studied C-Mn steel welds, nitrogen has a beneficial effect on tensile properties at 300°C, simultaneously increasing mechanical strength and uniform elongation, but is detrimental to impact properties.

Keywords: steel, welding, strain-ageing, EPR

# Remerciements

Epreuve : Doctorat

Parcours : Mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation

Durée : 3 ans

Distance : 234 pages - 8 000 km à pied - 10 000 km à vélo

Dénivelé positif : 1,2 cm (soit 0,1 mm par feuille) - 350 000 m à pied - 160 000 m à vélo

Classement : Non applicable

Compte rendu de course :

Me voilà arrivé au bout de la redoutable épreuve du doctorat ! Malgré tout le défi qu'elle représente, je remercie l'ensemble de Framatome et plus particulièrement François Roch, dont l'idée du parcours émane. Merci de m'avoir fait confiance pour arriver au bout de cette course dans les délais impartis. Aucun projet ne peut voir le jour sans partenaires financiers et matériels. Je tiens alors à remercier l'ANRT qui a contribué au financement CIFRE ainsi qu'Aix-Marseille Université et l'IM2NP pour l'accueil et la qualité de l'environnement de travail.

Remercions aussi les organisateurs de cette épreuve, Khalid Hoummada et Carine Perrin-Pellegrino. En parfaits directeurs de thèse, ils auront su me guider au cours de cette épreuve, chacun avec les spécificités qui lui sont propres. Khalid, personne la plus occupée de la Terre et en même temps toujours disponible. Carine, incarnation du calme et de la sérénité (et des incertitudes de mesure). Ne changez rien ! On ne peut rêver d'un meilleur encadrement. Je suis également reconnaissant envers Philippe Maugis, dont l'expertise en métallurgie et les conseils avisés en modélisation m'auront permis de déjouer certains pièges du parcours.

Il est évident qu'une homologation du parcours est nécessaire, à réaliser par des officiels compétents et accrédités. A ce titre, je tiens à remercier les membres du jury, madame Marquis et Messieurs Idrissi, Gouné et Bréchet, de prendre le temps de rapporter et examiner mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier les personnes avec qui j'ai été amené à travailler et échanger tout au long de ce parcours. En tout premier lieu, je remercie Véronique Massardier, qui nous a permis de réaliser et exploiter les essais de frottement intérieur. J'ai eu le plaisir de travailler avec Mustapha Jouiad, qui m'aura partagé une partie de son expérience concernant le MET,

et le MET-HR. Je remercie également Hosni Idrissi, Ankush Kashiwar et Ihtasham Ul Haq pour la réalisation et l'analyse des essais de traction in-situ au MET à température ambiante, complétés par les essais de traction in-situ en température, réalisés et traités à l'aide de Daniel Caillard. Je remercie également Mohamed Gouné pour les nombreux échanges constructifs que nous avons pu avoir, notamment l'analyse et la modélisation des propriétés mécaniques.

Une telle aventure ne peut avoir lieu sans une équipe dédiée à son bon déroulement. Il est alors temps de remercier Marion, notamment pour son assistance dans les sections techniques du parcours : utilisation du FIB, de la sonde, exploitation des données, détection des rats ... L'aide précieuse de Maxime n'a d'égal que la qualité de ses passes sur un terrain de rugby. Aucune panne n'est tolérée. Je n'oublie pas dans ces remerciements les autres membres de l'équipe RDI, Dominique, Alain et Magali. Même si nous n'avons que peu échangé, la convivialité et la bonne humeur générale chez RDI a participé au bon déroulement de cette thèse. J'ai eu la chance de côtoyer d'autres participants à cette épreuve, engagés sur des parcours plus ou moins similaires au mien. Merci à vous tous, Nouredine, Hamza, Ilyès, Guillaume, Siham et Oumaïma. Les moments partagés avec trois participants auront tout de même marqué cette épreuve : Pierre Douguet, apparu comme un lever de soleil au Grand Col Ferret. Pas du genre à suivre les sentiers, mais toujours partant pour bien rigoler. Andrea Newman, l'élèveuse de cochons d'Inde. Peut-être une des personnes les moins stressées de cette Terre. Jeremy Landes, le discret par excellence sauf en cas d'erreur d'arbitrage sur un terrain. Il est à noter que certains concurrents semblent faire des boucles supplémentaires pour découvrir d'autres portions du parcours mais aussi apporter leur expérience à ceux moins avancés. Je remercie tous les post-docs de RDI avec qui j'ai eu l'occasion de travailler ou discuter : Jacopo, Jacques, Safae et Karthik.

Comme pour l'ensemble des courses et défis sportifs plus ou moins utiles auxquels j'ai pu prendre part, j'ai toujours pu compter sur un soutien précieux et sans faille de ma famille, même après leur avoir annoncé tenter pour la 3<sup>ème</sup> fois de faire le tour du lac d'Annecy par les sommets. Un grand merci à vous tous. Cette notion de famille pourrait d'ailleurs inclure Hugo et Maxence, toujours partants pour des aventures plus ou moins préparées. Hugo, désolé pour la tente sur le tour des Vosges en VTT. Elle était vraiment trop lourde. Maxence, désolé pour les 60 km/h de vent de face pendant le marathon Nice-Cannes. Vu mon gabarit, il ne fallait pas compter sur moi pour t'abriter. Enfin, ce parcours sinueux m'aura amené à rencontrer Camille au détour d'un chemin. Nous voici main dans la main.

Merci à tous.

# Glossaire

A	Constante d'interactions entre solutés et dislocations
b	Vecteur de Burgers
BH	Bake Hardening
CP2M	Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et Microanalyse
D <sub>c</sub>	Coefficient de diffusion du carbone
D <sub>N</sub>	Coefficient de diffusion de l'azote
DSA	Dynamic Strain Ageing (vieillissement dynamique)
EBS	Electron BackScattered Diffraction
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
EE	Electrode Enrobée
EPR	European Pressurized Reactor
E <sub>s</sub>	Energie de ségrégation
F	Champ électrique
FIB	Focused Ion Beam
FIM	Field Ion Microscopy
G	Module de cisaillement macroscopique
g	Accélération de la gravité
Γ	Excès d'atomes
IF	Interstitial Free
IVAS	Integrated Visualization and Analysis Software
K <sub>1</sub>	Paramètre traduisant le stockage des dislocations
K <sub>2</sub>	Paramètre traduisant la restauration dynamique
K <sub>2</sub> <sup>DSA</sup>	Paramètre K <sub>2</sub> tenant compte de l'effet du vieillissement dynamique
k <sub>B</sub>	Constante de Boltzmann
L	Libre parcours moyen des dislocations
M	Facteur de Taylor
m	Masse
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MET-HR	Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution
MTS	Mechanical Threshold Stress
N <sub>0</sub>	Nombre d'atomes dans la matrice, par unité de volume
N <sub>d</sub>	Nombre d'atomes ségrégés autour d'une dislocation, par unité de volume
P <sub>F</sub>	Fraction d'impulsion
PLC	Portevin - Le Châtelier
ppm masse	Partie par millions (massique)
ppm.at	Partie par millions (atomique)
Q <sup>-1</sup>	Facteur de qualité
R	Constante des gaz parfaits

Re	Limite élastique
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
Rm	Résistance mécanique
Rp <sub>0,5</sub>	Résistance pratique à 0,5% de déformation
S	Sensibilité à la vitesse de déformation
SAT	Sonde atomique tomographique
SSA	Static Strain Ageing - Vieillessement statique
T	Température
t <sub>a</sub>	Temps d'attente des dislocations sur un obstacle
t <sub>d</sub>	Temps caractéristique de diffusion
TIG	Tungsten Inert Gas
TTD	Traitement thermique de détensionnement
VSD	Vieillessement sous déformation
X <sub>s</sub>	Concentration en solution
z	Altitude
Z%	Coefficient de striction
ZAT	Zone Affectée Thermiquement
α	Paramètre d'interaction entre les dislocations
α''	Nitrures de fer-manganèse (Fe,Mn) <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
γ	Austénite
ε	Déformation plastique
ε̇	Taux de déformation
ε <sub>u</sub>	Allongement uniforme
θ	Ecrouissage
μ	Module de cisaillement microscopique
μ <sub>0</sub>	Module de cisaillement microscopique à 0K
ξ	Taux d'influence du vieillissement dynamique sur l'écrouissage
ρ	Densité de dislocations
ρ <sub>0</sub>	Densité initiale de dislocations
σ	Contrainte
σ <sub>0</sub>	Contribution à la limite d'élasticité tenant compte des paramètres microstructuraux
σ <sup>0</sup> <sub>d</sub>	Contrainte liée au vieillissement dynamique
φ(t <sub>a</sub> )	Concentration relative d'atomes épinglant les dislocations
ω	Incrément de déformation lorsque toutes les dislocations arrêtées surmontent les obstacles locaux

# Table des matières

<b>GLOSSAIRE</b>	<b>VIII</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>17</b>
<b>I. INTRODUCTION ET CONTEXTE</b>	<b>19</b>
I.1. CONTEXTE	19
I.2. L'EPR : REACTEUR PRESSURISE EUROPEEN	20
I.3. FONCTIONNEMENT D'UNE CENTRALE NUCLEAIRE	22
I.4. CIRCUIT SECONDAIRE ET RISQUES ASSOCIES	24
<b>II. LES OPERATIONS DE SOUDAGE DU CIRCUIT SECONDAIRE</b>	<b>27</b>
II.1. MATERIAU CONSTITUTIF : ACIERS CARBONE-MANGANESE	27
II.2. PROCEDES DE SOUDAGE	28
II.3. METALLURGIE DU SOUDAGE	29
II.4. TRAITEMENT THERMIQUE DE DETENSIONNEMENT	33
<b>III. LE VIEILLISSEMENT SOUS DEFORMATION</b>	<b>34</b>
III.1. SEGREGATION D'EQUILIBRE SUR LES DISLOCATIONS	34
III.2. LE VIEILLISSEMENT STATIQUE	35
III.3. LE VIEILLISSEMENT DYNAMIQUE	37
III.4. CRITERES DE SENSIBILITE AU VSD	38
<b>IV. PARAMETRES INFLUENTS SUR LA SENSIBILITE AU VSD</b>	<b>41</b>
IV.1. TAUX D'ECROUISSAGE	41
IV.2. COUPLE TEMPS-TEMPERATURE	43
IV.3. COMPOSITION CHIMIQUE	47
IV.4. TRAITEMENT THERMIQUE DE DETENSIONNEMENT	51
<b>V. MECANISMES ET MODELISATION DU VSD</b>	<b>53</b>
V.1. MECANISMES ELEMENTAIRES DU VSD	53
V.2. CINETIQUE DE SEGREGATION SUR LES DISLOCATIONS	56
V.3. EFFET DE LA SEGREGATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES	57
<b>VI. SYNTHESE</b>	<b>61</b>
<b>CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>64</b>
<b>I. MATERIAUX DE L'ETUDE</b>	<b>66</b>
I.1. REALISATION DES MAQUETTES	67
I.2. MICROSTRUCTURES	70
<b>II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>76</b>
II.1. CARACTERISATIONS MECANIQUES	76
II.2. MICROSCOPIE	79
II.3. FROTTEMENT INTERIEUR	85
II.4. SONDE ATOMIQUE TOMOGRAPHIQUE	90

II.5. PREPARATION D'ÉCHANTILLONS : FOCUSED ION BEAM	102
<b>III. SYNTHÈSE</b>	<b>107</b>

### **CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA REPARTITION DES ATOMES INTERSTITIELS VIA LA SONDE ATOMIQUE 109**

<b>I. OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES</b>	<b>111</b>
I.1. REDUCTION DU BRUIT DE FOND	111
I.2. QUANTIFICATION DE L'AZOTE EN SOLUTION SOLIDE POUR CHAQUE TRAITEMENT THERMIQUE	118
<b>II. EFFETS DE LA PRECIPITATION ET LA SEGREGATION SUR LA SOLUTION SOLIDE</b>	<b>122</b>
II.1. PRECIPITATION DU CARBONE	122
II.2. PRECIPITATION DE L'AZOTE	127
II.3. SEGREGATION SUR LES DEFAUTS CRISTALLINS	135
<b>III. CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC LE FROTTEMENT INTERIEUR</b>	<b>138</b>
III.1. RESULTATS DE FROTTEMENT INTERIEUR	138
III.2. CONFRONTATION DES RESULTATS	139
III.3. ORIGINE DE CET ECART ? SEGREGATION SUR LES DISLOCATIONS ?	140
<b>IV. OBSERVATION DE LA SEGREGATION DES INTERSTITIELS SUR LES DISLOCATIONS PAR SONDE ATOMIQUE</b>	<b>142</b>
IV.1. ETUDE DES DISLOCATIONS	142
IV.2. INTERSTITIELS LIBRES	147
<b>V. SYNTHÈSE</b>	<b>157</b>

### **CHAPITRE 4 : MECANISMES ELEMENTAIRES DU VSD ET EFFET DES INTERSTITIELS LIBRES 159**

<b>I. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES</b>	<b>161</b>
I.1. PROPRIETES DE RESILIENCE	161
I.2. PROPRIETES DE TRACTION	162
I.3. ANALYSE DE L'ECROUISSAGE	166
I.4. COUPLAGE ENTRE ECROUISSAGE ET VIEILLISSEMENT SOUS DEFORMATION	172
<b>II. MECANISMES ELEMENTAIRES DU VSD</b>	<b>181</b>
II.1. OBSERVATIONS MET POST-MORTEM	181
II.2. ESSAIS DE TRACTION IN-SITU AU MET	184
<b>III. SEGREGATION COMPETITIVE DE C ET N SUR LES DISLOCATIONS</b>	<b>191</b>
III.1. MODELISATION DE LA SEGREGATION D'EQUILIBRE	191
III.2. RESULTATS DE LA MODELISATION	193
<b>IV. SYNTHÈSE</b>	<b>200</b>

### **CONCLUSION GENERALE 202**

### **BIBLIOGRAPHIE 209**

### **TABLE DES FIGURES 222**

### **LISTE DES TABLEAUX 229**



## **Introduction générale**

La consommation d'énergie électrique à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter, en particulier depuis les années 1970. Il est attendu que cette augmentation persiste dans les années à venir, en raison de l'électrification croissante des consommations énergétiques. La lutte contre le réchauffement climatique nécessite de renoncer aux énergies fossiles pour la production électrique. Cela repose sur le développement des sources d'énergies décarbonées, peu émettrices de gaz à effet de serre, telles que l'hydroélectricité, l'éolien ou le nucléaire. L'énergie nucléaire présente des avantages conséquents. Dans un premier temps, les centrales nucléaires permettent de produire une très grande puissance électrique sur une surface restreinte. La production électrique issue du nucléaire peut être partiellement adaptée à la demande, sans dépendre des conditions météorologiques. Cependant, l'éventualité d'un incident nucléaire ne peut pas être écartée, avec des conséquences dramatiques pour les populations et l'environnement aux alentours de la centrale concernée. La sûreté est ainsi un élément capital dans le cadre du développement de l'énergie nucléaire, qui revêt différentes formes. Il s'agit par exemple de maîtriser le cycle du combustible nucléaire pour réduire au maximum la quantité de déchets radioactifs, assurer que l'enceinte de la centrale puisse résister à diverses agressions extérieures (séisme, submersion, crash d'avion) mais aussi anticiper le vieillissement des différents composants. Entre autres, les conditions de fonctionnement d'une centrale nucléaire entraînent une modification progressive des propriétés mécaniques des matériaux métalliques qui la composent, au cours du temps, essentiellement par une fragilisation.

Une autre forme particulière de vieillissement peut survenir lors de la construction d'une centrale, appelée « vieillissement sous déformation » (VSD). Comme son nom l'indique, il s'agit d'une modification des propriétés mécaniques des matériaux au cours du temps, suite à une déformation plastique de la matière. Ce type de vieillissement se distingue des autres par sa cinétique assez rapide. En effet, le maximum de vieillissement est atteint au bout d'une dizaine de jours à température ambiante. Ainsi, lors de la mise en service et du fonctionnement de la centrale, la matière concernée par le vieillissement sous déformation est déjà dans un état vieilli. Aux plus fines échelles, cette forme de vieillissement repose sur la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations générées lors d'une déformation plastique. La diffusion progressive des atomes vers le champ élastique des dislocations entrave ces dernières, augmentant de fait la contrainte nécessaire à leur mise en mouvement. Il en résulte une modification des propriétés mécaniques macroscopiques : un durcissement accompagné d'une fragilisation.

Cette étude s'intéresse plus spécifiquement aux soudures en acier C-Mn du circuit secondaire du réacteur pressurisé européen (ou EPR pour Evolutionary Power Reactor) dont la conception et la construction ont été confiées à l'entreprise Framatome. Ces soudures sont susceptibles d'être sensibles au phénomène de vieillissement sous déformation. En effet, les opérations de soudage génèrent des gradients thermiques forts, des contractions et dilatations inégales de la matière, suffisantes pour écrouir le métal. Le soudage étant réalisé dans l'air ambiant, composé à près de 80 % de diazote, le bain de fusion tend à s'enrichir en azote. Enfin, les refroidissements rapides après soudage limitent la possibilité de précipiter les atomes interstitiels, qui restent libres dans la matrice. Toutes les conditions sont alors réunies pour que les soudures soient affectées par le vieillissement sous déformation : génération de dislocations lors de l'écrouissage, présence d'atomes interstitiels dans la matrice ferritique et apport de chaleur favorisant la diffusion de ceux-ci.

Le vieillissement sous déformation a été amplement étudié des années 1950 aux années 1980. Aujourd'hui, le besoin de renouveler le parc nucléaire français relance les études à ce sujet. De plus, l'apport de nouvelles techniques expérimentales pourrait permettre de répondre à certaines questions restées en suspens. Ainsi, de nombreuses études ont pointé indirectement le rôle majeur de l'azote sur la sensibilité au vieillissement sous déformation, mais aucune observation de la ségrégation de l'azote sur les dislocations n'a été faite. Par ailleurs, peut-on affirmer que ce phénomène repose uniquement sur la ségrégation des interstitiels sur les dislocations ? Peut-on totalement exclure les phénomènes de précipitation ? La seule possibilité de réduire la sensibilité au vieillissement sous déformation repose sur la réalisation de traitements thermiques post-soudage, dits de détensionnement. Quel est l'apport de ces traitements thermiques ? Permettent-ils effectivement de précipiter l'azote, et sous quelle forme ? Nous tenterons ainsi de répondre à ces questions, concernant les mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation, aux très fines échelles. Cette thèse a la particularité d'être une étude multi-échelle, allant des propriétés mécaniques macroscopiques jusqu'aux phénomènes à l'échelle atomique telle que la ségrégation sur les dislocations. La sonde atomique tomographique sera largement utilisée pour étudier les phénomènes à l'échelle atomique : présence d'interstitiels en solution solide, ségrégation et précipitation.

Le premier chapitre de cette thèse vise à présenter les spécificités métallurgiques des soudures, ainsi qu'à faire l'étude bibliographique du vieillissement sous déformation. Seront notamment présentés l'état de l'art sur les effets du vieillissement sous déformation, les paramètres influents et les mécanismes régissant ce phénomène. Il sera mis en évidence l'effet délétère de l'azote en solution solide, difficile à maîtriser dans les aciers soudés.

Il s'en suivra un deuxième chapitre dédié à la présentation de la soudure étudiée : procédé de soudage, composition chimique, caractérisation microstructurale, traitements thermiques post-soudage. Les techniques expérimentales mises en œuvre seront également

présentées dans cette partie. En particulier, l'accent sera mis sur l'apport de la sonde atomique tomographique qui permet de quantifier les concentrations en solution solide et d'étudier la ségrégation sur les défauts cristallins. Nous montrerons que la quantification de l'azote en solution, ainsi que l'étude de la ségrégation sur les dislocations, dans les aciers de l'étude via la sonde atomique tomographique reste un défi.

Le troisième chapitre présentera l'optimisation des conditions d'analyse en sonde atomique en vue de quantifier la teneur en azote en solution solide dans l'acier de notre étude. L'effet des traitements thermiques sur la teneur en azote de la solution solide sera alors développé en comparant les résultats de sonde atomique à ceux du frottement intérieur. La capacité de la sonde atomique à détecter et quantifier la ségrégation de l'azote sur les défauts cristallins sera également discutée. Il sera enfin fait état de l'effet des traitements thermiques post-soudage, qui modifient les concentrations de carbone et d'azote en solution solide. La précipitation de ces deux éléments sera étudiée dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre s'intéressera aux propriétés mécaniques des soudures liées aux mécanismes du vieillissement sous déformation. L'étude des mécanismes sera faite à de multiples échelles, du macroscopique, via l'étude des courbes de traction, au nanométrique, à l'aide d'essais de traction in-situ au MET. Le modèle de Kocks-Mecking sera employé pour décrire les mécanismes élémentaires du VSD. Un second modèle original couplant écrouissage et vieillissement sera développé afin de quantifier les effets de l'azote sur la sensibilité au VSD. Enfin les rôles respectifs du carbone et de l'azote sur la sensibilité au VSD seront étudiés, en modélisant la ségrégation compétitive de ces deux éléments sur les dislocations.



# **Chapitre 1 : Etude bibliographique**

Ce premier chapitre vise à fournir au lecteur les éléments essentiels à la bonne compréhension de cette étude, tant au niveau du contexte que des résultats présents dans la littérature scientifique. Il sera premièrement fait état du contexte avec une brève présentation de l'utilisation de l'énergie nucléaire en France et l'intérêt du développement des réacteurs nucléaires de nouvelle génération, appelés EPR (European Pressurized Reactor). Ensuite, le fonctionnement d'une centrale nucléaire sera brièvement explicité, en mettant l'accent sur le circuit secondaire, au cœur de notre étude, ainsi que les risques associés à une défaillance de ce circuit. Le contexte scientifique sera ensuite abordé en présentant les matériaux constitutifs du circuit secondaire et les opérations de soudage réalisées sur les éléments de tuyauterie. Un point sera fait sur la métallurgie spécifique du soudage.

Les éléments précédents auront ainsi permis de mettre en avant et comprendre le risque que représente une hypothétique rupture fragile du circuit secondaire, qui pourrait être issue du phénomène de vieillissement sous déformation. Cet effet sera alors présenté, ainsi que les différents paramètres influents, et donc d'intérêt pour notre étude. Enfin, les mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation seront passés en revue, ainsi que les modélisations du phénomène. L'objectif de ce premier chapitre est donc d'exposer et comprendre le contexte et les paramètres mis en jeu dans le cadre de notre étude. Il sera également montré que certains éléments ne sont actuellement pas clairs dans la littérature et doivent être revisités.

## **Table des matières du chapitre**

<b>I. INTRODUCTION ET CONTEXTE</b>	<b>19</b>
<b>I.1. CONTEXTE</b>	<b>19</b>
I.1.A. L'ENERGIE NUCLEAIRE EN FRANCE	19
I.1.B. FORCES ET FAIBLESSES DE L'ENERGIE NUCLEAIRE	19
<b>I.2. L'EPR : REACTEUR PRESSURISE EUROPEEN</b>	<b>20</b>
I.2.A. DEVELOPPEMENT DE L'EPR	21
I.2.B. AMELIORATIONS DES PERFORMANCES	21
I.2.C. AMELIORATION DE LA SURETE	21

I.2.D. OPTIMISATION DE L'UTILISATION DU COMBUSTIBLE	22
<b>I.3. FONCTIONNEMENT D'UNE CENTRALE NUCLEAIRE</b>	<b>22</b>
I.3.A. CIRCUIT PRIMAIRE	22
I.3.B. CIRCUIT SECONDAIRE	23
I.3.C. CIRCUIT DE REFROIDISSEMENT	23
I.3.D. CIRCUITS AUXILIAIRES	24
<b>I.4. CIRCUIT SECONDAIRE ET RISQUES ASSOCIES</b>	<b>24</b>
<b><u>II. LES OPERATIONS DE SOUDAGE DU CIRCUIT SECONDAIRE</u></b>	<b><u>27</u></b>
<b>II.1. MATERIAU CONSTITUTIF : ACIERS CARBONE-MANGANESE</b>	<b>27</b>
<b>II.2. PROCEDES DE SOUDAGE</b>	<b>28</b>
II.2.A. GENERALITES	28
II.2.B. SOUDAGE A L'ELECTRODE ENROBEE	28
<b>II.3. METALLURGIE DU SOUDAGE</b>	<b>29</b>
<b>II.4. TRAITEMENT THERMIQUE DE DETENSIONNEMENT</b>	<b>33</b>
<b><u>III. LE VIEILLISSEMENT SOUS DEFORMATION</u></b>	<b><u>34</u></b>
<b>III.1. SEGREGATION D'EQUILIBRE SUR LES DISLOCATIONS</b>	<b>34</b>
<b>III.2. LE VIEILLISSEMENT STATIQUE</b>	<b>35</b>
<b>III.3. LE VIEILLISSEMENT DYNAMIQUE</b>	<b>37</b>
<b>III.4. CRITERES DE SENSIBILITE AU VSD</b>	<b>38</b>
<b><u>IV. PARAMETRES INFLUENTS SUR LA SENSIBILITE AU VSD</u></b>	<b><u>41</u></b>
<b>IV.1. TAUX D'ECROUISSAGE</b>	<b>41</b>
<b>IV.2. COUPLE TEMPS-TEMPERATURE</b>	<b>43</b>
<b>IV.3. COMPOSITION CHIMIQUE</b>	<b>47</b>
IV.3.A. ELEMENTS D'ALLIAGE RESPONSABLES DU VIEILLISSEMENT	47
IV.3.B. ELEMENTS D'ALLIAGE FORMANT DES CARBURES OU DES NITRURES	49
IV.3.C. ELEMENTS D'ALLIAGE EN INTERACTIONS AVEC C ET N	50
<b>IV.4. TRAITEMENT THERMIQUE DE DETENSIONNEMENT</b>	<b>51</b>
<b><u>V. MECANISMES ET MODELISATION DU VSD</u></b>	<b><u>53</u></b>
<b>V.1. MECANISMES ELEMENTAIRES DU VSD</b>	<b>53</b>
<b>V.2. CINETIQUE DE SEGREGATION SUR LES DISLOCATIONS</b>	<b>56</b>
<b>V.3. EFFET DE LA SEGREGATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES</b>	<b>57</b>
V.3.A. ECHELLE MICROSCOPIQUE	57
V.3.B. ECHELLE MACROSCOPIQUE	58
<b><u>VI. SYNTHESE</u></b>	<b><u>61</u></b>

## I. Introduction et contexte

### I.1. Contexte

#### I.1.a. L'énergie nucléaire en France

L'énergie nucléaire est aujourd'hui la première source de production d'électricité en France, provenant de 56 réacteurs de différents niveaux de puissance, allant de 900 à 1450 MW. La répartition du parc nucléaire français est présentée dans la Figure 1. Un réacteur de 900 MW produit en moyenne la consommation de 400 000 foyers. En 2019, la production électrique issue du nucléaire en France représentait 70,6 % de la production totale, très loin devant la seconde source de production, l'énergie hydraulique, qui ne représente que 11,6 % de la production totale.

#### Les centrales nucléaires en France

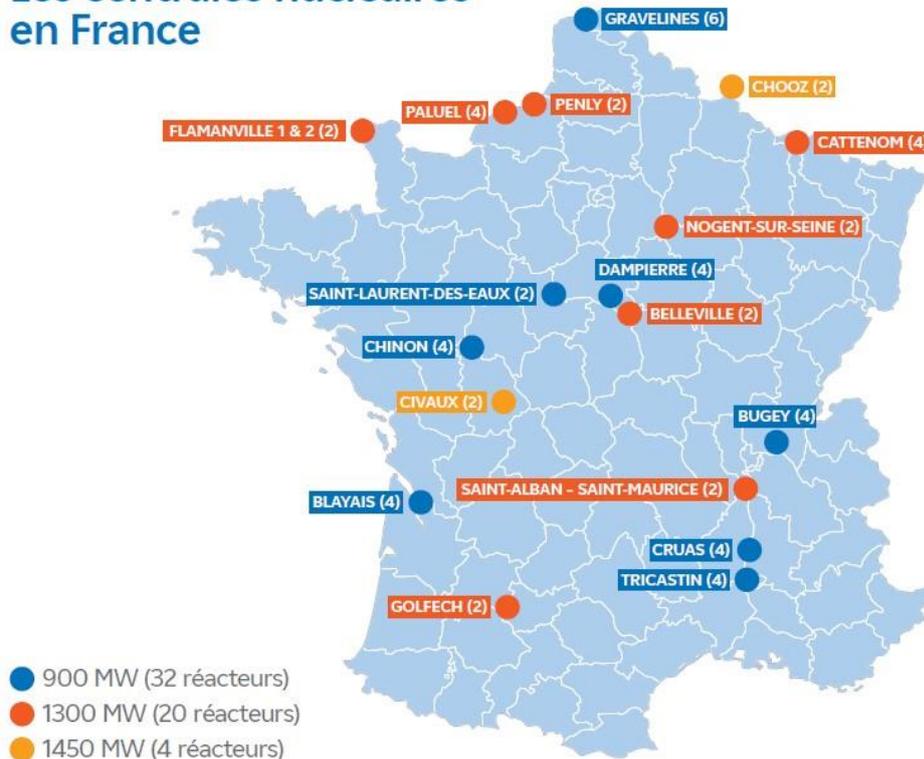


Figure 1 : Répartition des réacteurs nucléaires en France, selon leurs niveaux de puissance [1]

#### I.1.b. Forces et faiblesses de l'énergie nucléaire

Comme toute autre source d'énergie, le nucléaire présente des avantages et des inconvénients, qu'il est nécessaire de connaître, comprendre et prendre en compte. Cette notion d'intérêts et de limitations de l'énergie nucléaire s'est aujourd'hui largement invitée dans le débat public et politique, en faisant un véritable sujet de société [2].

Dans un premier temps, un réacteur nucléaire permet de produire une grande puissance électrique grâce à la chaleur dégagée par la fission de l'uranium. Il est possible d'adapter partiellement la puissance produite en fonction de la demande, sans avoir à stocker l'énergie produite, contrairement aux énergies éoliennes ou solaires. L'énergie dégagée par la fission de 7 grammes d'uranium est équivalente à la combustion d'une tonne de charbon. De plus, la production d'un kWh d'électricité d'origine nucléaire rejette moins de 4 grammes de gaz à effet de serre équivalent CO<sub>2</sub>. A titre de comparaison, le kWh produit en France avec du charbon émet 1060 g équivalent CO<sub>2</sub>, l'éolien 15 g et le photovoltaïque 30 g [3]. L'énergie nucléaire participe donc à la lutte contre le réchauffement climatique, si bien que le Parlement Européen a reconnu l'énergie nucléaire comme énergie « verte » en Juillet 2022 [4].

Cependant, le choix du nucléaire entraîne des contraintes importantes. La première touche à la sûreté nucléaire. On déplore à ce jour trois accidents nucléaires graves dans le monde : Three Miles Island en 1979, Tchernobyl en 1986 et Fukushima en 2011. Ces trois accidents ont entraîné des évacuations temporaires ou définitives et des impacts sanitaires non négligeables. Au-delà du plan humain, un accident nucléaire peut également avoir un impact sur l'environnement autour de la centrale impliquée.

Une autre problématique de l'énergie nucléaire concerne la gestion des déchets dits « ultimes », qui sont des éléments particulièrement nocifs et radioactifs pendant plusieurs siècles ou millénaires. Face à cette problématique, de nombreux pays se tournent aujourd'hui vers l'enfouissement (stockage en couche géologique profonde) pour confiner les déchets nucléaires de haute et moyenne activité à vie longue [5].

L'Etat français a pris la décision politique de continuer à utiliser l'énergie nucléaire comme source d'énergie principale pour le pays, notamment en raison de sa fiabilité et de son faible impact environnemental. Les contraintes et risques inhérents à l'utilisation du nucléaire sont pris en compte dans cette décision. Face au besoin de renouvellement du parc français, il a ainsi été décidé de concevoir une nouvelle génération de réacteur nucléaire, l'EPR, fournissant plus de puissance électrique tout en augmentant la sûreté d'utilisation.

## **I.2. L'EPR : Réacteur pressurisé européen**

La France compte à ce jour 56 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), dits de génération II, mis en service entre 1979 et 2002 avec un âge moyen de 37 ans en 2022 [6], proche de la durée de vie garantie à la conception, 40 ans. La question du renouvellement du parc nucléaire français est donc de première importance. Cela offre également l'opportunité de développer une nouvelle génération de réacteurs, l'EPR (European Pressurized Reactor).

### **I.2.a. Développement de l'EPR**

L'EPR (European Pressurized Reactor) est un réacteur à eau pressurisée de génération III. Il s'agit d'un réacteur de forte puissance (1600 MW), initialement développé par le couple franco-allemand Framatome-Siemens dans les années 1990. Cependant, à partir de 2011, le projet EPR n'est plus que développé par les entreprises françaises EDF et Framatome.

L'EPR a été conçu de manière « évolutionnaire » et non pas révolutionnaire. L'objectif du projet est d'améliorer les précédents réacteurs de génération II, par des progrès en termes de sûreté, de puissance du réacteur, de coûts de production et de gestion de l'uranium. La durée minimum de fonctionnement est de 60 ans à la conception.

En avril 2023, trois EPR sont opérationnels dans le monde : deux en Chine à Taishan et un en Finlande à Olkiluoto. Trois EPR sont actuellement en construction : un à Flamanville en France et deux à Hinkley Point au Royaume-Uni [7].

### **I.2.b. Améliorations des performances**

L'EPR est conçu de manière à produire plus de puissance et être plus efficace. La puissance électrique produite est de 1600 MW. Cette augmentation de puissance est notamment rendue possible par la modification des générateurs de vapeur qui permettent d'augmenter le rendement thermique de 33 % à 37 % par rapport aux réacteurs de génération II. La conception générale est également revue afin d'accroître la disponibilité de la production électrique : la redondance de certains équipements, essentiellement les systèmes de secours, est augmentée afin de pouvoir assurer la maintenance du matériel sans mise à l'arrêt du réacteur.

### **I.2.c. Amélioration de la sûreté**

Comme l'ont montré certains événements antérieurs, un accident nucléaire peut causer d'importants dégâts matériels, humains et environnementaux. L'EPR a donc été conçu de manière à augmenter la sûreté de fonctionnement. On peut notamment citer le développement du récupérateur de corium<sup>3</sup> qui, dans le cas d'une fusion du cœur, permet de conserver le corium radioactif dans l'enceinte de confinement et donc d'empêcher des rejets radioactifs et une contamination de l'environnement. Par ailleurs, le dihydrogène formé en cas de fusion du cœur, comme cela a été le cas à Fukushima, est recombéné sous forme de vapeur d'eau afin d'éviter un risque d'explosion [8].

---

<sup>3</sup> Mélange liquide issu de la fusion du cœur du réacteur en cas d'accident nucléaire majeur. Il est constitué du combustible nucléaire et de métaux issus de la paroi de la cuve et des divers équipements du cœur.

De plus, les systèmes de sécurité, injection de secours et réfrigération de secours, sont démultipliés. Quatre systèmes complets sont installés, pouvant chacun assurer l'ensemble des opérations de refroidissement.

Enfin, l'enceinte de confinement est de conception double, illustrée Figure 2. Une première paroi en béton de 1,3 m revêtue d'acier assure la résistance aux événements internes. L'enceinte externe est en béton armé, d'une épaisseur de 1,3 m également, prévue pour résister aux agressions extérieures. Les éventuelles fuites de la paroi interne sont récupérées et filtrées entre les deux enceintes.

#### **I.2.d. Optimisation de l'utilisation du combustible**

Dans une logique d'optimisation des coûts de fonctionnement, l'EPR est développé afin de produire 22 % d'électricité en plus comparé à un réacteur traditionnel, en utilisant la même quantité de combustible. Dans le même temps, le volume de déchets radioactifs généré sera 15 à 30 % plus faible grâce à une fission plus complète de l'uranium, réduisant ainsi la problématique de gestion de déchets [7].

Il s'agit également du seul réacteur nucléaire pouvant être chargé intégralement en combustible MOX (Mixed Oxides, composé de 8,5 % de plutonium). Ce combustible permet ainsi de recycler le plutonium et de s'en servir pour des applications civiles, dans les réacteurs nucléaires, à des fins de production d'énergie.

### **I.3. Fonctionnement d'une centrale nucléaire**

Cette section permet de présenter brièvement un réacteur à eau pressurisée (appelé réacteur REP, de génération II, ou EPR, de génération III). Une centrale nucléaire se compose de plusieurs réacteurs identiques. Chaque réacteur se décline en trois circuits principaux : primaire, secondaire et refroidissement, comme illustré Figure 2. Chaque circuit sera présenté sommairement ci-après.

#### **I.3.a. Circuit primaire**

Le circuit primaire est le « cœur » du réacteur. Ce circuit sert à produire de la chaleur, via la fission du combustible nucléaire dans la cuve. Cette chaleur est transmise à un fluide caloporteur, le réfrigérant primaire (généralement de l'eau). Un pressuriseur porte l'eau du circuit primaire à une pression stable de 155 bars, afin de conserver une eau liquide à la température de service du circuit primaire, proche des 300 °C. L'énergie de l'eau primaire

est ensuite transmise aux circuits secondaires via des échangeurs thermiques, les générateurs de vapeur.

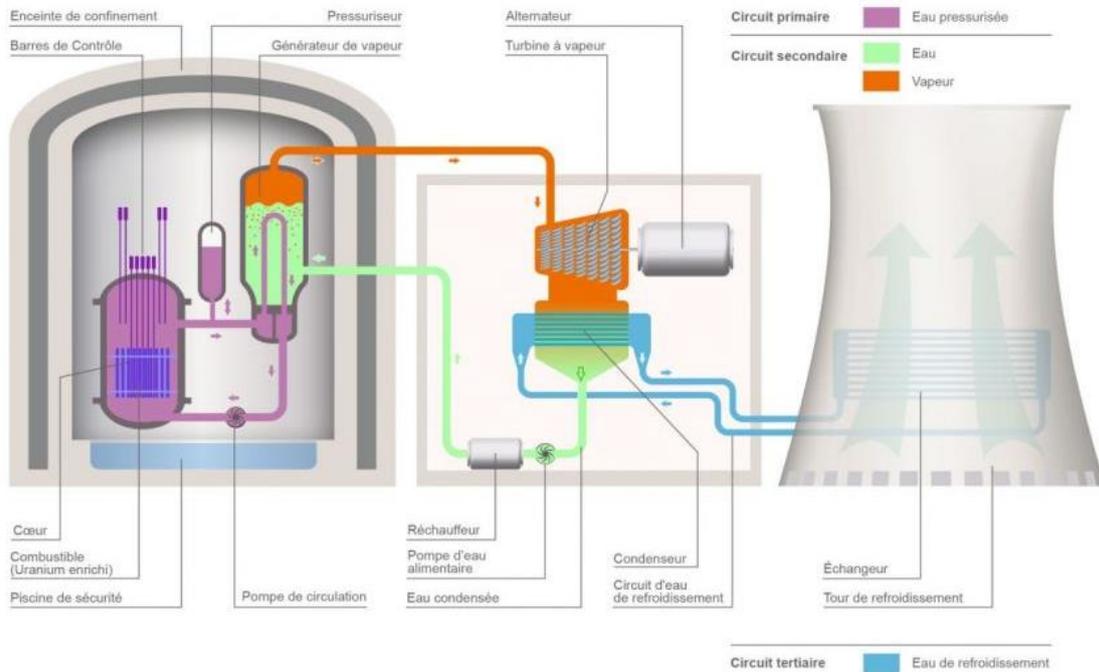


Figure 2 : Représentation schématique d'un réacteur nucléaire et des différents circuits [9]

### I.3.b. Circuit secondaire

Les circuits secondaires servent quant à eux à convertir l'énergie thermique produite par le cœur en énergie électrique. Les générateurs de vapeur sont à l'interface entre les circuits primaire et secondaire. Ils sont au nombre de 4 par cuve, dans le cas de l'EPR et des réacteurs REP de forte puissance. L'eau primaire, radioactive, transmet sa chaleur à l'eau du circuit secondaire, non radioactive, dans le générateur de vapeur. L'eau secondaire, chauffée et vaporisée, vient entraîner les turbines pour produire de l'électricité. Elle est ensuite refroidie et condensée avant de revenir au générateur de vapeur. Une présentation plus complète du circuit secondaire, au cœur de l'étude, est faite, section I.4.

### I.3.c. Circuit de refroidissement

Ce circuit assure le refroidissement de l'eau secondaire après passage dans la turbine. La chaleur résiduelle de l'eau secondaire est transmise à l'eau du circuit de refroidissement, généralement issue d'un milieu naturel (fleuve, lac, mer ...).

### **I.3.d. Circuits auxiliaires**

Les circuits présentés précédemment (primaire, secondaire et refroidissement) assurent le fonctionnement nominal de la centrale. Des circuits supplémentaires (circuits auxiliaires et circuits de sauvegarde) accomplissent des fonctions de sûreté et de gestion des événements transitoires : mise à l'arrêt, redémarrage ... On peut ainsi citer le circuit de contrôle chimique et volumétrique, qui assure la maîtrise de la réaction nucléaire dans le cœur du réacteur, le circuit de refroidissement du réacteur à l'arrêt, qui évacue la chaleur résiduelle produite par le combustible dans la cuve, ou les circuits de sauvegarde (injection de sécurité, alimentation de secours ...) qui permettent de maîtriser les situations accidentelles et d'en limiter les conséquences.

## **I.4. Circuit secondaire et risques associés**

Il a été vu précédemment que le circuit secondaire a pour fonction de convertir l'énergie thermique produite dans le circuit primaire en énergie électrique. Il est aussi le premier moyen de prévention des accidents en assurant un refroidissement du circuit primaire.

Le circuit secondaire présente la spécificité de traverser le bâtiment réacteur et les enceintes de confinement. En effet, la majorité du circuit secondaire se situe hors du bâtiment réacteur, à l'exception des générateurs de vapeur. Ceux-ci sont placés à l'intérieur du bâtiment réacteur pour des raisons de sûreté, puisqu'ils sont traversés par l'eau primaire, radioactive.

Le circuit secondaire est représenté partiellement sur la Figure 3 [10]. Les principaux composants du circuit secondaire, le générateur de vapeur et la turbine, sont reliés entre eux par de nombreuses sections de tuyauteries, soudées les unes aux autres. Des éléments supplémentaires de contrôle et de sûreté sont également intégrés au circuit secondaire, soudés eux aussi à la tuyauterie. La traversée du bâtiment réacteur se fait via des flasques insérées à travers le mur d'enceinte et soudées de part et d'autre au circuit secondaire. Ces soudures, dites « de traverse » sont identifiées comme critiques. En effet, une mauvaise réalisation de ces dernières peut conduire à un manque d'étanchéité et des risques concernant la sûreté nucléaire [11].

Par ailleurs, il est établi que les soudures entre les différents éléments de tuyauterie peuvent être des points de fragilité [12], notamment pour le circuit secondaire. En effet, si une rupture fragile doit intervenir en raison d'événements incidentels ou accidentels, elle aura lieu au niveau d'une soudure. Ainsi, il est primordial d'identifier et de quantifier toutes les sources potentielles de dégradation de propriétés mécaniques : mauvaise réalisation des soudures, corrosion, endommagement, pour ne citer qu'eux.

On peut également citer les phénomènes de « vieillissement », qui sont à l'origine d'une modification des propriétés mécaniques au cours du temps : les vieillissements thermique [13], sous irradiation [14] et sous déformation [15]. Ces modes de vieillissement conduisent entre autres à une fragilisation du matériau, caractérisée par une perte de ductilité, de ténacité et de résilience. Ainsi, le risque d'une rupture brutale, sans signes avant-coureurs, du circuit secondaire est accru.

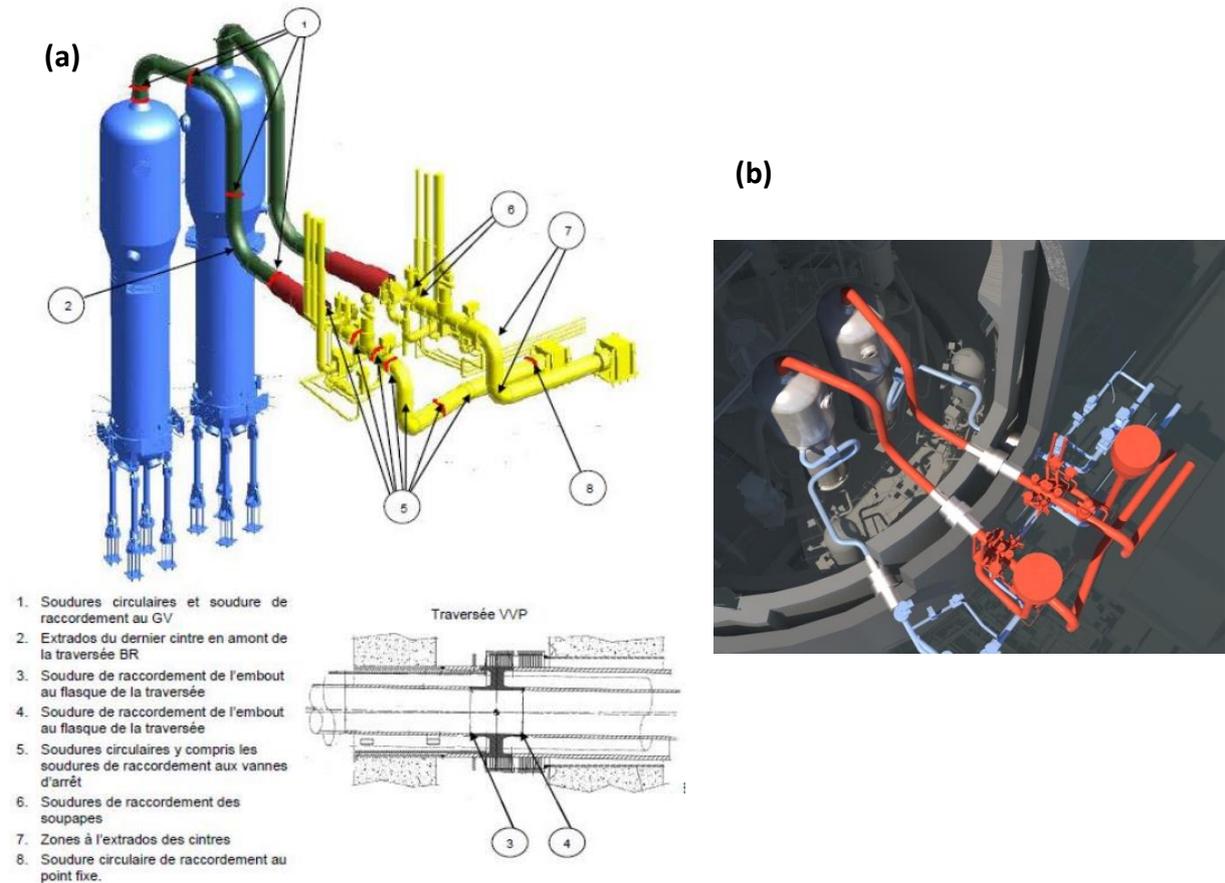


Figure 3 : (a) Représentation schématique du circuit secondaire [10] et (b) rendu 3D de la traversée du bâtiment réacteur par le circuit secondaire [16]

Le vieillissement thermique consiste en une modification des propriétés mécaniques d'un matériau sous l'effet du couple temps-température, généralement à des températures jugées faibles mais pour des temps très longs. Cette forme de vieillissement repose sur la diffusion d'atomes de soluté ou d'impuretés qui permet une précipitation ou une ségrégation sur les défauts cristallins, à l'origine de la fragilité [17], [18], [19].

Le vieillissement sous irradiation ne concerne que la zone de cœur de la cuve des réacteurs nucléaires. L'irradiation subie par les matériaux conduit à la formation de nombreux défauts cristallins, lacunes et dislocations, intrinsèquement fragilisant pour le matériau irradié. Par

ailleurs, ces défauts vont faciliter la diffusion des atomes de soluté, qui vont ainsi pouvoir précipiter ou ségréger sur les défauts et favoriser les modes de rupture fragile [20], [21].

Enfin, le vieillissement sous déformation intervient après la déformation plastique d'un matériau contenant des atomes de soluté dans la matrice. L'introduction de dislocations en raison de la déformation plastique crée des sites favorables à la ségrégation ou à la précipitation des atomes de soluté. Il en résulte une modification progressive des propriétés du matériau, telle qu'une fragilisation, régie par la diffusion des atomes de soluté vers les dislocations [22], [23], [24]. Ce mode de vieillissement, dit sous déformation, est le sujet central de cette thèse, qui vise à étudier et comprendre les mécanismes élémentaires de ce phénomène et ses impacts sur les propriétés mécaniques des soudures du circuit secondaire. Une spécificité du vieillissement sous déformation est sa cinétique bien plus rapide que celle des vieillissements thermique et sous irradiation. Au-delà d'une semaine de vieillissement, il n'y a plus de modification des propriétés mécaniques. Le vieillissement sous déformation n'induit donc pas de fragilisation lors du fonctionnement de la centrale nucléaire.

## II. Les opérations de soudage du circuit secondaire

Le circuit secondaire est un élément clé du fonctionnement d'un réacteur nucléaire. Il assure la production d'électricité et la sûreté du réacteur. Les multiples sections de tuyauterie composant le circuit secondaire sont soudées entre elles, pour assurer des propriétés mécaniques optimales ainsi que la continuité de la matière. Les soudures du circuit secondaire sont au cœur de cette étude, notamment leur sensibilité au vieillissement sous déformation, source de fragilité. Cette partie vise à présenter les opérations de soudage réalisées sur le circuit secondaire. Les matériaux constitutifs seront présentés, ainsi que les procédés de soudage employés. Il sera également fait état de la métallurgie du soudage, dont la succession de chauffages et de refroidissements rapides conduisent à la juxtaposition d'états hors équilibres.

### II.1. Matériau constitutif : aciers Carbone-Manganèse

Les tuyauteries du circuit secondaire sont réalisées en aciers carbone-manganèse (Aciers C-Mn) et soudées entre elles de manière homogène, c'est-à-dire avec un métal d'apport identique au métal de base. Les aciers C-Mn sont largement utilisés pour diverses applications industrielles en raison de leur versatilité et de leur faible coût. Ces aciers contiennent généralement, en masse, moins de 0,3 % de carbone, 1,5 % de manganèse, 0,5 % de silicium et des éléments résiduels tels que le phosphore et le soufre. La majorité des aciers C-Mn a une microstructure composée d'un mélange de ferrite et de cémentite ( $Fe_3C$ ). La faible quantité et la nature des éléments d'alliage cités permettent de maintenir un faible coût de production avec un bon compromis entre résistance et ductilité. Par ailleurs, cette classe d'aciers se caractérise par une bonne capacité de mise en forme et de soudabilité, critère essentiel pour des applications industrielles [25].

En vue d'une utilisation sur le circuit secondaire, les aciers C-Mn sont micro-alliés avec des éléments tels que Ti, Nb, V ou Al. Le micro-alliage se définit comme l'ajout volontaire d'un élément dans l'acier, dans de très faibles proportions, inférieures à 0,1 %, entraînant une forte modification des propriétés mécaniques. Cela conduit notamment à une réduction de la taille de grains par épinglage des joints de grain et un fort durcissement par précipitation, tout en maintenant une bonne ductilité et soudabilité [26], [27], [28].

## **II.2. Procédés de soudage**

### **II.2.a. Généralités**

Le soudage est un procédé d'assemblage permanent caractérisé par une continuité métallurgique de la matière après assemblage [29]. L'immense majorité des soudures sont réalisées par fusion des éléments à assembler. Les procédés de soudage par fusion vont différer sur plusieurs aspects :

- L'utilisation ou non de métal d'apport
- La source d'énergie employée pour porter le métal en fusion : flamme, arc électrique, résistance électrique, laser, plasma, réaction chimique, friction mécanique ...
- Procédés automatiques ou manuels
- Le moyen de protection du métal en fusion de l'oxydation : gazeux ou solide

Le choix du procédé se fera sur la base de critères métallurgiques (métaux à souder, propriétés mécaniques à atteindre) et industriels (coût, vitesse de soudage, conditions opératoires). Les soudures du circuit secondaire sont ainsi réalisées via trois procédés de soudage que sont l'électrode enrobée (EE), l'arc sous flux ou arc submergé et le procédé TIG (Tungsten Inert Gas).

Ces trois procédés de soudage reposent sur la création d'un arc électrique pour porter le métal jusqu'à la fusion, ainsi que l'utilisation de métal d'apport. Ils diffèrent cependant par l'apport d'énergie et la vitesse de dépôt du métal d'apport. Dans cette étude, nous étudierons seulement des soudures réalisées par soudage à l'électrode enrobée. En effet, les soudures réalisées à l'électrode enrobée sur le circuit secondaire de l'EPR ont montré une plus grande sensibilité au phénomène de vieillissement sous déformation. Il a donc été décidé de se focaliser sur l'étude de soudures issues de ce procédé.

### **II.2.b. Soudage à l'électrode enrobée**

Le soudage à l'électrode enrobée est un procédé manuel et facile à mettre en œuvre, ce qui en fait un procédé de soudage couramment utilisé. Il présente tout de même des limites telles que la nécessité d'avoir des soudeurs qualifiés pour réaliser des soudures d'une bonne qualité [30].

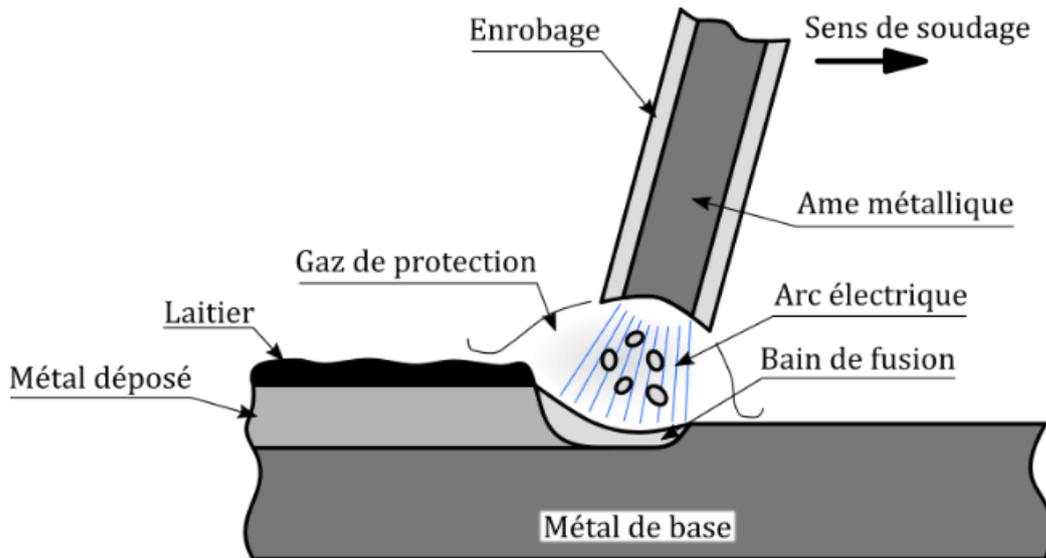


Figure 4 : Schéma d'une opération de soudage à l'électrode enrobée, vue en coupe

La Figure 4 présente la réalisation d'une soudure à l'électrode enrobée. L'électrode est composée d'une âme métallique recouverte d'un enrobage. L'âme métallique assure deux fonctions : elle permet de générer l'arc électrique avec le métal de base, et elle fond au cours du soudage pour servir de métal d'apport. Quant à l'enrobage, il permet de protéger partiellement le bain de fusion en formant un gaz de protection et un laitier protecteur sur le cordon de soudure. Il peut également apporter des éléments d'addition pour enrichir le métal déposé.

### II.3. Métallurgie du soudage

La métallurgie du soudage est un domaine spécifique de la métallurgie qui se caractérise par des refroidissements rapides, un écrouissage des structures et l'impossibilité de réaliser des traitements mécaniques ultérieurs. La majorité des phénomènes mis en jeu sont hors-équilibre. On distingue trois zones principales dans une soudure, que sont le métal fondu, le métal de base et la Zone Affectée Thermiquement (ZAT), présentées Figure 5.

Le **métal fondu** correspond au métal déposé lors du soudage, partiellement mélangé avec le métal de base (on parle de dilution). Le métal fondu subit un refroidissement rapide, avec un passage de l'état liquide jusqu'à la température ambiante en quelques secondes

Les **métaux de base** sont les pièces que l'on cherche à assembler. Elles restent à l'état solide lors de l'opération de soudage. A proximité du métal fondu, la matière subit un échauffement plus ou moins important qui entraîne des transformations métallurgiques, sans fusion de la matière. Cette zone réchauffée est appelée **zone affectée thermiquement (ZAT)**. La limite entre la ZAT et le métal fondu est appelée « ligne de fusion ».

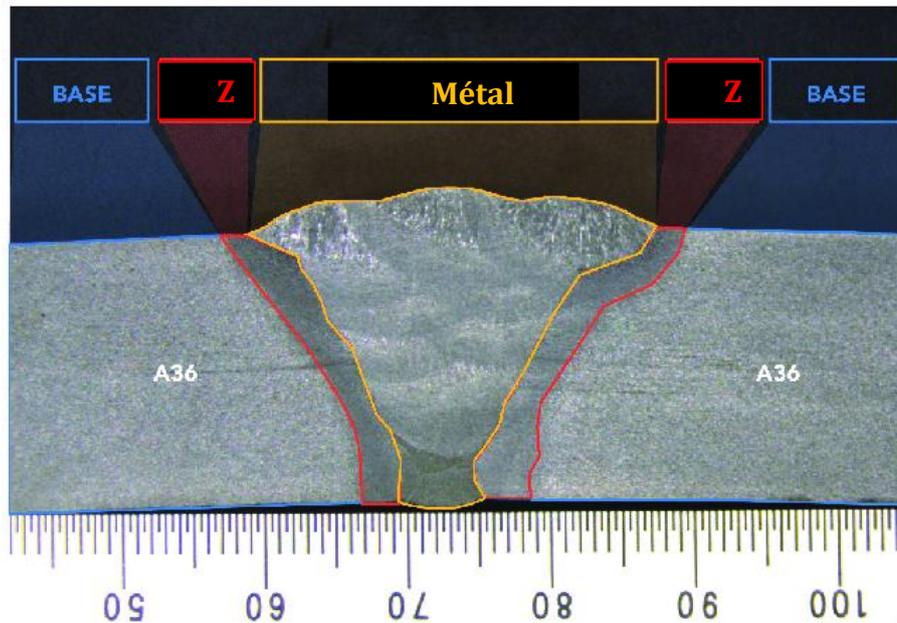


Figure 5 : Vue en coupe d'une soudure et mise en évidence des trois zones principales, métal de base, métal fondu et zone affectée thermiquement (ZAT) [31]

On distingue encore plusieurs zones dans la ZAT, selon la température maximale atteinte par la matière, illustrées Figure 6. Proche de la ligne de fusion, l'acier est chauffé dans la partie supérieure du domaine austénitique, entraînant la formation d'une structure à gros grains. Au-delà, l'acier est réchauffé dans la partie inférieure du domaine austénitique. Il en résulte une recristallisation qui conduit à la formation d'une structure à grains fins. On observe ensuite une structure caractéristique d'un réchauffage dans le domaine inter-critique. Enfin, des transformations peuvent intervenir dans les zones réchauffées dans le domaine ferritique : précipitation et grossissement des grains ferritiques.

La ZAT est donc une zone critique, sujette à de nombreuses études, en raison de la grande variété de transformations rencontrées. Par ailleurs, la majorité des soudures sont réalisées en plusieurs passes successives. Cela entraîne donc un réchauffage cyclique du métal déposé à chaque nouvelle passe de soudage. Il en découle deux conséquences :

- Le métal fondu présentera des caractéristiques similaires à la ZAT avec des transformations microstructurales liées aux réchauffages ;
- Les multiples passes de soudage entraînent des cycles de chauffage-refroidissement, formant alors des microstructures complexes dans la ZAT et le métal fondu.

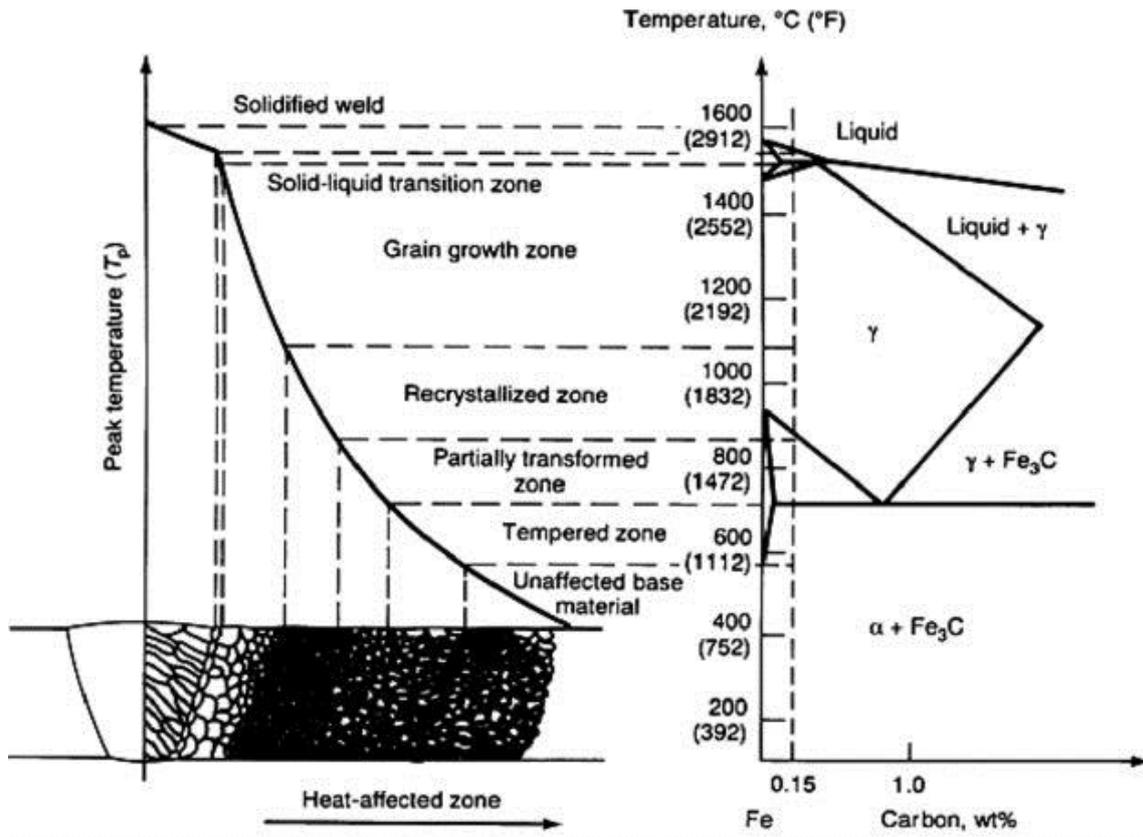


Figure 6 : Présentation des différentes microstructures d'une ZAT et de leurs liens avec le cycle thermique [32]

Les opérations de soudage multi-passes conduisent à des cycles de chauffage-refroidissement d'une même zone, c'est-à-dire le réchauffage par la passe N+1 d'une zone déjà réchauffée par la passe N. Ceci est à l'origine de nouvelles microstructures complexes, présentées dans la Figure 7. Le schéma (a) permet ainsi d'identifier deux nouvelles microstructures suite au réchauffage par une passe de soudage N+1. Il existe ainsi une zone affectée thermiquement à gros grains (gris sombre) réchauffée dans le domaine inter-critique par la passe N+1. De la même manière, une partie de la zone réchauffée à gros grains subit un réchauffage sous-critique par la réalisation de la passe N+1.

Le schéma (b) de la Figure 7 présente l'effet de la réalisation d'une passe N+2. Il en résulte essentiellement un réchauffage à des températures intermédiaires, de l'ordre de 500 °C, des zones initialement réchauffées à gros grains. La macrographie (c) représente une vue en coupe caractéristique des microstructures issues d'une soudure multi-passe. Les différents cordons de soudure sont identifiables à leur forme en arc de cercle, et mis en évidence en rouge. On comprend alors que la majorité du métal fondu est réchauffé et transformé lors des opérations de soudage, à une exception près. Les trois passes supérieures sont les dernières déposées et sont ainsi peu réchauffées. C'est pourquoi elles se composent d'une importante proportion de zone non affectée thermiquement (identifiable aux bandes sombres). Pour certaines applications particulières, des passes de soudage supplémentaires

peuvent être réalisées, avant d'être supprimées par meulage ou usinage. L'objectif est de réchauffer les passes supérieures de la soudure pour obtenir une microstructure recristallisée.

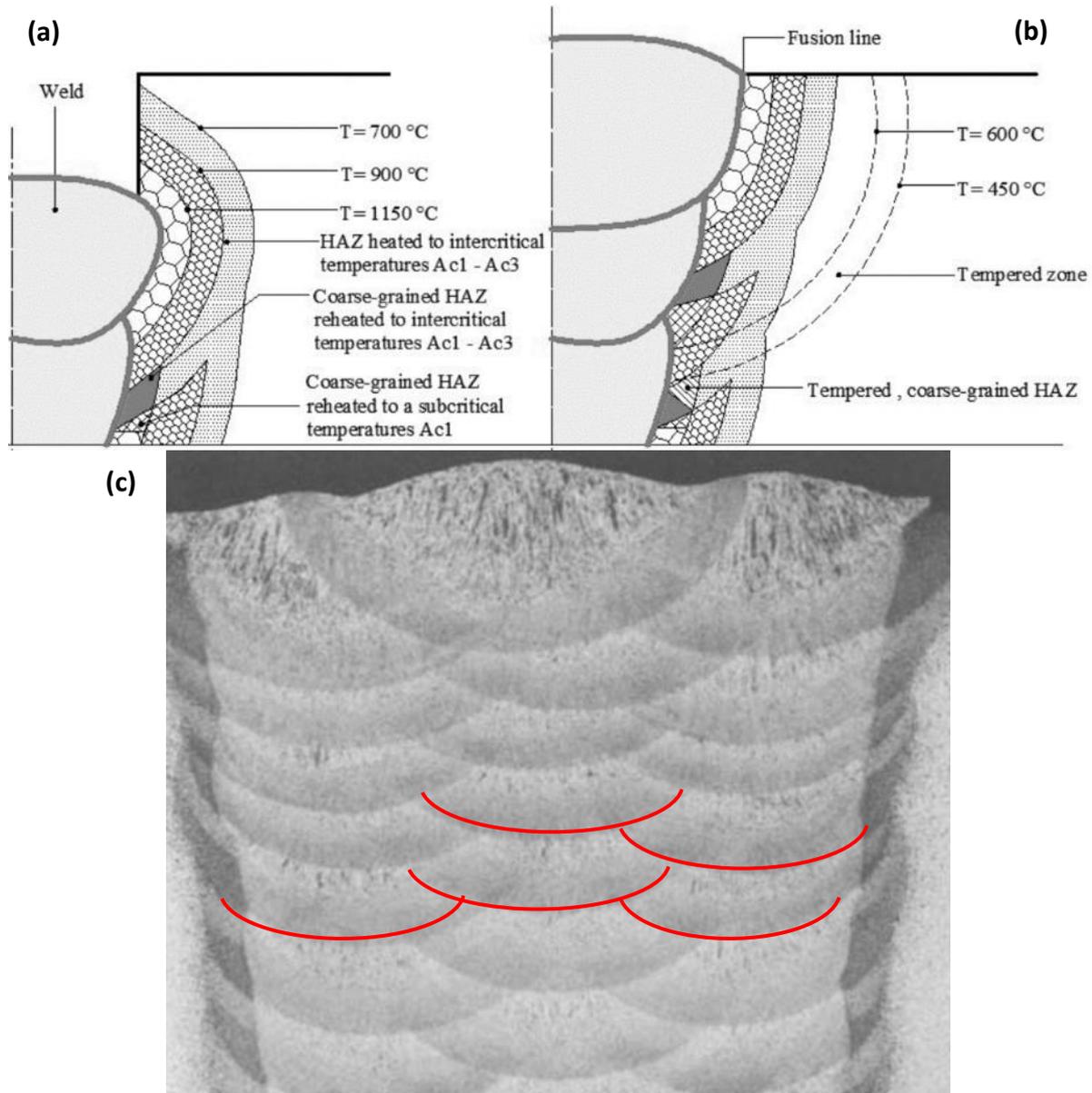


Figure 7 : Transformations microstructurales dans la ZAT suite à un soudage (a) en deux passes et (b) en trois passes [33]. (c) Macrographie d'une soudure multi-passes [34]

Ainsi, le soudage multi-passe conduit à des gradients de température importants et hétérogènes. Il en résulte une succession de dilatations et contractions inégales du matériau lors de l'opération de soudage à l'origine d'un écrouissage de la matière. La multiplicité des microstructures et l'écrouissage créent des gradients de propriétés, délétères pour la bonne

tenue mécanique des soudures. Ils doivent donc être lissés au maximum, notamment en ayant recours à un traitement thermique de détensionnement.

## **II.4. Traitement thermique de détensionnement**

Un traitement thermique dit de « détensionnement » (TTD) est réalisé après soudage pour éliminer les contraintes résiduelles dans l'acier, issues des dilatations et contractions inégales du matériau pendant le soudage. Cette relaxation des contraintes internes est essentielle pour assurer la tenue mécanique de la soudure [35], [36], notamment face aux phénomènes de fissuration et de corrosion sous contrainte [37], [38].

Par ailleurs, le traitement thermique de détensionnement joue un rôle sur le plan métallurgique en adoucissant la ZAT. En effet, celle-ci contient un fort taux de carbone, identique à celui du métal de base, mais subit un refroidissement rapide assimilable à une trempe ainsi que de nombreux cycles thermiques. Il en résulte une dureté accrue dans la ZAT mais aussi une relative fragilité par rapport au métal de base ou au métal fondu. Le TTD permet donc d'adoucir la ZAT et de réduire le risque de rupture fragile dans cette dernière. Il joue ainsi le rôle d'un traitement de revenu.

Cependant, la maîtrise du traitement thermique de détensionnement est délicate. En effet, le couple temps-température de TTD doit être suffisamment élevé pour relaxer efficacement les contraintes résiduelles de soudage, mais assez faible pour ne pas conduire à un trop grand adoucissement par grossissement des grains ferritiques ou austénitisation partielle. Dans le cas des soudures du circuit secondaire, le TTD est pratiqué aux environs de 600 °C, pour des durées de l'ordre de deux heures.

Au-delà de ces deux fonctions principales, le traitement thermique de détensionnement assure également un rôle de prévention du phénomène de vieillissement sous déformation en favorisant la précipitation des atomes interstitiels libres, carbone et azote, dans la matrice. Le phénomène de vieillissement sous déformation sera présenté en détails dans la section suivante.

### III. Le vieillissement sous déformation

Le vieillissement sous déformation (VSD) est une modification des propriétés mécaniques d'un matériau dans le temps, résultant d'une déformation plastique, entraînant un durcissement et une fragilisation du matériau [39], [40]. On distingue deux cas : une déformation suivie d'un temps de vieillissement, on parle de vieillissement statique. Si la déformation et le vieillissement ont lieu simultanément, il s'agit alors de vieillissement dynamique. Cette distinction est uniquement pratique. Les vieillissements statique et dynamique reposent sur le même mécanisme, la ségrégation des atomes de soluté sur les dislocations, à des échelles de temps différentes.

#### III.1. Ségrégation d'équilibre sur les dislocations

En science des matériaux, la ségrégation se définit comme l'enrichissement en solutés d'un alliage dans une région spécifique du matériau [41], dont la taille varie de quelques nanomètres à plusieurs microns. Il s'agit donc de la formation d'hétérogénéités de composition chimique locale du matériau qui se produit à la solidification ou lors de traitements thermiques. Dans le cas du VSD, les atomes de soluté ségrègent, s'accumulent, autour des dislocations, comme l'ont prédit Cottrell et Bilby en 1949 [42].

La concentration de solutés à l'équilibre autour d'une dislocation peut ainsi s'écrire :

$$N_d = N_0 \exp\left(\frac{-E_s}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec  $N_d$  et  $N_0$  le nombre d'atomes par unité de volume, respectivement autour de la dislocation et dans la matrice, avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $E_s$  l'énergie de ségrégation, c'est-à-dire l'énergie d'interaction entre le soluté et la dislocation. Cette énergie dépend du volume de relaxation des atomes de soluté introduits dans un site contraint élastiquement par la présence d'une dislocation.

La présence d'atomes de solutés dans le champ élastique des dislocations est à l'origine d'un phénomène « d'épinglage » des dislocations. L'attraction mutuelle entre l'élément d'alliage et la dislocation perturbe la mise en mouvement de cette dernière. Il en résulte une modification de la dynamique des dislocations et des propriétés mécaniques. Cette modification des propriétés mécaniques fera l'objet d'une présentation détaillée dans cette section, tandis que le détail des mécanismes sera exposé dans la section V.

### III.2. Le vieillissement statique

Le phénomène de vieillissement statique (Static Strain Ageing) s'observe dans certains métaux, y compris les aciers, après qu'ils aient été déformés plastiquement puis vieillis de manière naturelle à température ambiante, ou via un traitement thermique.

Le vieillissement statique est aisément mis en évidence lors d'essais de traction interrompus. Supposons qu'un matériau soit déformé plastiquement (point B de la courbe de traction, Figure 8), puis que la sollicitation soit interrompue. A la reprise de la déformation, il est attendu que le matériau rentre de nouveau dans le domaine plastique au point B et que l'écroutissage se poursuive le long de la courbe de traction de référence, en l'absence de vieillissement statique.

Dans le cas d'un matériau sensible au vieillissement statique, si le temps de vieillissement est suffisant, alors le matériau verra sa limite élastique augmenter d'une valeur  $\Delta Y$  pour atteindre le point C. Il s'en suivra une instabilité plastique caractéristique : une chute de la contrainte, appelée crochet de traction, puis un plateau de contrainte, appelé palier de Lüders. Le crochet de traction traduit le désancrage brutal des dislocations. Celles-ci sont mobiles à une contrainte moindre que celle requise pour les mettre en mouvement, d'où la chute de contrainte.

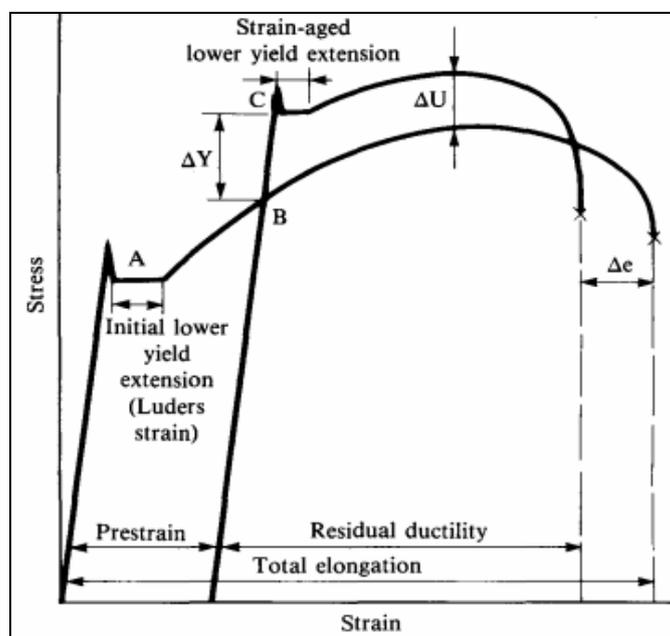


Figure 8 : Courbe de traction caractéristique d'un matériau sensible au vieillissement statique [43]

Le palier de Lüders correspond à un plateau sur la courbe de traction, le long duquel la déformation a lieu à une contrainte constante. L'origine de ce palier repose sur une

plastification localisée de l'éprouvette ainsi qu'une réduction locale de la section, qui intervient dans les zones de concentration de contraintes. Cette plastification va alors se propager le long de l'éprouvette, à une contrainte constante, jusqu'à ce que la déformation soit homogène. La déformation plastique reprend ensuite à des valeurs de contraintes plus élevées que celles de référence. La résistance mécanique  $R_m$  est ainsi augmentée d'une valeur  $\Delta U$ , mais l'allongement à rupture est réduit d'une valeur  $\Delta \epsilon$ . Le vieillissement statique est donc caractérisé sur la courbe de traction par des instabilités plastiques (crochet et plateau de Lüders), un durcissement ( $\Delta Y$  et  $\Delta U$ ) mais une fragilisation ( $\Delta \epsilon$ ).

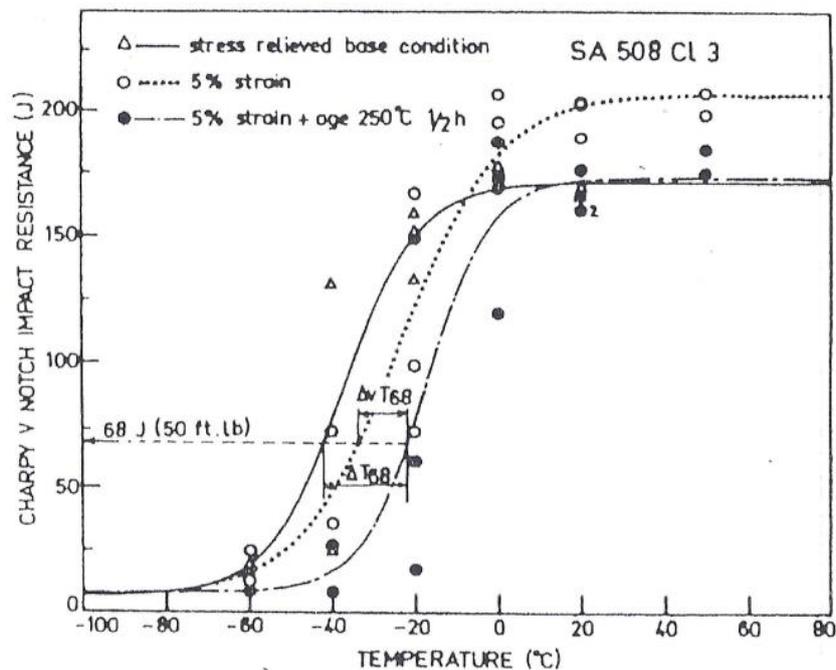


Figure 9 : Courbes de transition ductile-fragile d'une soudure en acier SA508 (i) après TTD (trait plein) (ii) après TTD et écrouissage 5% (traits pointillés) et (iii) après TTD, écrouissage et vieillissement 30 minutes à 250°C (traits mixtes) [44]

Le vieillissement statique modifie également les propriétés de résilience du matériau. Ceci est mis en évidence dans la Figure 9, où sont tracées les courbes de transition de résilience, ou courbes de transition ductile-fragile, d'un même acier SA508 (acier faiblement allié) dans trois états thermo-mécaniques différents [44]. La courbe de référence, en trait plein, correspond à celle du matériau soudé puis détensionné. Après un écrouissage de 5 %, la température de transition est décalée vers les hautes températures. Cette fragilisation s'explique par l'augmentation de la densité de dislocations induite par l'écrouissage. Enfin, la troisième courbe correspond à celle du matériau écroui puis vieilli à 250 °C pendant 30 minutes. On observe alors un décalage supplémentaire de la courbe de transition, en raison du vieillissement subi par le matériau. D'un point de vue phénoménologique, cette nouvelle fragilisation s'explique par la ségrégation, éventuellement la précipitation, des interstitiels

libres, en l'occurrence carbone et azote, sur les dislocations introduites lors de l'écroutissage. La mise en mouvement des dislocations est entravée, ce qui entraîne une fragilisation. Il est à noter que la fragilisation observée entre le matériau de référence et le matériau écrouti-vieilli est en partie liée à l'écroutissage réalisé, ici 5 %. Un taux d'écroutissage moins important entraînerait une fragilisation totale moins importante. L'effet du taux d'écroutissage sur la composante « vieillissement » de la fragilisation totale n'est cependant pas connu.

### III.3. Le vieillissement dynamique

Le vieillissement dynamique (Dynamic Strain Ageing : DSA) présente les mêmes caractéristiques et origines que le vieillissement statique, à la seule différence que la déformation plastique et le vieillissement ont lieu en simultanément [45]. Ainsi, le vieillissement dynamique intègre la notion de cinétique de ségrégation des interstitiels sur les dislocations.

Le couple temps-température est au cœur de la sensibilité au vieillissement dynamique. En effet, une diminution de la vitesse de déformation tend normalement à adoucir le matériau, mais elle augmente le temps disponible pour que les interstitiels ségrègent sur les dislocations. Par ailleurs, une augmentation de la température accroît la mobilité atomique, tout en réduisant la ségrégation sur les défauts cristallins.

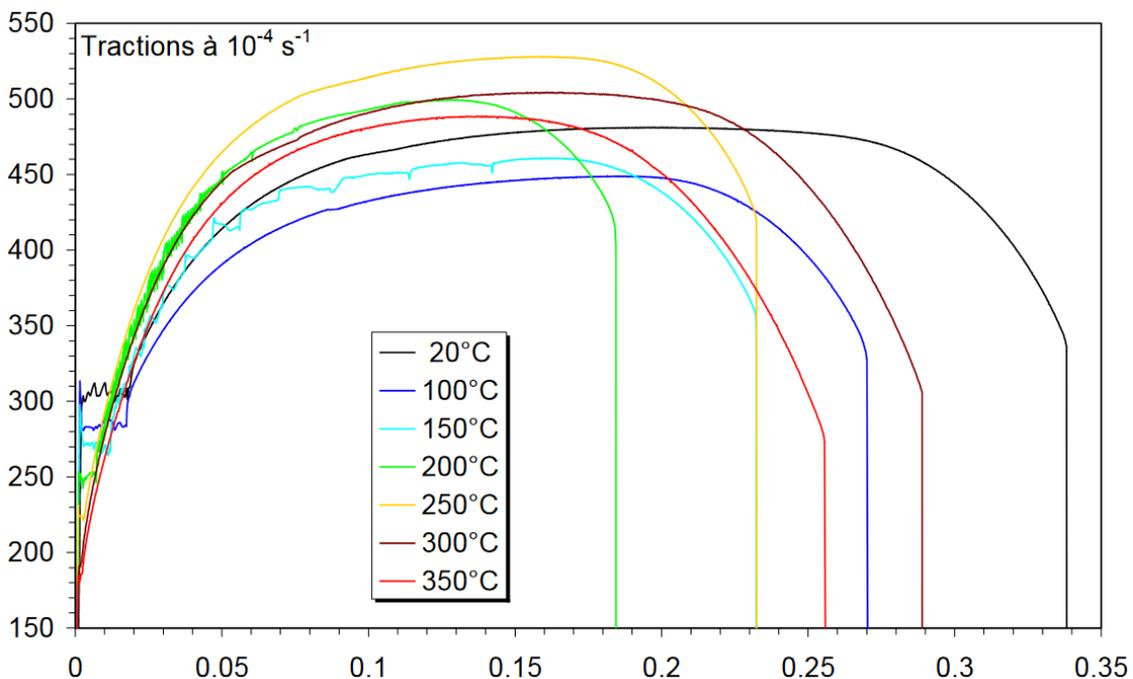


Figure 10 : Courbes de traction à température croissante d'un acier C-Mn, pour une unique vitesse de déformation [46]

La Figure 10 présente les résultats d'essais de traction à différentes températures de 20 °C à 350 °C, réalisés sur un acier C-Mn sensible au vieillissement dynamique [46]. Alors que la contrainte décroît dans un premier temps lorsque la température d'essai augmente jusqu'à 100 °C, essentiellement en raison de la diminution de la friction de réseau, elle se met ensuite à augmenter avec la température d'essai, jusqu'à dépasser la résistance mécanique initiale, à 20 °C. Ce phénomène est appelé « inversion de  $R_m$  ». On peut également observer une baisse conséquente de l'allongement à rupture. Enfin, les essais à 150 °C et 200 °C montrent des signes d'effet Portevin – Le Chatelier (PLC) : des instabilités d'écoulement plastique qui se caractérisent par des hachures sur la courbe de traction. L'effet PLC est un sous-domaine du vieillissement dynamique, activé lorsque la mobilité des interstitiels devient très proche de la mobilité des dislocations [47], [48].

Dans le cas général des aciers C-Mn, la sensibilité au vieillissement dynamique s'observe jusqu'à environ 350 °C [49], [50], [51]. En plus de l'augmentation de  $R_m$  avec la température d'essai, on observe une fragilisation du matériau qui peut se caractériser par une baisse de l'allongement à rupture, de l'allongement uniforme et une diminution de la striction.

### III.4. Critères de sensibilité au VSD

Il a été vu dans les parties précédentes que le VSD entraîne un durcissement des matériaux sensibles à ce phénomène mais aussi une fragilisation : perte d'allongement à rupture, décalage de la température de transition ductile-fragile, diminution de la striction. Pour les applications considérées, à savoir les soudures du circuit secondaire, la problématique de la fragilisation doit être maîtrisée.

Dans un premier temps, il est donc nécessaire de déterminer un critère de sensibilité au VSD. Sur le plan métallurgique, le domaine du vieillissement dynamique peut être défini en s'intéressant aux variations de la sensibilité à la vitesse de déformation  $S$ , définie ainsi :

$$S = \frac{\partial \sigma}{\partial \ln(\dot{\epsilon})} \quad (\text{Eq. 2})$$

En l'absence de vieillissement dynamique (matériau non sensible ou conditions expérimentales ne permettant pas de l'observer),  $S$  augmente avec la température d'essai. Le matériau est sujet au vieillissement dynamique dès lors que  $S$  commence à diminuer lorsque la température d'essai augmente [52]. La sensibilité à la vitesse de déformation peut également prendre des valeurs négatives. Dans ce cas, des instabilités de Portevin – Le Chatelier seront observés sur les courbes de traction. Le domaine PLC est donc un sous-domaine du domaine de vieillissement dynamique, dans lequel  $S$  est négatif. On peut alors tracer les domaines du vieillissement dynamique et du phénomène PLC dans le plan  $(T, \dot{\epsilon})$ , Figure 11.

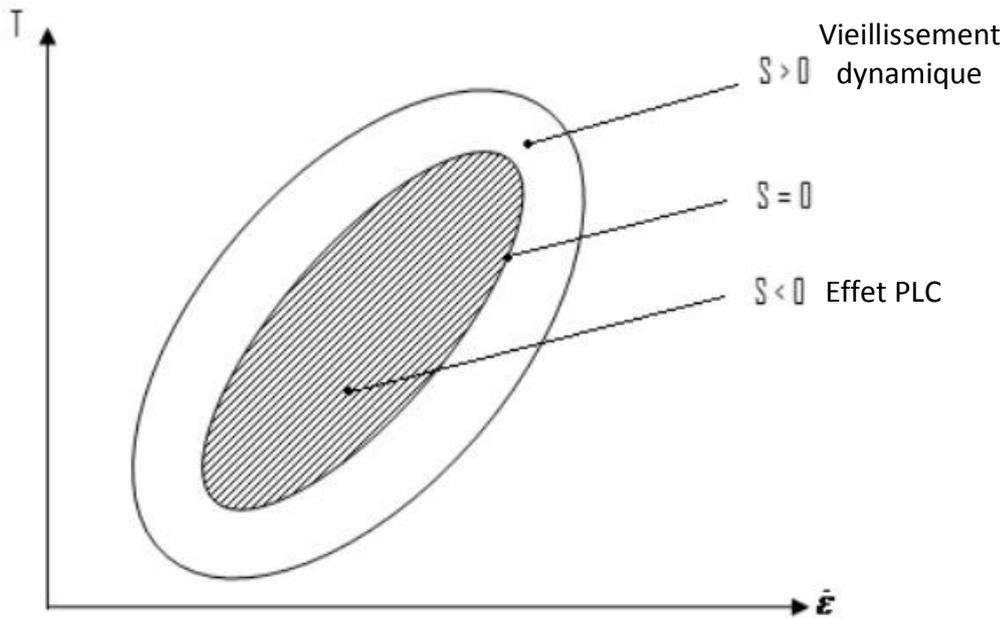


Figure 11 : Définition des domaines du vieillissement dynamique et du PLC dans le plan  $(T, \dot{\epsilon})$

Sur le plan industriel, un acier est considéré sensible au VSD si la fragilisation induite est importante, c'est-à-dire un non-respect des requis de résilience, 100 J à 0 °C. Cela entraîne une problématique sur la mesure de la fragilisation induite par le VSD, qui est une opération coûteuse et délicate. La réalisation de courbes de transition ductile-fragile pour chaque soudure serait la manière optimale de quantifier la sensibilité au VSD, mais cela nécessite de très nombreuses éprouvettes et les essais présentent d'importantes dispersions. Par ailleurs, cela nécessite d'écrire au préalable des soudures représentatives, de manière homogène.

Des études menées par Framatome [53] ont ainsi mis en évidence une corrélation entre inversion de  $R_m$  et perte de striction à 300 °C, donc une corrélation entre le durcissement et la fragilisation liés à la sensibilité au VSD. Ces résultats sont présentés dans la Figure 12. Plus l'inversion de  $R_m$  est forte, plus le matériau est sensible au VSD, donc potentiellement fragile. Il a donc été décidé d'utiliser l'**inversion de  $R_m$** , définie par la différence entre la valeur de  $R_m$  à 300 °C et la valeur de  $R_m$  à température ambiante, comme **critère de sensibilité au VSD**.

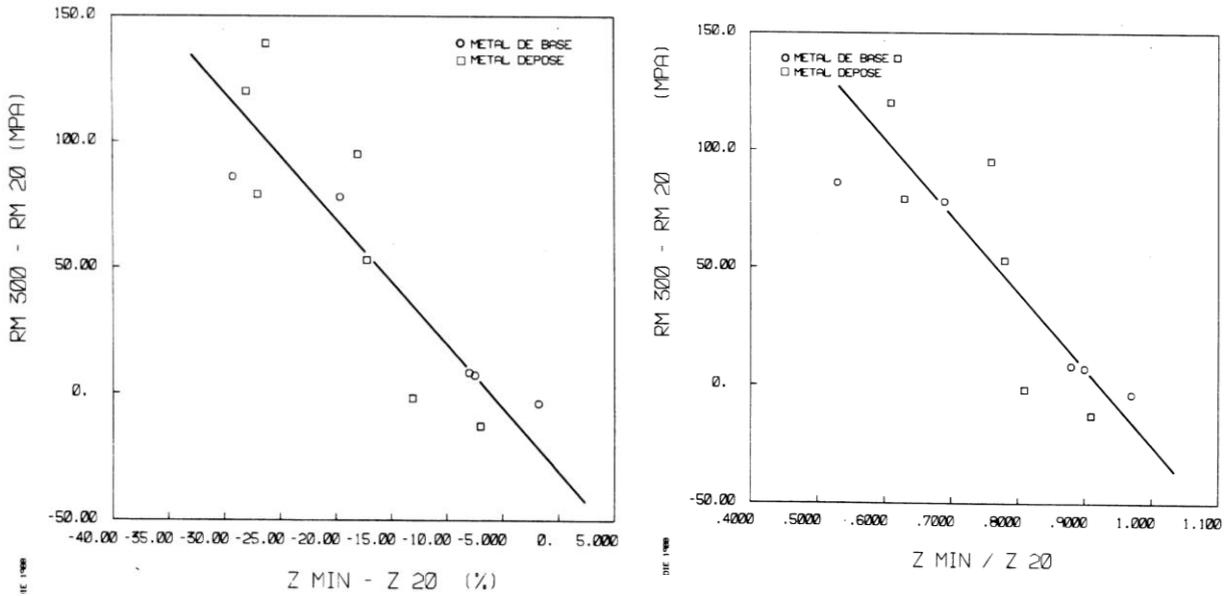


Figure 12 : Corrélations obtenues par Framatome entre inversion de Rm et perte de striction à 300°C, pour diverses soudures sensibles au VSD [53]

L'intérêt de ce critère repose notamment sur sa facilité de mise en œuvre. Il ne nécessite que deux essais de traction, l'un à 300 °C, proche de la température de service, et l'autre à 20 °C. Par ailleurs, indépendamment de la sensibilité au VSD, ces essais doivent être réalisés pour quantifier la résistance des soudures. Ce critère n'entraîne donc pas de surcoût de mise en œuvre. De la même manière, un lien **empirique** a été fait entre l'inversion de Rm et le décalage de la température de transition ductile-fragile. Cependant, le lien quantitatif entre ces deux phénomènes n'est pas clair.

## IV. Paramètres influents sur la sensibilité au VSD

Il a été vu que le VSD repose sur une interaction entre dislocations et solutés, essentiellement les interstitiels dans le cas des soudures en acier C-Mn du circuit secondaire. Dans cette partie, nous étudierons en détail l'effet de divers paramètres sur la sensibilité au VSD.

### IV.1. Taux d'écroissage

Le taux d'écroissage a une influence directe sur la sensibilité au VSD. En effet, écrouir le matériau revient à augmenter sa densité de dislocations, élément au cœur du phénomène. La Figure 13 est issue des travaux de Samek et al. [54] concernant la réponse au Bake Hardening (une application industrielle du vieillissement statique) d'un acier TRIP. Le graphique présente la valeur de Bake Hardening (BH), l'augmentation de la limite d'élasticité après déformation plastique et vieillissement, en fonction de la pré-déformation appliquée, de 0 à 10 %. Il semble exister une valeur optimale de pré-déformation, environ 4-5 %, qui permette de maximiser la réponse au Bake Hardening du matériau. Au-delà de 5 % de déformation, l'augmentation de contrainte est moins importante, indépendamment du temps de vieillissement.

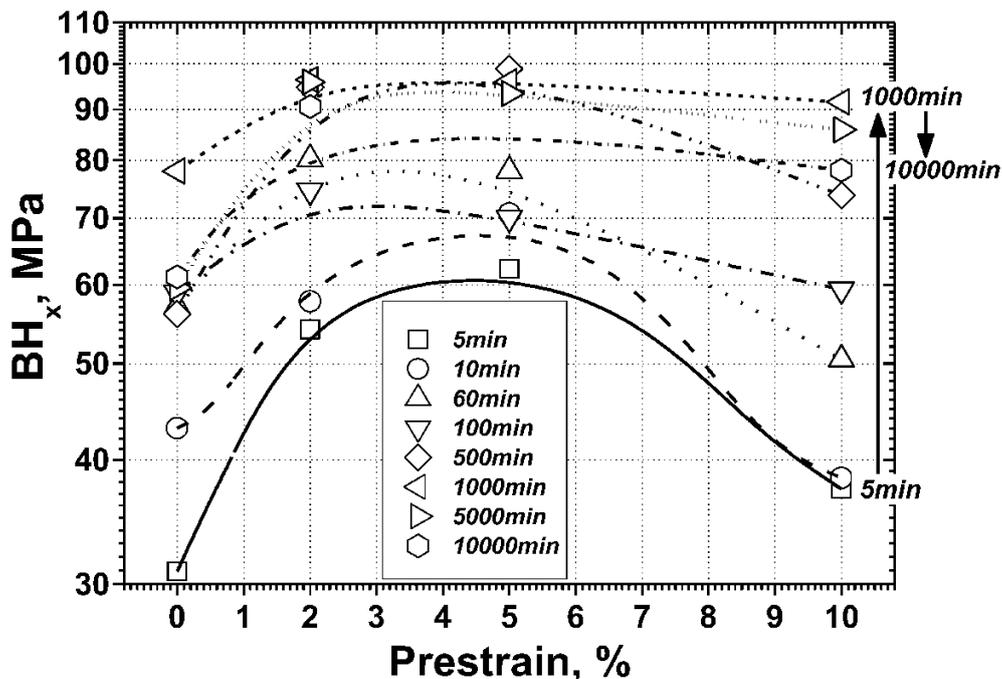


Figure 13 : Effet du taux de pré-déformation sur l'augmentation de la contrainte, pour plusieurs temps de vieillissement à 170°C [54]

L'effet de la pré-déformation sur la réponse au Bake-Hardening, ou la sensibilité au VSD, doit être analysé en réfléchissant en termes de densité de dislocations et de concentration en interstitiels libres. Il existe un rapport optimal densité de dislocations / concentrations en interstitiels qui maximise la sensibilité au VSD. En effet, si la densité de dislocations est trop faible, toutes les dislocations sont ségréguées et il reste des interstitiels en solution solide. A l'inverse, si elle est trop forte, il y a trop de dislocations par rapport aux interstitiels libres. La ségrégation moyenne par dislocation n'est plus aussi forte. Il y a donc une baisse de la sensibilité au VSD.

Par ailleurs, il est à noter qu'une hausse de la densité de dislocations peut avoir des effets supplémentaires indirects sur la sensibilité au VSD : dissolution de carbures ou de nitrures [55], [56], [57] ou germination préférentielle pour certains précipités [20], [58]. Il faut alors étudier en détail l'équilibre complexe entre solution solide, précipitation et ségrégation.

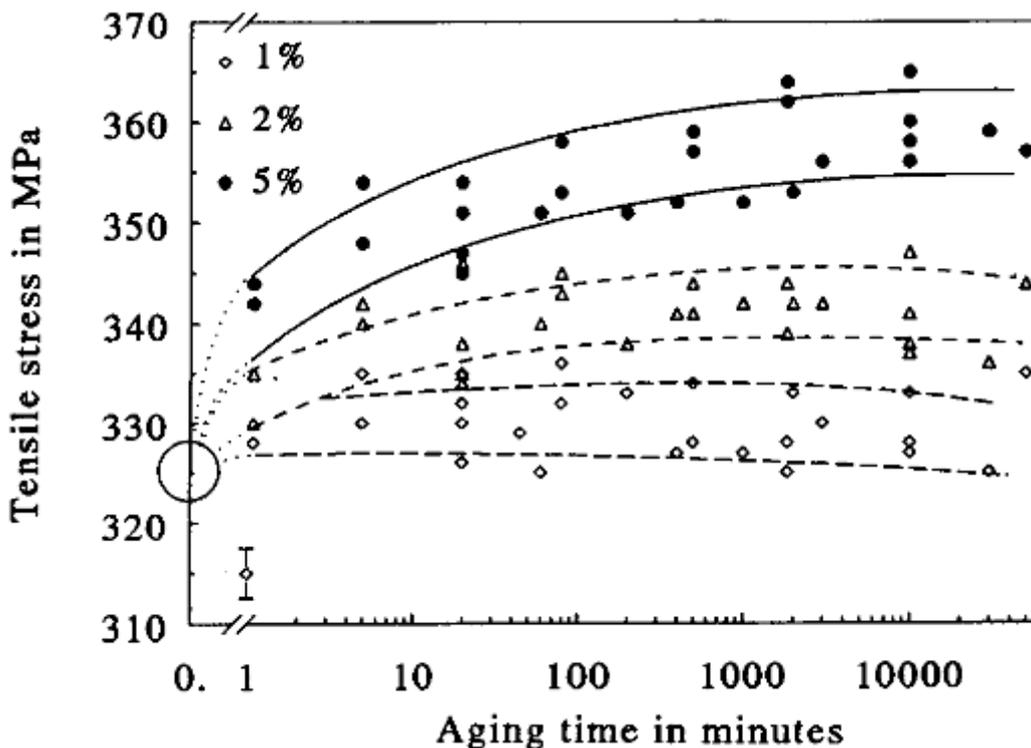


Figure 14 : Effet du taux de pré-déformation sur l'augmentation de la limite élastique, en fonction du temps de vieillissement [59]

Ainsi, Elsen et Hougardy [59], Figure 14, mettent également en évidence une plus forte augmentation de la limite élastique lorsque la pré-déformation augmente, de 1 % à 5 %. Bien que les matériaux étudiés soient très similaires, leurs différences de concentration d'interstitiels en solution solide et de densité de dislocations modifient la réponse au vieillissement statique ou Bake Hardening.

Ainsi, l'écrouissage préalable d'un matériau sensible au VSD a un impact sur la réponse au vieillissement car il augmente la densité de dislocations. Au-delà de la valeur de l'écrouissage, c'est essentiellement la densité de dislocations, en lien avec la teneur en interstitiels libres, qui est le paramètre à prendre en compte pour étudier le VSD et les phénomènes de fragilisation. L'historique thermo-mécanique du matériau influe donc sur la sensibilité au VSD : il est par exemple connu que les opérations de soudage entraînent une forte densité de dislocations.

## IV.2. Couple temps-température

Le vieillissement sous déformation met en jeu des phénomènes cinétiques, thermiquement activés, que sont la diffusion et la ségrégation. On retrouve ainsi une influence du couple temps-température sur la sensibilité au VSD.

Dans un premier temps, la température aura de multiples influences. L'accroissement de la température dans les aciers tend à augmenter la solubilité de C et N en solution solide, tout en accélérant les phénomènes de diffusion. Les coefficients de diffusion de C et N dans la ferrite ont été largement étudiés et sont assez proches. Nous utiliserons ici les valeurs issues de [26], à savoir :

$$D_{\frac{C}{\alpha}} = 0,62 * 10^{-6} * \exp\left(\frac{-80400}{RT}\right) m^2 \cdot s^{-1} \quad (Eq. 3)$$

$$D_{\frac{N}{\alpha}} = 0,50 * 10^{-6} * \exp\left(\frac{-77000}{RT}\right) m^2 \cdot s^{-1} \quad (Eq. 4)$$

Avec R la constante des gaz parfaits, exprimée en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .

Les coefficients de diffusion de C et N mettent en évidence l'aspect « naturel » du vieillissement statique. La diffusion de ces interstitiels n'est en effet pas négligeable à température ambiante. Le temps nécessaire pour parcourir 50 nm (la moitié de la distance moyenne entre dislocations, si l'on considère une densité de dislocations de  $1 \cdot 10^{14} m^{-2}$ ) est d'environ 35 heures pour l'azote et 112 heures pour le carbone. Les phénomènes de diffusion et ségrégation peuvent donc aisément avoir lieu à température ambiante. A 300 °C, la diffusion de C et N est démultipliée. Le temps requis pour parcourir une distance de 50 nm est inférieur au dixième de seconde. Cependant, l'augmentation de la température tend à réduire l'intensité de la ségrégation.

Dans un second temps, la variable temporelle est à mettre au regard des longueurs caractéristiques du matériau (longueurs de diffusion à une température donnée, distance moyenne entre dislocations). Pour le cas du vieillissement statique, la notion de diffusion des interstitiels au cours de la déformation est négligeable. Si la diffusion pendant la

déformation devient importante, on parle alors de vieillissement dynamique. Cette distinction est valable à condition de considérer les mêmes vitesses de déformation.

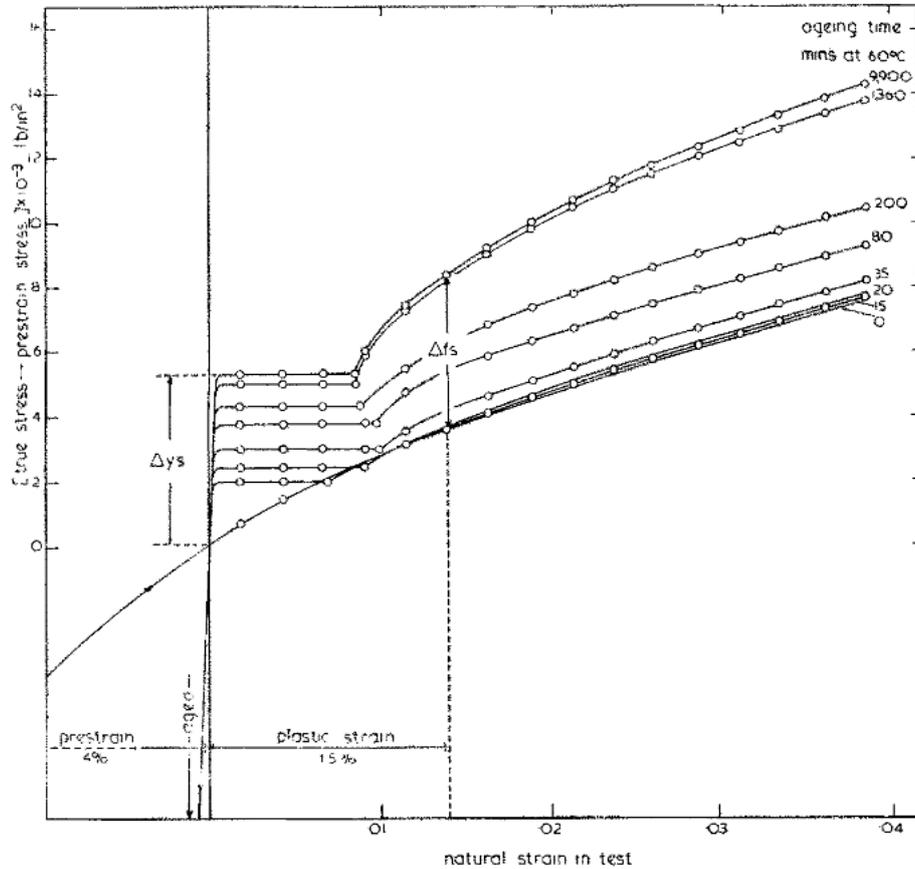


Figure 15 : Augmentation de la contrainte d'écoulement en fonction du temps de vieillissement à 60°C pour un acier C-Mn écroui 4% [60]

La Figure 15 présente l'effet du temps de vieillissement sur la sensibilité au VSD [60]. Un acier C-Mn est soumis à une pré-déformation plastique de 4 %, puis vieilli à 60 °C pendant des durées différentes, variant de 0 à 10 000 minutes, soit près d'une semaine. Quatre régimes sont observés :

- En l'absence de vieillissement (0 minute), la déformation plastique reprend à la dernière valeur de contrainte atteinte lors de la pré-déformation.
- Pour les courts temps de vieillissement (15 et 20 minutes), on observe l'apparition d'un plateau de Lüders [22], [61], sans modification de la contrainte d'écoulement. Le vieillissement entraîne une ségrégation permettant d'ancrer les dislocations.

- Pour les temps intermédiaires, de 35 à 200 minutes, il est observé un accroissement de la valeur de la contrainte d'écoulement, en plus du plateau de Lüders. Le vieillissement permet une ségrégation plus importante qui entraîne un durcissement du matériau, phénomène observé régulièrement dans d'autres études [62], [63].
- Enfin, pour les temps les plus longs, la contrainte augmente encore. De plus, l'érouissage, c'est-à-dire la pente de la courbe de traction dans le domaine plastique, augmente. Cela traduit une modification de la réponse du matériau face à la déformation plastique, suite au vieillissement subi par le matériau.

Il est à noter que la modification des propriétés mécaniques dans le temps semble atteindre un plateau aux environs de 10 000 minutes, soit une semaine, à 60 °C. On peut supposer que les mécanismes à l'origine de ce vieillissement, la ségrégation sur les dislocations, ont atteint l'équilibre. Comme cela a été précisé dans la section I.4, le VSD peut entraîner une fragilisation des matériaux lors de la construction d'une centrale nucléaire, mais il n'entraînera pas de fragilisation supplémentaire en service.

L'effet de la température d'essai est mis en évidence dans la Figure 16 sur deux aciers C-Mn [64]. Le graphe présente la valeur de Rm obtenue pour deux aciers C-Mn, A48 et A42 (calmé à l'aluminium), en fonction de la température d'essai, variant de l'ambiante à 350 °C. Pour l'acier A48, La valeur de Rm augmente avec la température d'essai (on parle d'inversion de Rm) et passe par un maximum à 200 °C avant de décroître. La sensibilité au VSD est ainsi maximale à 200 °C pour cette nuance.

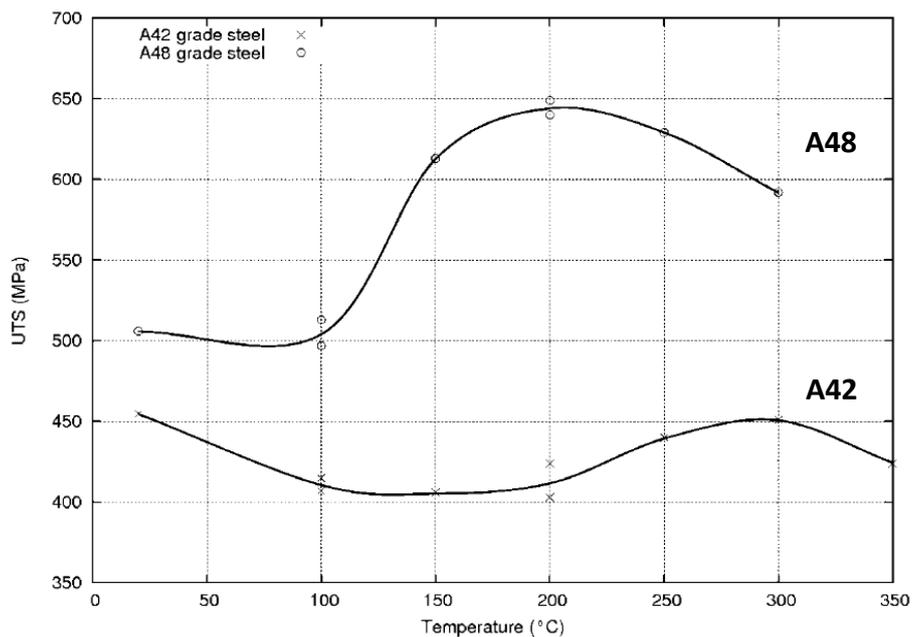


Figure 16 : Effet la température d'essai sur la valeur de Rm pour deux aciers C-Mn, nuances A42 et A48. L'acier A42 est calmé à l'aluminium [64]

Une tendance similaire est observée sur l'acier A42. Avec la hausse de la température d'essai,  $R_m$  diminue progressivement, avant d'augmenter et de passer par un maximum vers 300 °C. Cependant, l'augmentation de  $R_m$  est moins forte que dans l'acier A48 et le maximum intervient à une température plus élevée. En effet, l'acier A42 contient de l'aluminium, ce qui le rend moins sensible au vieillissement sous déformation. L'effet de la composition chimique sera présenté en détails dans la partie suivante.

Enfin, l'influence de la vitesse de déformation (donc de la variable temporelle) sur la sensibilité au VSD est exposée dans la Figure 17 [46]. Il est représenté la valeur de  $R_m$  pour une même nuance d'acier C-Mn en fonction de la température d'essai. Deux vitesses de déformation sont étudiées,  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La vitesse de déformation « habituelle » est de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Dans ces conditions expérimentales, on observe une augmentation de  $R_m$  qui passe par un maximum à 250 °C avant de décroître, résultats similaires à ceux de la Figure 16. L'essai à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  présente une augmentation de  $R_m$  à partir de 250 °C, qui semblerait atteindre un maximum à 350 °C. L'augmentation de la vitesse de déformation conduit donc à un décalage du maximum de  $R_m$  vers les plus hautes températures. Cela s'explique par la réduction du temps disponible pour la ségrégation des interstitiels lors de la déformation plastique. Il est donc nécessaire d'augmenter la diffusion, donc la température, pour que la sensibilité au VSD soit observée.

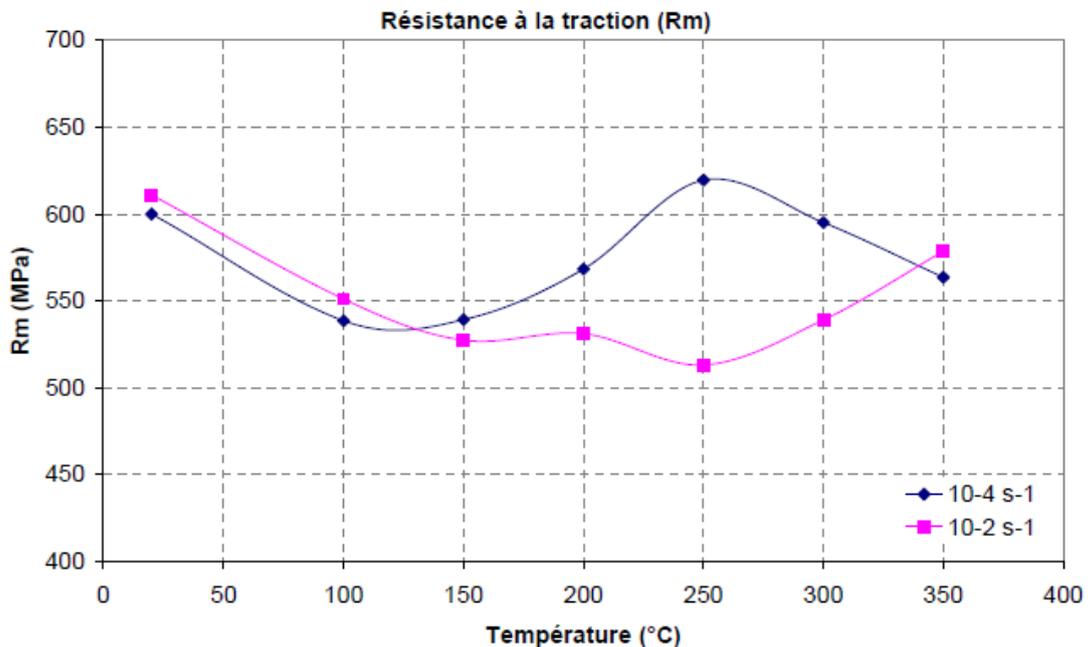


Figure 17 : Effet de la température d'essai sur la valeur de  $R_m$  pour un acier C-Mn à deux vitesses de déformation différentes [46]

Les résultats disponibles dans la littérature montrent un effet du couple temps-température sur la sensibilité au VSD. En effet, le VSD repose sur des phénomènes thermiquement activés

tels que la diffusion atomique et la ségrégation. Dans le cas des aciers C-Mn, on observe un maximum de sensibilité au VSD, caractérisé par une augmentation de  $R_m$ , aux alentours de 250 °C. Cela laisse à penser que les atomes interstitiels, C et N, sont responsables du VSD dans ces conditions car ils diffusent aisément dans cette gamme de températures, entre 200 et 300 °C. Il a également été vu dans la Figure 16 que la présence d'aluminium avait un effet sur la sensibilité au VSD. Ainsi, la prochaine section est dédiée aux effets de la composition chimique sur la sensibilité au VSD.

### IV.3. Composition chimique

La sensibilité au VSD repose sur une interaction solutés – dislocations. Ainsi, la nature et teneur des solutés a évidemment un impact sur la sensibilité au VSD. Nous nous concentrerons ici sur le VSD résultant de la ségrégation des interstitiels sur les dislocations, à des températures de l'ordre de 300 °C. Ce sont en effet les seuls éléments chimiques mobiles à cette température.

Les solutés peuvent être classés en plusieurs catégories : ceux qui sont responsables du vieillissement (C et N en solution solide), ceux qui forment des carbonitrides stables (réduisant C et N en solution solide) et ceux en interaction avec C et N, sans former de carbures ou nitrides.

#### IV.3.a. *Éléments d'alliage responsables du vieillissement*

Le carbone et l'azote sont identifiés comme responsables du VSD dans les aciers C-Mn à des températures de l'ordre de 300 °C. Considérant que la sensibilité au VSD repose sur l'interaction entre solutés et dislocations, il paraît évident que la teneur en carbone et azote libres a un impact direct sur la sensibilité au VSD. Ainsi, augmenter la concentration en interstitiels libres conduit à une augmentation de la sensibilité [59], [65].

Cet effet est observé dans la Figure 18 (a) cas du carbone [66], (b) cas de l'azote [67]. Le graphe (a) présente la réponse d'un acier C-Mn avec différentes teneurs de C en solution solide : (I) 140 ppm masse, (II) 22 ppm masse, (III) 5 ppm masse, (IV) 2 ppm masse. L'acier est soumis à un écrouissage de 4 % et un vieillissement à 60 °C. Plus la teneur en carbone est forte, plus l'augmentation de la résistance, donc la sensibilité au VSD, est élevée. On note également que la cinétique est plus rapide : une plus haute teneur en carbone conduit à une augmentation de la résistance plus précoce. Cela s'explique par la réduction de la distance moyenne entre les atomes de carbone et les dislocations. L'azote a un effet similaire, présenté sur la courbe (b). L'augmentation de  $R_m$  à 200 °C, par rapport à l'ambiante, est tracée en fonction de la teneur en azote libre. Il est donc clair qu'une forte teneur en azote libre conduit à une forte inversion de  $R_m$ .

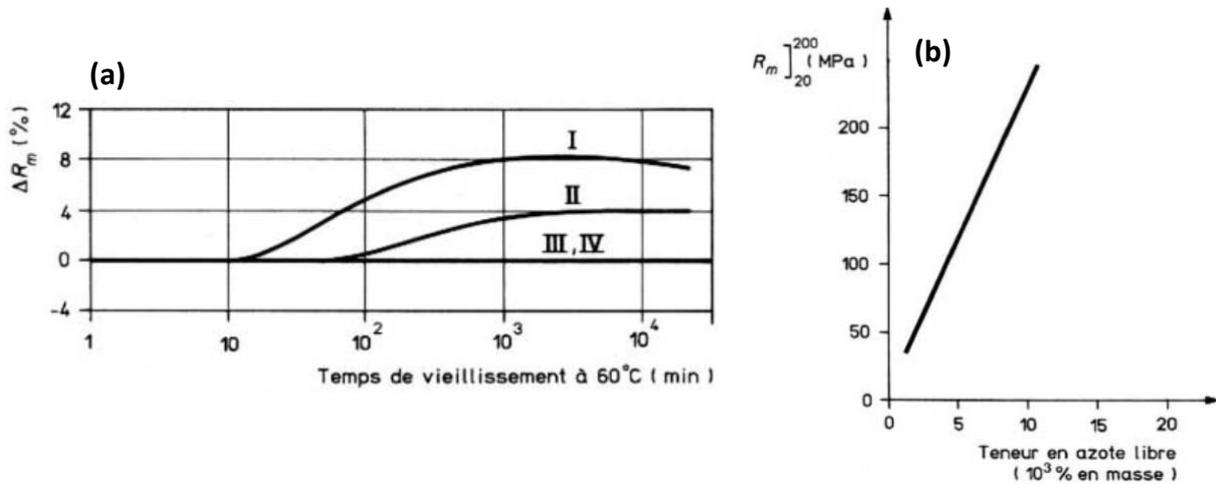


Figure 18 : Influence de la teneur en C et N libres sur la sensibilité au VSD. (a) Cas du carbone. I = 140 ppm masse, II = 22 ppm masse, III = 5 ppm masse, IV = 2 ppm masse [66] et (b) cas de l'azote [67]

L'azote libre est également responsable d'un fort décalage de la température de transition ductile-fragile, comme le montre la Figure 19 [68], citée par [15]. Pour une même pré-déformation, l'augmentation de la température de transition varie linéairement avec la teneur en azote libre. Par ailleurs, l'étude comparative de la Figure 18 (b) et de la Figure 19 permet de confirmer le lien empirique établi par Framatome, concernant la corrélation entre inversion de  $R_m$  et transition ductile-fragile.

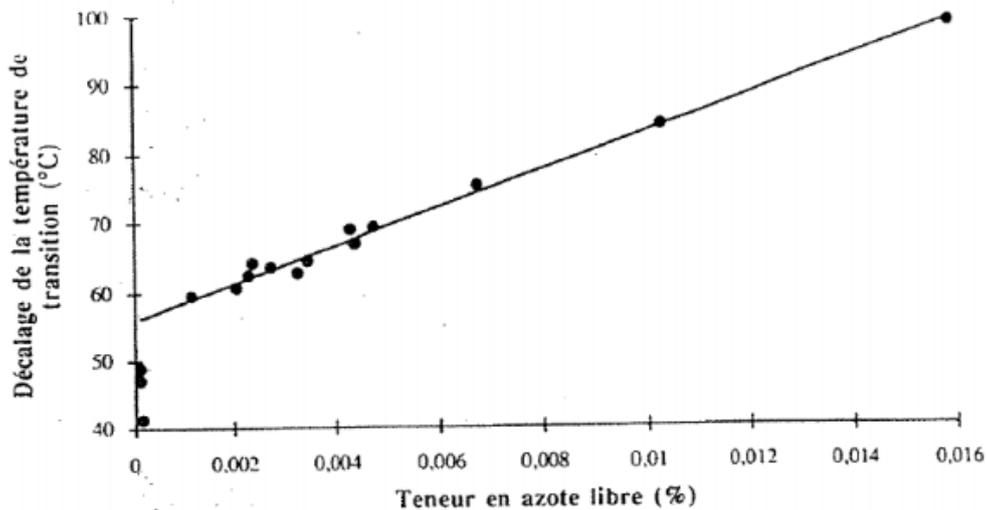


Figure 19 : Effet de la teneur en azote libre sur le décalage de la température de transition-ductile fragile [68] citée par [15]

En conclusion, le VSD reposant sur une interaction entre interstitiels et dislocations, la teneur en interstitiels libres a naturellement un impact majeur sur la sensibilité au phénomène. De plus, il semblerait que C et N entraînent des réponses quasi-identiques au VSD.

### IV.3.b. *Eléments d'alliage formant des carbures ou des nitrures*

Il a été vu dans la section précédente que la teneur en carbone et azote libres dans la matrice a un effet direct sur la sensibilité au VSD. Certains éléments chimiques ont cependant la capacité de former des carbures, nitrures ou carbonitrures très stables, permettant de réduire la sensibilité au VSD en réduisant la teneur en interstitiels libres.

On peut notamment citer le rôle des éléments Ti, Nb, V et Al dont les carbures et nitrures ont un très faible produit de solubilité dans les aciers ferritiques, voir Figure 20 (a) [26]. Ce graphique présente les produits de solubilité de différents carbures et nitrures dans l'acier. Le titane est l'élément le plus efficace pour précipiter N, tandis que Nb précipite efficacement C. Leur présence conduit ainsi à une forte précipitation de C et N. Il est intéressant de remarquer que la précipitation des nitrures est plus favorable que celle des carbures, en raison du plus faible produit de solubilité des nitrures.

Cet effet est illustré par l'ajout d'une faible quantité de Ti, 0,029 % masse, dans un acier C-M, voir Figure 20 (b) [69]. Le graphe (b) représente l'essai de traction interrompu d'un acier C-Mn micro-allié au Ti. Le premier essai montre des instabilités élasto-plastiques : crochet et plateau de Lüders. Après interruption de la déformation et vieillissement, ces instabilités sont éliminées et il n'y a pas de modification des propriétés mécaniques. Le titane a donc permis de précipiter l'intégralité des interstitiels libres dans la matrice, supprimant ainsi la sensibilité au VSD. Les instabilités observées lors de la pré-déformation reposent probablement sur la précipitation de carbonitrures de titane sur les dislocations.

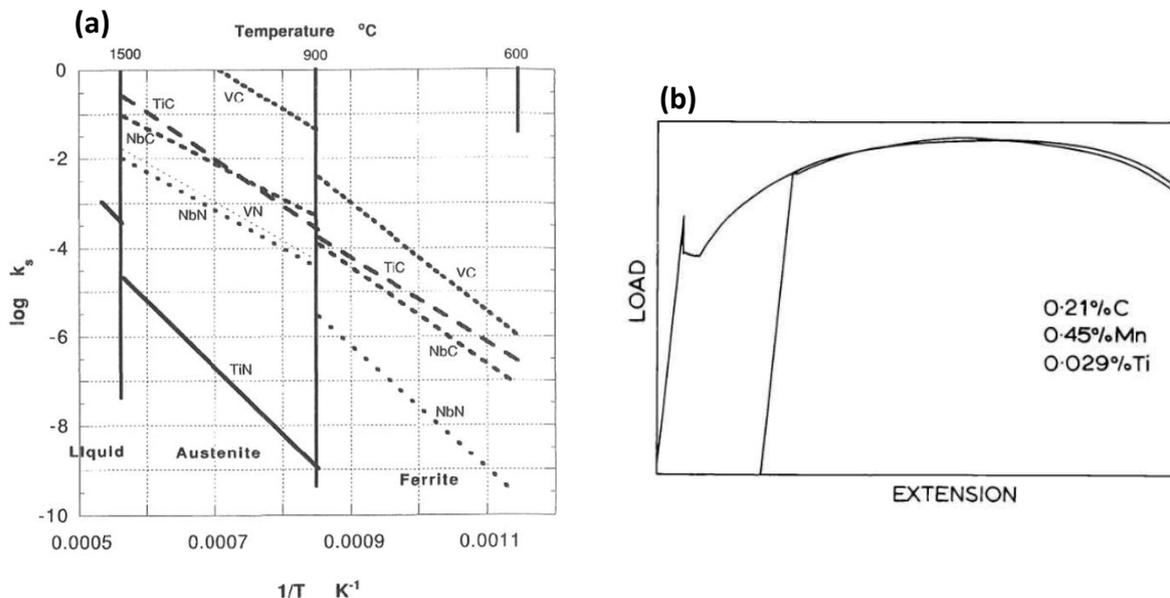


Figure 20 : (a) Produits de solubilité des principaux éléments de micro-alliages (Ti, Nb, V) dans l'acier en présence de C et N [26]. (b) Courbe de traction d'un acier C-Mn micro-allié au Ti, à hauteur de 0,029 % masse [69]

### IV.3.c. *Eléments d'alliage en interactions avec C et N*

Des études ont montré que certains éléments interagissent avec C et N en solution solide, sans pour autant précipiter des carbures ou nitrures. Parmi ces éléments chimiques, l'effet du Mn sur la sensibilité au VSD est présenté Figure 21. L'augmentation de la teneur en Mn en solution solide, à teneur en C et N constante, voir Figure 21 (a) [43], réduit l'augmentation de la limite d'élasticité lors d'un vieillissement naturel après une déformation plastique. De même, une forte teneur en Mn réduit l'augmentation de la résistance dans un acier C-Mn avec deux teneurs en azote différentes (voir Figure 21 (b) [67]).

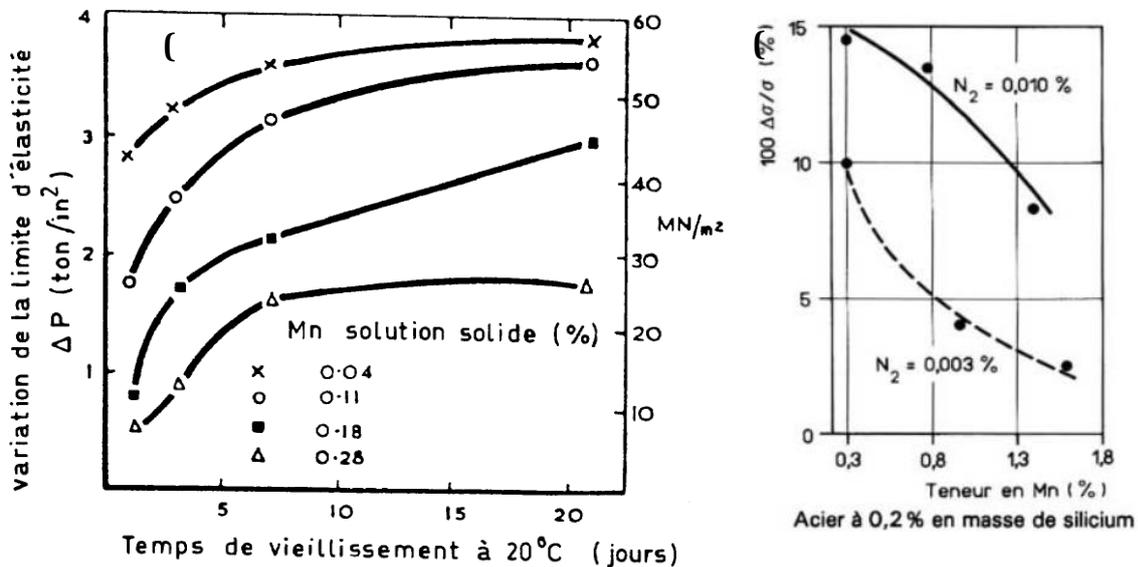


Figure 21 : Effet positif de la teneur en Mn sur la sensibilité au VSD d'un acier C-Mn [43], [67]

Ainsi, l'ajout de manganèse en solution solide réduit la sensibilité au VSD, sans pour autant précipiter avec C et N. Il est évoqué une réduction de la diffusion de C et N en raison de la formation de paires Mn-C et Mn-N [70], [71], [72]. La technique du frottement intérieur appliquée aux aciers met ainsi cette interaction en évidence [73], [74], [75], [76]. De la même manière, des interactions sont évoquées entre Si et N, retardant le VSD. Cependant, le silicium est également connu pour retarder la précipitation de carbures et donc conserver le carbone en solution solide. Ces effets de Mn et Si sont globalement mal connus et peu étudiés.

## IV.4. Traitement thermique de détensionnement

Un traitement thermique de détensionnement (TTD) est appliqué après soudage, pour réduire les contraintes internes et adoucir les ZAT, voir II.4. Cependant, le TTD va également être utilisé afin de réduire la sensibilité au VSD des soudures.

La Figure 22 (a) présente la valeur de  $R_m$  et l'allongement à rupture en fonction de la température d'essai, pour une soudure en acier C-Mn, brute de soudage ou détensionnée [77]. Alors que le matériau brut de soudage est fortement sensible au VSD (forte inversion de  $R_m$  et perte d'allongement), le TTD réduit cette sensibilité. La résistance mécanique reste constante sur la plage 50-300 °C et la perte d'allongement est minimale.

L'effet bénéfique du TTD se fait également sentir sur la résilience, Figure 22 (b) [78]. Les soudures détensionnées présentent une température de transition de résilience à 50 J plus faible, indépendamment de la teneur en azote et du traitement thermo-mécanique préalable.

Cette réduction de la sensibilité au VSD après TTD s'explique par la réduction de la teneur en interstitiels libres dans la matrice. Le traitement thermique permet en effet de précipiter C et N, soit avec le fer ( $Fe_3C$ ,  $Fe_4N$ ), soit avec des traces d'éléments carburigènes et nitrurigènes (Ti, V, Nb ...) [79], [80], [81]. Il n'est en effet pas possible d'apporter de grandes quantités d'éléments nitrurigènes dans les métaux déposés, qui s'oxyderaient au contact de l'air ambiant lors du soudage.

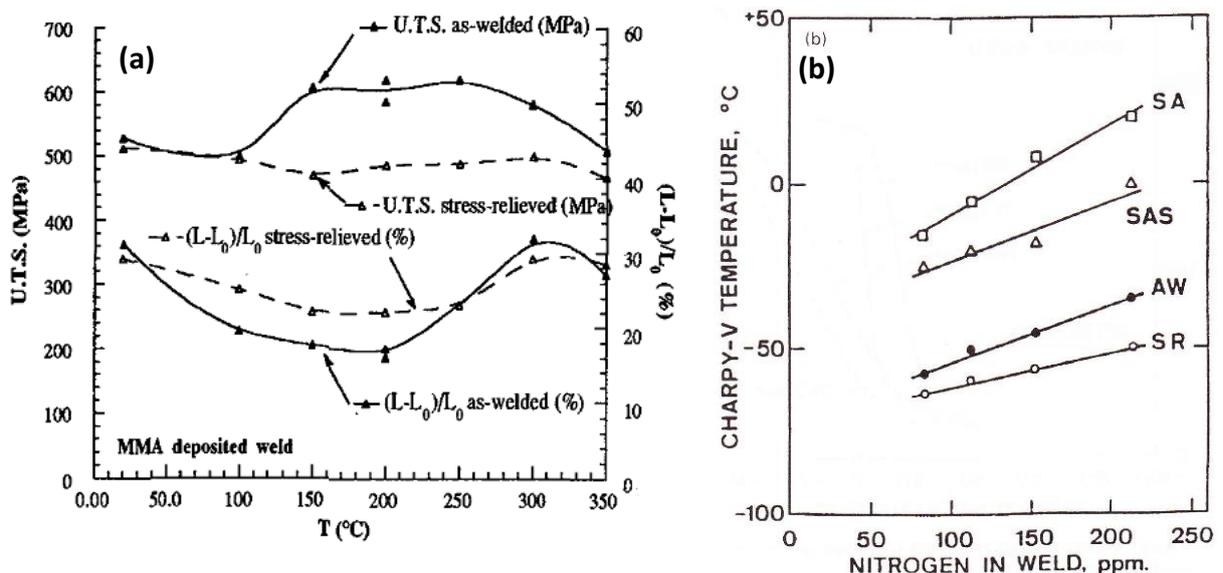


Figure 22 : (a) Effet du TTD sur la valeur de  $R_m$  et l'allongement à rupture en fonction de la température d'essai. Après TTD, l'inversion de  $R_m$  est supprimée. [77] (b) Effet du TTD sur la température de transition à 50 J. SA : Strain-Aged ; SAS : Strain-Aged and Stress relieved ; AW : As-Welded ; SR : Stress-relieved [78]

Ainsi, il a été vu dans cette section les différents paramètres influents sur la sensibilité au VSD dans le cas des aciers C-Mn, notamment l'effet du taux d'écroissage, de la composition chimique, du couple temps-température et du traitement thermique de détensionnement. Il est également à noter que d'autres paramètres peuvent impacter la sensibilité au VSD tels que la taille de grains, la texture ou la nature et le sens de l'écroissage [82]. Ces paramètres n'ont pas été présentés car ils ne s'appliquent que très peu au cas étudié ici. En effet, la taille de grains et la texture du métal fondu ne peuvent que très difficilement être modifiées après soudage. De même, la nature et le sens de l'écroissage dépendent du procédé de soudage et des conditions de fonctionnement du circuit secondaire. Ces paramètres sont donc considérés fixés.

Il ressort donc de cette étude bibliographique sur les paramètres influents le VSD un élément clé : la teneur en interstitiels. Augmenter la teneur en interstitiels libres conduit à exacerber la sensibilité au VSD et donc la fragilisation des soudures. Il est ainsi capital de réduire au maximum cette concentration en carbone et azote dans la matrice ferritique, afin de réduire la sensibilité au VSD et donc le risque de fragilisation des soudures au cours du temps.

Ces atomes interstitiels proviennent de deux sources distinctes. Le carbone est initialement présent dans les métaux de base et d'apport. Les connaissances actuelles en métallurgie permettent de contrôler assez précisément sa teneur finale dans le métal fondu. Par ailleurs, il est assez facilement précipité par le fer et pose donc peu de problèmes. Le cas de l'azote est plus complexe. Il peut être présent dans les métaux de base et d'apport, mais il provient essentiellement de l'air ambiant en enrichissant le bain de fusion lors de l'opération de soudage. La bonne réalisation d'une soudure permet donc de limiter cette absorption d'azote et donc de limiter la potentielle sensibilité au VSD. Il sera ensuite nécessaire de précipiter au maximum cet azote libre. Cette étape constitue un vrai défi métallurgique, car il n'y a au mieux que des traces d'éléments fortement nitrurigènes dans l'alliage.

Réduire la sensibilité au VSD et la potentielle fragilité des soudures repose donc sur deux points clés : la maîtrise de l'opération de soudage, pour assurer la qualité et la conformité des soudures, et la maîtrise du traitement thermique de détensionnement pour réduire la teneur en interstitiels libres et la densité de dislocations, éléments au cœur du phénomène de vieillissement sous déformation. Nous ferons dans le paragraphe suivant la bibliographie des mécanismes à l'origine du vieillissement sous déformation, c'est à dire la ségrégation des interstitiels sur les dislocations.

## V. Mécanismes et modélisation du VSD

Les sections précédentes ont permis de présenter le contexte de notre étude, la notion de vieillissement sous déformation, ses conséquences et ses paramètres influents. Le VSD repose sur une interaction entre interstitiels et dislocations. Schématiquement, les interstitiels ségrègent sur les dislocations, les ancrent, de manière à entraver leur mise en mouvement et modifier les propriétés mécaniques du matériau.

Cette brève présentation du mécanisme doit être complétée et détaillée afin de bien comprendre les mécanismes mis en jeu par le vieillissement sous déformation.

### V.1. Mécanismes élémentaires du VSD

Les interactions entre solutés et dislocations ont été décrites par Cottrell et Bilby en 1949 [42]. Ces auteurs ont ainsi prédit que les déformations et les contraintes élastiques engendrées par la présence d'une dislocation dans la matrice d'un acier ferritique peuvent être relaxées, si les atomes de carbone occupent les sites contraints. Ils prédisent alors la formation de lignes d'atomes de carbone le long des dislocations. Cette ségrégation d'atomes le long des dislocations porte aujourd'hui le nom d'atmosphères ou nuages de Cottrell. Ce nuage est représenté schématiquement Figure 23.

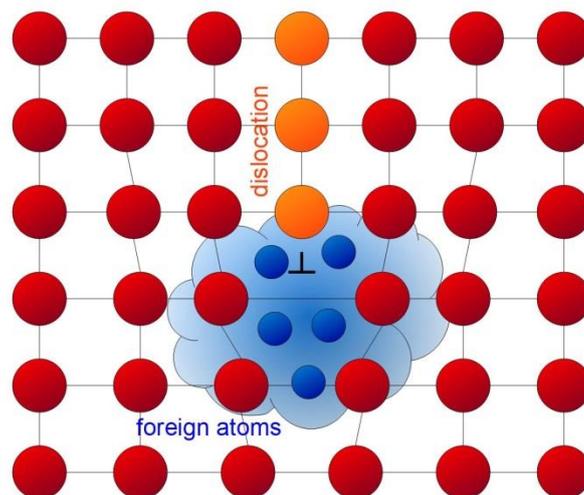


Figure 23 : Représentation schématique d'une atmosphère de Cottrell le long d'une dislocation coin [83]

Il est aujourd'hui établi que de nombreux solutés peuvent former des atmosphères de Cottrell, dépendant du type de dislocations considérées :

- Dislocations coins : Les solutés diffusent de manière à relaxer les contraintes. Les atomes interstitiels et les substitutionnels dont le rayon atomique est plus grand que celui de la matrice diffusent vers la zone en traction. Les atomes substitutionnels plus petits que les atomes de la matrice ségrègeront dans la zone en compression.
- Dislocations vis : Le cas des dislocations vis est plus complexe. Ces dislocations n'engendrent pas de contraintes hydrostatiques, mais elles produisent un cisaillement de la maille. Seuls les atomes interstitiels, C et N dans le cas des aciers, ségrègent autour des dislocations vis car ces atomes produisent une déformation tétragonale de la maille ferritique, qui compense les déformations engendrées par la dislocation vis.

Cet effet est mis en évidence Figure 24 [84]. Un sous-joint de grain est modélisé comme un réseau de dislocations coin alignées. Chaque dislocation du réseau génère une zone en compression et une zone en traction.

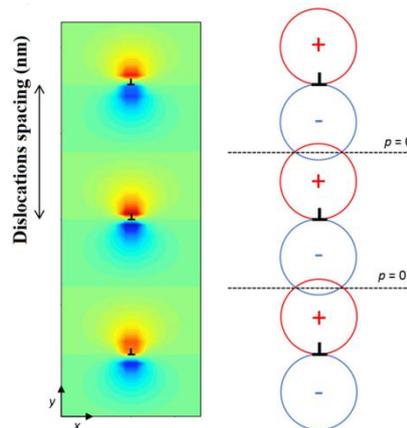


Figure 24 : Effet du champ de pression des dislocations coin sur la ségrégation des atomes de soluté [84]

Indépendamment de leurs natures, les dislocations sur lesquelles des atomes de soluté ont ségrégé, notamment C et N, se trouvent ancrées. Leur mise en mouvement est entravée par la présence d'atomes en interaction avec leur champ élastique. Il est ainsi nécessaire de produire une contrainte supérieure pour mettre en mouvement les dislocations. Cela explique les instabilités plastiques observées lors d'essais de traction à température ambiante.

Ainsi, le crochet de traction traduit le désancrage des dislocations. Cette mise en mouvement brusque est localisée dans les zones de concentration de contraintes de l'éprouvette de traction, schéma 1 de la Figure 25. Il y a donc une plastification localisée de

l'éprouvette et une réduction locale de section. Il s'en suit une propagation de la déformation dans les zones voisines à contrainte constante, schéma 2 de la Figure 25. Finalement, de proche en proche, la déformation s'homogénéise via des bandes de déformation, dites « Bandes de Lüders », le long de l'éprouvette, à contrainte constante. Ce phénomène est à l'origine du plateau de Lüders, observé sur les courbes de traction.

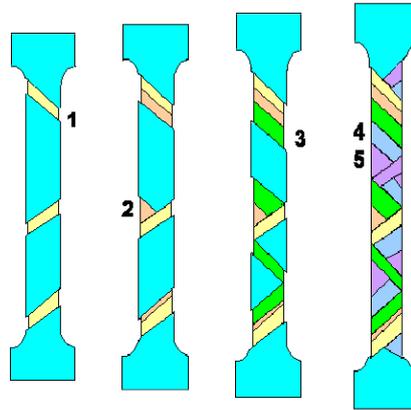


Figure 25 : Mécanisme d'apparition et de propagation des bandes de Lüders [85]

A 300 °C, un phénomène supplémentaire est observé. Pour un acier sensible au VSD, une même déformation plastique réalisée à température ambiante ou à chaud n'entraînera pas la même densité de dislocations. En effet, on observe expérimentalement une augmentation « excessive » de la densité de dislocations après déformation plastique à chaud, comme l'illustre la Figure 26 [86]. La Figure 26 (a) est une image MET d'un acier C-Mn déformé de 3 % à 200 °C. L'image (b) résulte d'une déformation de 4 % du même acier, à température ambiante. La comparaison de ces deux images montre clairement une densité de dislocations plus importante engendrée par une déformation en température.

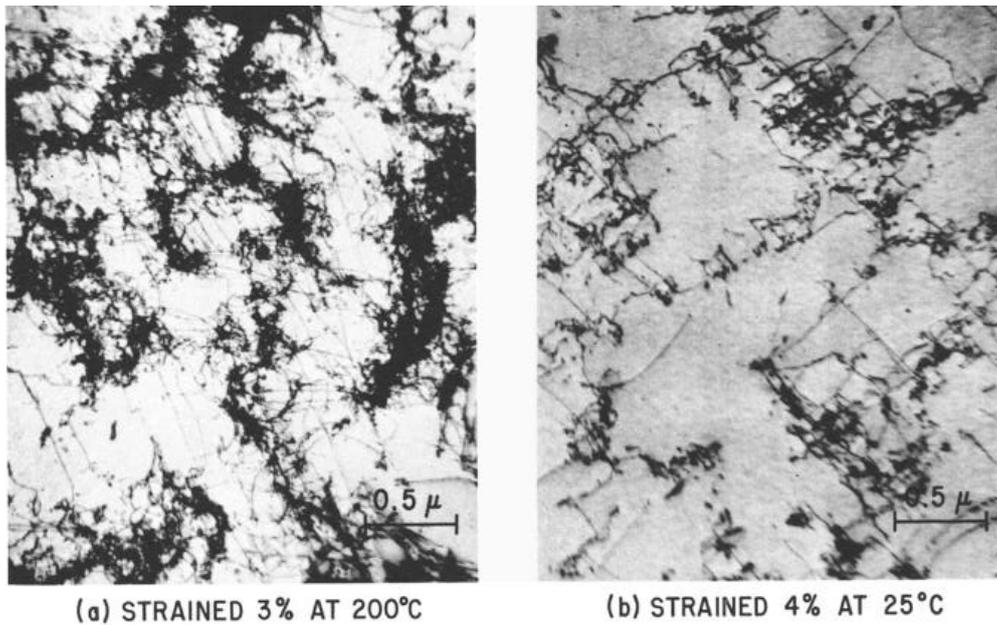


Figure 26 : Densité de dislocations résultant d'un écrouissage identique d'un acier C-Mn (a) à 200 °C et (b) à 25 °C [86]

Ce phénomène explique ainsi le durcissement d'un matériau sensible au vieillissement dynamique. Une déformation à chaud conduit à une densité de dislocations plus importante, donc à une plus forte quantité d'obstacles au mouvement des dislocations, à l'origine du durcissement observé. Des observations similaires sont faites par Edington [23] dans le vanadium. La raison de cette multiplication excessive sera explicitée dans les sections suivantes.

## V.2. Cinétique de ségrégation sur les dislocations

Le vieillissement sous déformation implique une compétition de mobilité entre atomes interstitiels et dislocations. Dans le cas du vieillissement statique, il est d'intérêt industriel d'estimer la cinétique de ségrégation des interstitiels sur les dislocations, et donc la cinétique de modification des propriétés mécaniques.

En 1949, Cottrell et Bilby [42] proposent une équation permettant de décrire la cinétique de formation des atmosphères autour des dislocations telle que :

$$N(t) = 3N_0 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{ADt}{k_B T}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec  $N(t)$  le nombre d'atomes interstitiels arrivant sur une longueur unitaire de dislocations en un temps  $t$ ,  $N_0$  le nombre d'atomes interstitiels initial,  $A$  une constante d'interaction entre solutés et dislocations,  $D$  le coefficient de diffusion.

Cette expression permet effectivement de décrire les premiers instants du vieillissement mais elle est rapidement faussée par la déplétion de la solution solide due à la ségrégation, dont elle ne tient pas compte. Une modification de cette équation a notamment été proposée par Harper en 1951 [87], pour tenter de tenir compte de l'avancée de la ségrégation, sans parvenir à un accord parfait avec les mesures.

### V.3. Effet de la ségrégation sur les propriétés mécaniques

#### V.3.a. Echelle microscopique

A l'échelle microscopique, l'effet de la ségrégation sur les propriétés mécaniques repose sur une compétition entre la mobilité des dislocations et la mobilité des atomes interstitiels. On définit alors deux temps caractéristiques,  $t_a$  et  $t_d$ , traduisant respectivement le temps d'attente des dislocations sur les obstacles et le temps de diffusion nécessaire pour former des atmosphères de Cottrell suffisamment denses.

Le temps d'attente  $t_a$  dépend de la densité de dislocations  $\rho$ , du libre parcours moyen des dislocations  $L$ , du vecteur de Burgers  $b$  et de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  [88], [89], tel que :

$$t_a = \frac{\rho b L}{\dot{\epsilon}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Le temps de diffusion  $t_d$  nécessaire pour former des atmosphères de Cottrell et ancrer les dislocations s'écrit en fonction de la constante de Boltzmann  $K$ , la température  $T$ , le vecteur de Burgers  $b$ , le coefficient de diffusion  $D$ ,  $E_s$  l'énergie de ségrégation sur les dislocations de l'élément considéré et  $X_s$  la concentration en solution de l'élément ségrégant. On écrit [42], [90], [91] :

$$t_d = \left( \frac{1}{\pi X_s} \right)^{3/2} \frac{K T b^2}{3 D E_s} \quad (\text{Eq. 7})$$

Les termes  $t_a$  et  $t_d$  dépendent de la vitesse de déformation et de la température, conformément au domaine de sensibilité au VSD défini dans le plan  $(T, \dot{\epsilon})$ , Figure 11.

On distingue alors 3 configurations possibles :

- Si  $t_d \gg t_a$ , la cinétique de ségrégation sur les dislocations au cours de la déformation plastique est trop faible. Il n'y a pas d'effet sur les propriétés mécaniques.
- Si  $t_d \ll t_a$ , la cinétique de ségrégation n'est pas limitante. Les atomes ont la capacité de suivre les dislocations au cours de la déformation plastique.

- Si  $t_d \approx t_a$ , on assiste à une compétition de mobilité entre atomes de soluté et dislocations. Les solutés peuvent ségréger sur les dislocations arrêtées mais ne peuvent pas suivre celles en mouvement. Le durcissement est d'autant plus importante que le temps d'attente  $t_a$  est grand.

### V.3.b. Echelle macroscopique

L'effet des atmosphères de Cottrell sur la modification des propriétés mécaniques a été largement étudié par Kocks, Mecking, Kubin et Estrin [92], [93], [94], [95], [96], [97]. Ils sont parvenus à modéliser l'effet de la ségrégation sur les dislocations et son effet sur les propriétés mécaniques, en tenant compte de phénomènes complexes tels que l'effet PLC. Nous présenterons ici seulement une version simplifiée de leur modèle, qui permet notamment de modéliser l'effet de la ségrégation des interstitiels autour des dislocations sur les propriétés mécaniques de traction, contrainte et écrouissage.

Dans un premier temps, la loi de Taylor, équation (8), stipule que la contrainte d'écoulement plastique  $\sigma$  peut s'écrire comme une contrainte  $\sigma_0$ , assimilable à la résistance élastique et tenant compte de la friction de réseau, de la solution solide, de la taille de grains et de l'état de précipitation, à laquelle on ajoute la racine carrée de la densité de dislocations  $\rho$ , multipliée par un facteur  $M\alpha Gb$  ( $M$  le facteur de Taylor,  $\alpha$  une constante,  $G$  le module de cisaillement et  $b$  le vecteur de Burgers). Ainsi, la contrainte varie au cours de l'écrouissage avec la racine carrée de la densité de dislocations.

$$\sigma = \sigma_0 + M\alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (\text{Eq. 8})$$

Le modèle de Kocks-Mecking permet de décrire la variation de la densité de dislocations avec la déformation, à l'aide de deux paramètres nommés  $K_1$  et  $K_2$  :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = M \left( \frac{K_1}{b} \sqrt{\rho} - K_2 \rho \right) \quad (\text{Eq. 9})$$

Le paramètre  $K_1$  traduit le stockage des dislocations qui vont participer à l'écrouissage. Il est associé au libre parcours moyen des dislocations mobiles, tandis que le paramètre  $K_2$  traduit la restauration dynamique des dislocations au cours de la déformation. Il s'agit d'un paramètre statistique, associée à la probabilité (i) que deux dislocations de signes opposés se rencontrent et s'annihilent et (ii) qu'une dislocation immobile, donc participant à l'écrouissage, soit remise en mouvement.

Le paramètre  $K_1$  est donc un paramètre géométrique, réputé constant pour un matériau dans un état métallurgique donné. Le paramètre  $K_2$  est dépendant de la température et de la vitesse de déformation. Il est attendu que ce paramètre, traduisant la restauration dynamique, soit influencé par la ségrégation des interstitiels sur les dislocations, limitant leur mobilité.

L'écroissage  $\theta$  traduit l'incrément de contrainte dans le domaine plastique pour un incrément de déformation. Graphiquement, l'écroissage se traduit comme la pente de la courbe de traction dans le domaine plastique. Un fort écroissage correspond ainsi à une forte augmentation de contrainte pour un incrément de déformation donné, donc à une forte augmentation des obstacles au mouvement des dislocations. On écrit alors :

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{d\sigma}{d\rho} * \frac{d\rho}{d\varepsilon} \quad (\text{Eq. 10})$$

En combinant les équations (8) à (10), on écrit alors l'écroissage en fonction des paramètres  $K_1$  et  $K_2$  :

$$\theta = \frac{M\alpha Gb}{2\sqrt{\rho}} * M \left( \frac{K_1}{b} \sqrt{\rho} - K_2 \rho \right) = K_1 \frac{M^2 \alpha G}{2} - K_2 \frac{M^2 \alpha G b \sqrt{\rho}}{2} \quad (\text{Eq. 11})$$

Soit :

$$\theta = \frac{M^2 \alpha G K_1}{2} - \frac{M K_2}{2} (\sigma - \sigma_0) \quad (\text{Eq. 12})$$

L'équation (12) met ainsi en évidence le caractère linéaire de l'écroissage vis-à-vis de la contrainte d'écoulement  $\sigma - \sigma_0$ . Le paramètre  $K_1$  est associé, à un facteur près, à l'ordonnée à l'origine de l'écroissage. Le paramètre  $K_2$ , à un facteur près, est associé à la pente de la courbe d'écroissage.

Il est également possible d'intégrer l'équation (9) puis de la combiner à l'équation (8). On obtient alors l'équation de la contrainte en fonction de la déformation, dans le domaine plastique, telle que :

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 + M\alpha G b \sqrt{\rho(\varepsilon)} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\sqrt{\rho(\varepsilon)} = \left( \sqrt{\rho_0} - \frac{K_1}{b K_2} \right) * \exp\left(\frac{-M K_2 \varepsilon}{2}\right) + \frac{K_1}{b K_2} \quad (\text{Eq. 14})$$

Les équations (13) et (14) permettent ainsi de décrire le comportement mécanique en traction d'un matériau en fonction des paramètres  $K_1$  et  $K_2$ . Le paramètre  $K_1$  est supposé constant avec la température et la vitesse de déformation, contrairement au paramètre  $K_2$ , sensible au couple temps-température, qui traduit la restauration dynamique des dislocations pendant la déformation.

Le paramètre  $K_2$  sera impacté par le vieillissement sous déformation. En effet, la ségrégation des interstitiels sur les dislocations entrave leurs déplacements et réduit donc la restauration dynamique au cours de l'écroissage. On comprend alors les observations expérimentales de la section V.1, concernant la plus importante densité de dislocations observée après une déformation plastique à chaud.

La multiplication des dislocations reste constante, indépendamment de la température d'essai. Cependant, l'essai à chaud active la diffusion des interstitiels qui ségrègent sur les dislocations au cours de l'essai. Les dislocations sont alors entravées et la restauration dynamique diminue, contrairement à l'essai à température ambiante, où la diffusion des interstitiels est négligeable.

Lors d'une déformation à chaud, il y a donc le même taux de multiplication des dislocations, mais une restauration dynamique plus faible. Ainsi, la densité de dislocations finale est plus importante. Ce surplus d'obstacles au mouvement des dislocations est à l'origine du durcissement observé lors d'essais à chaud, la hausse de l'écroutissage et la perte de ductilité.

## VI. Synthèse

Ce premier chapitre était dédié à la présentation du contexte de l'étude ainsi qu'à la revue bibliographique du phénomène de vieillissement sous déformation.

L'étude se concentre sur les soudures du circuit secondaire de l'EPR, en acier carbone-manganèse. Ces soudures sont sensibles au phénomène de vieillissement sous déformation, qui conduit à un durcissement mais à une fragilisation du matériau. Cette possible fragilisation peut conduire à la rupture brutale du circuit secondaire, ce qui serait la cause d'un accident nucléaire important. Il est alors essentiel de bien comprendre les mécanismes du vieillissement sous déformation dans les soudures étudiées, afin de réduire au maximum l'impact du VSD. La fragilité étant une donnée difficile à obtenir et source d'importantes dispersions expérimentales, le critère retenu pour mesurer la sensibilité au VSD est « l'inversion de  $R_m$  », la différence entre la résistance mécanique à 300 °C et celle mesurée à température ambiante.

Certains paramètres influents sur la sensibilité au VSD sont déjà identifiés dans la littérature : composition chimique, taux d'écrouissage et couple temps-température de vieillissement. Nous considérerons ici essentiellement l'effet délétère de l'azote. Cet élément chimique est en effet responsable d'une forte sensibilité au VSD et il précipite difficilement dans les soudures en acier C-Mn. Ainsi, la sensibilité au VSD est corrélée à la teneur en azote libre dans la matrice. Or, l'azote libre provient essentiellement d'un enrichissement du bain de fusion au cours de l'opération de soudage, et non pas du métal d'apport utilisé. La qualité des opérations de soudage est donc un élément primordial dans la prévention du phénomène de vieillissement sous déformation des soudures.

Les mécanismes du VSD ont été étudiés et modélisés par de nombreux auteurs. Il est ainsi clairement établi que le VSD, dans le cas des aciers C-Mn, repose sur la ségrégation des atomes interstitiels autour des dislocations à des températures de l'ordre de 300 °C. La théorie de Cottrell permet de décrire cette ségrégation, qui s'explique par une attraction des atomes interstitiels vers le champ élastique des dislocations, de manière à réduire les déformations et contraintes engendrées par le défaut cristallin.

Le modèle de Kocks-Mecking sera largement utilisé au cours de cette étude, car il permet de décrire le comportement en traction d'un matériau en fonction de deux paramètres  $K_1$  et  $K_2$ . Ce dernier paramètre traduit la restauration dynamique, qui est largement influencée par la formation d'atmosphères de Cottrell autour des dislocations. Cette ségrégation entraîne une augmentation de la densité de dislocations et donc un durcissement et une fragilisation.

Par ailleurs, la majorité des études faites sur des matériaux et applications similaires pointent clairement le rôle néfaste de l'azote. Dans quelle mesure l'azote est-il responsable du vieillissement sous déformation ? Peut-on totalement exclure un effet du carbone, même

après traitement thermique ? De nombreuses études mettent également en avant une possible précipitation sur les dislocations. Peut-on pleinement exclure cette précipitation dans le cadre de notre étude ? Peut-on contrôler cette hypothétique précipitation de manière à figer les propriétés du matériau ?

Enfin, il a été vu que le manganèse avait un effet bénéfique sur la sensibilité au VSD. Il est supposé dans la littérature qu'il permet de former des paires Mn-C et Mn-N qui réduiraient la diffusion du carbone et de l'azote dans la matrice. Cela peut effectivement réduire la cinétique du VSD, mais comment expliquer que le Mn réduise la sensibilité au VSD ? Ces différentes problématiques seront explorées au cours de ce manuscrit.



# **Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales**

Dans ce chapitre seront présentés les matériaux étudiés ainsi que les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les phénomènes de précipitation et de ségrégation. Dans un premier temps, la composition chimique et la réalisation des soudures seront exposées, avant de présenter les principales méthodes expérimentales.

Les soudures en acier C-Mn de l'étude sont des maquettes réalisées dans les conditions les plus proches possibles des soudures industrielles. Les métaux de base et les métaux d'apport sont les mêmes que ceux utilisés industriellement.

Les techniques employées au cours de cette thèse sont complémentaires et permettent de caractériser la microstructure des soudures ainsi que la distribution des éléments chimiques, de l'échelle microscopique à l'échelle atomique.

En plus des techniques conventionnelles de microscopie, cette thèse s'appuie majoritairement sur l'apport de la sonde atomique tomographique pour quantifier localement la solution solide et étudier la ségrégation sur les défauts cristallins.

## **Table des matières du chapitre**

<b>I. MATERIAUX DE L'ETUDE</b>	<b>66</b>
<b>I.1. REALISATION DES MAQUETTES</b>	<b>67</b>
I.1.A. OPERATIONS DE SOUDAGE	67
I.1.B. PREPARATION DES ECHANTILLONS	68
I.1.C. TRAITEMENTS THERMIQUES DE DETENSIONNEMENT	69
<b>I.2. MICROSTRUCTURES</b>	<b>70</b>
I.2.A. DETERMINATION DES CYCLES THERMIQUES	70
I.2.B. MICROSTRUCTURE BRUTE DE SOLIDIFICATION	71
I.2.C. MICROSTRUCTURE AFFECTEE PAR UNE PASSE DE SOUDAGE	72
I.2.D. MICROSTRUCTURE REAFFECTEE PAR N PASSES DE SOUDAGE	74
<b>II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>76</b>

<b>II.1. CARACTERISATIONS MECANIKES</b>	<b>76</b>
II.1.A. ESSAIS CHARPY-V	76
II.1.B. ESSAIS DE TRACTION	77
II.1.C. ANALYSE DES COURBES DE TRACTION	78
<b>II.2. MICROSCOPIE</b>	<b>79</b>
II.2.A. MICROSCOPIE CONVENTIONNELLE	80
II.2.B. PRINCIPES DE L'IMAGERIE PAR CONTRASTE DE DIFFRACTION	81
II.2.C. ESSAIS DE TRACTION IN-SITU AU MET	82
<b>II.3. FROTTEMENT INTERIEUR</b>	<b>85</b>
II.3.A. LA RELAXATION DE SNOEK	85
II.3.B. PRINCIPE DE LA MESURE	86
II.3.C. PENDULE DE TORSION	87
II.3.D. SYSTEMES BINAIRES FE-C ET FE-N	88
II.3.E. SYSTEMES TERNAIRES FE-MN-C ET FE-MN-N	89
<b>II.4. SONDE ATOMIQUE TOMOGRAPHIQUE</b>	<b>90</b>
II.4.A. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	90
II.4.B. CONDITIONS D'ANALYSE	92
II.4.C. ANALYSE DU SPECTRE DE MASSE	93
II.4.D. ANALYSE DES PRECIPITES	96
II.4.E. QUANTIFICATION DE LA SEGREGATION SUR LES DISLOCATIONS	97
II.4.F. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA SEGREGATION SUR LES DISLOCATIONS	99
<b>II.5. PREPARATION D'ECHANTILLONS : FOCUSED ION BEAM</b>	<b>102</b>
II.5.A. PREPARATION DE POINTES SAT	102
II.5.B. PREPARATION DE LAMES MET	104
II.5.C. CORRELATION MET – SAT	104
<b>III. SYNTHESE</b>	<b>107</b>

---

## I. Matériaux de l'étude

L'étude porte sur une soudure homogène en acier C-Mn. Les métaux de base sont des tôles laminées d'acier P265GH, soudées par un métal d'apport en acier C-Mn, de référence Tenacito R, fourni par l'entreprise Oerlikon. Lors de l'opération de soudage, les métaux de base et d'apport entrent en fusion pour former le métal fondu. La composition de dernier est ainsi très proche de celle du métal d'apport, faiblement mélangé au métal de base. L'étude porte uniquement sur le métal fondu, dont la composition chimique est présentée Tableau 1. Les analyses sont faites par étincelage ou analyse de gaz.

Tableau 1: Composition chimique des métaux de base, d'apport et fondu

		C	Mn	Si	V	Cr	N	Ti	Nb	Al	P	S
Base	% pds	0.15	1.150	0.18	0.002	0.010	<b>0.007</b>	0.002	0.002	0.042	0.012	0.006
	% at	0.70	1.171	0.36	0.002	0.011	<b>0.028</b>	0.002	0.001	0.087	0.022	0.011
Apport	% pds	0.062	1.070	0.22	0.010	0.010	-	-	-	-	0.009	0.004
	% at	0.289	1.089	0.44	0.011	0.011	-	-	-	-	0.016	0.007
Fondu	% pds	0.065	1.370	0.27	0.013	<0.03	<b>0.014</b>	-	-	-	0.010	0.006
	% at	0.303	1.395	0.54	0.014	<0.032	<b>0.056</b>	-	-	-	0.018	0.011

Le métal d'apport (et donc le métal fondu) contient environ moitié moins de carbone que le métal de base. Cela s'explique par les refroidissements rapides subis par le métal fondu, par rapport au métal de base. Le durcissement induit par le refroidissement rapide est compensé en réduisant la teneur en carbone. Cela permet d'avoir une relative continuité des propriétés mécaniques et d'éviter une fissuration des soudures au refroidissement.

Le métal de base est micro allié au titane, niobium et aluminium, afin de précipiter efficacement les atomes interstitiels, C et N, sous forme de carbonitrides (Ti,Nb)(C,N) et de nitrures AlN. Ces éléments bénéfiques pour la réduction de la sensibilité au vieillissement sous déformation ne peuvent pas être ajoutés dans le métal d'apport. D'une part, ils ne passent que très difficilement dans l'arc de soudage. D'autre part, ces éléments s'oxydent au contact de l'air ambiant. Les oxydes ainsi formés risquent de se retrouver sous forme d'inclusion dans la soudure, à l'origine d'une fragilisation de celles-ci. On remarque cependant que des traces de vanadium, capable de former des carbonitrides stables, sont présentes dans le métal fondu. Enfin, l'analyse chimique montre un enrichissement du métal fondu en azote par rapport au métal de base, en raison du contact avec l'air ambiant, composé approximativement de 80 % de diazote.

## I.1. Réalisation des maquettes

### I.1.a. Opérations de soudage

Les maquettes de l'étude sont réalisées à partir de tôles en acier P265GH de 25 mm d'épaisseur, soudées entre elles à l'électrode enrobée.

Il s'agit d'un procédé de soudage à arc électrique avec métal d'apport. L'électrode sert à la fois de conducteur électrique pour générer l'arc et de métal d'apport, en fondant au cours du soudage. Elle est composée d'une âme métallique et d'un enrobage.

Le soudage se fait dans une position dite « à plat ». Les deux tôles à assembler sont installées et maintenues serrées entre elles à l'aide d'un support réglable, illustré Figure 27 (a). Les tôles sont préalablement usinées de manière à obtenir un chanfrein en V avec un angle d'ouverture de 60 °, Figure 27 (b). Ce chanfrein permet une meilleure qualité de la soudure. La vitesse de soudage est comprise entre 17 à 20 cm.min<sup>-1</sup>, ce qui donne un apport de chaleur compris entre 7,5 et 9,0 kJ.cm<sup>-1</sup>.

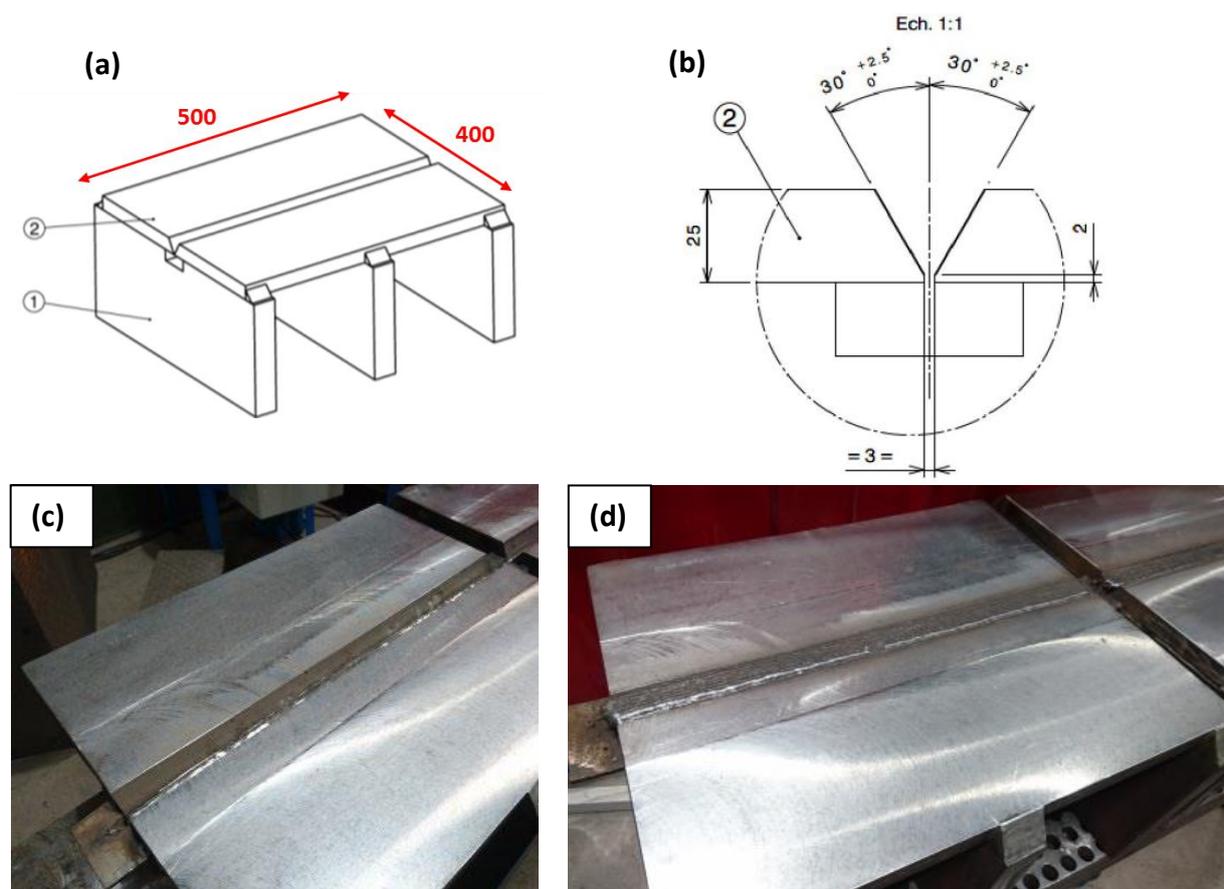


Figure 27 : (a) Disposition des tôles et (b) géométrie du chanfrein lors de l'opération de soudage. (c) photographie des tôles assemblées avant soudage. (d) Photographie de la soudure terminée

La soudure est réalisée en 35 passes successives pour remplir le chanfrein. A l'issue de ces 35 passes, la soudure est retournée afin de réaliser l'ultime passe de soudage, en racine. On parle de reprise envers. Cette ultime passe de soudage présente la particularité de ne pas être réchauffée.

Les énergies et vitesses de soudage permettent de calculer les vitesses de refroidissement moyennes du métal fondu en s'appuyant sur un abaque de l'IRSID, Figure 28 [98]. Cet abaque s'appuie sur des données d'entrée que sont la position de soudage (à plat, en coin ...), la géométrie de l'éventuel chanfrein, les épaisseurs des tôles, le procédé de soudage et l'apport de chaleur. Les conditions de soudage utilisées pour les maquettes de l'étude permettent d'estimer un temps de refroidissement entre 800 °C et 500 °C en 5 secondes, soit un refroidissement de l'ordre de 60 °C.s<sup>-1</sup>. Ce refroidissement est suffisamment rapide pour générer des microstructures hors-équilibre, mais il n'est pas aussi énergétique qu'une trempe à l'eau.

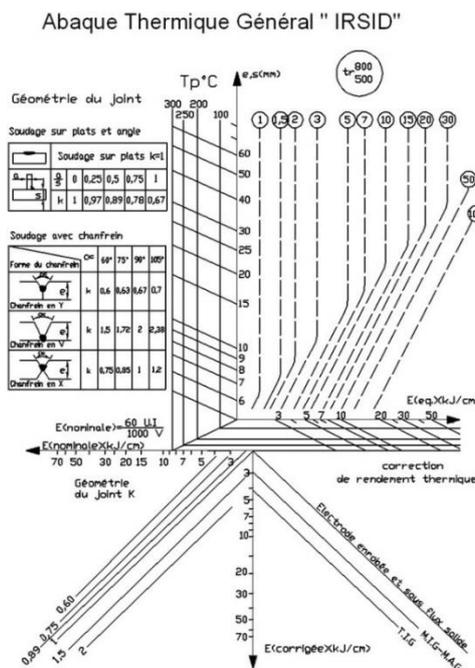


Figure 28 : Abaque thermique de l'IRSID permettant d'estimer la vitesse de refroidissement au soudage [98]

### I.1.b. Préparation des échantillons

Après soudage, les maquettes sont découpées en blocs capables pour les différentes analyses prévues : essais de traction, essais Charpy, frottement intérieur ... Un dernier bloc d'environ 15 mm de largeur est conservé pour les analyses métallographiques, la microscopie et la sonde atomique tomographique. Il est encore découpé en tranches de 1 à 2 mm d'épaisseur. Ces tranches permettent déjà de distinguer la zone où a eu lieu la

soudure, reconnaissable à sa forme en V et ses surépaisseurs en peau et racine. Cette tranche est finalement découpée en échantillons rectangulaires contenant une partie du métal fondu, la ZAT et une partie du métal de base. Chaque tranche de soudure permet donc d'obtenir deux échantillons contenant chacun une partie du métal fondu.

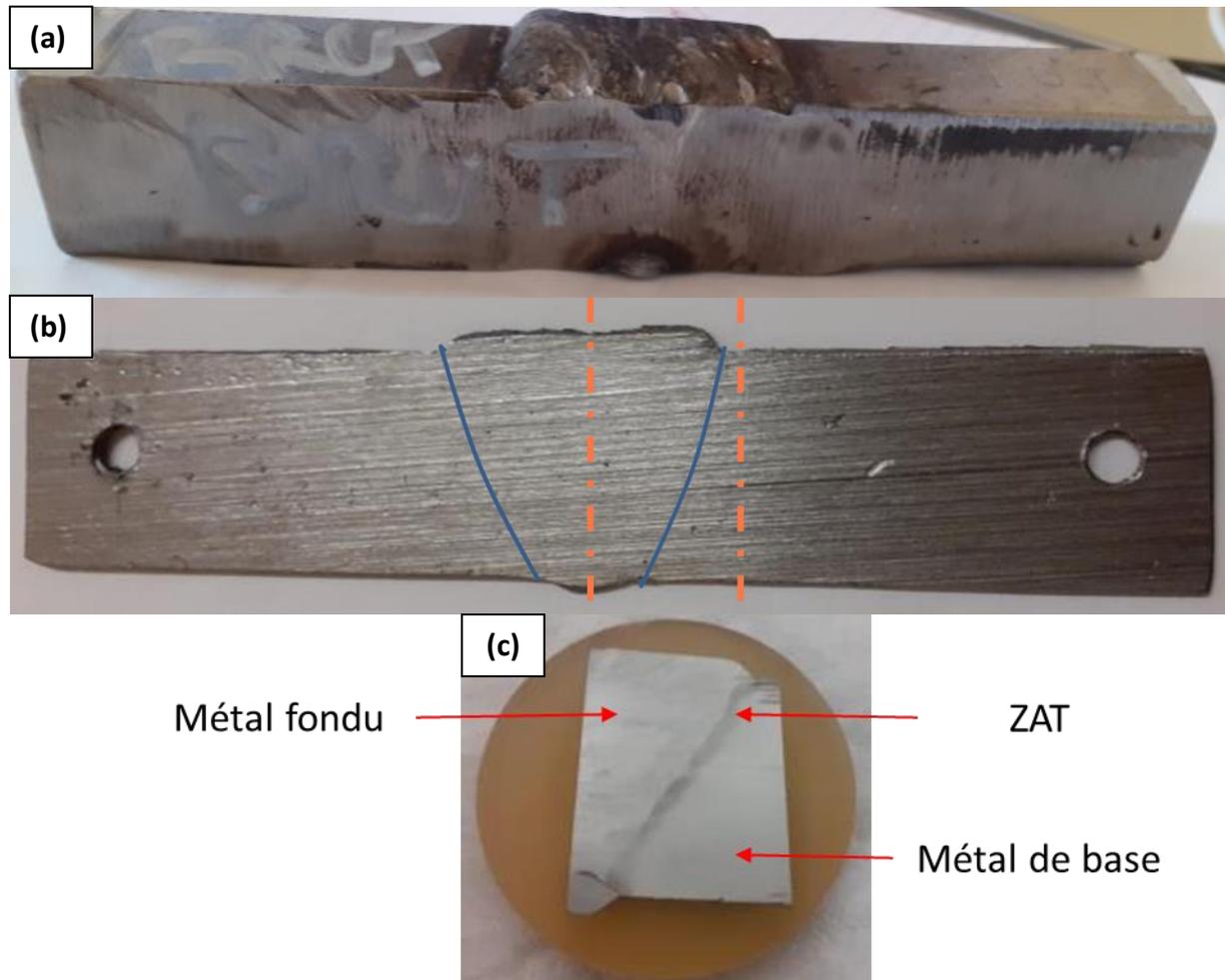


Figure 29 : Photographies (a) d'un bloc de soudure (b) d'une tranche de 1mm d'épaisseur et (c) d'un échantillon découpé et enrobé dans une résine

### I.1.c. Traitements thermiques de détensionnement

Il a été vu dans le chapitre 1 que le seul paramètre ajustable pour réduire la sensibilité au VSD était le traitement thermique de détensionnement. Dans le cadre de cette thèse, les maquettes ont subi divers traitements thermiques, de manière à étudier les mécanismes élémentaires du VSD et comprendre comment le TTD permet de réduire la sensibilité au VSD.

Trois maquettes seront donc étudiées au cours de cette thèse :

- « **Brut de soudage** » : la maquette n'a pas été traitée thermiquement. Cet état permet de caractériser l'état métallurgique de la matière après soudage.
- « **TTD 590** » : cette maquette a subi un traitement thermique de détensionnement à 590 °C pendant 1h30. Il s'agit du traitement nominal, réalisé industriellement. Il permet de déterminer la diminution de la sensibilité au VSD en comparaison du brut de soudage, et d'étudier les phénomènes à l'origine de cette réduction de sensibilité.
- « **TTD 500** » : cette maquette a subi un TTD à 500 °C pendant 1h30. Il s'agit là d'un sous-traitement. L'intérêt est d'explorer les effets de la température, tant sur le plan thermodynamique que cinétique.

Un TTD à haute température, au-delà de 650 °C, n'a pas été réalisé. Il est largement connu que cette température de traitement conduit à une forte diminution des propriétés mécaniques, en raison du grossissement des grains ferritiques et de la réausténitisation partielle du matériau.

## I.2. Microstructures

### I.2.a. Détermination des cycles thermiques

Le soudage multi-passe, comme c'est le cas ici, conduit à un réchauffement successif de chaque passe par la suivante. Ce réchauffement est important et peut entraîner des transformations microstructurales. L'équation de Rosenthal [99] permet de calculer le pic de température vue par la matière dans les zones affectées thermiquement, tel que :

$$T_p = \left[ \frac{\sqrt{2e} \rho * C * h * y}{Q} + \frac{1}{T_f - T_0} \right]^{-1} + T_0 \quad (\text{Eq. 15})$$

La température de pic  $T_p$  s'exprime en fonction de l'épaisseur  $e$  des tôles, la masse volumique  $\rho$  du matériau,  $C$  la chaleur spécifique,  $h$  la conductivité thermique,  $y$  la distance depuis la ligne de fusion,  $Q$  la chaleur apportée,  $T_f$  la température de fusion et  $T_0$  la température ambiante ou température de préchauffage s'il y a lieu.

On peut donc calculer la température de pic vue par le matériau à une distance  $y$  de la ligne de fusion et la représenter sur la Figure 30. Sur la ligne de fusion, la température du matériau est celle de la température de fusion, 1500 °C. On distingue ensuite une première zone, réchauffée dans le haut du domaine austénitique, au-delà de 1100 °C, qui formera une zone affectée thermiquement à gros grains, « CGHAZ ». Cette zone est estimée à 800  $\mu\text{m}$  après la ligne de fusion. Il vient ensuite une zone réchauffée dans le bas du domaine austénitique, qui formera une zone affectée thermiquement à grains fins, « FGHAZ », dans une zone estimée entre 800 et 1600  $\mu\text{m}$  après la ligne de fusion. Au-delà, les microstructures sont affectées thermiquement mais ne subissent pas de transformations visibles.

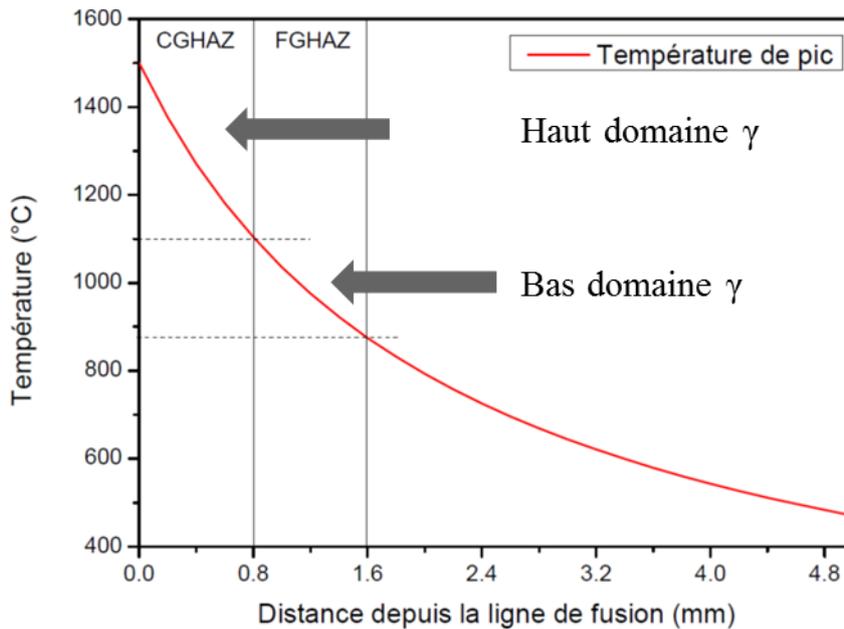


Figure 30 : Température de pic lors du réchauffage successif en fonction de la distance  $y$  depuis la ligne de fusion

### I.2.b. Microstructure brute de solidification

S'agissant de l'ultime passe de soudage, la racine de la soudure n'est pas réchauffée. Elle permet donc d'étudier la microstructure brute de solidification, unique constituant de la passe en racine, comme l'illustre la Figure 31 (a). Celle-ci est biphasée, composée de ferrite pro-eutectoïde sur les anciens joints de grain austénitiques et d'une forme particulière de bainite au cœur des anciens grains austénitiques (voir Figure 31 (b) et (c)). Au cours du refroidissement, des grains de ferrite se forment sur les joints de grain austénitiques. Cela modifie le mécanisme habituel de transformation de la bainite, qui germe habituellement sur les joints de grain austénitiques et croît vers le centre du grain [100]. En conséquence, la transformation bainitique a lieu dans les grains, favorisée par les inclusions. Il se forme ainsi une bainite à la morphologie particulière, appelée ferrite aciculaire [101], [102], [103], [104].

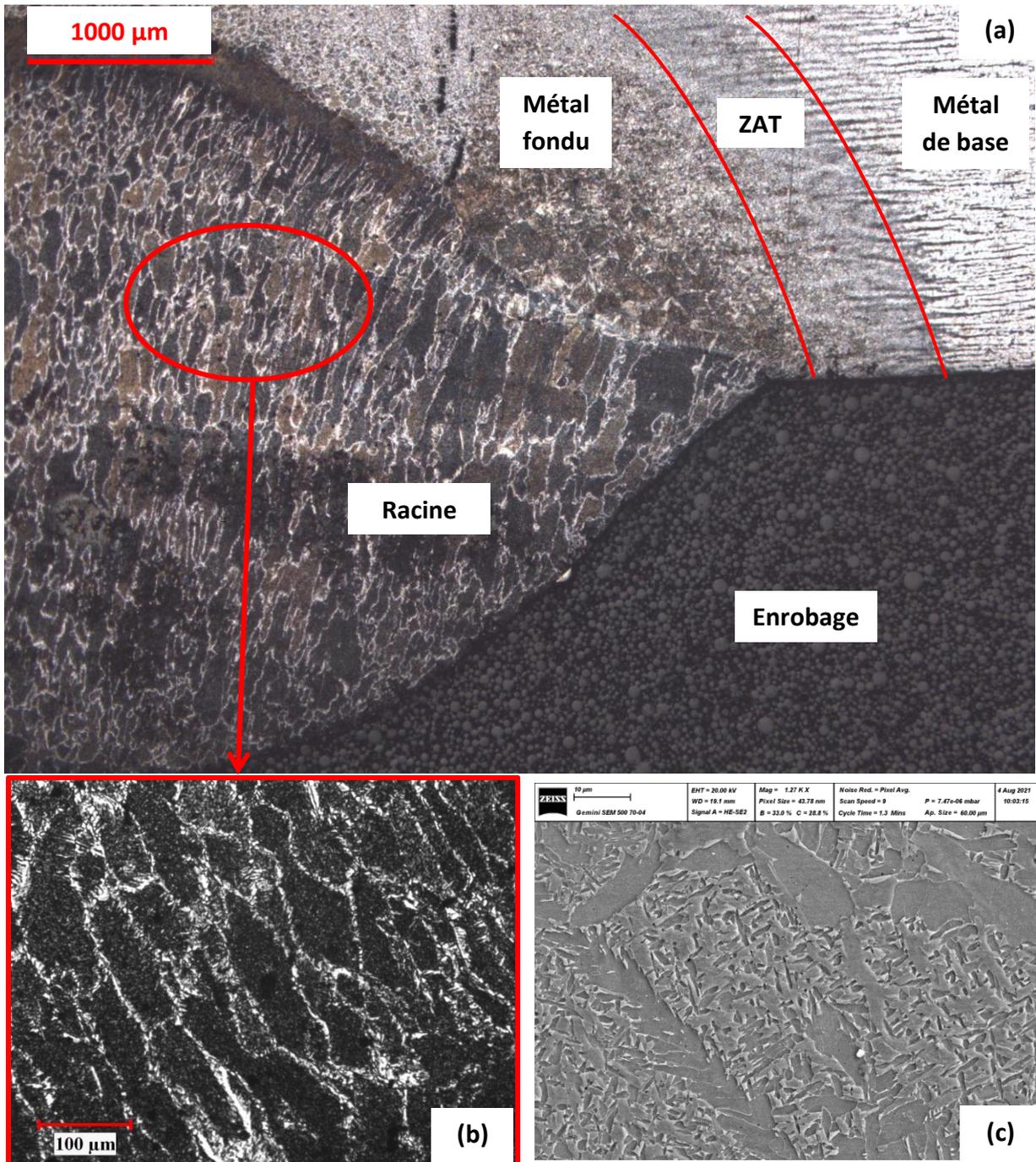


Figure 31 : Microstructure de la passe en racine, non réchauffée, composée d'un mélange de ferrite aciculaire et de ferrite pro-eutectoïde sur les anciens joints de grain austénitiques. (a) Micrographie optique de la racine (b) Micrographie optique de la zone brute de solidification (c) Micrographie MEB de la zone brute de solidification

### 1.2.c. Microstructure affectée par une passe de soudage

Après avoir étudié la microstructure brute de solidification, en racine, il est désormais nécessaire de s'intéresser aux microstructures formées lors des réchauffages. Afin de simplifier la compréhension, nous commencerons par étudier les microstructures en peau de soudure.

La peau de la soudure est l'extrémité supérieure. Elle présente une spécificité notable : une passe de soudage en peau n'est réchauffée qu'une seule fois, par la passe suivante. Il est ainsi plus facile d'étudier les transformations microstructurales liées au réchauffage.

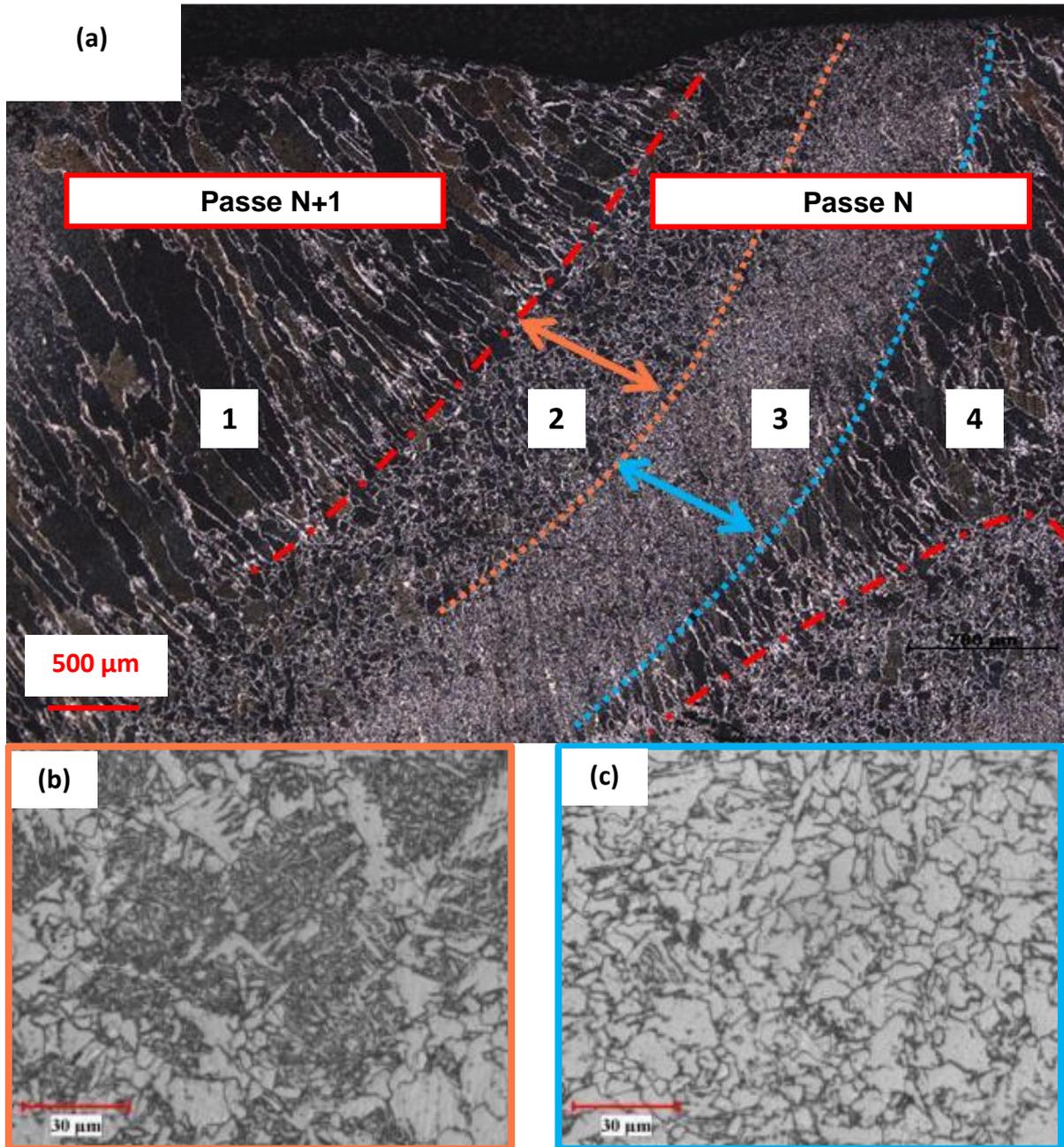


Figure 32 : Micrographies de la peau de la soudure, mettant en évidence les microstructures issues du réchauffage. Ferrite polygonale et cémentite en bleu, ferrite aciculaire et ferrite-pro eutectoïde en orange

La Figure 32 présente les microstructures observées en peau de la soudure. Les différentes passes de soudage sont délimitées par les pointillés rouges. La passe « N » est à droite de

l'image (a), réchauffée par la passe « N+1 », à gauche. Le cœur des passes N+1 et N (repères 1 et 4, respectivement) est identifiable à leurs structures brutes de solidification, potentiellement réchauffées mais sans transformation microstructurale.

On observe deux nouvelles microstructures dans la passe N :

- **Repère 2** : une première zone située entre 0 et 800  $\mu\text{m}$  de la passe N+1, délimitée par les pointillés oranges. On y retrouve les mêmes microstructures que dans la zone brute de solidification (ferrite pro-eutectoïde et ferrite aciculaire), mais les grains austénitiques y sont arrondis et non plus colonnaires, Figure 32 (b). Il s'agit de la zone réaffectée thermiquement à gros grains, CGHAZ.
- **Repère 3** : une deuxième zone située entre 800 et 1600  $\mu\text{m}$ , délimitée par les pointillés bleus. Cette zone est réchauffée à moins haute température et subit ensuite un refroidissement plus lent. Il se forme alors de la ferrite polygonale avec de la cémentite aux joints de grain, Figure 32 (c). On parle de zone réaffectée thermiquement à grains fins, FGHAZ.

Ainsi, on observe les deux zones prédites par l'équation de Rosenthal, à gros grains et à petits grains, chacune d'une largeur d'environ 800  $\mu\text{m}$ , en très bon accord avec la distance prédite Figure 30.

#### **I.2.d. Microstructure réaffectée par N passes de soudage**

Il est désormais possible de s'intéresser au cas plus complexe des microstructures au centre de la soudure. Les réchauffages et transformations microstructurales sont plus complexes à étudier. En effet, une passe N peut être réchauffée par la passe N+1 à sa gauche, mais aussi par une passe N+i sur la rangée supérieure.

La Figure 33 présente les microstructures au centre de la soudure, proches du métal de base. On peut observer le métal de base ferrito-perlitique, avec sa microstructure caractéristique en bandes. La ZAT est aisément identifiée à l'interface entre métal fondu et métal de base. Enfin, les multiples passes de soudage dans le métal fondu sont identifiées.

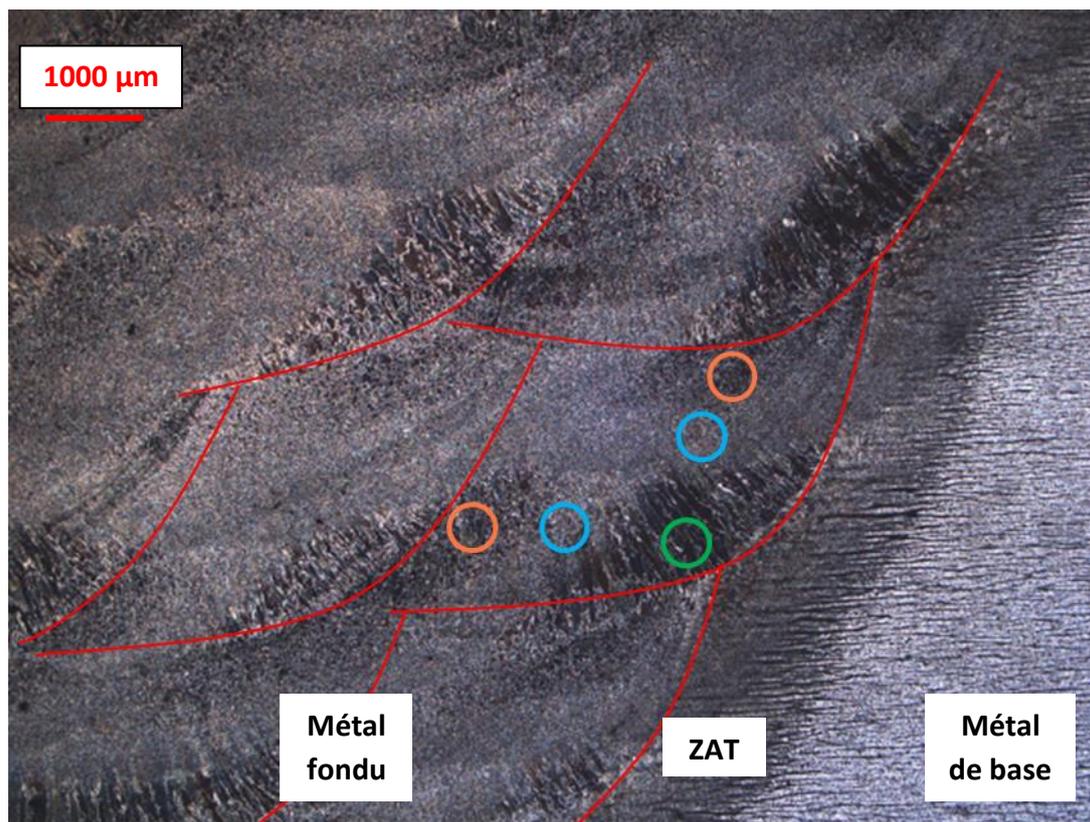


Figure 33 : Micrographie optique du milieu de la soudure. Le métal de base est située en bas à droite, reconnaissable à sa structure en bandes. Les différentes passes de soudage sont entourées en rouge

Une passe de soudage N est donc fortement affectée par 2 à 3 passes de soudage. Les microstructures de réchauffage sont les mêmes que vues précédemment, avec des proportions variées. A l'issue de l'opération de soudage, la majorité de la microstructure correspond à une zone réaffectée thermiquement à grains fins, représentée par les cercles bleus, composée de ferrite polygonale et cémentite aux joints de grain.

Dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons ainsi sur les microstructures brutes de solidification, ferrite aciculaire, (cercles verts) et réausténitisées à grains fins, ferrite polygonale (cercles bleus). Les échantillons seront prélevés hors de la racine et de la peau, sauf mentions contraires, afin de se focaliser sur des éléments représentatifs de l'ensemble de la soudure et non pas des phénomènes locaux.

## II. Techniques expérimentales

Les travaux de cette thèse s'appuient sur diverses techniques expérimentales, qui permettent d'étudier la sensibilité au VSD et la distribution des éléments chimiques à diverses échelles, du macroscopique à l'échelle atomique. Dans un premier temps, les essais mécaniques permettant de caractériser la sensibilité au VSD seront exposés. Les différentes techniques de microscopie seront présentées en se focalisant notamment sur les essais de traction in situ au MET. L'étude globale de la solution solide repose sur le frottement intérieur. Enfin, la sonde atomique tomographique, outil principal de la thèse, sera présentée en détails.

### II.1. Caractérisations mécaniques

Deux essais mécaniques ont été utilisés au cours de cette thèse : les essais Charpy-V et les essais de traction. Les essais de traction permettent effectivement de déterminer la sensibilité au VSD des échantillons en calculant l'éventuelle « inversion de  $R_m$  » : la différence entre  $R_m$  à 300 °C et  $R_m$  à température ambiante. La méthode d'analyse des courbes de traction sera présentée en détails.

#### II.1.a. Essais Charpy-V

L'essai Charpy-V permet de déterminer la résilience du matériau en fonction de la température d'essai, c'est-à-dire la capacité du matériau à absorber de l'énergie lors d'un choc. Une faible valeur de résilience signifie que le matériau absorbe peu d'énergie, la rupture est fragile. Inversement, une grande résilience traduit une rupture ductile, à une température fixée.

Une éprouvette Charpy-V est préalablement usinée à des dimensions conformes à la norme NF EN ISO 148-1 [105] : section carrée de 10x10 mm<sup>2</sup>, longueur de 55 mm. Une entaille en V est réalisée au milieu de l'éprouvette pour diriger la rupture à cet unique endroit. Cette éprouvette est ensuite montée dans un pendule, appelé mouton Charpy, schématisé dans la Figure 34. Un marteau lesté est élevé à une altitude  $z$  puis lâché sur l'éprouvette, qu'il va traverser, avant de remonter à une altitude  $z'$ .

L'énergie absorbée par l'éprouvette s'exprime alors :

$$\Delta E = mg(z - z') \quad (\text{Eq. 16})$$

Avec  $m$  la masse du marteau et  $g$  l'accélération de la gravité. Les frottements de l'air et du pendule sont négligés.

Les essais Charpy-V sont généralement utilisés sur une plage étendue de température, afin de déterminer la température de transition ductile-fragile. En effet, les matériaux cubiques centrés, tels que les aciers C-Mn, présentent la particularité d'être fragiles à basse température et ductiles à haute température [15].

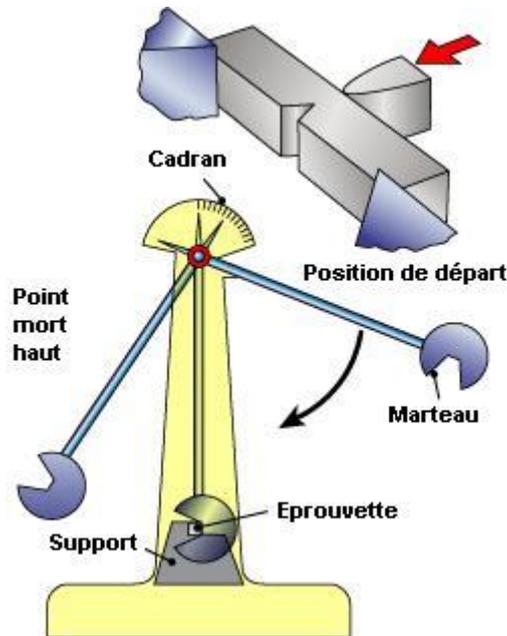


Figure 34 : Schéma d'un mouton Charpy-V

### II.1.b. Essais de traction

Des essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes cylindriques normalisées, de diamètre 6 mm et longueur 35 mm. Ils sont réalisés suivant la norme NF EN ISO 6892 pour deux températures différentes, 20 °C et 300 °C [106], [107].

La déformation est quasi-statique. En accord avec la norme, la vitesse de déformation imposée à 20 °C est de  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à 0,3 % de déformation puis  $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à la fin de l'essai. Pour l'essai à 300 °C, la vitesse de déformation imposée est de  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à 1,4 % de déformation, puis  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à la fin de l'essai. Il y a donc un saut de vitesse réalisé au cours de l'essai. Par ailleurs, les vitesses de déformation ne sont pas les mêmes entre les essais à 20 °C et 300 °C. Cela peut complexifier l'analyse des courbes de traction et d'érouissage pour analyser la sensibilité au VSD. Cependant, la différence de vitesse de déformation étant minime, les résultats pourront tout de même être comparés.

Les courbes de traction obtenues après essai sont appelées « courbes conventionnelles ». Il est nécessaire de les corriger pour obtenir les « courbes vraies ». Les courbes conventionnelles négligent la variation de section de l'éprouvette au cours de l'essai, qui est

supposée constante. Les courbes en contrainte vraie – déformation vraie tiennent compte de cette variation de section. On a :

$$\varepsilon_{vraie} = \ln(1 + \varepsilon_{conventionnelle}) \quad (Eq. 17)$$

$$\sigma_{vraie} = \sigma_{conventionnelle} * (1 + \varepsilon_{conventionnelle}) \quad (Eq. 18)$$

Les courbes de traction permettent d'extraire des données essentielles pour valider la conformité des soudures : la limite élastique Re, la résistance mécanique Rm et l'allongement uniforme eu.

Dans le cas particulier du VSD, les courbes de traction, notamment celles à l'ambiante, présentent des instabilités élasto-plastiques : crochet de traction et plateau de Lüders. Dans ce cas, la limite élastique Re est assimilée à Rp<sub>0,5</sub>, la résistance pratique à 0,5 % de déformation. La valeur de Rp<sub>0,5</sub> coïncide avec le plateau de Lüders.

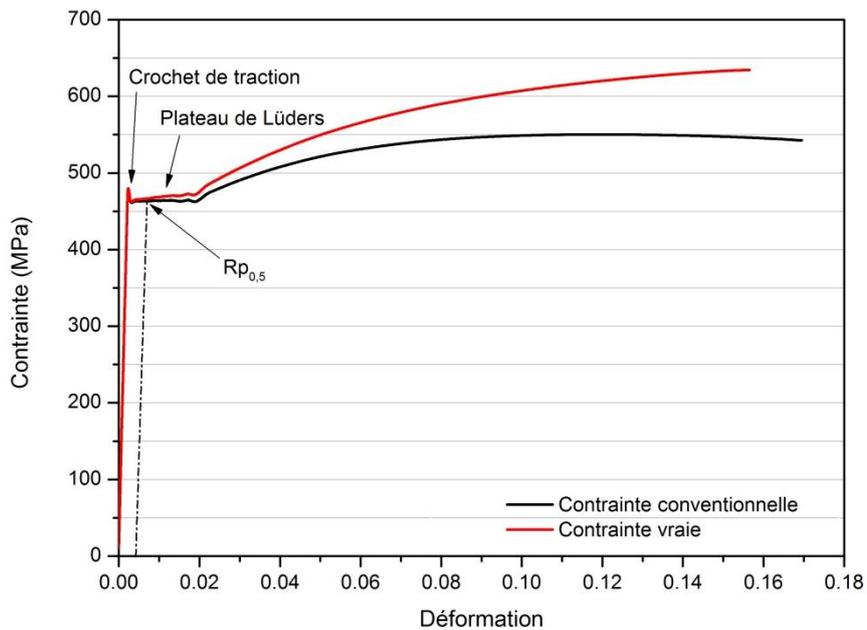


Figure 35 : Courbes de traction conventionnelle (noir) et vraie (rouge), issues des soudures de l'étude. Les instabilités plastiques sont mises en évidence, ainsi que Rp<sub>0,5</sub>

### II.1.c. Analyse des courbes de traction

Les essais de traction sont déterminants pour estimer la sensibilité au VSD des soudures. Elles permettent d'obtenir la valeur de l'inversion de Rm, différence entre la valeur de Rm à 300 °C et Rm à 20 °C, ainsi que des informations sur la perte de ductilité : diminution de la striction à chaud, diminution de l'allongement uniforme ...

Le comportement mécanique au cours de l'écroissage est analysé grâce au modèle de Kocks-Mecking, en étudiant la variation des paramètres  $K_1$  et  $K_2$  entre chaque état thermique testé. Pour se faire :

- 1- Les courbes de traction vraies sont calculées à partir des courbes conventionnelles expérimentales
- 2- Les courbes de traction théoriques sont calculées via le modèle de Kocks-Mecking
- 3- Les valeurs de  $\sigma_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$  sont ajustées de manière à obtenir le meilleur accord possible entre les courbes expérimentale et théorique
- 4- L'écroissage expérimental est déterminé et comparé à l'écroissage théorique

Si un bon accord est obtenu entre les courbes expérimentales et théoriques, les valeurs de  $\sigma_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$  peuvent être considérées représentatives de l'état métallurgique du matériau testé : niveau de précipitation, stockage des dislocations, restauration dynamique...

Ces valeurs sont ensuite utilisées pour comparer :

- L'effet de la température d'essai sur le même matériau
- La différence entre les matériaux pour une même température d'essai

Dans le cadre de notre étude, il est attendu que la valeur de  $K_1$  soit constante, indépendamment de la température d'essai ou de l'état métallurgique. Les valeurs de  $\sigma_0$  et  $K_2$  peuvent être amenées à varier.  $\sigma_0$  sera sensible à l'état métallurgique : friction de réseau, taille de grains, niveau de précipitation, densité de dislocations initiale... Tandis que  $K_2$  sera le marqueur de la sensibilité au VSD. Une diminution de  $K_2$  lors d'un essai à 300 °C par rapport à la référence à l'ambiante traduit une baisse de la restauration dynamique, signe de la sensibilité au VSD. Cette sensibilité peut ensuite être comparée à une soudure après traitement thermique. Si la baisse de  $K_2$  ( $\Delta K_2$ ) est moins importante, le traitement thermique réduit la sensibilité au VSD.

## II.2. Microscopie

Différentes techniques de microscopie sont employées au cours de cette thèse : optique, électronique à balayage et électronique en transmission. Une brève présentation des techniques conventionnelles sera faite, avant de présenter plus en détail l'utilisation du MET *in situ*, lors d'essais de traction sur des lames minces.

## II.2.a. Microscopie conventionnelle

La microscopie optique est employée pour mener à bien les examens métallographiques des soudures : observation des microstructures et détermination de la taille de grains. Une observation en microscopie optique requiert un échantillon plan, poli miroir puis attaqué chimiquement.

Pour se faire, la soudure à étudier est découpée et enrobée dans une résine. Un polissage mécanique est fait à l'aide de papier SiC. Un polissage de finition est ensuite effectué avec des suspensions diamantées de 3  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ . La surface d'intérêt est alors polie miroir. Une attaque chimique au Nital (3 %  $\text{HNO}_3$  – 97 % éthanol) est alors réalisée, pendant 10 secondes. Cette attaque permet de révéler la microstructure de l'acier.

La microscopie électronique à balayage est réalisée à l'aide d'un microscope Zeiss Gemini 500 équipé d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun, FEG-SEM). Le microscope est équipé de trois détecteurs d'électrons : secondaires externes, secondaires avec détecteur dans le canon (InLens), électrons rétrodiffusés (BSD). Chaque détecteur a des sensibilités différentes à certaines caractéristiques du matériau, présentées dans la Figure 36, où une zone identique de l'échantillon est observée avec les 3 détecteurs. Les détecteurs d'électrons secondaires (a) et (b) sont plus sensibles à la topographie de la surface, tandis que les électrons rétrodiffusés (c) donnent une indication quant à la composition chimique locale.

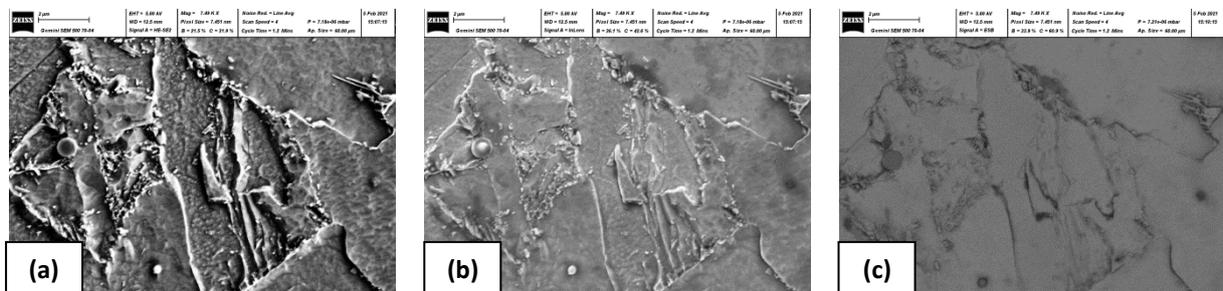


Figure 36 : Images MEB d'un échantillon brut de soudage (a) détecteur HE-SE (b) détecteur InLens (c) détecteur BSD

Le microscope dispose également d'un capteur EBSD – EDS EDAX. L'utilisation du MEB permet d'étudier plus finement la microstructure des soudures, grâce à son grossissement plus important qu'un microscope optique. Il est ainsi possible d'aller observer des précipités de taille supérieure à environ 100 nm, tels que la cémentite sur les joints de grain ferritiques.

Cependant le vieillissement sous déformation repose sur une interaction entre solutés et dislocations. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre une technique expérimentale apte à observer les dislocations dans le matériau. La microscopie électronique en transmission, sensible à la structure cristallographique des matériaux, a donc été choisie pour observer et

déterminer les précipités et les dislocations. Les analyses MET sont faites à l'aide d'un microscope FEI TECNAI, doté d'un capteur EDX. Ce microscope permet d'observer des précipités de l'ordre de 10 nm. Cependant, l'accès à la structure cristallographique n'est pas toujours possible pour les petits précipités, peu nombreux. Un MET haute-résolution FEI TITAN 80-300 a été employé pour caractériser les plus fines structures présentes dans les soudures.

### **II.2.b. Principes de l'imagerie par contraste de diffraction**

La microscopie électronique en transmission repose sur la diffraction des électrons lors de leur interaction avec les atomes constitutifs du matériau étudié. Les dislocations perturbent l'ordre cristallin local, affectant la diffraction électronique. Le contraste de diffraction est généré lorsque des électrons diffractés interfèrent avec les électrons transmis. Il en résulte des zones claires et sombres dans l'image MET, permettant de visualiser les dislocations.

La visualisation des dislocations dépend des conditions de diffraction. L'orientation du cristal permet de mettre en évidence ou de masquer les dislocations, suivant la valeur du produit scalaire  $\vec{g} \cdot \vec{b}$  avec  $\vec{g}$  le vecteur de diffraction et  $\vec{b}$  le vecteur de Burgers. Lorsque ce produit est différent de 0, les dislocations sont visibles car elles perturbent la condition de diffraction. Si le produit est nul, les dislocations sont invisibles dans ces conditions spécifiques.

La Figure 37 représente des images MET caractéristiques des matériaux de l'étude. Des dislocations (pointées en rouge) sont visibles, sous forme de ligne noire. Rappelons que les dislocations sont des défauts linéaires, qui engendrent une déformation élastique de la structure cristalline. De fait, les électrons diffractés par la matrice sont perturbés au niveau de la dislocation, qui apparaît alors en noir.

De la même manière, des précipités (pointés en bleu) sont observés dans les lames minces. Ils apparaissent sous forme de taches noires, car leur présence perturbe la structure cristalline de la matrice. La forme des taches dépend de celle du précipité : sphérique, cubique ou lenticulaire par exemple, ainsi que de la position du précipité dans la lame mince.

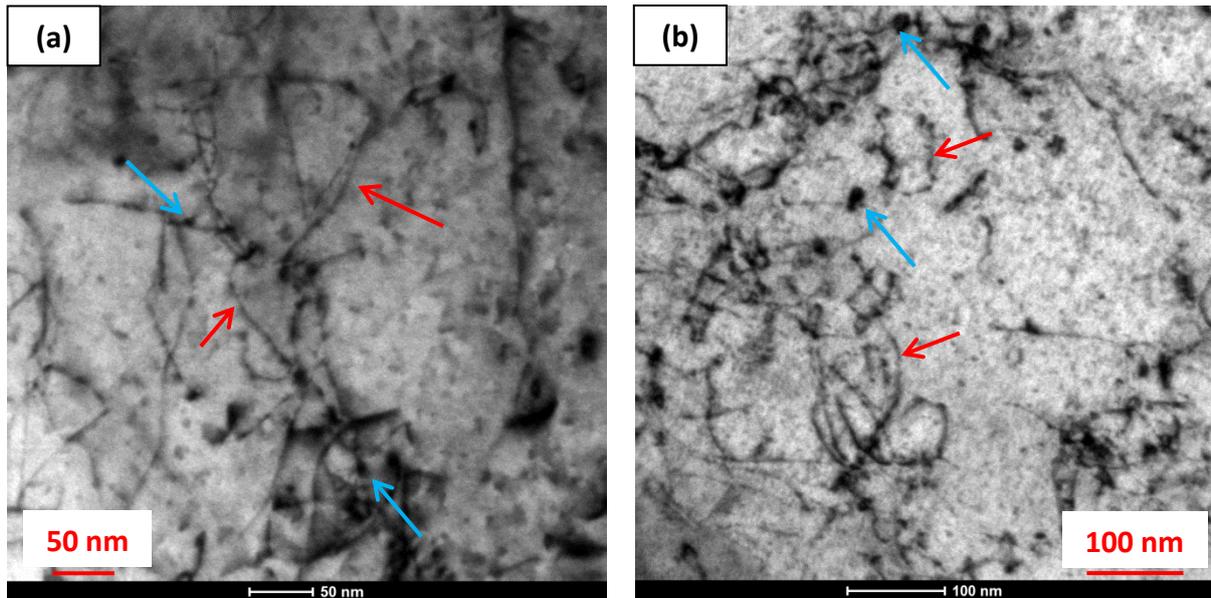


Figure 37 : Images MET sur les échantillons (a) brut de soudage et (b) TTD 590, mettant en évidence les dislocations (flèches rouges) ainsi que de petits précipités (flèches bleues)

### II.2.c. Essais de traction *in-situ* au MET

Il a été vu dans le chapitre dédié à la revue bibliographique que les mécanismes du vieillissement dynamique vers 300 °C reposent sur la ségrégation des interstitiels sur les dislocations, modifiant ainsi la dynamique des dislocations. La restauration dynamique est alors moins importante et la densité de dislocations augmente de manière très significative au cours de l'essai. Afin de confirmer ces mécanismes, des essais de traction *in-situ* dans un MET sont réalisés sur une micro-éprouvette.

Deux types d'essais *in-situ* sont réalisés :

- De véritables essais de traction sur une micro-éprouvette à température ambiante sont réalisés à l'université catholique de Louvain, Figure 38. L'éprouvette est une lame mince, usinée au FIB, collée sur un porte-objet qui permet d'observer la lame tout en appliquant une déformation contrôlée. Il est alors possible de tracer la courbe contrainte-déformation en même temps que l'on observe la déformation et le mouvement des dislocations.

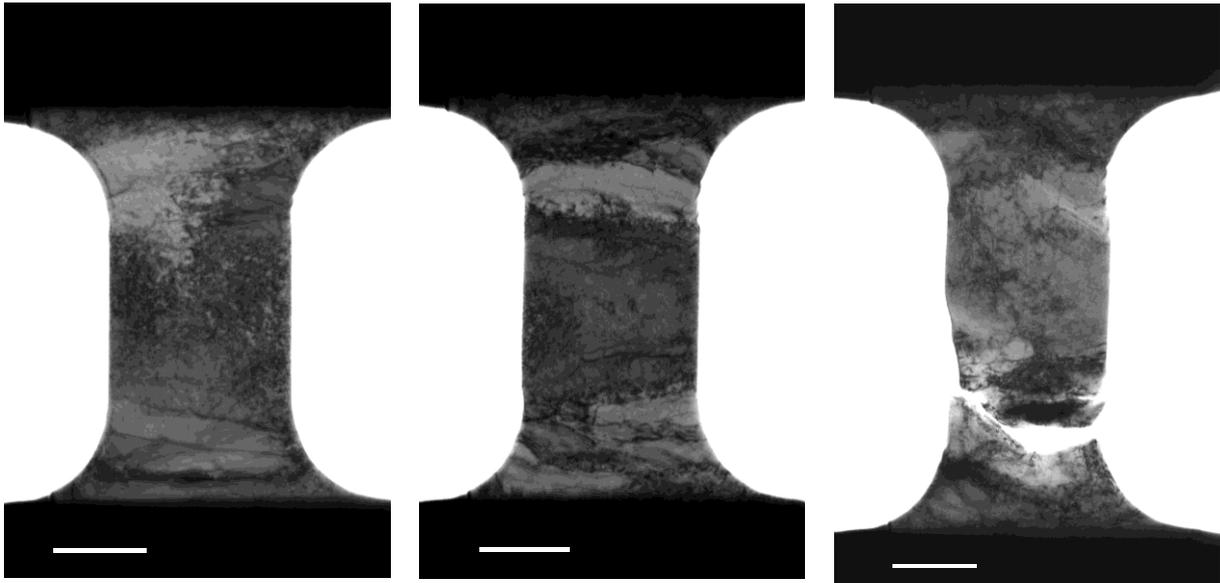


Figure 38 : Essais de traction *in situ* au MET, à température ambiante, sur une micro-éprouvette de traction, usinée au FIB

- Des essais de traction en température sont réalisés au CEMES. Le porte-objet chauffant permet d'appliquer une déformation tout en chauffant la lame mince. En revanche, il n'est pas possible d'accéder à la contrainte appliquée sur l'éprouvette. On ne peut donc pas accéder à la courbe de traction de la micro-éprouvette. La possibilité de réaliser l'essai à différentes températures est particulièrement pertinent pour étudier le VSD car c'est un phénomène thermiquement activé.

L'exploitation des essais de traction *in-situ* au MET nécessite de s'intéresser préalablement aux mouvements des dislocations lors d'une déformation plastique, dans différents cas qui serviront de référence. Nous verrons ainsi la dynamique des dislocations pour un matériau sensible, ou non, au VSD, à température ambiante ou à chaud. Nous commencerons par l'étude de la dynamique des dislocations à température ambiante.

Le cas de la déformation plastique à température ambiante d'un matériau non sensible au VSD correspond au cas « standard ». La mise en mouvement des dislocations commence à partir de la limite élastique  $R_e$ . Le mouvement des dislocations est saccadé, avec deux phases distinctes : un temps de vol entre deux obstacles (joints de grain, précipités, dislocations) et un temps de franchissement de l'obstacle [108].

La déformation plastique à température ambiante d'un matériau sensible au VSD est similaire à celle d'un matériau non sensible. Dans le domaine plastique, la dynamique des dislocations est identique à celle du « cas standard ». En effet, la présence d'interstitiels libres n'a pas d'effet sur le mouvement des dislocations, car la diffusion est négligeable à cette température. En revanche, une singularité intervient lors de la mise en mouvement des dislocations, à l'entrée dans le domaine plastique. En raison de l'ancrage des dislocations par les interstitiels libres, une contrainte supplémentaire est nécessaire pour désancrer et

mettre en mouvement les dislocations. Une fois libérée, les dislocations sont mobiles à une contrainte moindre, à l'origine du crochet observé sur la courbe de traction. Cette instabilité génère des « avalanches » de dislocations qui traversent l'éprouvette, à l'origine du plateau de Lüders. La propagation d'une « bande de Lüders », constituée de plusieurs dislocations parallèles est présentée, Figure 39, dans le cas d'un binaire Fe-230 ppm.at C. Une fois ces instabilités élasto-plastiques franchies, l'écrouissage du matériau reprend le comportement « standard ».

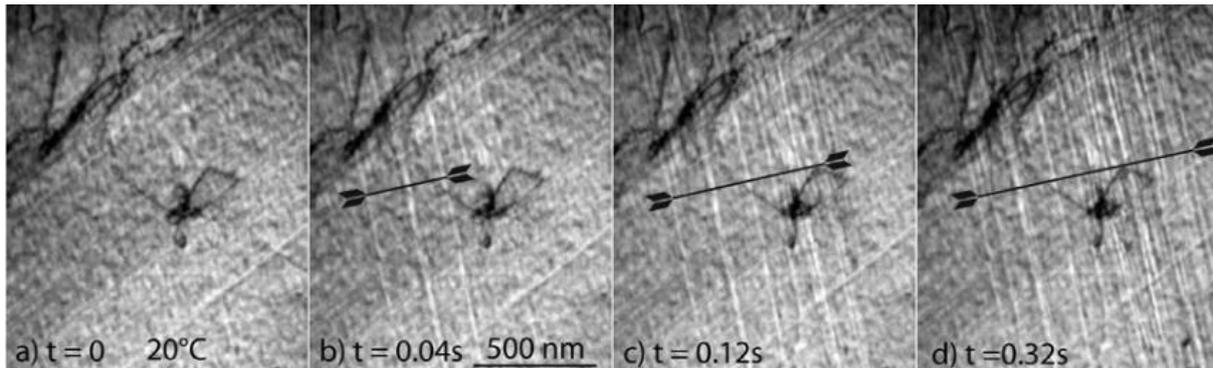


Figure 39 : Avalanche de dislocations dans un binaire Fe-C (230 ppm.at), déformé à 20 °C. Les images de (a) à (d) mettent en évidence la propagation d'une bande de Lüders, pointée par la double flèche noire [109]

Il est aussi possible d'étudier la dynamique des dislocations au cours de la déformation plastique à chaud. La température va influencer indirectement sur la dynamique des dislocations. Elle va augmenter la mobilité des interstitiels, qui vont pouvoir ségréger sur les dislocations au cours de l'essai. L'intensité du VSD sera dépendante de la mobilité des interstitiels, donc de la température. Si la mobilité des interstitiels est trop faible, on retrouvera le cas « standard ». Si elle devient plus importante, les interstitiels pourront « suivre » les dislocations, sans générer un réel ancrage. Nous appliquerons cette technique à l'acier C-Mn, objet de notre étude, pour suivre une déformation plastique à 300 °C.

Si le matériau n'est pas sensible au VSD, le mouvement des dislocations est le même que dans le cas standard, à une contrainte inférieure. L'accroissement de température réduit en effet la friction de réseau.

Dans le cas d'un matériau sensible au VSD, il y aura une compétition de mobilité entre interstitiels libres et dislocations. Le mouvement de ces dernières est par nature saccadé. Lors de l'arrêt d'une dislocation sur un obstacle fort (joint de grain, précipité, dislocation de la forêt), les interstitiels vont ségréger sur la dislocation arrêtée, entravant ainsi sa remise en mouvement ultérieure. La poursuite de la déformation plastique nécessite d'émettre de nouvelles dislocations, via des sources de Frank-Read, qui prendront la forme d'avalanches de dislocations. Ces dislocations fraîches seront également ancrées lors de leur arrêt sur un

obstacle. Finalement, la densité de dislocations augmente bien plus fortement qu'à température ambiante, d'où l'augmentation de contraintes.

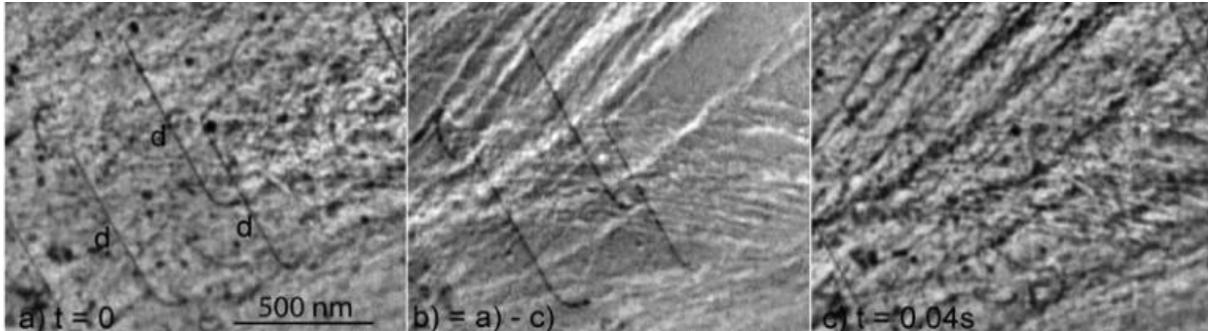


Figure 40 : Avalanche de dislocations dans un acier Fe-16 ppm.at C, déformé à 200 °C. L'image (b) est la différence entre (c) et (a). En l'espace de 0,04 s, une avalanche de dislocations a traversé la lame mince, ne laissant visible que des traces de glissement [109]

Lors des observations MET in-situ, il n'y a, statistiquement, pas ou peu d'accumulation de dislocations dans la lame mince. Les dislocations émises vont majoritairement sortir de la lame par les surfaces libres. On observe alors un phénomène particulier. Les dislocations initialement présentes sont fermement ancrées, immobiles. Brusquement, une avalanche de dislocations est émise et traverse la lame. On ne parvient pas à discerner les dislocations individuelles constituant cette avalanche. On ne peut qu'observer ses conséquences, à savoir des traces de glissement, Figure 40.

Ainsi, les essais de traction in-situ au MET permettent, lors d'une déformation plastique, d'observer directement la dynamique des dislocations, qui est impactée par la ségrégation des interstitiels sur les dislocations. Ces essais permettent également d'étudier l'influence de la température d'essai.

### II.3. Frottement intérieur

Le frottement intérieur est une technique globale indirecte de quantification de la solution solide, qui consiste à mesurer la dissipation d'énergie entraînée par la relaxation de Snoek puis à la relier à la teneur d'interstitiels en solution solide.

#### II.3.a. La relaxation de Snoek

La relaxation de Snoek désigne le saut thermiquement activé d'un atome interstitiel sous l'effet d'une contrainte dans les métaux cubiques centrés [110].

Dans le cas des aciers ferritiques, le carbone et l'azote occupent les sites interstitiels octaédriques de la matrice. En l'absence de contrainte extérieure appliquée au matériau, la répartition de C et N dans les sites octaédriques est équiprobable. Sous l'effet d'une contrainte extérieure, la matrice se déforme, favorisant ainsi certains sites octaédriques. Les atomes interstitiels vont alors avoir tendance à « sauter » vers les sites favorables voisins [76]. On parle de saut de Snoek, illustré Figure 41 [111].

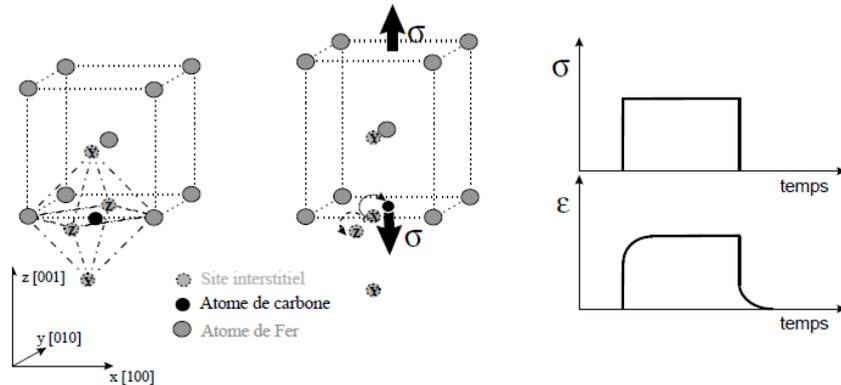


Figure 41 : Schéma du saut de Snoek et de la relaxation anélastique générée [111]

Ainsi, à la déformation instantanée liée à la contrainte extérieure s'ajoute une déformation supplémentaire liée à l'occupation préférentielle de certains sites par C et N. En annulant la contrainte extérieure, les atomes interstitiels vont alors se redistribuer de manière équiprobable dans les différents sites octaédriques de la matrice ferritique et la déformation additionnelle va disparaître. Ce comportement anélastique s'explique par la réorganisation des atomes interstitiels sous l'effet d'une contrainte extérieure et de l'agitation thermique, la relaxation de Snoek.

### II.3.b. Principe de la mesure

On considère désormais l'application d'une contrainte extérieure cyclique. Sous certaines conditions de fréquence et de températures, il apparaît un déphasage entre la déformation et la contrainte, ce qui entraîne une dissipation d'énergie  $\Delta W/W$  telle que :

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi Q^{-1} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$Q^{-1} = \delta * \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (\text{Eq. 20})$$

Où  $Q^{-1}$  est le facteur de qualité,  $\delta$  l'intensité de la relaxation,  $\omega$  la fréquence d'oscillation et  $\tau$  le temps de relaxation.

L'intensité de la relaxation est directement fonction de la concentration d'atomes interstitiels en solution solide. Par ailleurs, le facteur de qualité est maximal pour une valeur du produit  $\omega\tau$  égale à 1. Or, la relaxation engendrée par la présence d'un certain type d'interstitiels intervient à une température donnée, dépendante de la fréquence d'oscillation. Pour balayer l'ensemble du spectre de frottement intérieur, il est alors possible de faire varier la température d'analyse à fréquence constante, ou de modifier la fréquence d'oscillation à température constante. Pour des raisons de praticité expérimentale, la majorité des pendules de frottement intérieur fonctionne à une fréquence imposée, avec une variation de la température.

Le frottement intérieur consiste donc à mesurer la dissipation d'énergie entraînée par la relaxation de Snoek, afin de déterminer la teneur en interstitiels libres dans l'échantillon. La température à laquelle intervient le maximum de relaxation permet de déterminer la nature de l'interstitiel, C ou N, présent en solution solide.

### **II.3.c. Pendule de torsion**

L'appareil de mesure utilisé est un pendule de torsion, schématisé Figure 42, dont la fréquence de fonctionnement est d'environ 1 Hz avec un balayage en température. De cette manière, les maxima d'amortissement liés aux sauts de C et N se situent vers la température ambiante ; respectivement 40 °C (313 K) et 24 °C (297 K).

L'échantillon est une plaquette de 50 x 5 x 0,2 mm<sup>3</sup>, sollicitée de manière cyclique en torsion. Un système d'aimant permet de faire osciller l'échantillon à sa fréquence propre, ajustée pour être de 1 Hz, en imposant l'amplitude d'oscillation. La déformation est suffisamment faible pour rester strictement élastique.

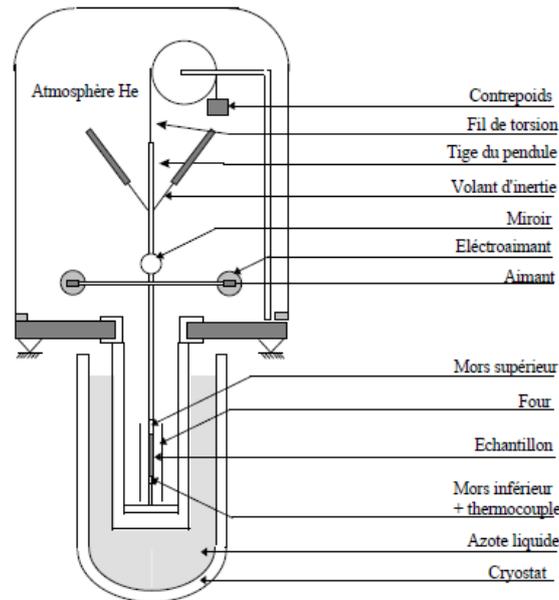


Figure 42 : Schéma du pendule de torsion inverse utilisé à l'INSA Lyon

Lorsque l'amplitude d'oscillation atteint 0,5 mrad, les sollicitations sont interrompues et l'échantillon part en oscillations libres. On détermine ensuite le décrément logarithmique de l'amplitude des oscillations qui s'exprime ainsi :

$$\delta = \frac{1}{N} * \ln \left( \frac{A_i}{A_{i+N}} \right) \quad (\text{Eq. 21})$$

Ainsi, l'échantillon est mis en place dans le pendule de telle manière que l'oscillation soit constante, proche de 1 Hz. On fait alors varier la température de l'échantillon pour mettre en évidence les sauts de Snoek propres aux espèces chimiques présentes dans l'échantillon. Pour cela, la plaquette de frottement intérieur est montée dans un four, lui-même plongé dans l'azote liquide comme illustré sur le schéma de la Figure 42. L'analyse démarre donc à très basse température, puis celle-ci augmente progressivement grâce au four. L'ensemble du montage est maintenu à une pression de 500 mbar d'hélium pour homogénéiser au maximum la température.

### II.3.d. Systèmes binaires Fe-C et Fe-N

La présence de carbone et d'azote libres est mise en évidence par un pic de Debye à 313 K (carbone) et 297 K (azote), pour une fréquence de 1 Hz. Il y a une proportionnalité entre la hauteur du pic de Debye et la teneur en interstitiels libres mais le coefficient de proportionnalité dépend de multiples paramètres matériaux : taille de grains, texture, densité de dislocations, précipités ...

### II.3.e. Systèmes ternaires Fe-Mn-C et Fe-Mn-N

Il est connu que la présence de certains substitutionnels modifie le signal de frottement intérieur. C'est notamment le cas du manganèse étudié dans les systèmes ternaires Fe-Mn-C et Fe-Mn-N. Il est évoqué une interaction entre substitutionnels et interstitiels, sans que le mécanisme exact soit établi. Etrangement, les ternaires Fe-Mn-C et Fe-Mn-N ne se comportent pas de la même manière.

Dans le cas du système Fe-Mn-C, l'ajout de Mn conduit à une diminution de la hauteur du pic de Debye, à teneur en carbone constante. Il est supposé que des interactions Mn-C réduisent les sauts de Snoek du carbone. Cet abaissement du pic est illustré Figure 43, [112]. Pour une même teneur en carbone en solution solide, augmenter la teneur en Mn de 0,2 à 0,4 % masse entraîne une diminution de la hauteur du pic, de l'ordre de 10 à 20 %.

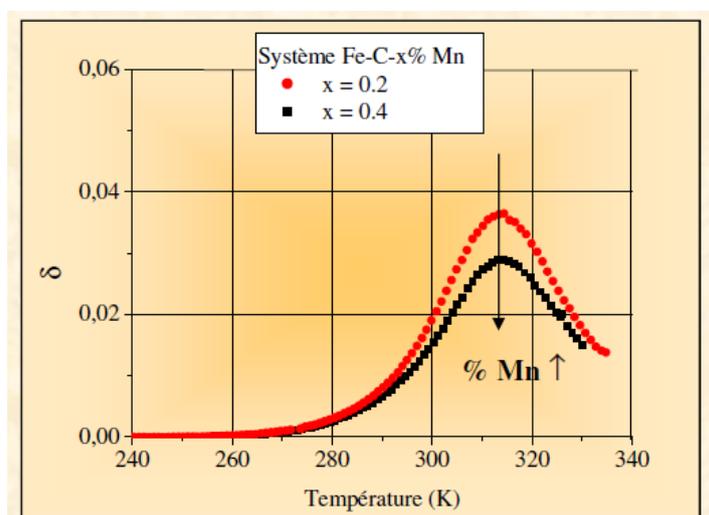


Figure 43 : Effet de l'ajout de Mn sur la hauteur du pic de Debye, à teneur en carbone constante [112]

Le cas du système Fe-Mn-N est bien plus complexe (Figure 44). L'ajout de manganèse conduit globalement à un abaissement du pic « principal » de l'azote, à 297 K. On observe également l'apparition d'un pic basse température, à 280 K, ainsi qu'un pic haute température, à 307 K. La hauteur relative de ces deux pics dépend de la teneur en Mn. Une faible teneur en Mn favorise le pic à haute température, qui se réduit à mesure que la teneur en Mn augmente, au profit du pic basse température. Cela rend la quantification de l'azote en solution solide particulièrement complexe [73], [74], [75], [113].

Le mécanisme à l'origine du dédoublement des pics n'est pas clairement établi. Il est évoqué la formation de triplets Fe-N-Mn ou Mn-N-Mn, à l'origine des nouveaux pics à basse et haute températures.

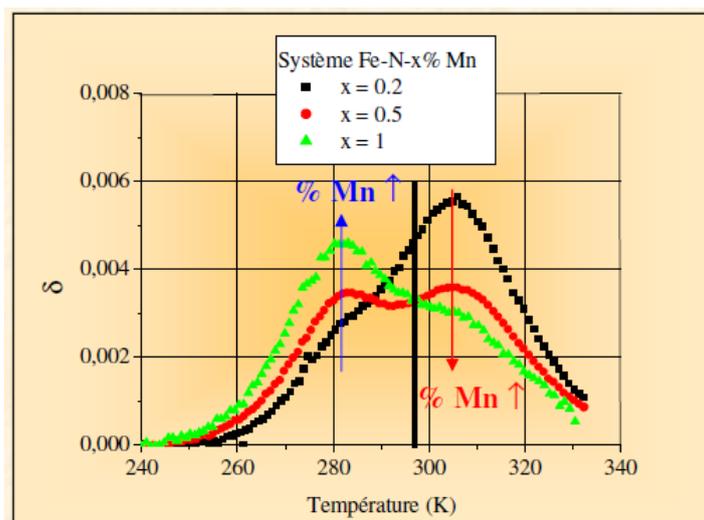


Figure 44 : Spectres de frottement intérieur du système Fe-Mn-N, pour trois teneurs différentes de Mn [112]

Le frottement intérieur sera donc utilisé dans le cadre de cette étude pour déterminer les **variations relatives** de teneur en azote entre les différents échantillons. L'utilisation d'éprouvettes de taille de l'ordre du millimètre permet d'obtenir une mesure globale de la solution solide, en moyennant les diverses hétérogénéités locales de concentration, notamment les variations de microstructures.

## II.4. Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) est une puissante méthode d'analyse à l'échelle atomique. Elle permet l'observation de la distribution des atomes en trois dimensions dans un volume restreint de matière d'en moyenne  $80 \times 80 \times 200 \text{ nm}^3$ . Cette technique est aujourd'hui utilisée de manière croissante pour l'analyse des métaux et semi-conducteurs. La sonde atomique permet notamment de quantifier la ségrégation sur les défauts cristallins, tels que les dislocations ou les joints de grain. Des précipités de taille nanométrique peuvent être analysés, pour comprendre la répartition des atomes interstitiels dans le matériau. La force principale de la SAT réside dans son excellente résolution en masse ainsi que sa capacité à observer les hétérogénéités de concentrations chimiques à l'échelle nanométrique.

### II.4.a. Principe de fonctionnement

La SAT permet l'évaporation par effet de champ d'un échantillon pré-taillé en pointe avec un rayon de courbure inférieur à 50 nm. L'objectif est de détacher individuellement par

ionisation chaque atome grâce à une impulsion électrique (cas d'un échantillon conducteur) et de les guider ensuite vers le détecteur, composé d'un amplificateur et d'un écran au phosphore. Le détecteur permet de mesurer à la fois une position de l'impact et un temps de vol de l'ion depuis son émission au moment de l'impulsion électrique. Il devient ainsi possible de remonter à la fois à la position d'origine de l'atome au moment de son évaporation et à son rapport masse-sur-charge. L'analyse de plusieurs millions de détections successives d'ions permet de reconstruire en 3D la totalité du volume évaporé. La forme de la reconstruction dépend de différents paramètres tels que la tension d'évaporation, le rayon de la pointe ou le facteur de champ. Les données sont traitées avec le logiciel IVAS, qui permet de créer un spectre de masse indexant le rapport masse-sur-charge de tous les ions et molécules détectés, ou d'analyser des régions d'intérêt des volumes reconstruits.

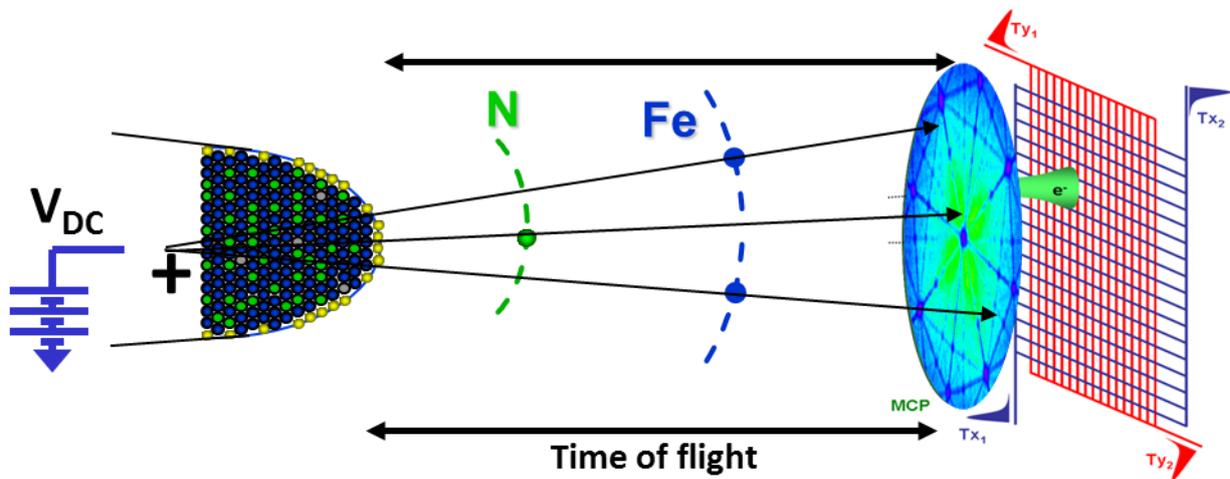


Figure 45 : Représentation schématique du fonctionnement de la sonde atomique tomographique (cas d'un échantillon conducteur)

Le volume à analyser, préalablement taillé en forme de pointe, est inséré dans une chambre d'analyse sous ultra-vide (de l'ordre de  $5.10^{-11}$  mbar) à une température cryogénique (de l'ordre de 50 K). Une tension électrique constante  $V$  est appliquée sur la pointe de rayon  $R$  pour générer un champ électrique  $F$  tel que :

$$F = \frac{V}{kR} \quad (\text{Eq. 22})$$

Avec  $k$  un facteur de forme. Sachant que le champ d'évaporation du fer est  $33 \text{ V.nm}^{-1}$ , la tension appliquée sur la pointe varie de 1 000 à 10 000 V. La tension continue appliquée est contrôlée de façon à ne pas provoquer l'évaporation du fer. Des impulsions de tension sont émises à une fréquence définie, pour que le champ électrique dépasse ponctuellement le champ d'évaporation du fer. Chaque impulsion est caractérisée par un  $t_0$  d'impulsion, nécessaire pour calculer le temps de vol de chaque ion évaporé de la pointe. La loi de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$\frac{1}{2}Mv^2 = neV \quad (\text{Eq. 23})$$

Soit :

$$\frac{M}{n} = 2eV \left(\frac{t_V}{L_V}\right)^2 \quad (\text{Eq. 24})$$

Avec M la masse molaire de l'ion évaporé, n le nombre de charges, e la charge élémentaire, V la tension totale appliquée,  $t_V$  le temps de vol et  $L_V$  la longueur de vol. L'information sur le temps de vol de l'ion venant percuter le détecteur est donc nécessaire pour déterminer le rapport masse sur charge, et donc la nature de l'ion.

La limitation principale de la sonde atomique tomographique réside dans la perte de toutes les informations cristallographiques. Excepté dans le cas de matériaux modèles, monocristallins, dans des conditions bien particulières où les plans cristallographiques sont observés [114], [115], [116], il n'est pas possible d'accéder à la structure cristalline du matériau. Par ailleurs, les défauts cristallins ne sont révélés que par les hétérogénéités de concentration chimique qu'ils génèrent.

Les modes d'analyse possibles sont « laser » ou « tension ». Le mode tension est celui utilisé dans le cadre de cette thèse. Il a été montré plus performant pour l'analyse des aciers [117], [118]. Le mode laser est similaire au mode tension mais les impulsions électriques pour générer l'évaporation sont remplacées par des impulsions laser, qui échauffent la pointe et abaissent le champ d'évaporation du fer.

Dans le cadre de cette thèse, la sonde atomique tomographique utilisée est une Cameca Leap 3000X-HR, équipée d'un reflectron, avec un taux de détection de 37 %, installée sur le site de l'IM2NP. Les analyses sont réalisées en mode électrique.

#### **II.4.b. Conditions d'analyse**

Différents paramètres peuvent être modifiés avant de conduire une analyse en sonde atomique tomographique, parmi lesquels : le mode d'analyse, la température d'analyse, le taux d'évaporation et la fraction d'impulsion.

Le choix des conditions d'analyse revient à optimiser le rapport entre qualité de l'analyse et risque de fracture de la pointe. En effet, la majorité des analyses conduisent à une rupture brutale de la pointe. Si le nombre d'atomes évaporés avant la fracture est trop faible, il n'est pas possible d'extraire beaucoup d'informations du volume analysé.

La température est un des paramètres affectant le plus la qualité d'analyse. Une haute température, d'environ 80 K, permet de faciliter l'évaporation des atomes constitutifs de la pointe et de réduire les risques de fracture prématurée. Cependant, une haute température augmente l'agitation atomique, réduisant ainsi la résolution latérale. La réduction de la

température d'analyse, jusqu'à une valeur limite de 20 K, permet de réduire significativement le bruit de fond et ainsi d'augmenter le rapport signal / bruit.

Le taux d'évaporation se définit comme le nombre d'atomes évaporé pour cent impulsions de tension. Ce taux est généralement fixé entre 0,2 et 2 %. L'augmentation du taux d'évaporation entraîne une amélioration du rapport signal sur bruit. En effet, augmenter la vitesse d'évaporation permet de réduire l'importance du bruit de fond statique par rapport au nombre d'impacts sur le détecteur par unité de temps. Cependant, un fort taux d'évaporation génère d'importantes contraintes mécaniques sur la pointe et augmente le risque de fracture.

L'effet de la fraction d'impulsion est plus difficilement quantifiable. Cette fraction représente l'augmentation de tension à chaque impulsion électrique, exprimée en pourcentage de la tension continue appliquée à la pointe. On a :

$$P_F = \frac{V_{pic} - V_{continue}}{V_{continue}} \quad (Eq. 25)$$

Avec  $P_F$  la fraction d'impulsion (pulse fraction),  $V_{pic}$  la tension maximale vue par la pointe lors d'une impulsion et  $V_{continue}$  la tension de base appliquée à la pointe. Il est établi qu'une trop faible valeur de  $P_F$  (inférieure à 10-15 % selon les matériaux étudiés) a un effet négatif sur le bruit de fond. Cependant, une augmentation de la fraction d'impulsion au-delà de 20 % n'a pas d'effet significatif sur le bruit de fond, tout en augmentant le risque de fracture de la pointe. Le choix des paramètres a été étudié de manière à optimiser le ratio signal sur bruit au début de cette thèse. L'influence exacte de chaque paramètre et le choix des conditions d'analyse seront donc présentés dans le chapitre 3.

#### II.4.c. Analyse du spectre de masse

Un spectre de masse caractéristique des soudures étudiées est présenté Figure 46. Il y est représenté le nombre de coups détectés, en ordonnée, en fonction du rapport masse sur charge, en abscisse, exprimé en dalton (Da). Le Tableau 2 récapitule l'ensemble des pics généralement observés en solution solide et les espèces chimiques qui y sont associées.

Quelques difficultés sont présentes lors de l'analyse d'un spectre de masse obtenue par SAT sur un acier. La première étape est d'attribuer à chaque pic du spectre un ion en prenant en compte les différentes formes isotopiques. Certains éléments de masses différentes peuvent voir leurs pics se superposer selon leur degré d'ionisation. C'est notamment le cas du carbone chargé une fois  $^{12}C^+$  et de la molécule  $C_2$  chargée deux fois  $^{12}C_2^{2+}$ . Cette difficulté est particulièrement complexe dans le cas de l'azote.

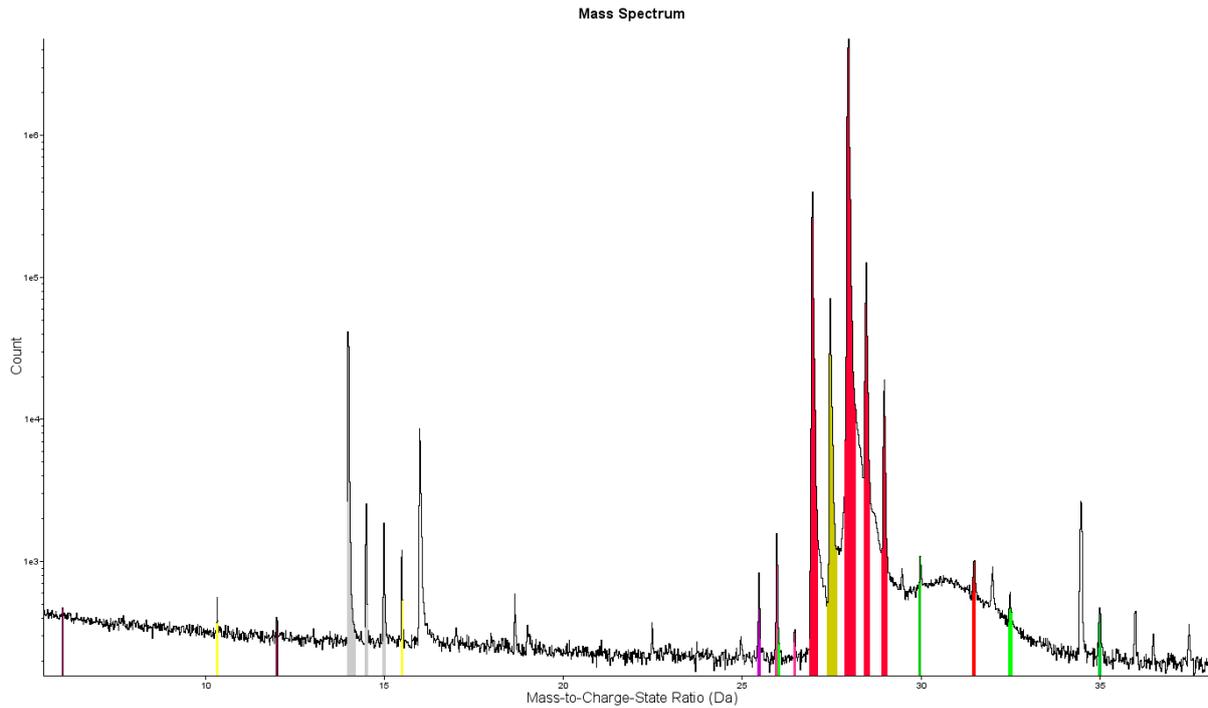


Figure 46 : Spectre de masse caractéristique des soudures étudiées

Tableau 2 : Récapitulatif des pics généralement observés et espèces chimiques associées

Rapport masse sur charge (Da)	Espèce chimique associée
6	$^{12}\text{C}^{2+}$
7	$^{14}\text{N}^{2+}$
12	$^{12}\text{C}^+$
14	$^{14}\text{N}^+ / ^{28}\text{Si}^{2+}$
14,5	$^{29}\text{Si}^{2+}$
15	$^{30}\text{Si}^{2+}$
16	$^{16}\text{O}^+$
25,5	$^{51}\text{V}^{2+}$
27,5	$\text{Mn}^{2+}$
27 – 28 – 28,5 - 29	$\text{Fe}^{2+}$ (4 isotopes: $^{54}\text{Fe} - ^{56}\text{Fe} - ^{57}\text{Fe} - ^{58}\text{Fe}$ )
32	$^{16}\text{O}_2^+$
34,5	$^{69}\text{Ga}^{2+}$ (contamination)
69	$^{69}\text{Ga}^+$ (contamination)

L'azote présente deux isotopes stables que sont l'azote 14 et l'azote 15. L'azote 15 n'est généralement pas observé, car présent à moins de 1%. Les pics caractéristiques de l'azote seront donc observés à 7, 14 et 28 Da ( $^{14}\text{N}^{2+}$  ;  $^{14}\text{N}^+$  ou  $^{14}\text{N}_2^{2+}$  ;  $^{14}\text{N}_2^+$ ). On remarque ainsi que le pic de la molécule  $\text{N}_2$  chargée deux fois est superposé au pic de N chargé une fois, complexifiant ainsi la quantification de l'azote. Cependant, ce recouvrement de pics est négligeable devant deux autres, bien plus importants.

L'isotope majoritaire du fer,  $^{56}\text{Fe}$ , ionisé deux fois, à 28 Da, recouvre un éventuel pic de  $^{14}\text{N}^+$ . Sachant que la teneur en azote est inférieure à 500 ppm atomiques, il sera impossible de détecter un signal d'azote dans le pic principal du fer, qui représente environ 98 % des atomes collectés.

De même, le pic à 14 Da de l'azote est recouvert par le signal de  $^{28}\text{Si}^{2+}$  (Figure 47). La teneur en silicium est de l'ordre de 0,5 % atomique, 10 fois supérieure à celle d'azote. Pour une analyse de 10 millions d'atomes, on s'attend donc à collecter 50 000 coups de silicium, dont 46 000 uniquement dans le pic à 14 Da, superposés aux 5 000 coups d'azote également attendus dans le pic à 14 Da. Compte tenu de l'existence de trois isotopes du silicium ( $^{28}\text{Si}$  ;  $^{29}\text{Si}$  ;  $^{30}\text{Si}$ ), il est possible de calculer l'abondance expérimentale de chaque isotope et de la comparer à l'abondance théorique (92,2% de  $^{28}\text{Si}$ , 4,7% de  $^{29}\text{Si}$  et 3,1% de  $^{30}\text{Si}$ ). Si un excès significatif de  $^{28}\text{Si}$  est observé, on peut en conclure que cet excès est dû à la présence de  $^{14}\text{N}^+$  et déterminer ainsi une teneur en azote. L'hypothétique présence de  $^{14}\text{N}_2^{2+}$  est négligée.

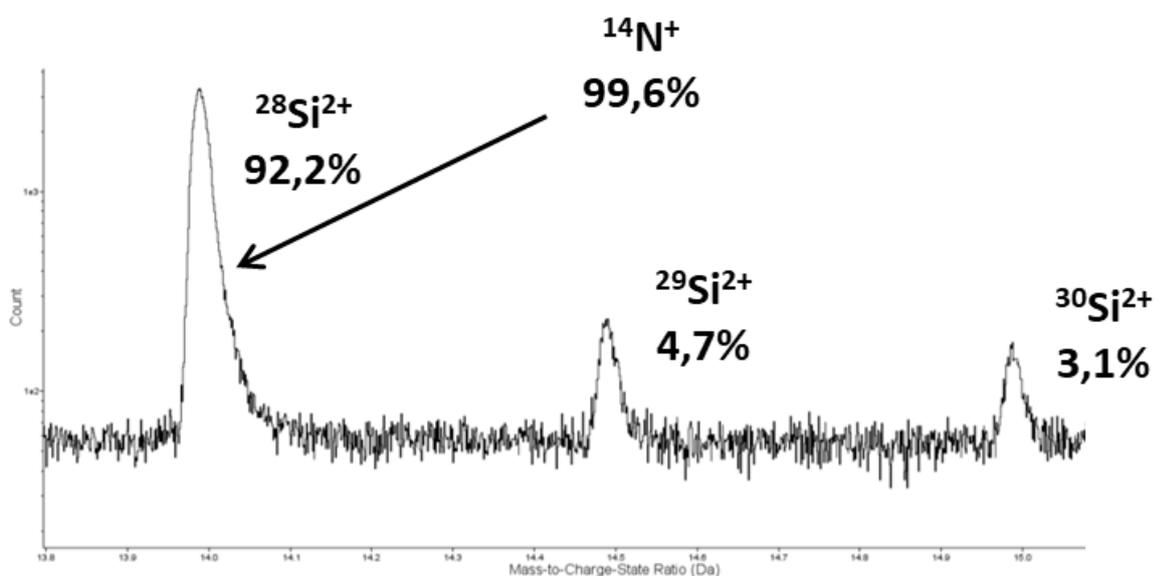


Figure 47 : Recouvrement du pic d'azote à 14 Da par la présence de silicium

Il est couramment admis que l'azote ne peut pas être détecté dans les aciers contenant du silicium, en raison d'une très faible teneur en azote en solution solide (présence de Al, Ti ...). Un des objectifs de cette thèse est de parvenir à quantifier la teneur d'azote en solution solide dans les soudures. Ainsi, les détails du calcul des ratios isotopiques seront présentés dans le chapitre 3. La précision de ces calculs dépend également du bruit de fond et donc des paramètres d'analyse.

#### II.4.d. Analyse des précipités

La sonde atomique permet d'analyser les précipités présents dans les pointes évaporées. Cette analyse est uniquement chimique car, nous l'avons mentionné plus haut, l'accès à la structure cristallographique n'est pas possible. On distinguera deux types de précipités, pour lesquels la méthode d'analyse est différente.

Dans un premier temps, la SAT permet d'étudier la composition chimique des « gros » précipités. La taille minimale des précipités pour appliquer cette méthode n'est pas fixe. Elle dépend de nombreux paramètres, notamment la qualité de l'analyse et la différence de champ d'évaporation entre la matrice et le précipité. On peut estimer que la taille critique est d'environ 10 000 atomes.

Si le précipité est suffisamment gros, le mélange entre précipité et matrice sera limité aux interfaces, sans artefact sur la composition mesurée au cœur du précipité. On peut alors analyser le précipité comme une phase à part entière, sans traitement spécifique. Dans le cas des aciers C-Mn, les plus gros précipités correspondent généralement à la cémentite (Figure 48). Cette méthode permet d'obtenir la concentration en fer du précipité.

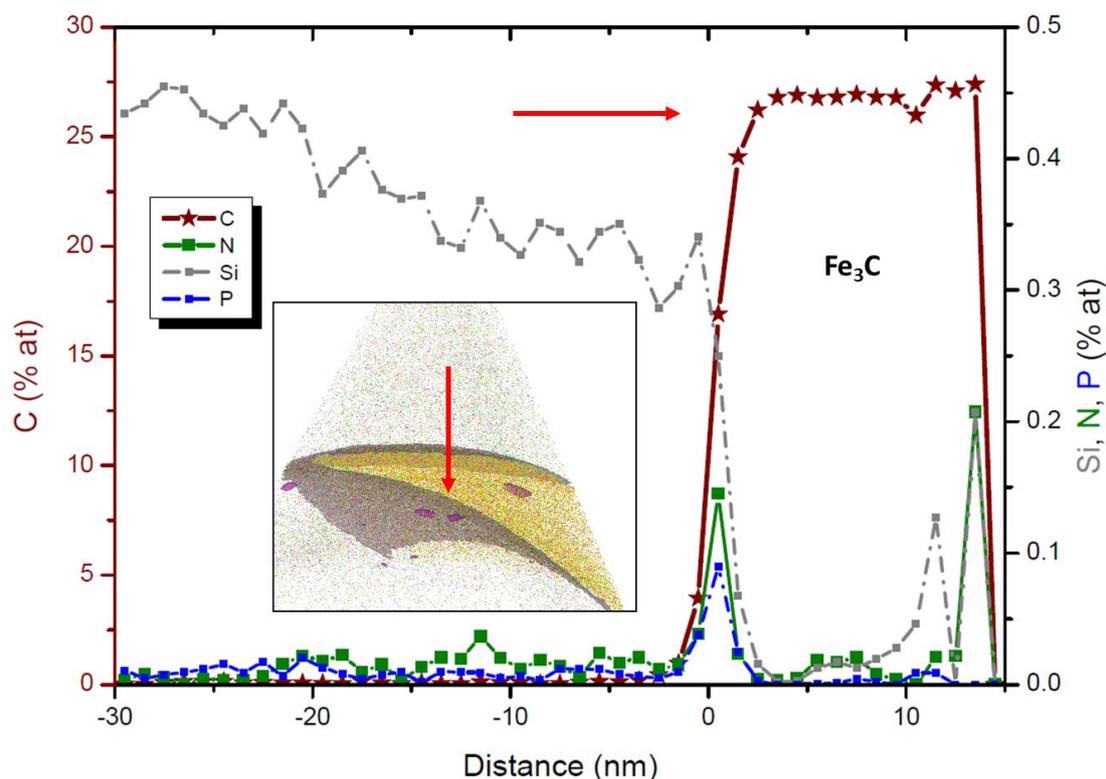


Figure 48 : Proxigramme indiquant la concentration en différents éléments d'alliage, en fonction de la distance depuis l'interface supérieure de la particule de cémentite. Les distances négatives correspondent à la matrice, les distances positives à la particule de cémentite

Dans le cas des « petits » précipités, on assiste à un mélange non négligeable entre précipité et matrice. Ainsi, la composition chimique ne peut pas être déterminée directement. Il convient alors de considérer un volume d'intérêt autour du précipité. Cette région d'intérêt est alors traitée comme la somme d'une contribution issue de la matrice et d'une contribution issue du précipité, comme l'illustre la Figure 49.

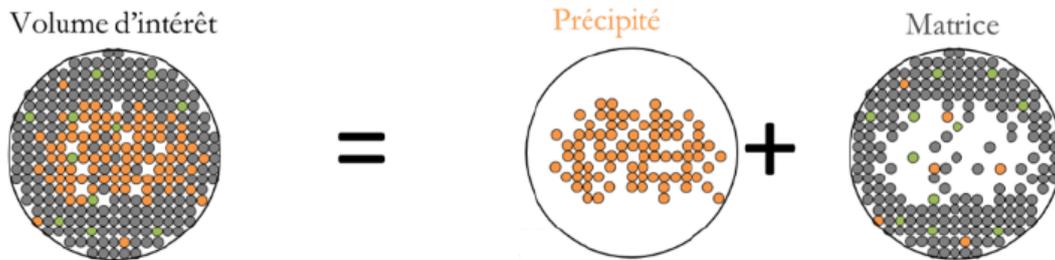


Figure 49 : Méthode d'analyse quantitative des précipités à la SAT par calcul de l'excès atomique [119]

La procédure d'analyse est la suivante :

- La composition chimique d'un volume restreint de matière incluant le précipité est analysée ;
- On lui soustrait la composition chimique (en nombre d'atomes) d'un volume équivalent, dans la solution solide ;
- La différence de composition, appelée « excès d'atomes », est considérée comme étant la composition chimique du précipité.

Cette méthode permet ainsi de ne pas considérer la contribution issue de la matrice pour obtenir une composition chimique d'un précipité, même de petite taille. La limitation majeure de ce traitement est la perte d'information concernant le fer, s'il est constituant du précipité.

#### II.4.e. Quantification de la ségrégation sur les dislocations

Cette thèse vise à comprendre les mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation dans des soudures en acier C-Mn, qui reposent sur la ségrégation des atomes de soluté sur les dislocations. La sonde atomique tomographique permet justement d'analyser et quantifier cette ségrégation, grâce à la méthode du calcul d'excès, adaptée au cas des dislocations [120].

La quantification de l'excès de solutés sur un défaut cristallin consiste à mesurer le surplus d'atomes autour de ce défaut, par rapport à la matrice. Cette méthode permet de limiter les erreurs induites par la résolution spatiale des appareils de mesure.

L'excès d'atomes  $i$  sur une longueur unitaire de dislocation  $\Gamma_i^D$  s'exprime :

$$\tau_i^D = \frac{N_i^{ex}}{l} \quad (Eq. 26)$$

Avec  $N_i^{ex}$  le nombre d'atomes  $i$  en excès autour de la dislocation et  $l$  la longueur du défaut. Une dislocation peut être assimilée à un cylindre dont l'axe correspond au cœur de la dislocation. On peut alors calculer un excès cumulatif d'atomes en fonction de la distance depuis le cœur de la dislocation :

$$\tau_i^D = \frac{N_i^{ex}}{l} = \frac{1}{l} \sum_p (N_i^p - N^p X^\infty) \quad (Eq. 27)$$

Où  $N_i^p$  est le nombre d'atomes  $i$  dans une couronne d'indice  $p$ ,  $N^p$  le nombre total d'atomes dans cette couronne et  $X^\infty$  la fraction de soluté  $i$  dans la matrice, loin du défaut. L'excès d'atomes  $i$  sur une dislocation peut aussi s'exprimer directement en fonction de la distribution spatiale de la fraction atomique de solutés  $X(r, \theta)$  :

$$\tau_i^D = \frac{1}{V_{at}} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (X(r, \theta) - X^\infty) r dr d\theta \quad (Eq. 28)$$

Avec  $V_{at}$  le volume atomique moyen d'un atome dans la maille cristalline.

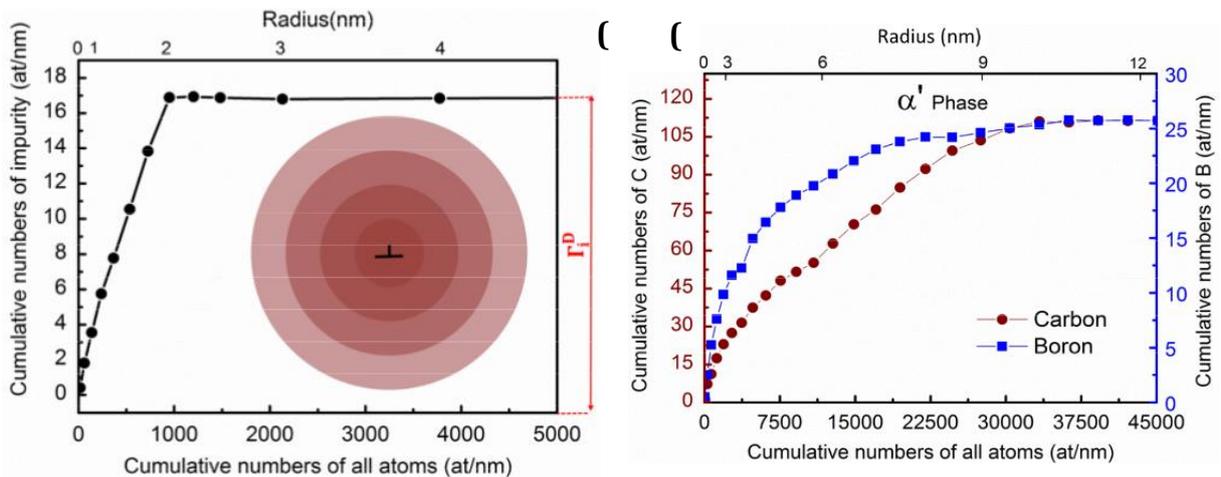


Figure 50 : (a) Excès théorique cumulé d'atomes autour d'une dislocation, par la méthode des couronnes concentriques et (b) excès expérimental déterminé à la sonde atomique [120]

La Figure 50, issue des travaux de Da Rosa et al. [120], présente ainsi l'excès cumulé d'atomes par unité de longueur de dislocations, en fonction de la distance depuis le cœur de la dislocation (ou du nombre cumulé de tous les atomes). Le graphique (a) est un résultat

théorique, basé sur la méthode des couronnes concentriques. Il est prévu que l'excès augmente lorsque l'on s'éloigne du cœur de la dislocation, jusqu'à atteindre une valeur de saturation, où le champ élastique de la dislocation devient négligeable. Le graphique (b) est un résultat expérimental obtenu grâce à la sonde atomique tomographique. Les excès en bore et carbone autour d'une dislocation sont mesurés. En accord avec la théorie, on retrouve bien un excès qui augmente progressivement, jusqu'à atteindre une valeur de saturation.

#### **II.4.f. Etude bibliographique de la ségrégation sur les dislocations**

Une problématique subsiste toujours lors de l'analyse d'une dislocation en sonde atomique. En l'absence d'informations cristallographiques, il n'est pas possible de discriminer irréfutablement un précipité de forme allongée d'une dislocation.

On remarque également une singularité dans la littérature concernant la ségrégation du carbone sur les dislocations, étudiée à l'aide de la sonde atomique, dans les aciers. Alors que ce phénomène est largement connu, depuis plusieurs décennies, peu d'études sont disponibles à ce sujet dans la littérature. Ainsi, aucune revue bibliographique de la ségrégation du carbone et de l'azote sur les dislocations dans les aciers, étudiés à la sonde atomique, n'est disponible dans la littérature à notre connaissance. De même, on ne retrouve pas d'étude quantitative concernant l'excès de carbone sur les dislocations.

On peut comprendre que l'azote n'ait pas été étudié via la sonde atomique. Il est généralement précipité sous forme de nitrures, en présence de Ti ou Al. Par ailleurs, l'azote est difficilement observable en solution solide, dû au recouvrement du pic par la présence de silicium. Le cas du carbone est bien plus surprenant. A ce jour, moins de 20 publications concernant la ségrégation du carbone sur les dislocations dans les aciers, étudiée en sonde atomique, sont disponibles dans la littérature [62], [84], [120], [121], [122], [123], [124], [125], [126], [127], [128], [129], [130], [131], [132], alors que la SAT est présente dans des dizaines de laboratoires depuis le début des années 2000. Parmi ces études, on peut retrouver des résultats complets où la ségrégation du carbone est clairement établie, mais aussi des études où les résultats sont plus discutables, la ségrégation du carbone bien moins évidente.

La Figure 51 présente ainsi des volumes SAT caractéristiques, où la ségrégation de C est clairement établie, issus des travaux de Liu [128] (a), Smith [129] (b) et Medouni [13] (c), obtenus sur des aciers faiblement alliés. Les volumes de sonde atomique présentent de nombreuses dislocations ainsi que des précipités, éventuellement sur les dislocations. Il apparaît ainsi nettement que le carbone ségrège sur les dislocations, au même titre que le molybdène, tandis que le cuivre ne semble pas ségréger autour des dislocations, mais tend à former des précipités. On retrouve ainsi des résultats expérimentaux en accord avec la théorie : le carbone tend à former des atmosphères de Cottrell autour des dislocations.

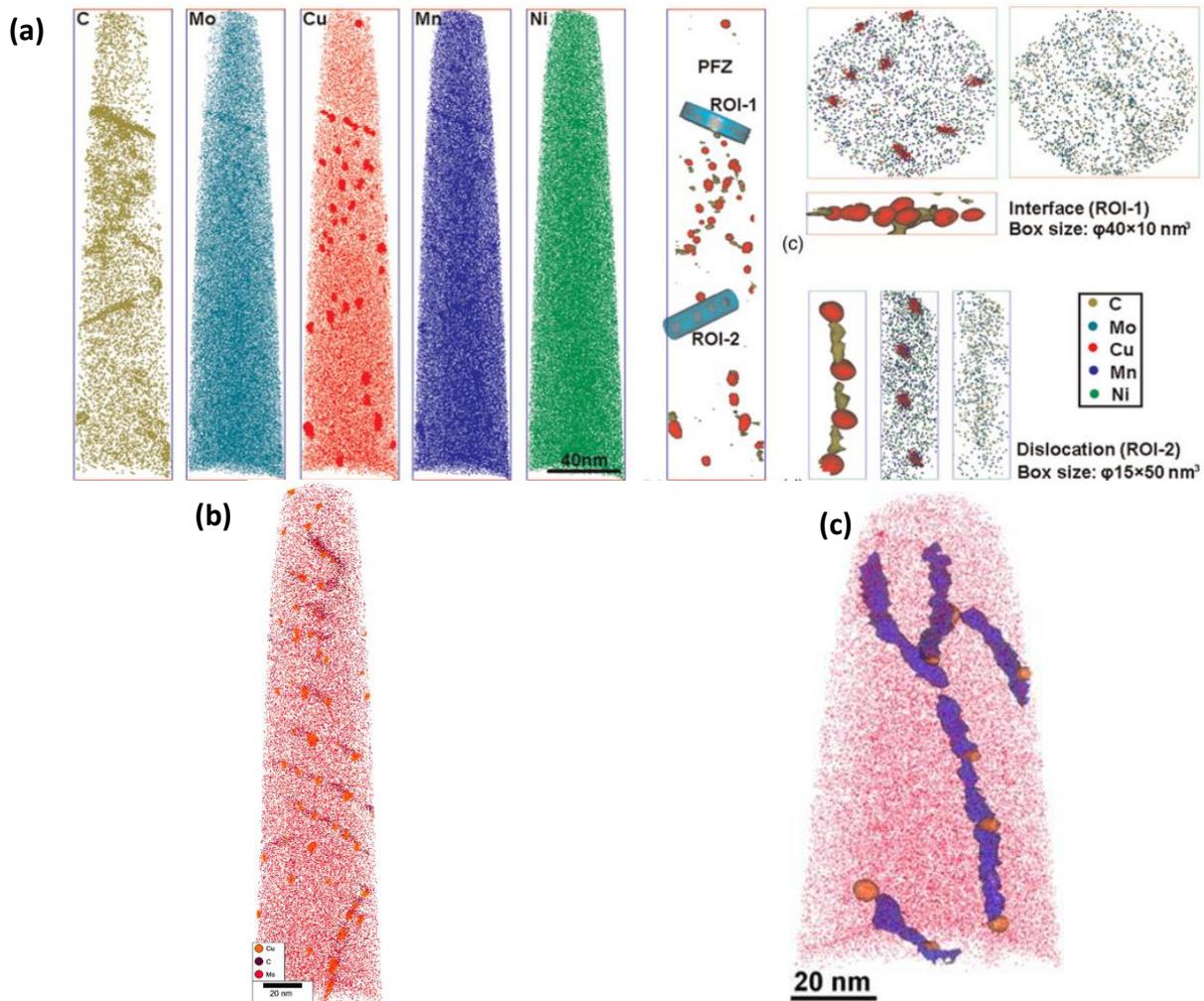


Figure 51 : Pointes avec ségrégation claire de C sur les dislocations (a) [128] (b) [129] (c) [13]

On note également de nombreuses études où l'observation de la ségrégation du carbone sur les dislocations n'est pas aussi clairement définie, telles que celles présentées dans la Figure 52) [124], [125], [132]. Dans l'ensemble de ces études, aucune quantification de la ségrégation du carbone n'est donnée.

Le sous-volume de sonde présenté en (a) laisse planer des doutes quant à la nature exacte de l'hétérogénéité mise en évidence. D'après les auteurs, la concentration moyenne en carbone dans la supposée atmosphère de Cottrell est de 12 % at. Cependant, des simulations conduites par Veiga et al. [133] prévoient au maximum 10 % de carbone dans un rayon 4b autour du cœur de la dislocation. Il semble plus raisonnable que cette hétérogénéité en carbone soit un carbure allongé. Le volume présenté en (b) est également discutable. Même si le volume entier de sonde atomique est présenté, il n'est pas possible de déterminer la forme de l'hétérogénéité mise en évidence. Il est attendu qu'une dislocation soit un cylindre traversant le volume de part en part, ou s'arrêtant sur un obstacle fort (joint de grain,

précipité). Le volume présenté ici ne permet pas de faire cette analyse. De plus, les auteurs n'apportent aucune information concernant l'enrichissement de cette zone, par rapport à la matrice. Le volume présenté en (c) est également discutable. Le volume complet analysé n'est pas présenté. Il n'est ainsi pas possible de se figurer la forme de cette hétérogénéité ou son positionnement dans la pointe de sonde atomique. Il est alors impossible de conclure que l'hétérogénéité présentée soit bien une dislocation.

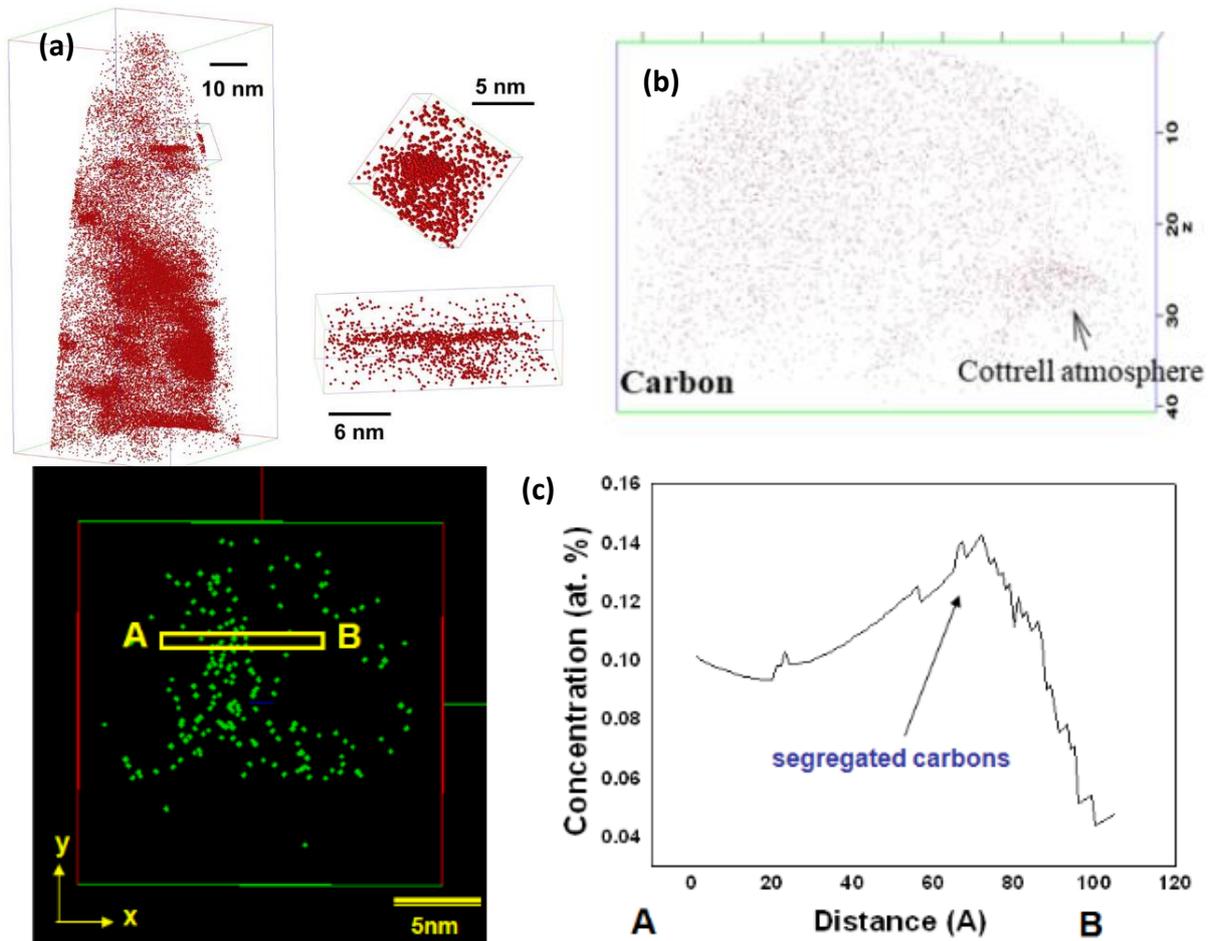


Figure 52 : Pointes avec une supposée dislocation ségrégée par le carbone (a) [125] (b) [132] (c) [124]

Sans remettre en cause la pertinence des auteurs cités préalablement ni la qualité de leurs recherches, il est tout de même surprenant qu'un sujet aussi fondamental, et d'intérêt industriel direct, qu'est la ségrégation du carbone sur les dislocations dans les aciers aient donné lieu à si peu de publications, avec des résultats hétérogènes, sans aucune quantification. Nous notons également que les volumes présentés dans la Figure 51 présentent tous une ségrégation du carbone sur les dislocations, accompagné d'éléments substitutionnels tels que le molybdène ou le manganèse, dont les attractions avec le carbone sont réputées attractives [70], [72], [131], [134]. Cette question sera étudiée plus amplement dans le troisième chapitre de cette thèse.

## II.5. Préparation d'échantillons : Focused Ion Beam

### II.5.a. Préparation de pointes SAT

Les échantillons de sonde atomique tomographique sont des cylindres, dont l'extrémité est taillée en pointe dont le rayon est inférieur à 50 nm. La réalisation de ces échantillons se fait par usinage sous faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam – FIB).

Le FIB permet d'usiner un matériau avec une précision à l'échelle du micromètre, voire du dixième de micromètre sous certaines conditions, à l'aide d'un faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$ . La colonne ionique est couplée à une colonne MEB, avec un écart angulaire de  $52^\circ$  dans le cas du FIB FEI Helios NanoLab 600, situé au CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Electronique et Microanalyse), utilisé dans le cadre de cette étude et schématisé Figure 53. L'échantillon dispose de plusieurs degrés de liberté dont une rotation autour d'un axe communément appelée « tilt », qui permet de varier l'angle d'incidence entre l'échantillon et les deux colonnes. Le système d'injection de gaz (GIS) est utilisé pour déposer une couche de platine en surface de l'échantillon, afin de protéger la zone d'intérêt. Enfin, l'échantillon peut être déplacé, à l'aide du micro-manipulateur.

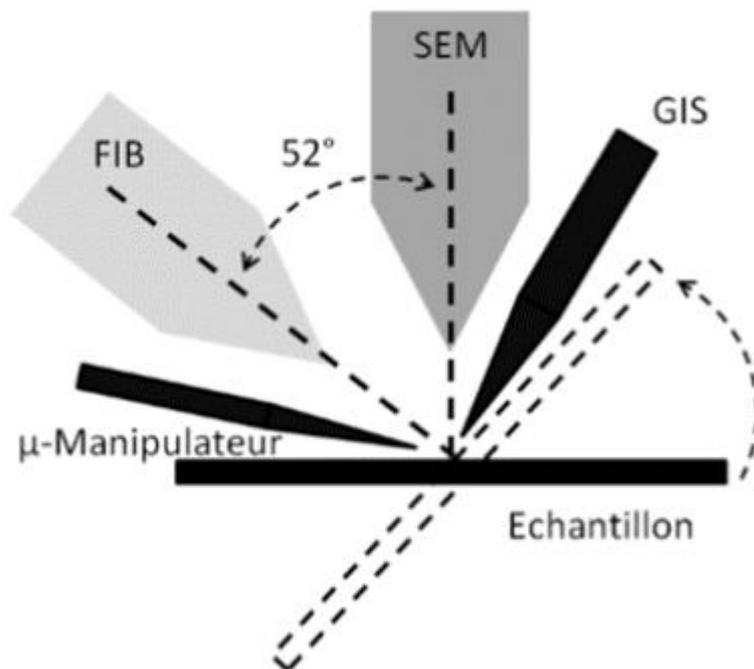


Figure 53 : Disposition des colonnes électroniques et ioniques du FIB FEI Helios NanoLab 600, équipé d'un micromanipulateur et d'un système d'injection de gaz (GIS)

La procédure de préparation des pointes SAT par FIB consiste en deux étapes principales, présentées Figure 54. L'intérêt du FIB repose sur la possibilité de pouvoir cibler une zone

précise de l'échantillon (phase particulière, précipité, joint de grain ...), sous réserve qu'elle soit visible au MEB.

Une fois la zone de travail déterminée, la procédure est la suivante :

- Réalisation d'un dépôt de platine sur la zone d'intérêt, pour protéger la surface de la contamination par les ions  $\text{Ga}^+$  ;
- Usinage d'un barreau (appelé « wedge »), d'environ  $20 \times 3 \times 2 \mu\text{m}^3$ , à l'aide de la colonne ionique, Figure 54 (a) ;
- Transport du wedge grâce au micro-manipulateur vers un support spécifique à la SAT, constitué d'un réseau de pré-pointes en silicium, (b) et (c) ;
- Découpe et collage du wedge en petits morceaux sur les pré-pointes. Le collage se fait via un dépôt de platine, (d).

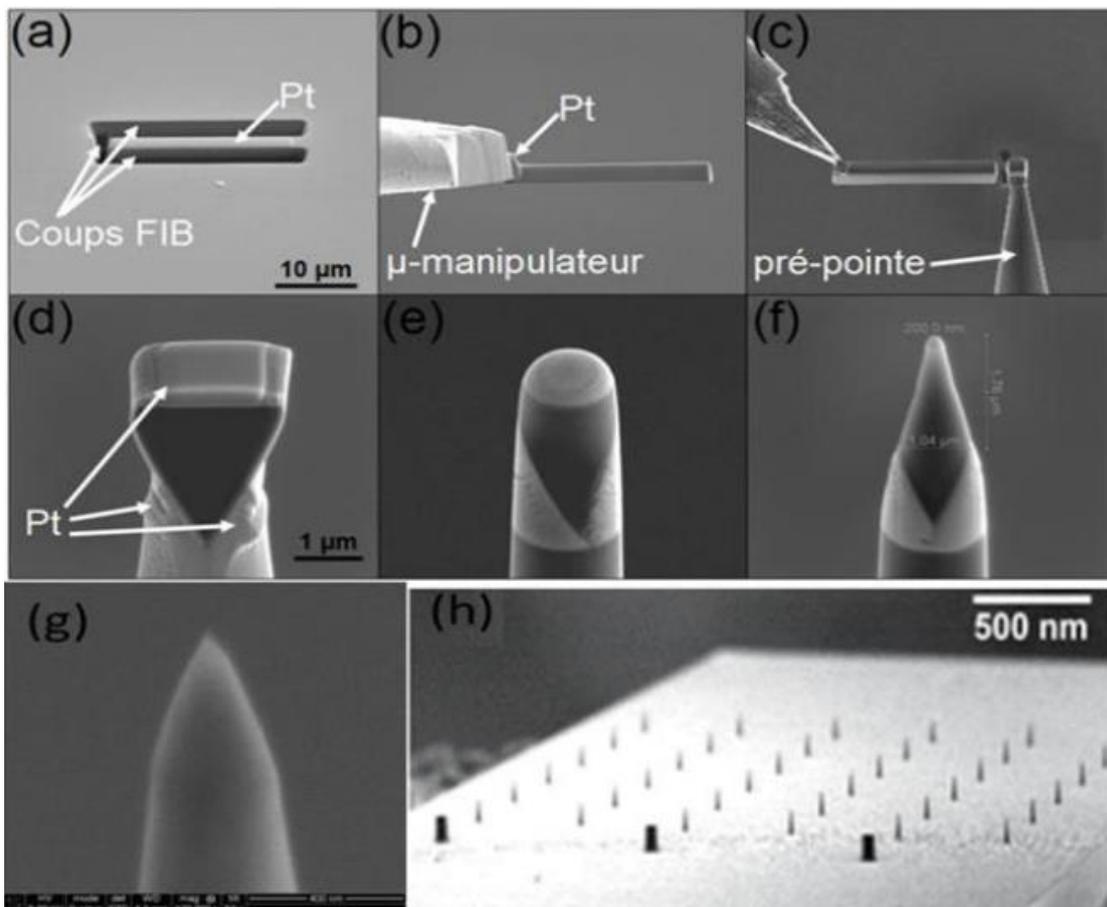


Figure 54 : Procédure de fabrication des pointes SAT par FIB. (a), (b) et (c) procédure de lift-out d'un morceau de l'échantillon principal. (d), (e) et (f) usinage d'une pointe. (g) image finale d'une pointe et (h) réseau de pré-pointes en silicium

Ces trois premières étapes portent le nom de « lift-out ». Les morceaux de wedge sont ensuite usinés un à un, en plusieurs étapes successives :

- Amincissement annulaire du morceau de wedge à l'aide du faisceau ionique. L'échantillon prend alors une forme cylindrique, (e) ;
- Réduction du diamètre d'amincissement pour former un cône, (f) ;
- Finition et nettoyage à basse énergie pour affiner au maximum la pointe et éliminer le platine déposé préalablement, (g).

### **II.5.b. Préparation de lames MET**

Le FIB peut également être utilisé pour la préparation de lames MET. Par rapport à la procédure classique par électro-polissage, la réalisation de lames par FIB permet de cibler une zone précise de l'échantillon. En revanche, dans le cas des aciers, il est parfois difficile d'obtenir une lame aussi fine que par électro-polissage. De plus, l'utilisation d'ions Ga<sup>+</sup> peut endommager la lame.

La procédure est assez similaire à celle des pointes SAT. La zone à prélever est d'abord protégée par un dépôt de platine. Un mur, de dimensions 10 x 5 x 1  $\mu\text{m}^3$ , est découpé et extrait du matériau. Il est alors collé sur une grille en cuivre, avec des supports dédiés. Ce mur est ensuite affiné en réduisant progressivement la tension et le courant de la colonne ionique, pour limiter l'endommagement. L'amincissement de la lame peut être poursuivi tant qu'il reste du platine de protection. On obtient généralement une lame d'environ 100 nm d'épaisseur.

### **II.5.c. Corrélation MET – SAT**

Les dislocations et la ségrégation sur celles-ci sont au cœur de cette étude sur la sensibilité au VSD. Deux techniques expérimentales permettent de les étudier : le MET pour obtenir les informations liées à la cristallographie et la SAT pour l'analyse et la quantification de la ségrégation. Cependant, ces deux techniques requièrent des échantillons totalement différents. Il n'est alors pas possible d'obtenir directement les informations concernant la cristallographie et la ségrégation d'une même dislocation. Une procédure spécifique a été développée ces dernières années afin de mener une étude corrélative entre MET et SAT [135], [136], [137]. Sachant qu'une pointe de sonde atomique a un rayon inférieur à 50 nm, il est possible de l'analyser au MET car elle est transparente aux électrons. L'étude corrélative MET – SAT repose sur l'utilisation d'un porte-objet spécifique. Il s'agit d'une grille en tungstène, sur laquelle sont usinées des pré-pointes, Figure 55.



Figure 55 : Grille spécifique en tungstène pour la corrélation MET-SAT avec pré-pointe électropoliée

En suivant la procédure standard, des pointes SAT sont réalisées sur cette grille en tungstène. Il est alors possible de l'analyser au MET, pour s'assurer de la présence d'une dislocation dans la pointe, et obtenir des informations cristallographiques. La grille en tungstène est ensuite insérée dans la sonde atomique à l'aide d'un porte-objet spécialement usiné, semblable à un étau miniature, Figure 56 [135].

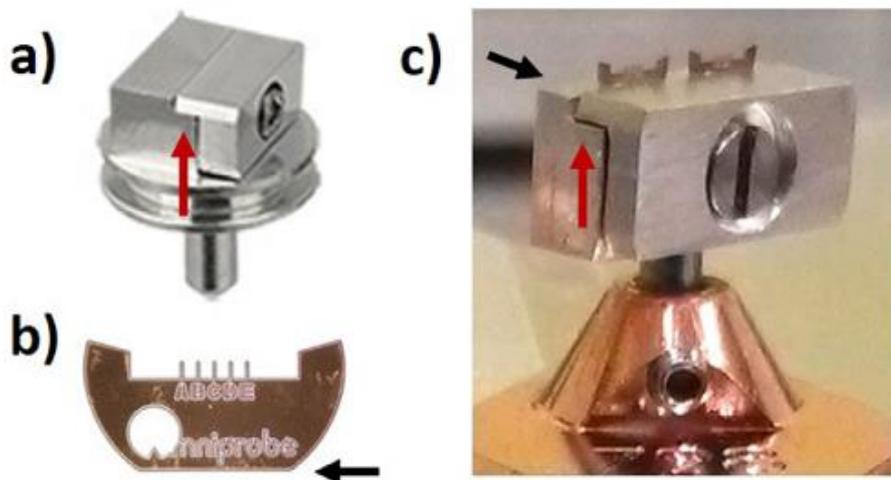


Figure 56 : Porte-objet utilisé pour insérer les grilles MET dans la SAT [135]

La pointe analysée au MET peut alors être évaporée. Il est alors possible d'accéder aux informations chimiques, notamment la ségrégation autour de la dislocation. Cette procédure spécifique est complexe, mais elle permet d'obtenir des informations à l'échelle nanométrique concernant la cristallographie et la chimie de l'échantillon, tout en ciblant une zone précise de l'échantillon, comme illustré Figure 57 [137].

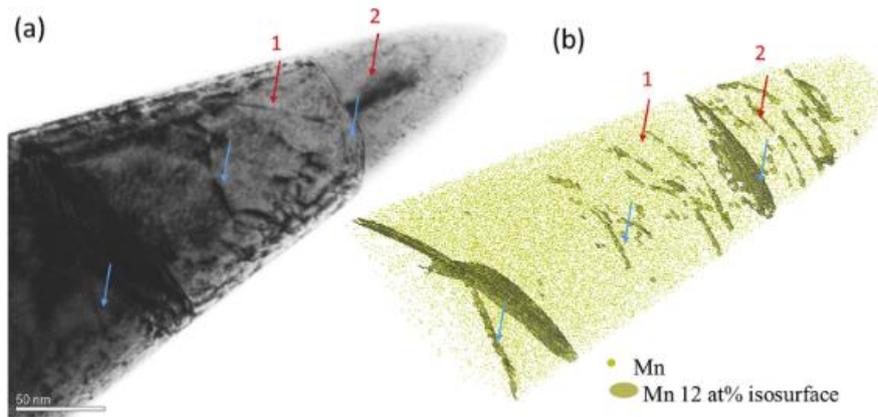


Figure 57 : Résultats obtenus grâce à une étude corrélative MET - SAT. (a) Image MET avec identification des défauts cristallographiques et (b) volume SAT correspondant [137]

### III. Synthèse

Dans le but de conduire une étude complète des mécanismes à l'origine du vieillissement sous déformation, différentes techniques expérimentales seront mises en œuvre. On peut les classer en trois groupes : celles permettant de mettre en évidence la sensibilité au VSD, celles permettant d'étudier la solution solide à différentes échelles et celles permettant d'analyser les dislocations.

La sensibilité au VSD sera mise en évidence à l'échelle macroscopique grâce aux essais mécaniques : essais de traction et essais Charpy-V.

L'étude de la solution solide sera conduite via des mesures de frottement intérieur et l'utilisation de la sonde atomique tomographique. Le frottement intérieur permet d'obtenir une mesure globale, semi-quantitative, de la solution solide, moyennée sur plusieurs types de microstructures. Cette technique sera complétée par la sonde atomique tomographique, qui permet de quantifier localement la solution solide avec une grande précision. C'est également le seul équipement permettant d'obtenir une quantification de la ségrégation sur une dislocation. Cependant, il a été vu que peu d'études sont disponibles dans la littérature concernant l'observation par sonde atomique tomographique de la ségrégation du carbone sur les dislocations dans les aciers. La revue bibliographique à ce sujet semble montrer que le carbone est observé sur les dislocations lorsqu'il est accompagné d'éléments substitutionnels tels que le manganèse ou le molybdène.

Enfin, les dislocations seront analysées grâce au MET. Des essais de traction *in-situ* au MET seront réalisés, afin de visualiser la dynamique des dislocations au cours de la déformation et ainsi comprendre les mécanismes élémentaires du VSD.



## **Chapitre 3 : Etude de la répartition des atomes interstitiels via la sonde atomique**

Le premier chapitre de cette thèse, dédié à la revue bibliographique, a permis de présenter la sensibilité des aciers C-Mn au phénomène de vieillissement sous déformation, à l'origine d'une potentielle fragilisation qui pourrait être critique si elle survenait sur des soudures du circuit secondaire d'un réacteur nucléaire. Bien que le phénomène soit connu, il a été vu que des zones d'ombre subsistent, notamment sur ce qu'il se passe à l'échelle atomique. Quels sont les rôles respectifs de C et N sur la sensibilité au VSD ? Comment expliquer l'effet positif de l'ajout de Mn ? Sous quelle forme précipite l'azote après TTD, en l'absence d'éléments fortement nitrurigènes ? L'objectif de ce présent chapitre est de montrer l'apport de la sonde atomique tomographique pour cette thèse. Le chapitre sera articulé en trois parties.

Dans un premier temps, nous verrons que l'optimisation des conditions expérimentales de la SAT permet d'observer et quantifier l'azote en solution solide. Nous étudierons alors la précipitation de C et N lors des différents traitements thermiques, à l'origine des variations de solution solide observées entre les différents échantillons. Les résultats obtenus seront ensuite confrontés à ceux de frottement intérieur. Enfin, nous verrons que l'analyse de la ségrégation sur les dislocations via la SAT est problématique. Nous mettrons en évidence une difficulté liée à la détection de cette ségrégation, avant de formuler des hypothèses pour expliquer ce phénomène.

### **Table des matières du chapitre**

<b>I. OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES</b>	<b>111</b>
<b>I.1. REDUCTION DU BRUIT DE FOND</b>	<b>111</b>
I.1.A. EFFET DE LA TEMPERATURE	111
I.1.B. EFFET DU TAUX DE DETECTION	116
I.1.C. EFFET DE LA FRACTION D'IMPULSION	117
<b>I.2. QUANTIFICATION DE L'AZOTE EN SOLUTION SOLIDE POUR CHAQUE TRAITEMENT THERMIQUE</b>	<b>118</b>
I.2.A. PRINCIPE DE LA QUANTIFICATION PAR L'ETUDE DES RATIOS ISOTOPIQUES DU SILICIUM	118
I.2.B. APPLICATION AUX MATERIAUX DE L'ETUDE	119
I.2.C. TENEUR D'INTERSTITIELS EN SOLUTION POUR LES DIFFERENTS TTD	120
<b>II. EFFETS DE LA PRECIPITATION ET LA SEGREGATION SUR LA SOLUTION SOLIDE</b>	<b>122</b>

<b>II.1. PRECIPITATION DU CARBONE</b>	<b>122</b>
II.1.A. CEMENTITE	122
II.1.B. CARBONITRURES METASTABLES	124
<b>II.2. PRECIPITATION DE L'AZOTE</b>	<b>127</b>
II.2.A. NITRURES DE VANADIUM	127
II.2.B. NITRURES DE MANGANESE	130
II.2.C. MECANISMES DE TRANSFORMATION	132
<b>II.3. SEGREGATION SUR LES DEFAUTS CRISTALLINS</b>	<b>135</b>
II.3.A. SEGREGATION SUR LES JOINTS DE GRAIN	135
II.3.B. SEGREGATION SUR LES DISLOCATIONS	136
<b>III. CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC LE FROTTEMENT INTERIEUR</b>	<b>138</b>
III.1. RESULTATS DE FROTTEMENT INTERIEUR	138
III.2. CONFRONTATION DES RESULTATS	139
III.3. ORIGINE DE CET ECART ? SEGREGATION SUR LES DISLOCATIONS ?	140
<b>IV. OBSERVATION DE LA SEGREGATION DES INTERSTITIELS SUR LES DISLOCATIONS PAR SONDE ATOMIQUE</b>	<b>142</b>
IV.1. ETUDE DES DISLOCATIONS	142
IV.1.A. PRESENCE DE DISLOCATIONS DANS LES LAMES	142
IV.1.B. DISLOCATIONS DANS LES POINTES	144
IV.1.C. FIM : PAS DE DISLOCATIONS	145
IV.2. INTERSTITIELS LIBRES	147
IV.2.A. C ET N EN SOLUTION SOLIDE	147
IV.2.B. DISTRIBUTION DU CARBONE	148
IV.2.C. DISTRIBUTION DE L'AZOTE	150
IV.2.D. CORRELATION MET – SAT	152
IV.2.E. MECANISMES A L'ORIGINE DE CETTE PROBLEMATIQUE	153
<b>V. SYNTHESE</b>	<b>157</b>

## I. Optimisation des conditions expérimentales

Il a été vu que le carbone et l'azote sont responsables du vieillissement sous déformation subi par les soudures du circuit secondaire, entre l'ambiante et 300 °C. La présence de carbone en solution solide dans un acier est évidente, à de rares exceptions près, tels que les aciers dits « Interstitial Free » [138]. Par ailleurs, les analyses chimiques présentées dans le chapitre 2 montrent bien un enrichissement en azote des soudures. Pour mener à bien l'étude des mécanismes élémentaires du VSD, il est alors nécessaire de s'intéresser précisément à la teneur et la répartition de C et N dans les matériaux étudiés.

Il est connu que l'observation de l'azote en sonde atomique dans les aciers C-Mn est difficile, en raison de la faible teneur d'azote en solution solide et du masquage du signal dans le spectre de masse, par la présence de Si et de Fe. Pour autant, il n'est pas impossible d'analyser, et de quantifier partiellement, la présence d'azote dans les aciers contenant du silicium [117], [118], [139], [140]. Ces études mettent en évidence l'effet des conditions d'analyse SAT sur l'observation de l'azote.

L'objectif est ainsi de réduire autant que possible le bruit de fond du spectre de masse, de manière à maximiser la visibilité de pics d'azote, ainsi que d'augmenter la précision de l'étude des ratios isotopiques du silicium.

### I.1. Réduction du bruit de fond

La réduction du bruit de fond en variant les paramètres d'analyse est un problème d'optimisation. Il est nécessaire de trouver le juste compromis entre qualité de l'analyse et risques de fracture de la pointe. Plusieurs paramètres peuvent être ajustés pour optimiser l'analyse, ils sont présentés dans la Figure 58 [141]. Nous nous focaliserons sur l'effet de la température, du taux de détection et de la fraction d'impulsion. En effet, le mode d'analyse, électrique ou laser, est fixé. Il a été montré que le mode électrique était plus satisfaisant pour l'analyse des aciers [117], [118]. Concernant la fréquence d'impulsion, il est toujours préférable de la maintenir aussi haute que possible. Des problèmes peuvent éventuellement apparaître en cas d'évaporation d'ions de très forte masse (et donc très « lents »), ce qui n'est pas le cas dans les aciers.

#### I.1.a. *Effet de la température*

Abaisser la température d'analyse permet de réduire le bruit de fond et d'améliorer la qualité de la reconstruction en limitant l'agitation atomique. Par ailleurs, une faible température tend également à limiter le phénomène d'évaporation préférentielle.

Le phénomène d'évaporation préférentielle peut survenir lors de l'analyse d'un alliage. Soit deux éléments chimiques : A, majoritaire, et B, minoritaire, aux champs d'évaporation

différents. Une tension électrique continue est appliquée à l'alliage, de manière à ne pas dépasser le champ d'évaporation de A. Cependant, chaque impulsion permet de franchir cette barrière, pour ioniser un atome de A et le collecter.

Acquisition parameter	Variable	General trend	Metrics	Comments	Primary trade-off
Pulse rate ↑	$f$ (Hz)	++ - -	Background $m/n$ range Wrap around Base temperature offset effects (laser)	Faster is better Exceptions: high mass ions with long TOF or extremely poor thermal diffusivity materials in laser mode	Almost none except for practical considerations for TOF of all potential ion species
Base temperature ↑	$T$ (K)	++ -- -- - -	Analysis yield MRP Background Heat flow (laser) Surface diffusion	Lower leads to better spatial resolution Higher leads to better yield	Data quality versus analysis yield
Detection rate ↑	$DR$ (ions/pulse)	++ - - -	Background Analysis yield MRP Multi-hit performance	Faster is better Exception: poor yielding materials and materials prone to multi-hit behavior	Data quality versus analysis yield
Pulse fraction ↑ (voltage mode)	$PF$ (%)	++ + - -	Compositional accuracy Background Potential for PF decay High cycle fatigue	Higher is better Exception: extreme PF may limit MRP and pulse amplitude is hardware limited	Data quality versus analysis yield
Laser pulse energy ↑ (laser mode)	$LPE$ (nJ or pJ)	+++ ++ + + - --	Analysis yield Background MRP Effective pulse fraction Complex ion generation Surface migration	Higher leads to better yield Lower leads to better spatial resolution	Data quality versus analysis yield

Figure 58 : Paramètres d'analyse ajustables en SAT et effets associés [141]

On parle d'évaporation préférentielle, ou continue, si la tension continue appliquée génère un champ électrique suffisant pour provoquer l'évaporation de B. On peut alors assister à l'ionisation continue des atomes de B et leur évaporation, sans lien avec un  $t_0$  d'impulsion. Les atomes ne peuvent pas être identifiés, et leurs impacts anarchiques sur le détecteur brulent l'analyse. On peut également assister au phénomène de rétention préférentielle. Dans ces conditions, l'évaporation de B n'est pas possible, même au pic de l'impulsion électrique.

Ces deux problématiques conduisent à une erreur dans la quantification de la composition de l'alliage, ainsi qu'à un bruit de fond important dans le spectre de masse. Ces phénomènes

d'évaporation ou de rétention préférentielle sont illustrés Figure 59. Ce graphique présente la température d'analyse, en abscisse, et le champ électrique  $F$ , en ordonnée. Les valeurs du champ d'évaporation de deux éléments A et B sont représentés en fonction de la température, pour deux taux d'évaporation  $\phi$  différents.

Le cas 1 correspond à celui d'une bonne analyse, à la température  $T_1$ . Une tension continue est appliquée et génère un champ  $F_1$ , inférieur aux champs d'évaporation de A et B. L'impulsion électrique permet d'augmenter le champ électrique, qui devient supérieur aux champs d'évaporation des deux éléments A et B. Ils sont tous deux évaporés dans ces conditions. Il n'y a pas de rétention préférentielle.

Le cas 2 correspond à celui d'une rétention préférentielle. L'élément A n'est pas évaporé lors de l'impulsion électrique. Inversement, le cas 3, à une température  $T_2$ , représente l'évaporation préférentielle de B. La tension continue générant un champ  $F_2$  est suffisante pour évaporer en continu l'élément B à la température  $T_2$ .

Le cas 4 est à nouveau celui d'une bonne analyse. Par ailleurs, l'augmentation de la température par rapport au cas 1 abaisse les champs nécessaires à l'évaporation, donc les contraintes mécaniques appliquées sur l'échantillon. En contrepartie, la qualité d'analyse diminue, en raison de l'agitation atomique.

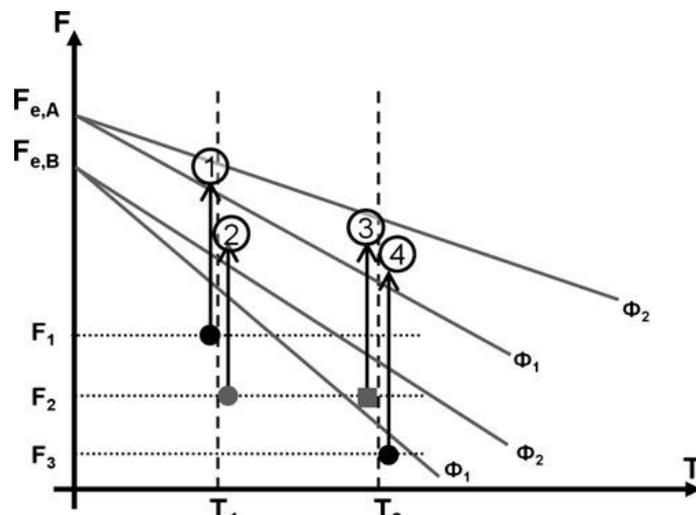


Figure 59 : Représentation schématique des conditions expérimentales conduisant à une rétention préférentielle (cas 2) ou une évaporation préférentielle (cas 3) [142]

L'effet de la température sur la valeur du bruit de fond, en ppm, est présenté dans la Figure 60. Différentes zones du spectre de masse sont étudiées : après le pic à 7 Da (pic de  $N^{2+}$ ), avant le pic à 14 Da ( $N^+$ ), avant les pics à 26-29 Da ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) et dans la zone à 30-35 Da (molécules métal-azote type FeN ou VN). On remarque ainsi que le bruit de fond n'est pas constant sur l'ensemble du spectre de masse mais dépend de la zone considérée.

Des analyses ont été réalisées à différentes températures, entre 20 K et 80 K, sur l'échantillon brut de soudage. L'abaissement de la température d'analyse entraîne une

diminution du bruit de fond. Cette diminution relative, par rapport à la référence à 80 K, est constante dans les différentes zones. Une diminution de la température d'analyse à 50 K permet de réduire le bruit de fond d'environ 40 % par rapport à la température de référence de 80 K. La plus basse température admissible, 20 K, permet de réduire le bruit de fond jusqu'à 60 %.

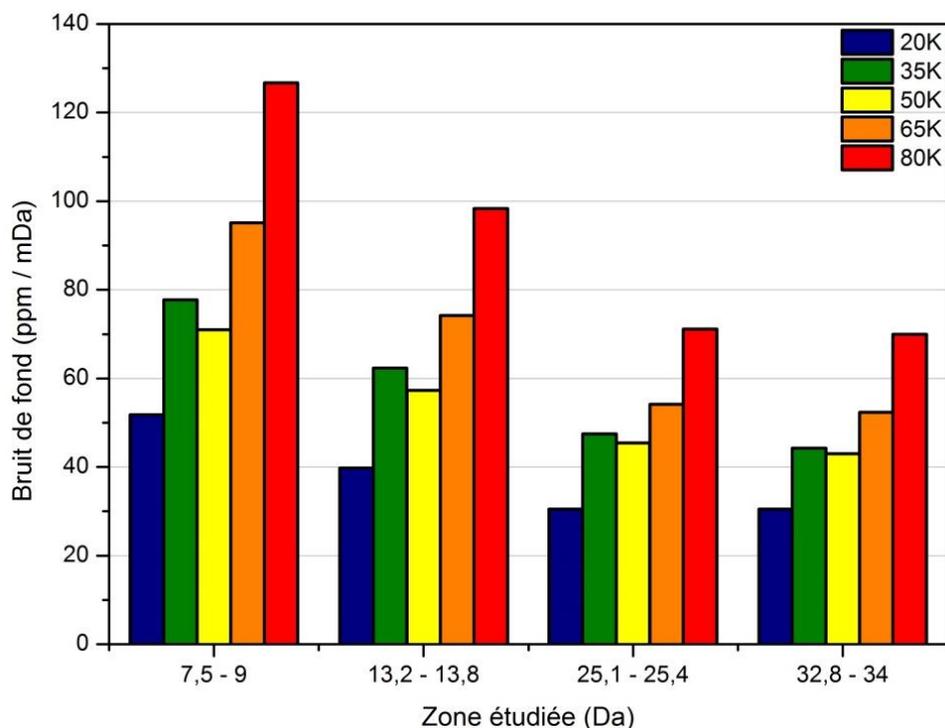


Figure 60 : Effet de la température d'analyse en SAT sur la valeur du bruit de fond, exprimée en ppm

L'abaissement de la température permet bien d'abaisser le bruit de fond. Il s'agit désormais de déterminer la température optimale. Pour se faire, une analyse à la plus faible température possible sera réalisée, pour quantifier l'état de « qualité maximale ». Une analyse sera ensuite conduite en variant la température au cours de l'analyse, afin de déterminer une température optimale.

La Figure 61 présente les résultats de deux analyses SAT réalisées (a) à 20 K et (b) à 80 K. Les deux volumes présentés sont homogènes, sans défauts. Une partie des spectres de masse associés aux pointes SAT sont représentés. Ainsi, on remarque la présence de deux pics à 31,5 et 32,5 Da, uniquement lors de l'analyse à 20 K. La réduction du bruit de fond par l'abaissement de la température d'analyse permet de détecter ces deux pics. Ils peuvent être associés à  $\text{Cu}^{2+}$  ou aux molécules VC (31,5 Da) et VN (32,5 Da).

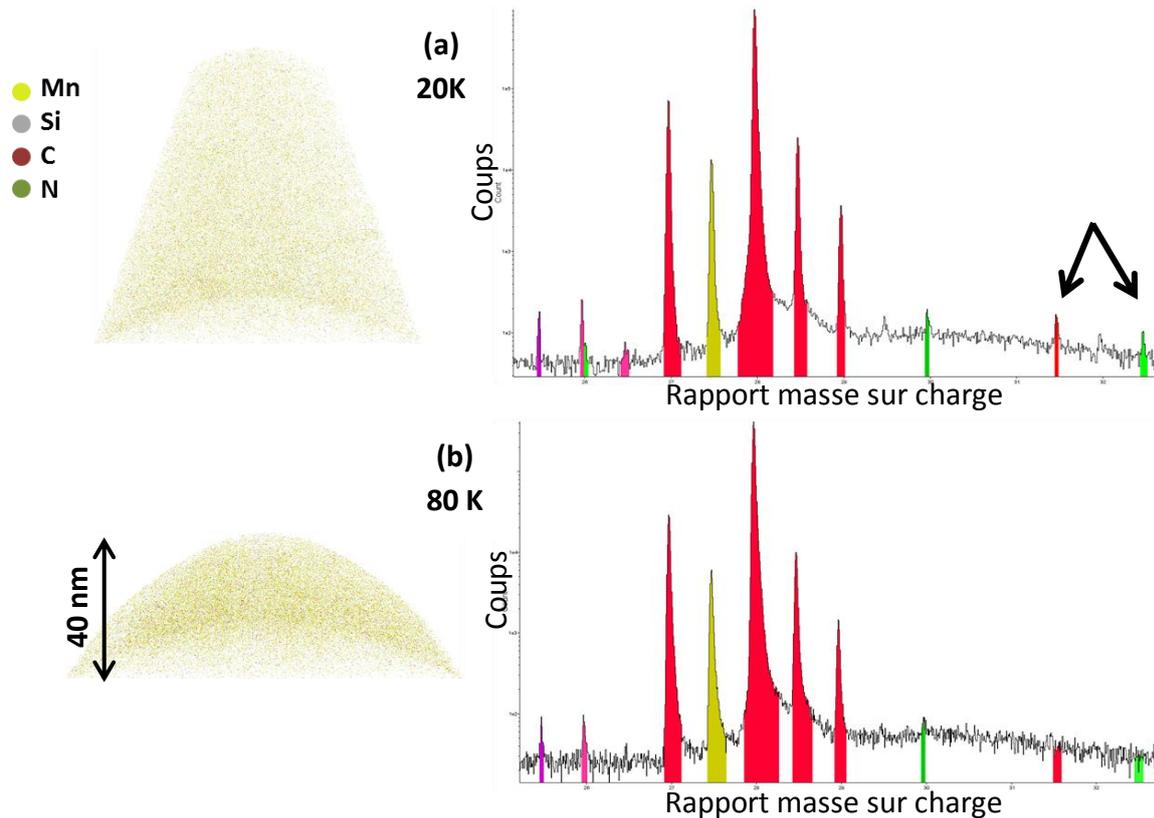


Figure 61 : (a) Volume SAT homogène obtenu après analyse à 20 K et spectre de masse associé mettant en évidence la présence de deux pics à 31,5 et 32,5 Da (flèches). (b) Volume SAT et spectre de masse associé après analyse à 80 K. Les pics à 31,5 et 32,5 Da ne sont pas observés

Les analyses chimiques n'ont pas révélé la présence de cuivre dans les échantillons. De plus, le cuivre comporte deux isotopes dont l'abondance est connue. Or, le nombre de coups dans les pics à 31,5 et 32,5 Da ne respecte pas l'abondance attendue pour chaque isotope de Cu. L'analyse à 20 K permet donc de marquer la présence d'azote en solution solide, en faisant apparaître un pic de la molécule VN à 32,5 Da. Il est donc pertinent de diminuer le bruit de fond, notamment en abaissant la température, pour détecter la présence d'azote en solution solide.

Pour confirmer l'effet de la température, une analyse a été conduite en modifiant la température en cours d'expérience, Figure 62. Celle-ci a été démarrée dans les meilleures conditions possibles, à 20 K. La température est ensuite augmentée par palier de 15 K, tous les 1,2 millions d'atomes évaporés.

Le volume analysé et reconstruit est présenté dans la Figure 62 (a). Seuls l'azote, en vert, et le vanadium, en violet, sont représentés. Il semblerait ainsi que l'azote puisse être détecté, indépendamment de la température d'analyse. Cependant, cette reconstruction 3D ne permet pas d'éliminer le bruit de fond. L'image présentée contient donc aussi bien les atomes identifiés dans le bruit de fond que les signaux correspondant effectivement à V et N. Le graphique (b) présente les concentrations de V et N, en fonction de la température, après soustraction du bruit de fond. On remarque alors que l'azote n'est tout simplement

pas détecté lors d'une analyse à 80 K, mais il est mis en évidence lorsque la température est inférieure ou égale à 65 K.

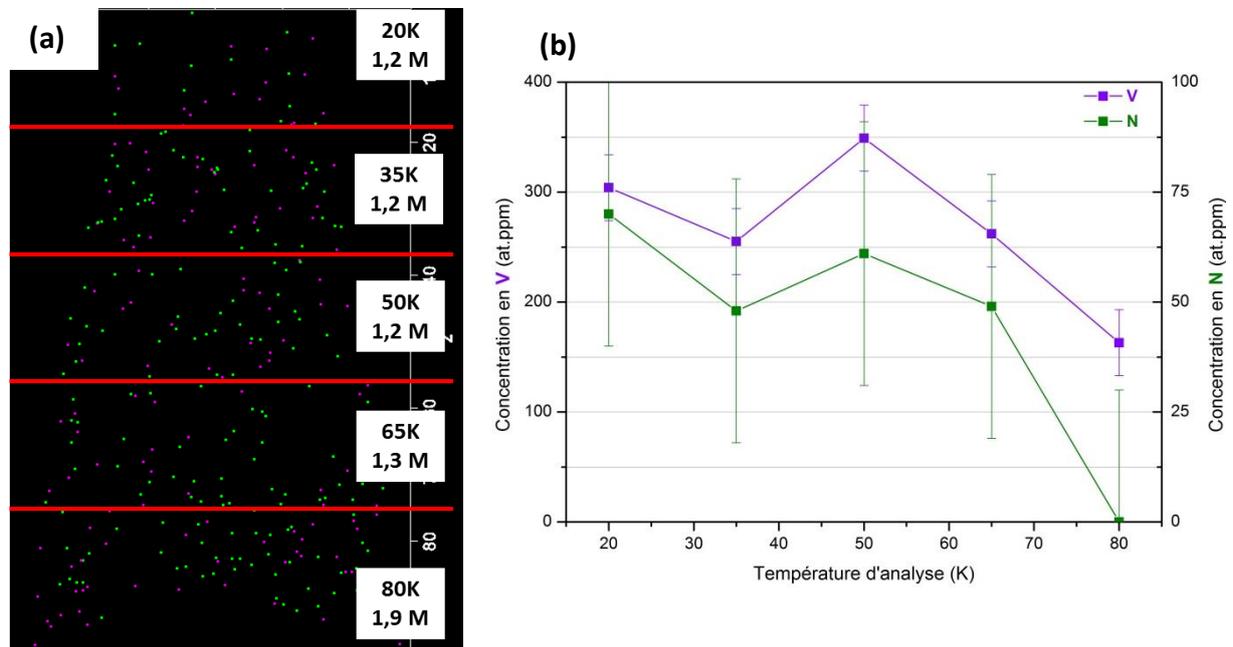


Figure 62 : Analyse SAT réalisée en augmentant progressivement la température. (a) Volume reconstruit, seuls V et N sont visibles. (b) Teneur mesurée en V et N, après soustraction du bruit de fond

Considérant l'écart peu significatif sur la concentration d'azote entre 35 K et 65 K, ainsi que le fort risque de fracture à 20 K, il a été décidé de poursuivre toutes les analyses à une température de 50 K.

### I.1.b. Effet du taux de détection

Le taux de détection, souvent assimilé au taux d'évaporation, correspond au nombre d'impacts perçus par le détecteur, pour 100 impulsions électriques. La valeur du taux de détection est généralement comprise entre 0,2 et 2 %. Il est préférable d'augmenter tant que possible le taux d'évaporation, afin de réduire la prépondérance relative du bruit de fond statique (coups parasites sur le détecteur par unité de temps) et de réduire les éventuelles évaporations entre impulsions électriques. Il en résulte cependant une sollicitation accrue de la pointe, et donc un important risque de fracture.

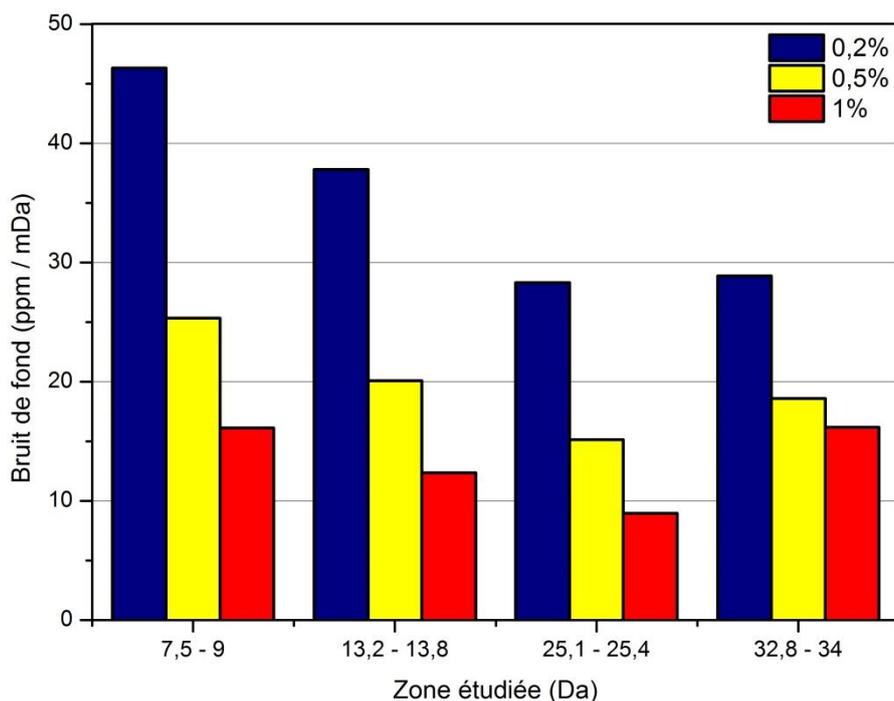


Figure 63 : Quantification du bruit de fond dans différentes zones du spectre de masse en fonction du taux d'évaporation appliqué, à 50 K

La quantification du bruit de fond en fonction du taux d'évaporation, Figure 63, est réalisée de la même manière que pour la Figure 60. L'effet du taux de détection a été étudié pour une température d'analyse de 50 K, qui permet déjà de réduire le bruit de fond.

Augmenter le taux d'évaporation conduit à une réduction drastique du bruit de fond, qui peut être divisé par trois, en montant à 1 % de taux d'évaporation. Il est ainsi nécessaire de conduire les analyses au plus haut taux possible, bien que cela fragilise fortement les pointes. Il est ainsi décidé de travailler avec un taux de détection de 0,5 % minimum, et de l'augmenter si possible.

### I.1.c. Effet de la fraction d'impulsion

La fraction d'impulsion se définit comme l'incrément de tension périodique, appliqué en plus de la tension continue, pour permettre l'évaporation des atomes constitutifs de la pointe (impulsion électrique sur la Figure 59). Cette fraction  $P_F$  est constante au cours de l'analyse, telle que :

$$V_{\text{pulse}} = P_F * V_{\text{DC}} \quad (\text{Eq. 29})$$

$$V_{\text{pic}} = V_{\text{DC}} + V_{\text{pulse}} \quad (\text{Eq. 30})$$

Une hausse du « pulse fraction » permet donc de réduire les phénomènes d'évaporation continue en augmentant l'écart entre la tension continue et la tension de pic. Cependant, le risque de fracture est accru et les effets sur la qualité de l'analyse sont moins marqués. Il a ainsi été décidé de conserver les paramètres initiaux, à savoir un « pulse fraction » de 20 %.

## 1.2. Quantification de l'azote en solution solide pour chaque traitement thermique

### 1.2.a. Principe de la quantification par l'étude des ratios isotopiques du silicium

La présence d'azote en solution solide dans le matériau est confirmée par le pic de la molécule VN, à 32,5 Da, détectée dans le spectre de masse après optimisation des conditions expérimentales. Si une partie importante du signal de l'azote est masquée par la présence de silicium, il faut alors étudier les ratios isotopiques du silicium [143], [144].

Les ratios isotopiques naturels de Si et N sont connus, indiqués dans la Figure 64. La présence d'azote 15 est négligée, au vu de sa très faible abondance, inférieure à 0,4 %. Pour une quantité totale d'un élément Z, la quantité de l'isotope i de cet élément Z dépend de l'abondance  $A_i$  de cet isotope tel que :

$${}^iZ = {}^TZ * A_i \quad (\text{Eq. 31})$$

En supposant que les pics de  ${}^{29}\text{Si}$  et  ${}^{30}\text{Si}$  ne souffrent d'aucun recouvrement, la méthode consiste à déterminer un intervalle théorique de coups pour la quantité de  ${}^{28}\text{Si}$ , en s'appuyant sur la mesure de  ${}^{29}\text{Si}$  et  ${}^{30}\text{Si}$ . Le nombre de coups déterminé expérimentalement dans le pic à 14 Da est ensuite comparé à l'intervalle théorique. Si le nombre de coups dans le pic à 14 Da est supérieur à la borne supérieure de l'intervalle théorique, on en conclut que l'écart est significatif et que l'excès est dû à la présence non négligeable d'azote dans le pic à 14 Da. L'incertitude de mesure est estimée en faisant la moyenne entre les deux valeurs théoriques de  ${}^{28}\text{Si}_{\text{th}}$  calculées à partir des deux valeurs des pics expérimentaux  ${}^{29}\text{Si}$  et  ${}^{30}\text{Si}$ .

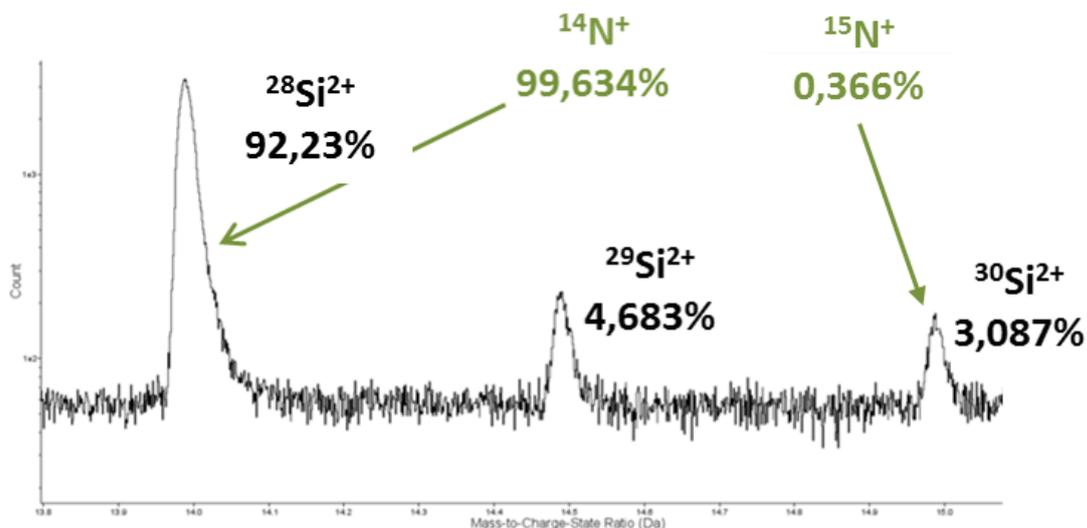


Figure 64 : Extrait d'un spectre de masse présentant les trois pics du silicium. L'abondance naturelle de chaque isotope est indiquée. L'isotope 28 du silicium et l'isotope 14 de l'azote sont superposés, à 14 Da

Les détails de la procédure sont les suivants :

- 1- Quantification expérimentale des coups dans les pics à 14,5 Da ( $^{29}\text{Si}^{2+}$ ) et 15 Da ( $^{30}\text{Si}^{2+}$ );
- 2- Calcul d'un intervalle théorique de coups pour le silicium total  $^T\text{Si}_{\text{th}}$ , sachant l'abondance théorique des isotopes 29 et 30 du silicium ;
- 3- Calcul de l'intervalle théorique de coups pour  $^{28}\text{Si}_{\text{th}}$ , sachant que son abondance est de 92,23 %
- 4- Comparaison du nombre de coups dans le pic à 14 Da avec l'intervalle théorique attendu pour  $^{28}\text{Si}_{\text{th}}$
- 5- Si un excès de coups est quantifié dans le pic à 14 Da, il est attribué à la présence d'azote dans le pic

### I.2.b. Application aux matériaux de l'étude

La méthode de l'étude des ratios isotopiques du silicium a été appliquée pour deux volumes. Ils sont issus du même échantillon, de la même zone, et sont tous deux homogènes. Ils contiennent également le même nombre d'atomes, 6 millions.

Tableau 3 : Détails de l'étude des ratios isotopiques dans deux pointes SAT

Pointe 1 – Conditions standards		Pointe 2 – Conditions optimisées	
$^{29}\text{Si}$ : 1220 coups	$^{30}\text{Si}$ : 855 coups	$^{29}\text{Si}$ : 1597 coups	$^{30}\text{Si}$ : 1042 coups
$^T\text{Si}_{\text{th}}$ : 26 052	$^T\text{Si}_{\text{th}}$ : 27697	$^T\text{Si}_{\text{th}}$ : 34102	$^T\text{Si}_{\text{th}}$ : 33754
24027 < $^{28}\text{Si}_{\text{th}}$ < 25545		31132 < $^{28}\text{Si}_{\text{th}}$ < 31452	
Pic à 14 Da : <b>24168</b>		Pic à 14 Da : <b>32023</b>	
Pas d'excès significatif		Excès significatif : <b>Présence de N</b>	

Le Tableau 3 présente le détail des calculs concernant la décomposition des ratios isotopiques du silicium, appliqué aux matériaux de l'étude. Il apparaît ainsi que la pointe 1, analysée dans les conditions standards, ne présente pas d'excès significatif de coups dans le pic à 14 Da. Il n'est pas possible d'affirmer que de l'azote soit masqué par le silicium dans cette pointe.

Cependant, la pointe 2 présente bien un excès significatif de coups dans le pic à 14 Da. On peut alors affirmer qu'il y a bien de l'azote dans le volume, dont le signal est superposé à celui du silicium. Dans ce cas, la teneur en azote est déterminée en faisant la différence entre le nombre de coups dans le pic à 14 Da et la moyenne des deux bornes de l'intervalle de  $^{28}\text{Si}_{\text{th}}$ . Ainsi, il y aurait environ  $730 \pm 160$  coups d'azote dans le pic à 14 Da, soit une teneur de  $140 \pm 31$  ppm.at en solution, ou  $35 \pm 8$  ppm masse. Précisons tout de même que si cette technique permet bien d'évaluer une quantité de N présente en solution, il n'est pas possible de remonter au positionnement des atomes dans la pointe.

Ainsi, la réduction du bruit de fond lors des analyses SAT permet bien d'étudier les ratios isotopiques du silicium, afin de déterminer et quantifier un éventuel chevauchement avec le pic d'azote.

### I.2.c. Teneur d'interstitiels en solution pour les différents TTD

Une des problématiques de la thèse concerne la capacité des différents traitements thermiques post-soudage à précipiter les interstitiels libres, notamment l'azote, sous une forme stable, donc à réduire leurs teneurs dans la solution solide. La quantification de la concentration en azote libre après TTD devrait permettre d'anticiper et prédire la sensibilité au VSD des maquettes.

La quantification des teneurs en azote et en carbone en solution solide a été réalisée sur les 3 maquettes de l'étude : **brut de soudage**, **TTD 500** et **TTD 590**. Les teneurs en C et N, présentées Figure 65, sont obtenues sur un cumul de 30 à 50 millions d'atomes, collectés par SAT uniquement dans des volumes homogènes exempts de tous défauts : précipités, joints de grain, dislocations ... Les erreurs sont calculées à partir de la formule de l'erreur type,  $\sigma_{\bar{x}}$ , telle que  $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$  avec  $\sigma$  l'écart type de la population et n la taille de la population, ici le nombre total d'atomes collectés, pour chaque traitement.

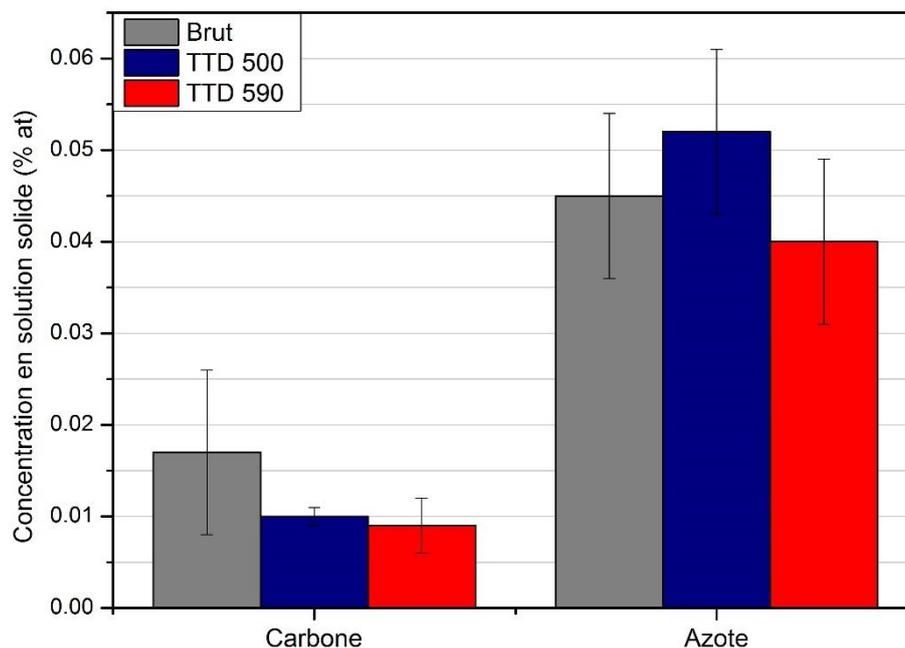


Figure 65 : Concentration d'azote et carbone en solution solide en fonction des différents traitements thermiques de détensionnement

La concentration de carbone en solution solide est d'environ 100 ppm.at après TTD, indépendamment de la température de traitement. Cette valeur est plus élevée dans le brut de soudage, 170 ppm.at. La teneur en azote libre varierait entre 400 et 520 ppm.at, sachant

que la teneur nominale est de 560 ppm.at. Le **TTD 590**, traitement thermique nominal, conduit à une réduction de la teneur en azote libre par rapport au brut de soudage, tandis que le **TTD 500** conduit, de façon inattendue, à un rejet d'azote libre.

Ces résultats concernant l'azote en solution solide sont comparés aux résultats obtenus en frottement intérieur et présentés dans la Figure 66. Une présentation plus complète sera faite dans la section III. Qualitativement, les résultats sont semblables : le **TTD 500** conduit à un rejet d'azote libre tandis que le **TTD 590** conduit à la précipitation de l'azote. Un traitement à 300 °C pendant 1 heure est réalisé sur un échantillon brut de soudage. Celui-ci met en évidence un rejet d'azote en solution solide. Cependant, les variations relatives entre les échantillons sont plus importantes en frottement intérieur (facteur 2 à 3) qu'en sonde atomique (variations de 10 à 20%).

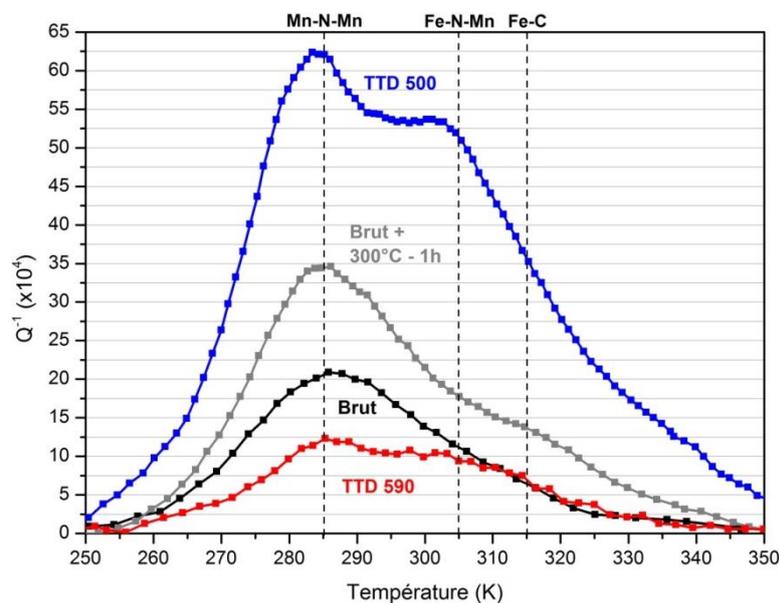


Figure 66 : Spectres de frottement intérieur obtenus sur les échantillons de l'étude

La teneur en azote dans le **TTD 500**, mesurée en SAT à 520 ppm.at, suppose que plus de 90% de l'azote serait présent en solution solide. Par ailleurs, la réduction de la teneur en azote libre après **TTD 590** semble assez faible. Enfin, les incertitudes de mesure sont importantes, à tel point qu'il est possible de s'interroger sur la significativité des écarts entre les traitements thermiques.

La variation des concentrations en solution solide repose sur la précipitation des interstitiels libres lors des traitements thermiques, ainsi que sur la ségrégation sur les défauts cristallins. Si les variations de concentration en solution solide sont significatives, il est attendu que les phénomènes de précipitation dans les différents traitements thermiques soient significativement différents. L'étude de la précipitation et de la ségrégation sera le thème de la section suivante.

## II. Effets de la précipitation et la ségrégation sur la solution solide

Il a été vu que les traitements thermiques de détensionnement conduisent à une variation de la solution solide. Ces variations s'expliquent par la modification de l'équilibre entre solution solide, précipitation et ségrégation au cours des traitements thermiques. Nous verrons dans un premier temps comment évolue la précipitation au cours des différents traitements de détensionnement, avant de nous intéresser à la ségrégation sur les défauts cristallins.

### II.1. Précipitation du carbone

Avant de nous intéresser au cas de l'azote, nous verrons que les variations de teneurs de carbone en solution solide après les différents traitements thermiques de détensionnement s'expliquent bien par la précipitation du carbone interstitiel, sous différentes formes.

#### II.1.a. Cémentite

La Figure 67 présente des observations MET réalisées sur les échantillons brut de soudage (a), et TTD 590 (b). On remarque la présence de précipités sur les joints de grain, dont la taille est de l'ordre de 100 à 200 nm, laissant à penser qu'il s'agit de cémentite [145], [146].

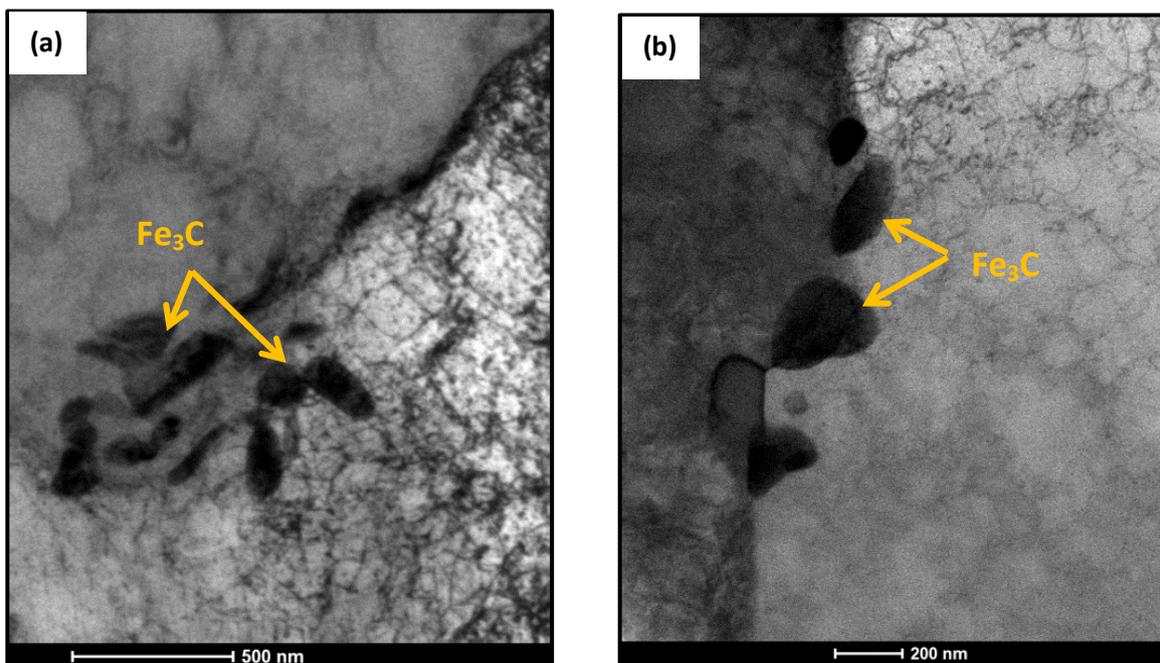


Figure 67 : Images MET montrant des précipités sur les joints de grain, probablement de la cémentite.  
(a) Brut de soudage (b) TTD 590

L'ensemble de nos images MET nous permettent d'estimer la fraction volumique de  $\text{Fe}_3\text{C}$  à 3,5% dans l'état brut de soudage contre 5,7% dans l'état TTD 590. Il y a donc eu une précipitation de cémentite après TTD, conduisant à une réduction de la concentration de carbone en solution solide, en accord avec la Figure 65.

Dans le même temps, les précipités observés après TTD 590 sont plus gros et moins nombreux que dans l'état de référence. Le diamètre moyen est de  $280 \pm 65$  nm après TTD 590, contre  $150 \pm 30$  nm pour le brut de soudage. La densité de précipités est estimée à  $(5 \pm 2) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  après TTD 590, contre  $(2 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ . Il y a donc également eu une coalescence de la cémentite lors du TTD 590. La principale incertitude de mesure repose sur l'estimation de l'épaisseur des lames minces, généralement comprise entre 100 et 200 nm.

Un des volumes SAT prélevé dans l'échantillon TTD 590, Figure 68 (a), contient un carbure dont le proxigramme depuis l'interface supérieure est tracé, Figure 68 (b). Un proxigramme, tel que celui présenté en (b), représente la moyenne des profils de concentrations en éléments chimiques, le long de directions perpendiculaires à l'interface. Au vu de la teneur en carbone, de l'ordre de 25 %, dans le précipité, on peut en conclure qu'il s'agit bien de cémentite. On remarque également un enrichissement en manganèse, environ 6 % dans  $\text{Fe}_3\text{C}$ , soit 5 fois plus qu'en solution solide. Cet enrichissement est cohérent avec la coalescence de  $\text{Fe}_3\text{C}$  ; déduite via les observations MET. La mobilité des substitutionnels, tels que Mn, est nécessaire pour assister à la coalescence [145], [147].

Par ailleurs, on observe un fort rejet de silicium vers la matrice. Cet élément est en effet très peu soluble dans les carbures, notamment la cémentite [148]. De la même manière, on remarque un pic d'azote à l'interface entre la cémentite et la matrice. Cela s'explique également par un rejet d'azote, très peu soluble dans  $\text{Fe}_3\text{C}$  [149], [150], et une probable ségrégation de N à l'interface.

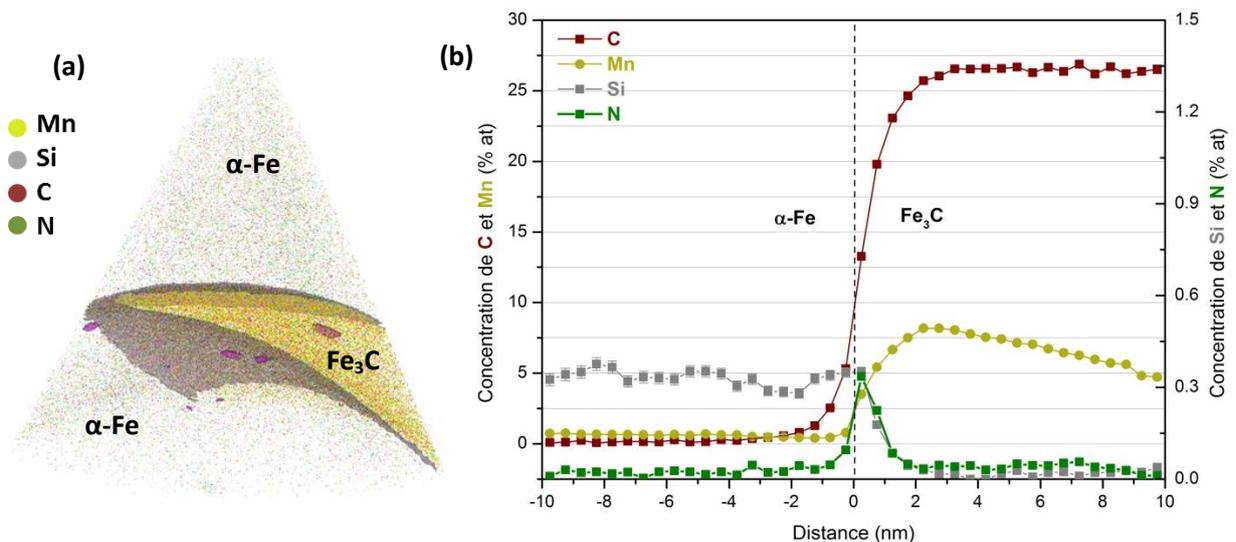


Figure 68 : (a) Volume SAT contenant une particule de cémentite, issu du TTD 590. (b) Proxigramme depuis l'interface supérieure du précipité, définie comme une iso-surface à 12,5 % at de carbone

Un autre volume SAT prélevé après TTD 500 est présenté Figure 69 (a). Il contient deux carbures, dont le proxigramme de celui entouré, est tracé Figure 69 (b). A nouveau, la concentration en carbone atteint les 25 % dans le carbure, confirmant donc qu'il s'agit de cémentite, même après TTD 500.

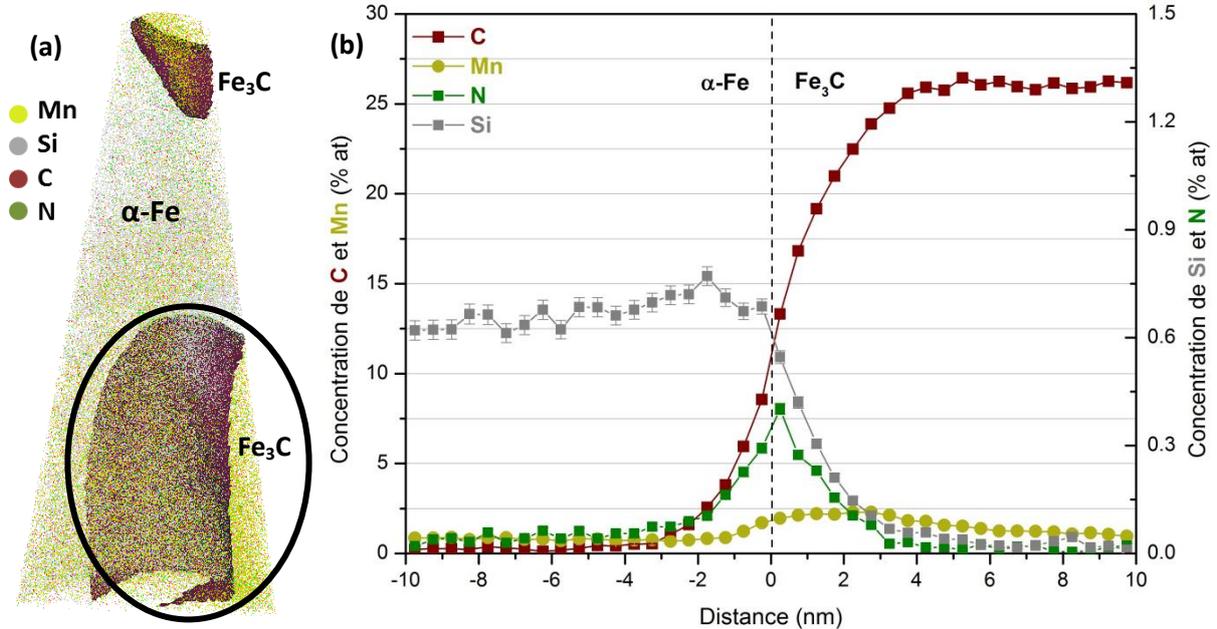


Figure 69 : (a) Volume SAT contenant une particule de cémentite, issu du TTD 500. (b) Proxigramme depuis l'interface du précipité, définie comme une iso-surface à 12,5 % at de carbone

Cependant, la cémentite issue du TTD 500 ne présente pas d'enrichissement important en Mn, en raison de sa diffusion négligeable à cette température. On peut en déduire qu'il n'y a pas eu de coalescence de la cémentite après TTD 500, seulement de la croissance. Cette déduction est en accord avec les résultats de Wu et al. [147] concernant la coalescence de la cémentite. A nouveau, on observe un fort rejet de silicium vers la matrice et une ségrégation d'azote à l'interface ferrite / cémentite.

### II.1.b. Carbonitrures métastables

Les analyses SAT sur l'échantillon brut de soudage n'ont pas permis d'intercepter de particules de cémentite. Cependant, d'autres carbures ont été observés, tels que ceux présentés dans la Figure 70. Ces précipités sont bien plus petits que la cémentite observée précédemment. Leur taille est comprise entre 10 et 50 nm. Ils se présentent généralement sous une forme allongée et ne sont observés que dans le brut de soudage. La composition des plus gros précipités, déterminée par la méthode de l'excès par rapport à la matrice (voir Chapitre 2), est donnée dans le Tableau 4. Ceux-ci sont représentatifs de l'ensemble des précipités de cette nature.



Figure 70 : Carbonitrides métastables interceptés dans l'échantillon brut de soudage. Les précipités sont mis en évidence par des iso-surfaces à 1 % at de carbone et 1% at d'azote

On remarque que ces précipités sont des carbonitrides, enrichis en manganèse. Leur taille ne permet pas de déterminer la proportion de fer dans les précipités. Il est intéressant de noter que la composition de ces précipités n'est pas constante. Notamment, le rapport C/N est très variable. Proche de 1 dans le précipité (a), il atteint 4 à 5 dans les précipités du volume (b). Des traces de Si, V, Cr et P sont parfois observées dans les précipités.

D'après la littérature disponible à ce sujet, il pourrait s'agir de précipités  $\epsilon$ , fréquemment observés en surface des aciers carbonitrurés. Il existe ainsi un carbure  $\epsilon$ , un nitrure  $\epsilon$  et un carbonitride  $\epsilon$ . Ces 3 précipités sont isomorphes, de structure hexagonale compacte, sur toute la gamme de composition possible en C et N [150], [151], [152].

Tableau 4 : Composition chimique des différents précipités, déterminée par la méthode de l'excès. La teneur en Fe ne peut pas être déterminée par cette méthode

Eléments	Matrice (% at)	(a) (% at)	(b) - 1 (% at)	(b) - 2 (% at)	(b) - 3 (% at)
Mn	1,476	44,8	8,0	6,4	0
C	0,088	22,0	75,9	73,3	89,7
N	0,105	23,4	15,5	20,1	9,9

Des simulations Thermocalc<sup>4</sup> prédisent l'existence d'une phase stable, hexagonale compacte, interprétée comme la phase  $\epsilon$ , entre 200 et 600°C (Figure 71). La composition de cette phase n'est pas fixée. Il s'agit d'un carbonitride dont le ratio C/N est variable et qui s'enrichit en manganèse (Figure 72). Ces résultats nous permettent ainsi d'avancer l'hypothèse que les précipités observés en SAT sont bien des carbonitrides  $\epsilon$ .

<sup>4</sup> Logiciel de calcul thermodynamique basé sur la méthode CALPHAD [153]

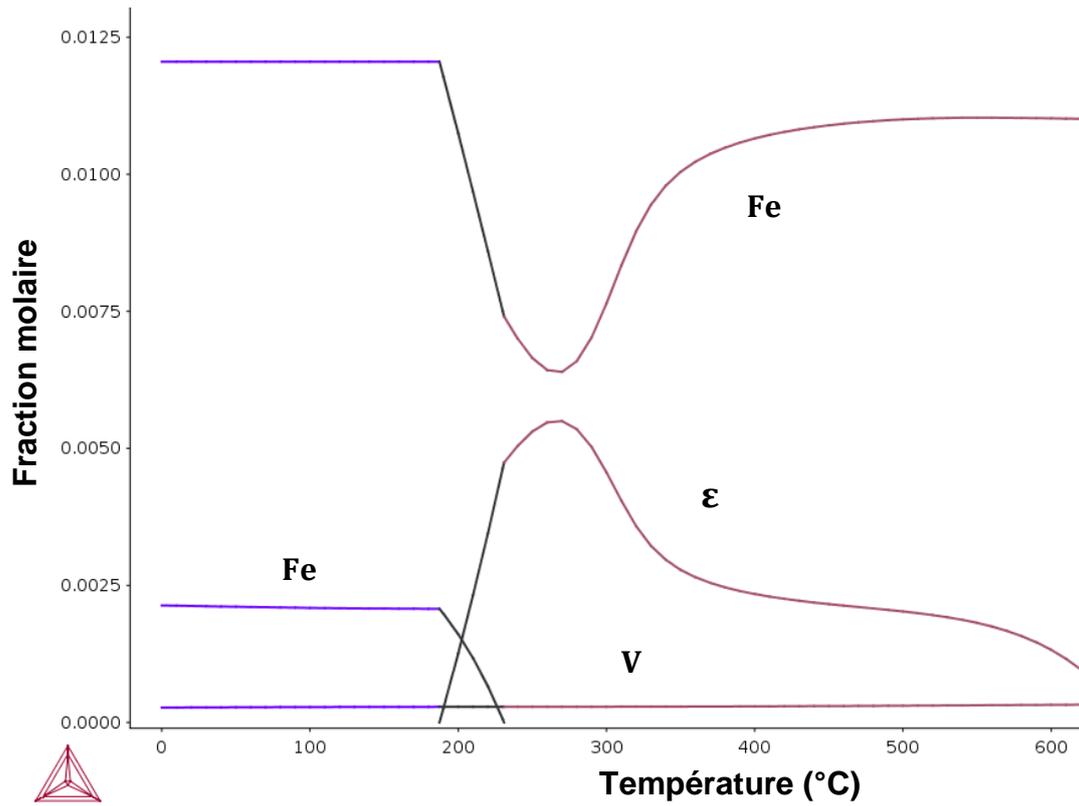


Figure 71 : Simulations ThermoCalc prévoyant l'existence de la phase  $\epsilon$  entre 200 et 600°C

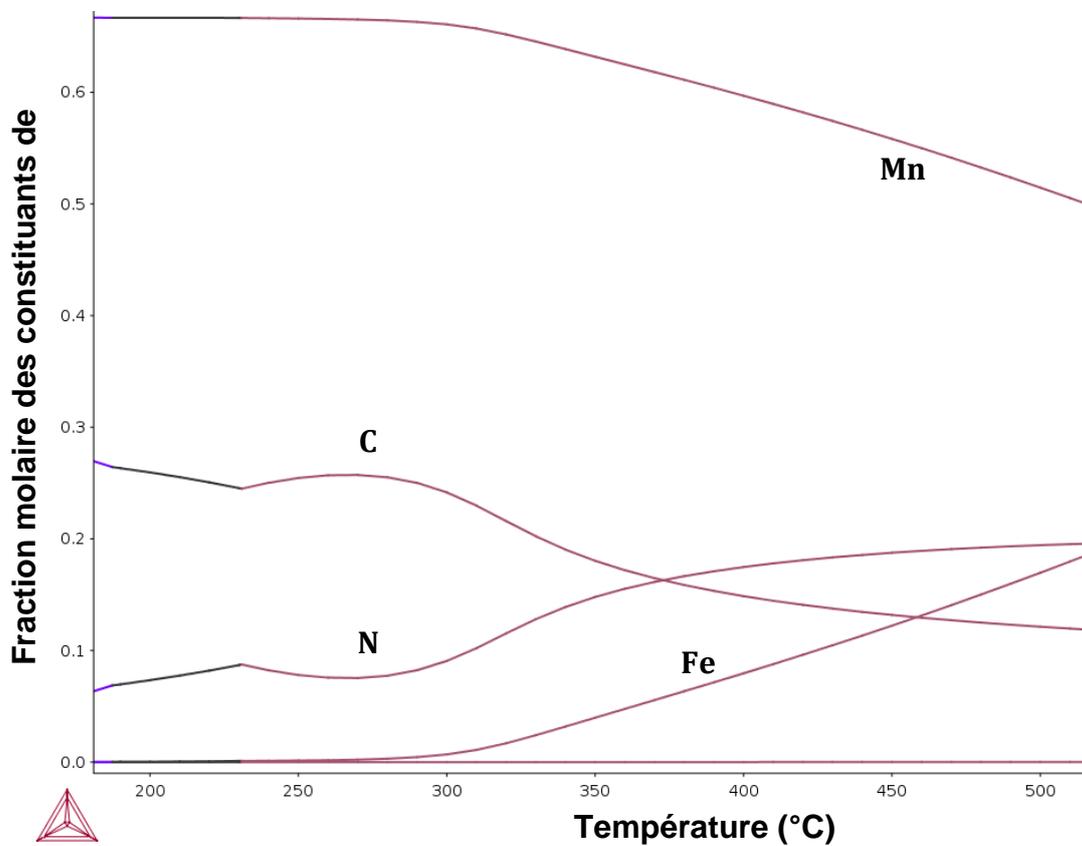


Figure 72 : Composition de la phase  $\epsilon$  entre 200 et 600°C, issue de simulations ThermoCalc

Ainsi, le carbone est majoritairement précipité sous une forme stable, qu'est la cémentite  $Fe_3C$ , après l'opération de soudage. Le TTD conduit à une croissance de la cémentite, éventuellement une coalescence si la température est suffisante. L'azote n'est pas soluble dans  $Fe_3C$ . Par ailleurs, des carbonitrides métastables sont observés dans le brut de soudage. Il semblerait qu'ils soient dissous après traitement thermique de détensionnement.

## II.2. Précipitation de l'azote

La section précédente a mis en évidence la précipitation du carbone, notamment sous forme de cémentite, mais aussi de carbonitrides. Cependant, la précipitation de l'azote est plus complexe. Nous verrons ainsi que des nitrures sont précipités dans les soudures de l'étude, bien qu'elles ne contiennent que des traces d'éléments fortement nitrurigènes tels que le vanadium.

### II.2.a. Nitrures de vanadium

Comme attendu au vu du fort pouvoir nitrurigène du vanadium, cet élément précipite aisément avec l'azote pour former des nitrures de vanadium, illustrés dans la Figure 73. Ces précipités sont observés dans plusieurs pointes SAT, issues de tous les échantillons, y compris le brut de soudage. Indépendamment du traitement thermique, il s'agit de précipités de petite taille. Ils sont constitués de 100 à 1000 atomes, en moyenne.

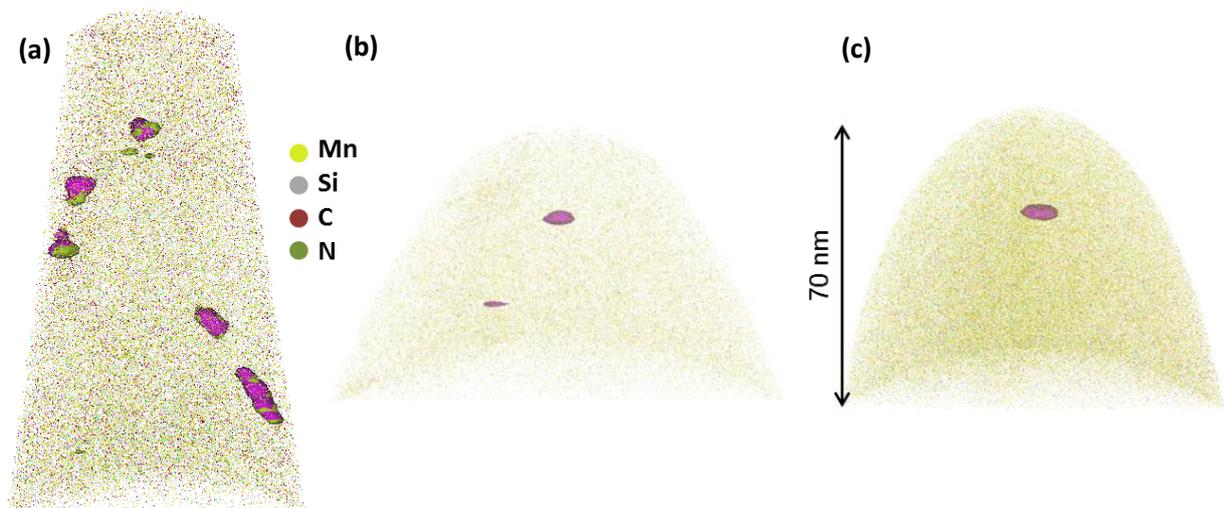


Figure 73 : Nitrures de vanadium VN (violet) interceptés en SAT dans les différents échantillons, représentés par des iso-surfaces à 1 % at de V : (a) brut de soudage (b) TTD 590 (c) TTD 500

Le Tableau 5 présente les compositions de chaque précipité, estimées par la méthode de l'excès. Indépendamment du traitement thermique, les teneurs en V et N sont très proches, laissant ainsi supposer qu'il s'agit de nitrures de vanadium. On remarque cependant un

enrichissement conséquent en manganèse, qui représente 10 à 30 % de la composition des précipités. Ceux-ci ne sont pas ou très peu enrichis en carbone.

Tableau 5 : Composition des nitrures de vanadium dans les différents échantillons, déterminée par la méthode de l'excès

Eléments	VN - brut (% at)	VN – TTD 590 (% at)	VN – TTD 500 (% at)
Mn	24,6	12,4	29,4
C	2,3	0	2,3
N	33,3	46,2	35,3
V	38,3	38,9	31,8

Ainsi, des particules VN peuvent précipiter durant les opérations de soudage. Les traitements thermiques de détensionnement n'entraînent pas de croissance de ces précipités ni une modification de la composition chimique. Cependant, la densité de précipités est plus importante après TTD. Celle-ci est estimée à  $2.10^{21} \text{ m}^{-3}$  après soudage,  $9.10^{21} \text{ m}^{-3}$  après TTD 500 et  $2.10^{22} \text{ m}^{-3}$  après TTD 590, d'après les analyses SAT.

La Figure 74 présente les tailles moyennes (corrigées par le facteur de correction, valant 0,37) et le ratio V/N moyen des précipités analysés en SAT dans les échantillons brut de soudage et TTD 590. Les statistiques sont établies sur 11 précipités dans le cas brut de soudage, 16 précipités pour le TTD 590. On remarque ainsi que le TTD n'a pas d'influence significative sur la taille moyenne des précipités (de l'ordre de 450 atomes), ni sur le ratio V/N (environ 1,8). Il est attendu que ce ratio soit égal à 1 si les précipités sont des nitrures de vanadium de stœchiométrie VN. Cependant, une partie de l'azote est masquée par la présence de silicium dans les soudures. Eu égard à la très faible taille des précipités, il n'est pas possible de déterminer s'il y a un excès d'azote dans le signal du silicium. Ainsi, il est fort probable que la quantité d'azote dans les précipités soit sous-estimée et donc que le ratio V/N réel soit plus proche de 1.

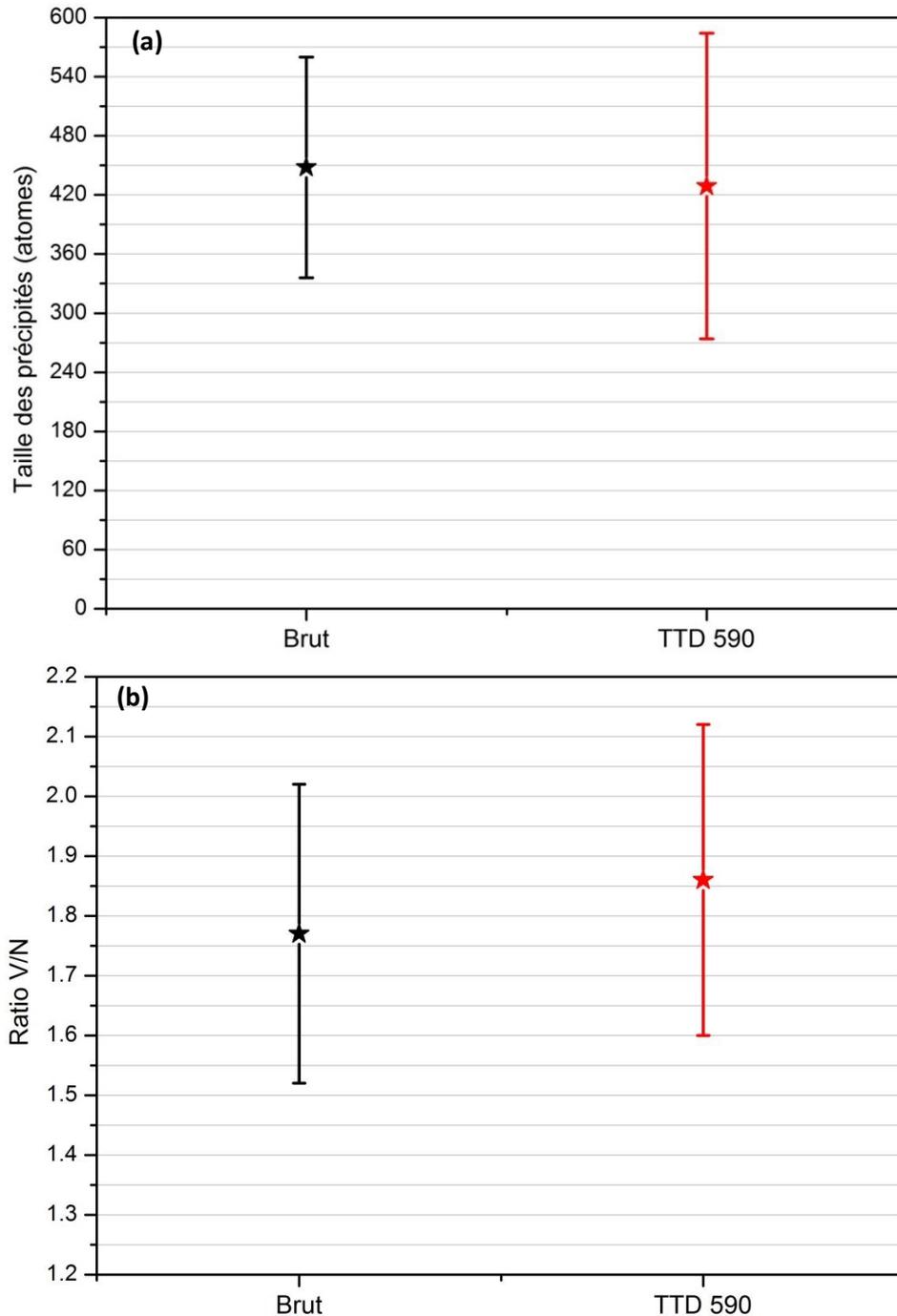


Figure 74 : (a) Taille moyenne des précipités VN observés en SAT dans l'échantillon brut de soudage (noir) et TTD 590 (rouge). (b) Ratio V/N moyen des précipités dans les deux échantillons. Brut de soudage : 11 précipités. TTD 590 : 16 précipités

Bien que la densité de précipités soit relativement importante, la fraction précipitée de VN reste faible en raison de la petite taille des particules. Les précipités contiennent en moyenne 450 atomes. Il est alors possible d'estimer la fraction d'azote contenue dans les précipités, qui est estimée à 2 ppm.at pour le brut de soudage et 20 ppm.at pour le TTD 590. La précipitation des VN ne peut donc pas expliquer à elle seule les variations de teneur en azote libre, présentées dans la Figure 65, proche des 100 ppm.

## II.2.b. Nitrures de manganèse

Un autre type de nitrures est observé, uniquement après traitement thermique de détensionnement. La Figure 75 représente un volume issu du TTD 500 et la Figure 76 un volume issu du TTD 590. Ces deux volumes contiennent des nitrures.

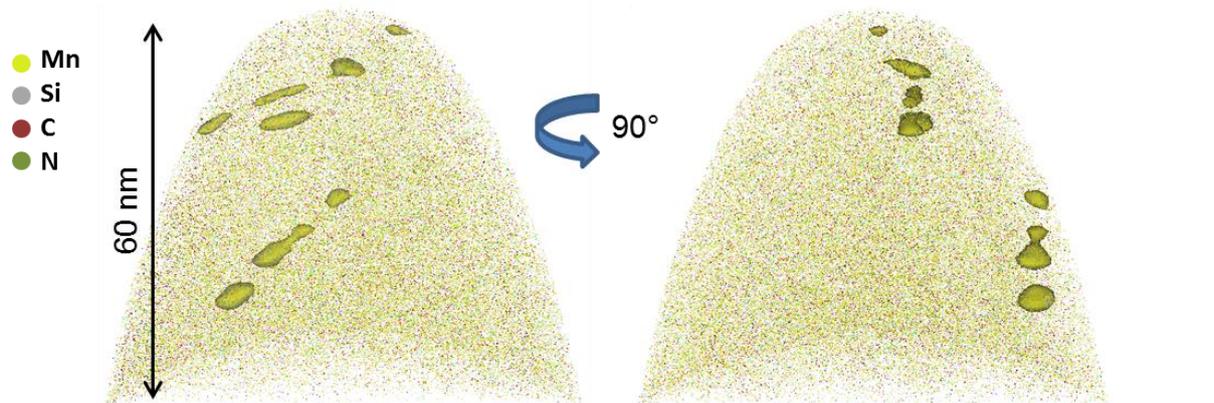


Figure 75 : Nitrures de manganèse interceptés en SAT dans l'échantillon TTD 500. Les précipités sont mis en évidence par des iso-surfaces à 1% de Mn

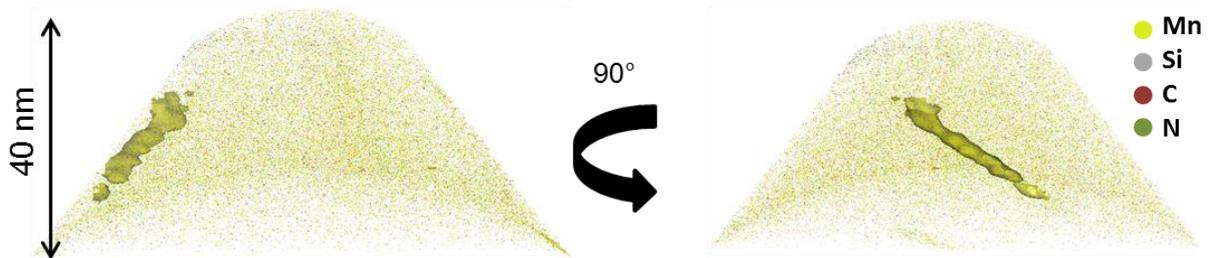


Figure 76 : Nitrure de manganèse intercepté en SAT dans l'échantillon TTD 590. Le précipité est mis en évidence par une iso-surface à 1% de Mn

Indépendamment du TTD, ces précipités ont une composition chimique très similaire et semblent être des nitrures de manganèse (voir Tableau 6). Il n'est pas à exclure que du fer soit présent dans les précipités. Ces précipités ne sont pas enrichis en carbone. Le TTD 500 conduit à la formation de petits précipités allongés, probablement sur les dislocations. Après TTD 590, le précipité observé est plus gros en taille et allongé. Ainsi, le TTD 590 permettrait la croissance de ces précipités, formés à partir de 500°C.

Il n'est pas possible de déterminer la nature exacte de ces précipités uniquement via la sonde atomique, car les informations d'ordre cristallographique sont perdues. Ainsi, une lame mince a été réalisée dans l'échantillon TTD 590 et observée en MET haute-résolution.

Tableau 6 : Composition chimique des précipités analysés par SAT dans les échantillons TTD 500 et TTD 590, déterminée par la méthode de l'excès

Eléments	Matrice (% at)	TTD 500 (% at)	TTD 590 (% at)
Mn	1,213	78,8	74,5
C	0,048	0	1,3
N	0,040	15,2	15,9

Les images obtenues et la transformée de Fourier de l'image sont présentées sur la Figure 77. Le cliché de diffraction (a) met en évidence la réflexion du plan (200) de la ferrite  $\alpha$ , entourée en bleu. Une réflexion est observée à mi-distance entre le spot central et la réflexion (200) de la ferrite. Cette réflexion est alignée au spot central et au plan (200) de la ferrite. Il s'agit donc d'un plan parallèle au plan (200) de la ferrite, dont la distance interplanaire est deux fois plus grande que celle des plans (200) de  $\alpha$ .

Cette description peut correspondre à la phase  $\alpha''$ , de stœchiométrie  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  [154], [155], [156]. Il s'agit d'une sur-structure de la ferrite  $\alpha$ , dans laquelle les atomes d'azote sont ordonnés et entraînent une déformation tétragonale. Ainsi, la phase  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  est tétragonale, avec les paramètres de maille suivants :  $\frac{1}{2} a = 0,286 \text{ nm}$  ;  $\frac{1}{2} c = 0,315 \text{ nm}$ . De plus, le cliché de diffraction (b) met en évidence une réflexion correspondant au plan (112) de la phase  $\alpha''$ .

Par ailleurs, les travaux de Ferguson et Jack [157] sur le système Fe-Mn-N suggèrent un enrichissement de la phase  $\alpha''$  en Mn, si bien que la composition des précipités devient  $(\text{Fe,Mn})_{16}\text{N}_2$ . Ceci s'explique par le plus faible rayon atomique du manganèse, comparé au fer, qui permet ainsi de réduire les contraintes induites par la présence d'azote. Or, les précipités sont effectivement enrichis en manganèse (Tableau 6). Tous ces éléments nous permettent de conclure que les nitrures observés après TTD sont des précipités  $\alpha''\text{-(Fe,Mn)}_{16}\text{N}_2$ . Sachant la stœchiométrie théorique de la phase, ainsi que la quantité d'azote et de manganèse dans les précipités grâce aux analyses SAT, il est possible de déterminer la composition des précipités. Celle-ci est proche de 60 % Mn – 30 % Fe – 10 % N.

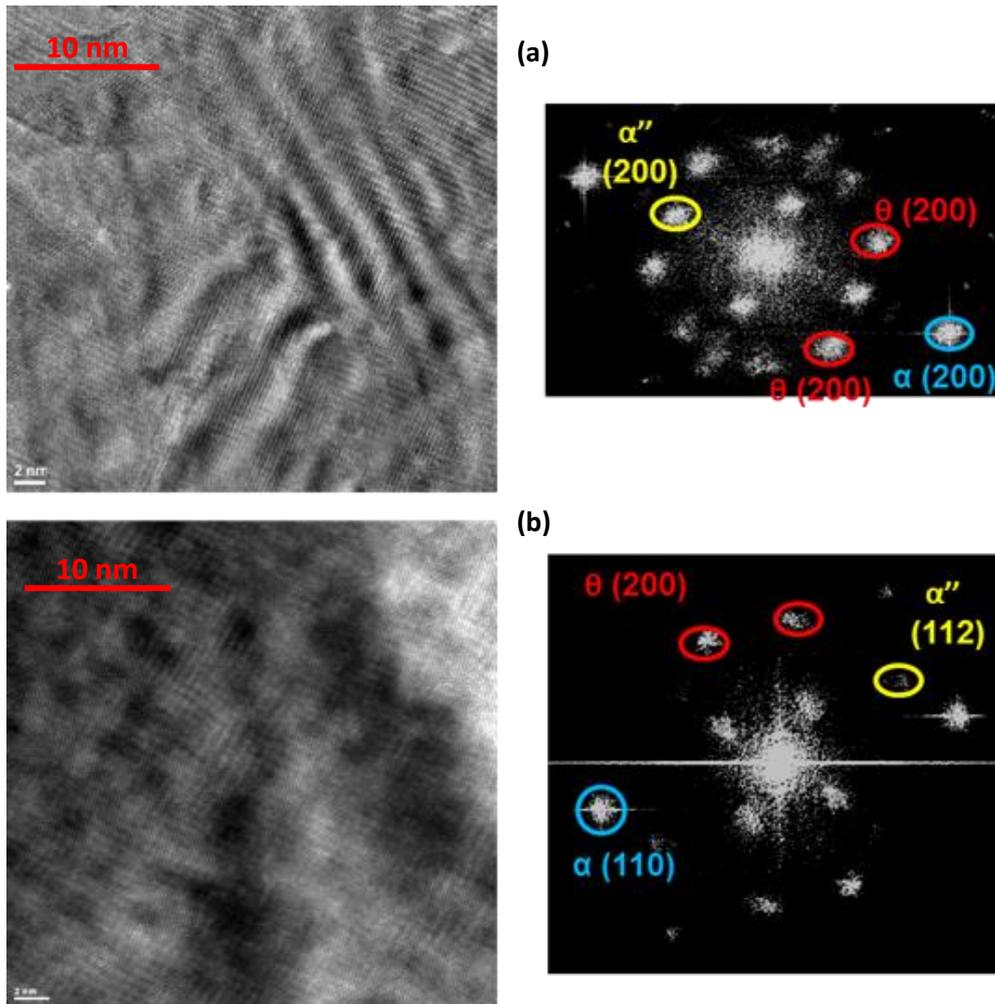


Figure 77 : Images MET-HR et transformées de Fourier associées, dans l'échantillon TTD 590. Des réflexions caractéristiques de la phase  $\alpha''$ , sur-structure de la ferrite  $\alpha$ , sont observées, en jaune. Les réflexions de la ferrite  $\alpha$  sont mises en évidence, en bleu. Des réflexions du plan (200) de la cémentite  $\vartheta$  sont également observées, en rouge

Le nombre de précipités observés en SAT ne permet pas d'estimer une densité pour ceux-ci. En effet, 2 précipités ont été observés dans le TTD 590, sur 32 volumes. Pour le TTD 500, 2 volumes présentent des précipités, sur les 14 volumes analysés pour cet échantillon.

De plus, les clichés de diffraction mettent en évidence la présence de réflexions caractéristiques du plan (200) de la cémentite  $\theta$ . La présence de cémentite dans les lames MET est en accord avec les analyses faites en SAT, Figure 68, qui montrent la présence de particules de cémentite dans les pointes SAT.

### II.2.c. Mécanismes de transformation

Les analyses SAT ont mis en évidence des carbonitrides  $\varepsilon$  de fer-manganèse dans le brut de soudage. Par ailleurs, la présence de nitrures de fer-manganèse  $(\text{Fe,Mn})_{16}\text{N}_2$  est observée après les deux traitements thermiques de détensionnement, en SAT et au MET-HR. On peut

ainsi supposer que les carbonitrides observés dans l'échantillon brut de soudage sont métastables et se dissolvent lors des TTD, pour former les nitrures de fer-manganèse  $(Fe,Mn)_{16}N_2$ .

La Figure 78 présente les spectres de frottement intérieur d'un échantillon brut de soudage, en gris, et du même échantillon après traitement thermique à 300 °C pendant une heure, en orange. Les deux courbes grises sont le résultat des deux essais réalisés sur une même éprouvette de l'échantillon brut de soudage, afin de déterminer la dispersion des mesures. C'est cette même éprouvette qui est traitée thermiquement pour obtenir le spectre orange.

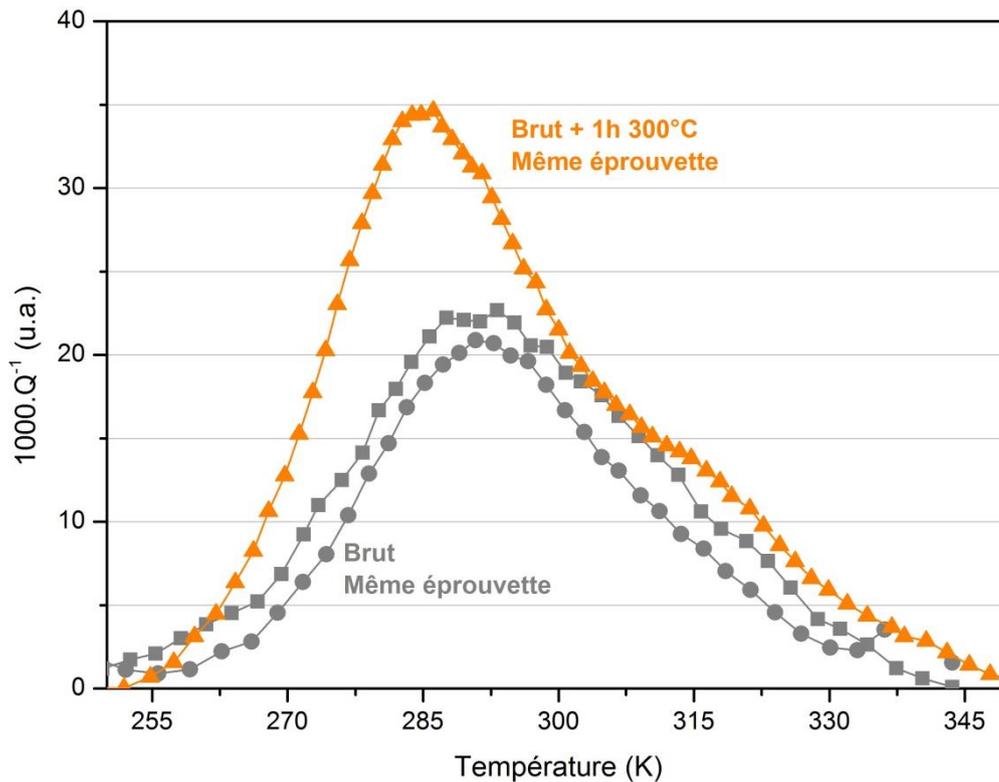


Figure 78 : Spectres de frottement intérieur de l'échantillon brut de soudage (gris) et de la même éprouvette après traitement à 300°C pendant 1 heure (orange). Deux essais sont réalisés à l'état brut de soudage pour représenter la dispersion des mesures

On observe ainsi une augmentation significative de la hauteur du pic principal, vers 285 K et associé à l'azote, après traitement thermique. Cela traduit une augmentation de la teneur en azote libre. De plus, un épaulement sur le spectre orange est observé, vers 320 K, signe de la présence de carbone en solution solide. Il y a donc un rejet de carbone et d'azote en solution solide lors du traitement à 300 °C, probablement en raison de la dissolution des carbonitrides  $\epsilon$  présents à l'état brut de soudage.

Des analyses SAT ont été conduites sur un échantillon brut de soudage, rompu en traction à 300 °C (Figure 79 (a)). Ce volume SAT contient des « précipités » de très petite taille, riches en manganèse comme le montre le proxigramme de la Figure 79 (b). L'absence d'autres

éléments indique que ce sont probablement des traces de la dissolution des carbonitrides  $\epsilon$ , figés sur place car le Mn ne diffuse pas à 300 °C et pas avant des températures supérieures à 500 °C.

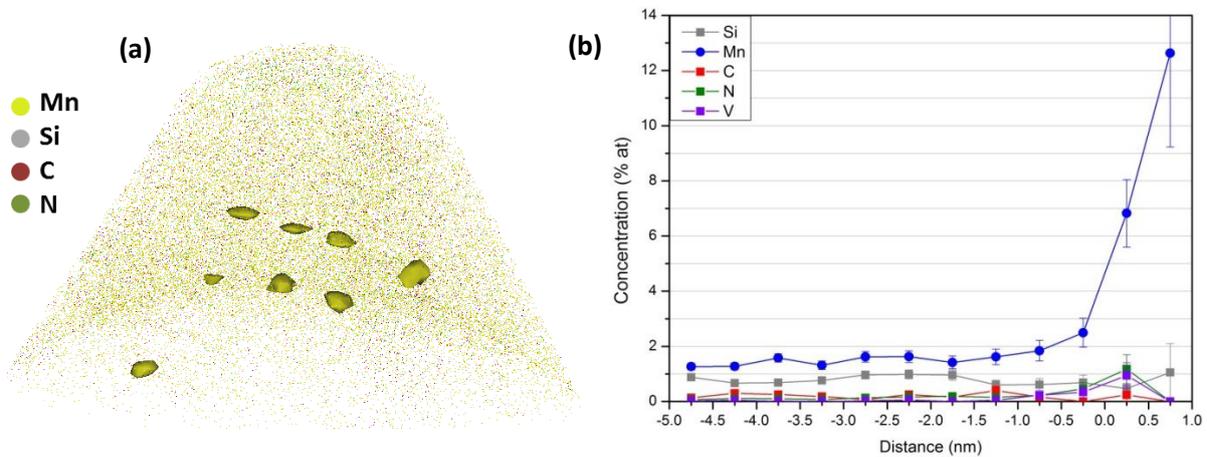


Figure 79 : (a) Volume SAT prélevé dans l'échantillon brut de soudage rompu en traction à 300°C. (b) Proxigramme depuis l'interface (1% at de Mn) des "précipités" riches en manganèse

Ainsi, lors des TTD, les carbonitrides  $\epsilon$  sont dissous, rejetant du carbone et de l'azote en solution solide, voir Figure 78. Le carbone va alors précipiter sous forme de cémentite, comme nous l'avons vu dans la section II.1.a, tandis que le manganèse reste figé sur place.

En effet, la diffusion du manganèse est négligeable en dessous de 500°C, comme l'illustre l'absence d'enrichissement de la cémentite en manganèse lors du TTD 500, Figure 69, en accord avec les travaux de Wu et al. [147]. Ainsi, le manganèse contenu dans les carbonitrides  $\epsilon$  reste figé sur place lors de leur dissolution, voir Figure 79. Il en résulte des zones sur-concentrées en Mn, qui vont agir comme des sites de germination pour les  $(\text{Fe,Mn})_{16}\text{N}_2$ . La croissance de ces précipités nécessite la diffusion du manganèse, qui n'est possible que lors du TTD 590. Le mécanisme de transformation est schématisé sur la Figure 80.

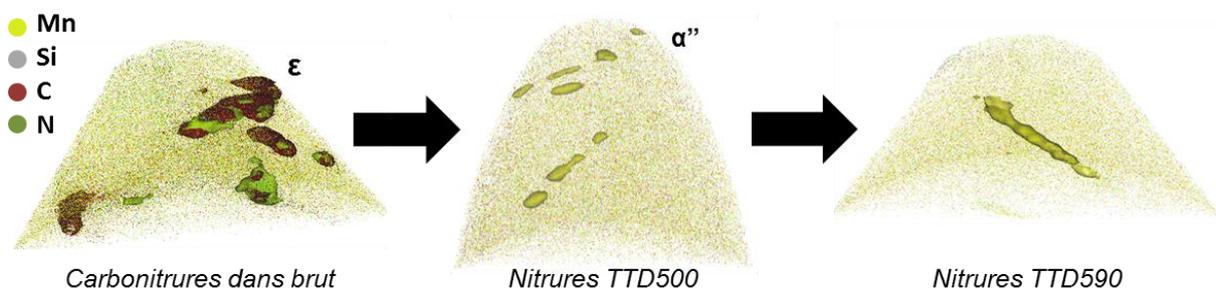


Figure 80 : Mécanisme de transformation des nitrures. Les carbonitrides  $\epsilon$  de l'état brut de soudage sont dissous. Les  $\alpha''$  précipitent lors des TTD. Le TTD 590 permet une croissance des  $\alpha''$

En conclusion, des carbonitrides de fer-manganèse sont présents dans l'échantillon brut de soudage. Ils seront dissous lors de la montée en température des TTD. Le traitement à 500 °C conduit à la précipitation de carbone sous forme de cémentite, et d'azote sous forme de  $(Fe,Mn)_{16}N_2$ . Cette dernière formation est limitée cinétiquement par la faible diffusion du Mn. La majorité de l'azote contenu dans les carbonitrides  $\epsilon$  se retrouve finalement en solution solide, d'où l'augmentation de la teneur en azote observée par SAT (Figure 65). Le traitement à 590 °C conduit également à la précipitation de cémentite et de nitrures de manganèse. Cependant, le Mn est mobile à cette température, permettant la croissance des nitrures. Il en résulte une diminution de la teneur en azote libre après TTD 590, en accord avec les résultats de SAT de la Figure 65.

## II.3. Ségrégation sur les défauts cristallins

### II.3.a. Ségrégation sur les joints de grain

Au même titre que le carbone, il est connu que l'azote tend à ségréger sur les joints de grain ferritique [118], [139]. Cette ségrégation a été observée dans le cadre de cette étude, illustrée dans la Figure 81. Deux joints de grain sont interceptés dans l'échantillon brut de soudage. Trois éléments ségrégent sur les joints de grain : Mn, C et N. Le joint de grain (a) présente une faible ségrégation de Si. L'excès d'atomes sur les joints de grain est présenté dans le Tableau 7. L'excès d'azote est compris entre 2 et 3  $at.nm^{-2}$ , tandis que l'excès de carbone varie entre 3,6 et 8,5  $at.nm^{-2}$ . On note par ailleurs la présence d'un précipité VN dans le volume (b).

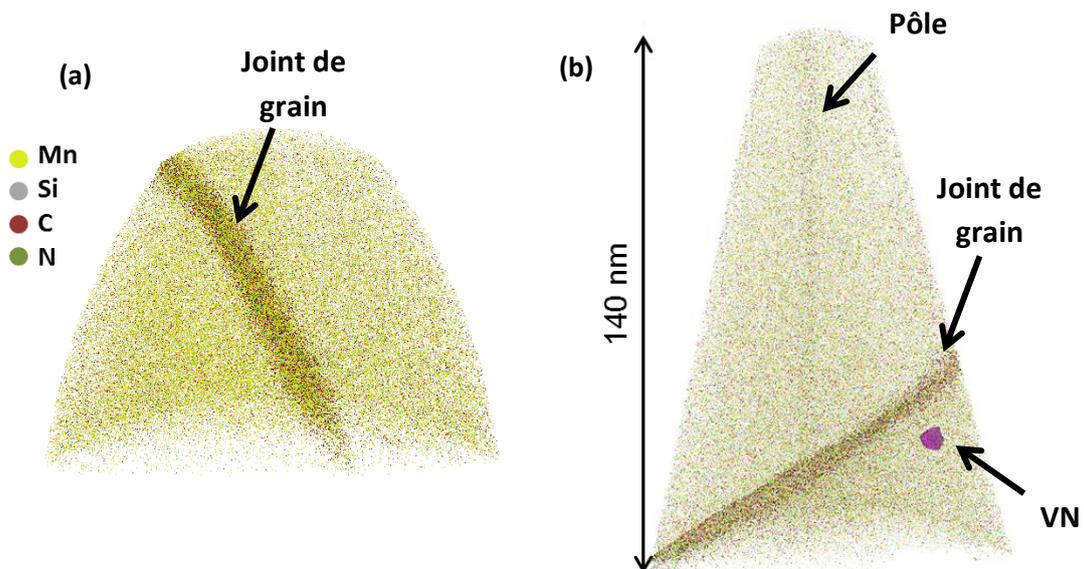


Figure 81 : Deux volumes SAT contenant des joints de grain, interceptés dans l'échantillon brut de soudage. Le volume (b) présente un enrichissement en Si et P le long d'un pôle cristallographique

En accord avec le travail de Takahashi et al. [139], l'azote semble ségréger moins favorablement que le carbone sur les joints de grain. Enfin, un faible excès de silicium est détecté sur le joint de grain du volume (a). La quantité d'atomes sur le défaut est trop faible pour réaliser une analyse des ratios isotopiques. Il se pourrait donc que le silicium ségrégé soit de l'azote.

Tableau 7 : Composition de la matrice et excès sur les joints de grain des volumes SAT de la figure 81

Eléments	Matrice (a) (% at)	Excès (a) (at.nm <sup>-2</sup> )	Matrice (b) (% at)	Excès (b) (at.nm <sup>-2</sup> )
Mn	1,17	6,0	1,12	3,5
C	0,06	8,5	0,025	3,6
N	0,024	2,5	0,017	2,1
Si	0,61	0,9	0,64	0

Les TTD réalisés dans cette étude n'entraînent pas de modification de la taille des grains, la surface totale de joints de grain est donc inchangée par les TTD. Intéressons-nous alors à la ségrégation sur d'autres défauts cristallins : les dislocations.

### II.3.b. Ségrégation sur les dislocations

Le vieillissement sous déformation, sujet majeur de cette thèse, repose sur la ségrégation des interstitiels sur les dislocations. Il est supposé que l'azote joue un rôle prépondérant, en raison de sa concentration relativement importante en solution solide. Une dislocation a effectivement pu être interceptée et est présentée sur la Figure 82.

Il a été vu dans le chapitre 2 que la sonde atomique tomographique ne permet pas d'accéder directement aux informations cristallographiques. Ils sont généralement mis en évidence par la ségrégation des éléments d'alliages. La dislocation est reconnaissable au fort enrichissement en carbone, le long d'une ligne traversant la pointe de part en part comme illustré sur la Figure 82 (a). L'image de la Figure 82 (b) montre une iso-surface correspondant à 2 % atomique de carbone, de forme cylindrique, autour de la dislocation. Le graphique (c) représente l'excès cumulé croissant d'atomes de soluté ségrégés autour de la dislocation, en fonction de la distance depuis le cœur de la dislocation (déterminé comme l'axe de l'iso-surface à 2 % atomique de carbone). Il met en évidence la ségrégation des trois éléments, Mn, C et N, autour de la dislocation, tout comme la ségrégation sur les joints de grain présentée dans la Figure 81. La ségrégation du carbone est largement prépondérante : 6 fois supérieure à celle du manganèse et 12 fois supérieure à celle de l'azote. Cette analyse révèle tout de même que l'azote ségrège bien sur les dislocations, mais à une intensité moindre que le carbone.

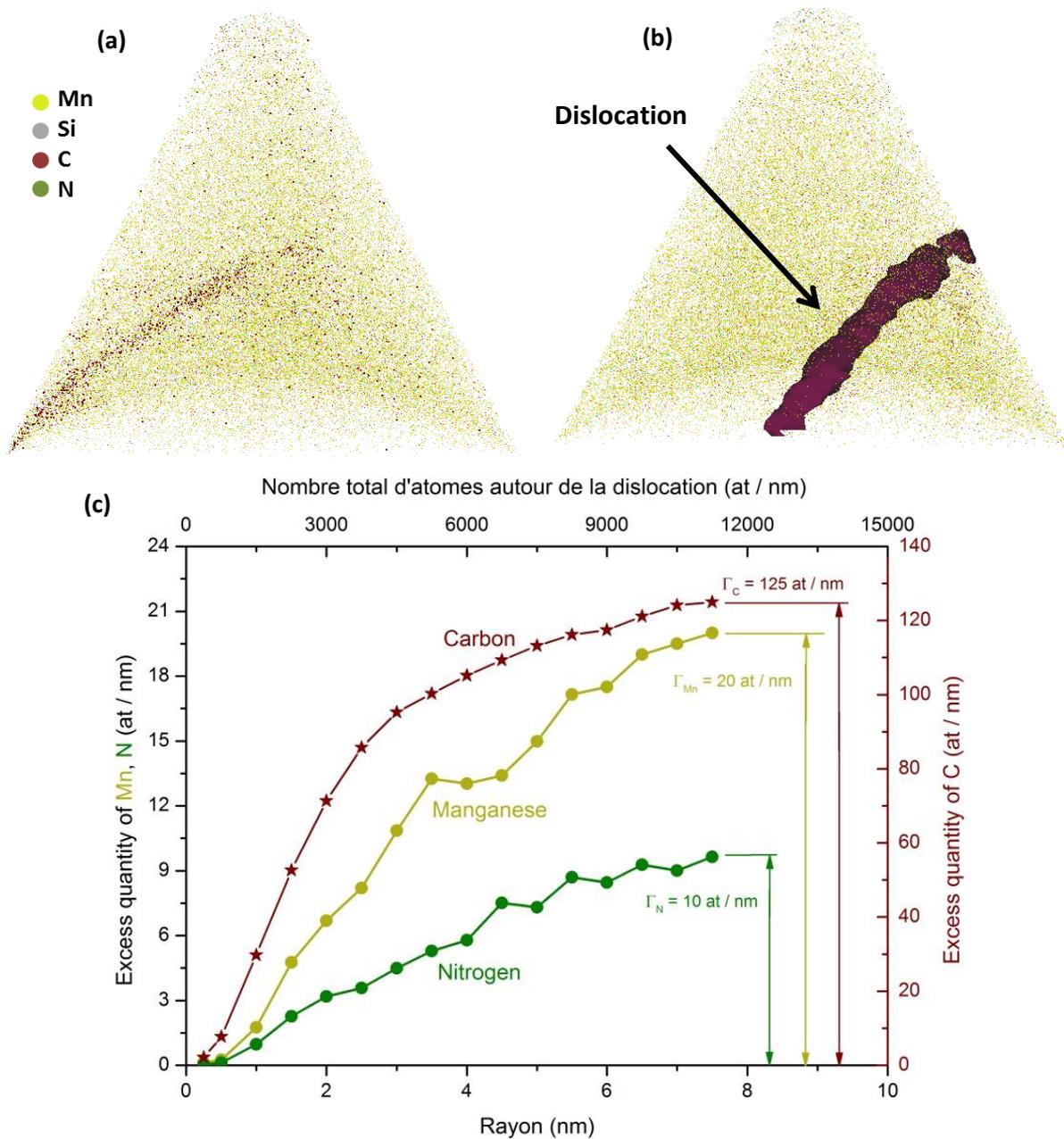


Figure 82 : (a) Volume SAT présentant un enrichissement local en carbone le long d'une ligne. (b) Représentation d'une iso-surface à 2% atomique de carbone. (c) Excès cumulé croissant de solutés autour de la dislocation

Cependant l'observation et l'analyse de cette dislocation nous questionnent. Il s'agit en effet de la seule dislocation observée sur l'ensemble des pointes analysées dans le cadre de cette thèse, environ 200 volumes SAT représentant 850 millions d'atomes. Les parties suivantes viseront à discuter cette problématique.

### III. Confrontation des résultats avec le frottement intérieur

Il semble que l'optimisation des paramètres d'analyse en sonde atomique permette d'accéder à la quantification de la teneur en azote en solution solide. Pour confirmer cela, il est nécessaire de confronter les résultats de SAT à ceux d'une autre technique. Le frottement intérieur est l'une des rares techniques capable d'apporter des informations d'une grande précision quant à la teneur en interstitiels (en azote et en carbone) de la solution solide, tout en moyennant les résultats sur une quantité importante de matière.

#### III.1. Résultats de frottement intérieur

Comme cela a été présenté dans le chapitre 2, le frottement intérieur mesure la dissipation d'énergie entraînée par la relaxation de Snoek, en raison du saut des atomes interstitiels vers des sites plus favorables. Cette dissipation est proportionnelle à la teneur en interstitiels en solution solide. Ce facteur de proportionnalité dépend de nombreux paramètres microstructuraux (phases en présence, densité de dislocations, texture, éléments d'alliages), si bien qu'il est supposé unique pour un matériau donné.

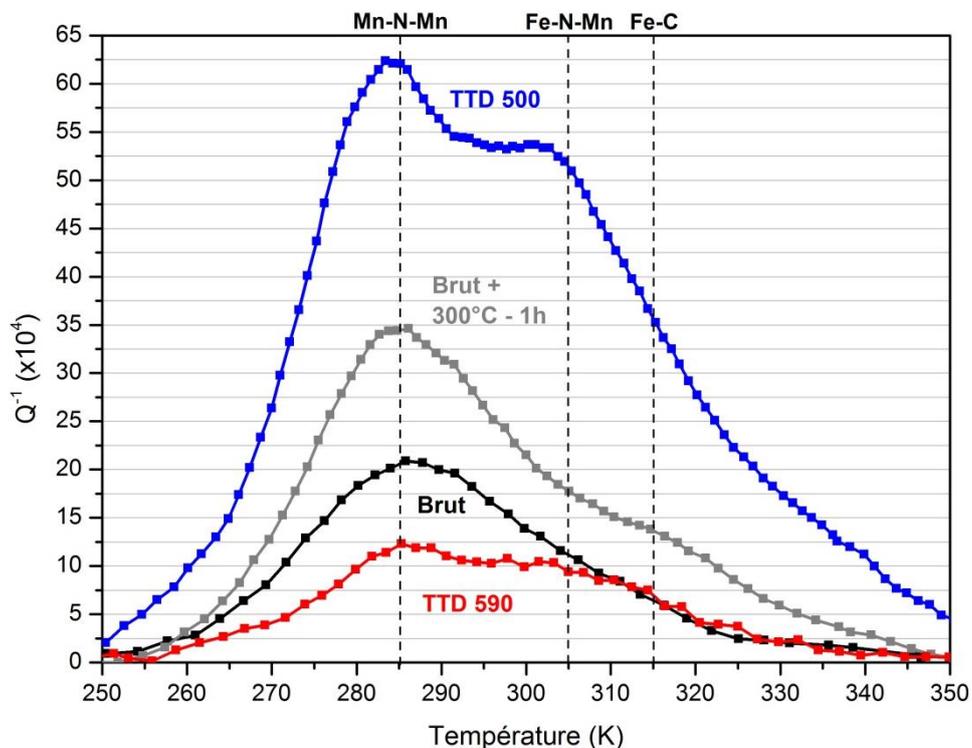


Figure 83 : Spectres de frottement intérieur obtenus sur les 3 échantillons de l'étude

La Figure 83 représente les spectres de frottement intérieur des trois échantillons de l'étude. Un spectre supplémentaire, correspondant à l'échantillon brut de soudage traité pendant 1

heure à 300 °C est également présenté. Le décrétement logarithmique  $Q^{-1}$  des oscillations libres, donc la dissipation d'énergie, est tracé en fonction de la température. Les 4 matériaux présentent un pic vers 285 K, associé aux triplets Mn-N-Mn [73], [74], [113]. On observe également un second pic, particulièrement marqué pour le **TTD 500**, aux environs de 305 K, associé aux triplets Fe-N-Mn. Le pic du carbone est observé à 315 K, notamment dans l'état « brut traité 1h à 300°C ». La présence des pics à 285 K et 305 K est caractéristique de la présence d'azote en solution solide, en interaction avec le manganèse [73], [74], [75], [112], [113]. Il y a donc bien de l'azote libre dans les 3 maquettes. Le pic relatif à la présence de carbone n'est pas observé dans les trois états de référence (**brut de soudage**, **TTD 500** et **TTD 590**). Il se pourrait que le pic relatif au carbone soit masqué par les pics d'azote. Cependant, le pic de carbone est observé dans l'état « brut traité 1 h à 300 °C », probablement en raison de la dissolution des carbonitrides  $\epsilon$ , qui conduisent à rejet de C et N en solution solide.

La dissipation d'énergie,  $Q^{-1}$ , est proportionnelle à la teneur d'interstitiels en solution solide via un coefficient de proportionnalité K, qui n'a pas été calibré dans le cadre de cette étude, mais supposé identique pour tous nos échantillons. On peut donc établir des conclusions qualitatives quant à la teneur d'azote dans les maquettes.

La référence est l'état **brut de soudage**. Comme attendu, le **TTD 590** contient moins d'azote libre, en raison du traitement thermique de détensionnement appliqué. Cependant, le **TTD 500** contient bien plus d'azote libre que le brut de soudage, malgré le traitement thermique appliqué. Ce rejet d'azote est aussi observé lors d'un traitement à 300 °C pendant 1 h. Le **TTD 500** pourrait conduire à la précipitation du carbone rejeté sous forme de cémentite.

### III.2. Confrontation des résultats

L'utilisation couplée de la sonde atomique tomographique et du frottement intérieur permet de discuter la capacité de la SAT à quantifier la teneur d'azote en solution solide. Il avait été déterminé grâce à la SAT (section I.2.c, Figure 65) que la teneur en azote des différents échantillons était la suivante :

- **Brut de soudage**, 450 ppm.at
- **TTD 500**, 520 ppm.at
- **TTD 590**, 400 ppm.at

Rappelons que la teneur en azote nominale a été dosée à 560 ppm at, par analyses chimiques. On obtient un accord qualitatif entre la sonde atomique tomographique et le frottement intérieur. Par rapport à l'état **brut de soudage**, le **TTD 590** conduit bien à une réduction de la teneur en azote libre, tandis que le **TTD 500** entraîne un rejet d'azote en solution solide.

Cependant, il n'y a pas d'accord quantitatif entre frottement intérieur et SAT. Les variations relatives de teneur en azote sont présentées dans le Tableau 8. Considérons d'abord la

réduction de la teneur en azote libre après **TTD 590**, par rapport au **brut de soudage**. Cette réduction est de l'ordre de 11 % d'après la SAT, contre une réduction d'environ 40% d'après le frottement intérieur. De la même manière pour le **TTD 500**, le rejet d'azote en solution solide estimée à la SAT est de l'ordre de 15 %, là où le frottement intérieur estime que la teneur en azote libre après **TTD 500** est 3 fois supérieure à celle de l'échantillon **brut de soudage**.

Tableau 8 : Variations relatives de teneur en azote mesurées en SAT et en frottement intérieur

	SAT (ppm at)	Frottement intérieur (u.a)
<b>Brut de soudage</b>	450	20
<b>TTD 590</b>	400	12
Variation	-11%	-40%
<b>TTD 500</b>	520	60
Variation	+15%	+200%

Les résultats de frottement intérieur semblent ainsi plus fiables que ceux de la sonde atomique tomographique. Nous allons alors essayer d'expliquer cet écart.

### III.3. Origine de cet écart ? Ségrégation sur les dislocations ?

La comparaison des résultats de frottement intérieur et de sonde atomique met en évidence un important désaccord quantitatif entre les deux techniques, bien que la tendance générale soit respectée. Notamment, le surprenant rejet d'azote en solution solide après TTD 500 est bien appréhendé par les deux techniques expérimentales.

La composition nominale en azote des soudures est de 560 ppm.at et la teneur en solution solide serait de 400 à 520 ppm.at d'après les mesures de sonde atomique tomographique. Ainsi, selon le traitement thermique, 70 à 90 % de l'azote subsisterait en solution solide, le reste de l'azote se trouvant alors dans les précipités et ségrégué sur les défauts cristallins. En supposant que le TTD 500 contient 450 ppm.at d'azote en solution (80 % de la concentration nominale), les résultats de frottement intérieur suggèrent que le brut de soudage contiendrait alors 150 ppm.at d'azote en solution et le TTD 590 seulement 75 ppm.at.

Il a été vu que l'effet de la précipitation reste relativement restreint. Les nitrures de vanadium, l'élément le plus nitrurigène disponible, contiennent ainsi 2 à 20 ppm.at d'azote. Le nombre de nitrures de manganèse vus en SAT ne permet pas d'établir précisément la teneur en azote fixée par ces précipités. L'unique précipité vu sur l'ensemble des volumes

issus du TTD 590 permet d'estimer la densité à environ  $1.10^{21} \text{ m}^{-3}$ , ce qui représente environ 5 ppm.at d'azote contenus dans ces précipités.

Intéressons-nous désormais au cas de la ségrégation sur les dislocations. La littérature concernant les soudures en aciers C-Mn met en évidence une densité de dislocations relativement importante, de l'ordre de  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ , même après TTD. On peut alors s'attendre à une importante déplétion de la solution solide par la ségrégation sur les dislocations, de l'ordre de 100 à 200 ppm.at. Or, une unique dislocation a été observée dans les matériaux de l'étude, présentée dans la Figure 82. De plus, la revue bibliographique faite dans le chapitre 2 concernant la ségrégation du carbone sur les dislocations dans les aciers, étudiée par la sonde atomique, montre que peu d'études, environ 20, sont disponibles à ce sujet.

Se pourrait-il alors que la majorité de la ségrégation sur les dislocations ne soit tout simplement pas observée par la sonde atomique tomographique ?

Dans le cadre de cette thèse, environ 200 volumes SAT ont été analysés, pour un total d'environ 850 millions d'atomes collectés. Sachant que le nombre d'atomes par unité de volume dans la ferrite est de  $84,7 \text{ at.nm}^{-3}$ , cela représente un volume total analysé d'environ  $3.10^7 \text{ nm}^3$ , en tenant compte du facteur d'efficacité du détecteur (0,37). Supposons que la densité de dislocations soit effectivement de  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ , il est alors attendu que 3000 nm de dislocations soient interceptés, soit 120 dislocations, c'est-à-dire un volume sur deux environ, en faisant l'hypothèse qu'une dislocation mesure en moyenne 25 nm dans les pointes SAT.

Cette analyse rapide montre bien qu'il existe une problématique concernant l'analyse de la ségrégation des interstitiels sur les dislocations dans les matériaux de cette étude. La section à venir vise à en comprendre l'origine. Y a-t-il bien de la ségrégation sur les dislocations ? La densité de dislocations est-elle très faible ? Existe-t-il une problématique expérimentale liée à la SAT ?

## IV. Observation de la ségrégation des interstitiels sur les dislocations par sonde atomique

Les écarts de mesure de concentration des interstitiels entre SAT et frottement intérieur, ainsi que le faible nombre de publications concernant la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations étudiée à la sonde atomique (voir chapitre 2), nous amènent à supposer que la SAT pourrait présenter des artefacts lors de nos analyses, modifiant la distribution des atomes. Nous commencerons dans un premier temps par étudier les dislocations et s'assurer de leur présence dans les volumes analysés. Dans un second temps, les atomes interstitiels seront étudiés, notamment leur distribution dans les volumes de sonde. Enfin, les interactions interstitiels-dislocations seront étudiées via une corrélation entre MET et SAT.

Dans le but de comprendre pourquoi la ségrégation sur les dislocations semble ne pas être observée dans les matériaux de l'étude, nous nous focaliserons, en SAT, sur l'étude du carbone. Le signal du carbone ne souffre en effet d'aucun recouvrement par d'autres espèces chimiques plus abondantes. De plus, il est attendu que le carbone ségrège fortement sur les dislocations.

### IV.1. Etude des dislocations

La SAT permet de mettre en évidence une éventuelle ségrégation chimique autour des défauts cristallins, mais elle ne permet pas d'observer directement ce défaut, sauf dans de rares cas particuliers [114], [115], [116]. Nous commencerons alors notre étude par nous assurer que les dislocations, en tant que défauts cristallins, sont bien présentes dans le matériau et dans les échantillons.

Dans un premier temps, des analyses MET sur des lames minces sont réalisées pour estimer la densité de dislocations, et donc la probabilité d'intercepter ce défaut en SAT. Par la suite, des pointes SAT sont observées en MET, afin d'accéder à la structure cristallographique des pointes et de visualiser les éventuelles dislocations présentes dans les pointes. Enfin, des analyses de Field Ion Microscopy (FIM) seront présentées, afin d'observer la maille cubique centrée, en 3 dimensions. Cette analyse permet d'observer les dislocations, en tant que défauts cristallins, au cours d'une évaporation semblable à celle réalisée en SAT.

#### IV.1.a. *Présence de dislocations dans les lames*

Des lames minces pour analyses MET ont été réalisées dans les échantillons **brut de soudage** et **TTD 590**, avec l'objectif de déterminer la densité, la structure et la nature des dislocations, après l'opération de soudage et après le TTD nominal, 90 minutes à 590 °C.

Les images (a) et (b) de la Figure 84 sont issues de la ferrite polygonale, pour l'échantillon brut de soudage (a) et TTD 590 (b). La figure (c) correspond à la ferrite aciculaire, caractérisée par des grains plus petits, dans l'échantillon brut de soudage. Enfin, l'image (d) est obtenue dans la ferrite polygonale, après TTD 590, à une échelle plus petite.

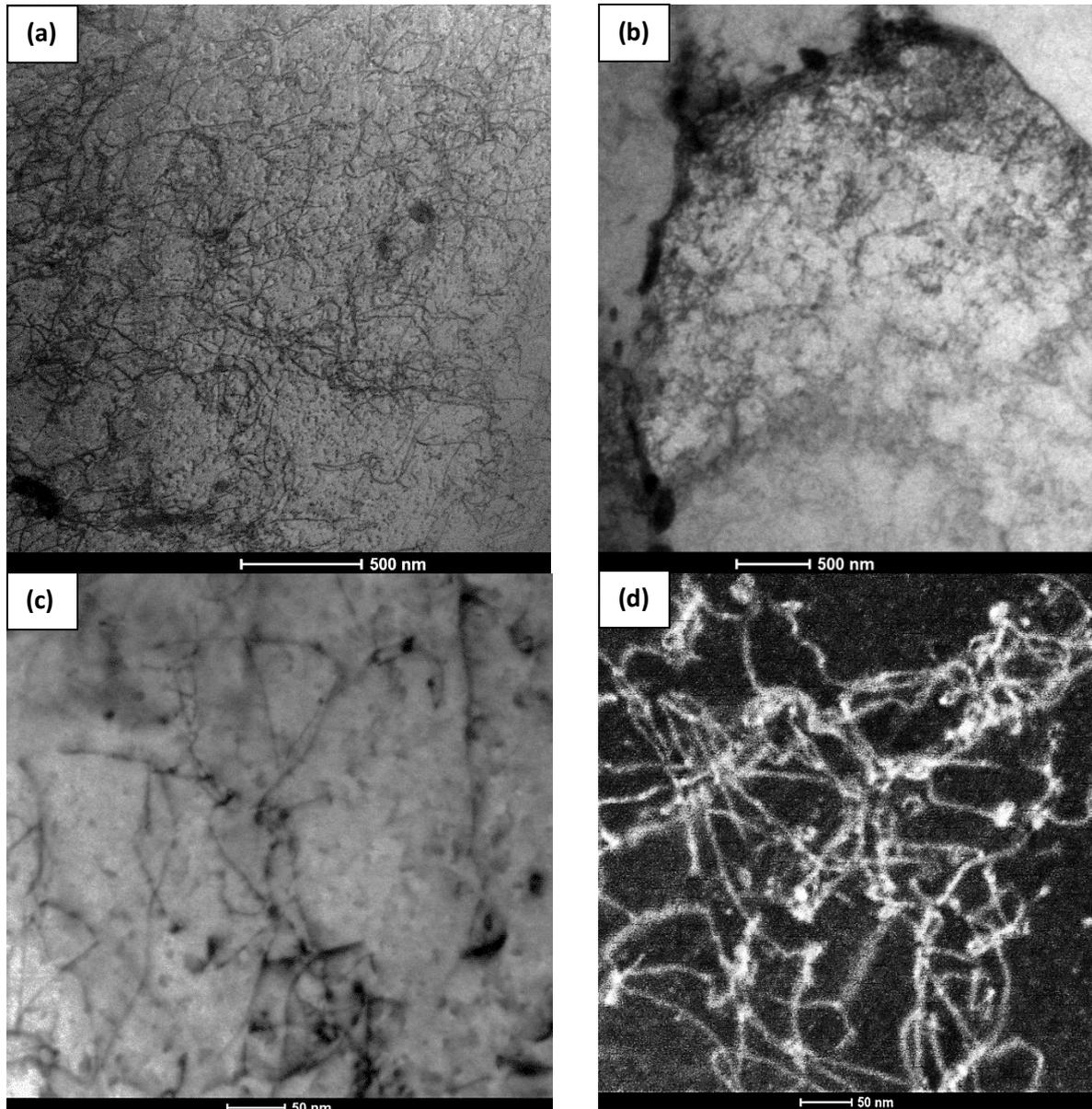


Figure 84 : Images MET mettant en évidence les dislocations dans le matériau. (a) Brut de soudage, ferrite polygonale (b) TTD 590, ferrite polygonale (c) brut de soudage, ferrite aciculaire (d) TTD 590, ferrite polygonale

Les observations MET ont permis de déterminer la densité de dislocations dans les matériaux de l'étude, par la méthode du line intercept [158]. La densité de dislocations est estimée à  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ , indépendamment des microstructures et des traitements thermiques appliqués, en accord avec d'autres résultats disponibles dans la littérature [159].

A ce jour, environ 850 millions d'atomes ont été évaporés dans le cadre de cette étude, ne mettant en évidence qu'une unique dislocation. La densité de dislocations vue à la sonde serait donc d'approximativement  $10^{12} \text{ m}^{-2}$ , 2 ordres de grandeur inférieure à celle attendue. Il est donc possible d'affirmer qu'il existe une problématique expérimentale, concernant la capacité de la SAT à observer la ségrégation sur les dislocations dans les matériaux de l'étude.

On peut alors imaginer différentes hypothèses :

- Les dislocations ne sont plus présentes dans les pointes, en raison de l'usinage au FIB ?
- Les dislocations sont mobiles au cours de l'analyse ?
- Les interstitiels peuvent s'homogénéiser dans le volume, au cours de l'analyse ?

Ces hypothèses seront étudiées les unes après les autres.

#### **IV.1.b. Dislocations dans les pointes**

Une première hypothèse pour tenter d'expliquer la non-observation de ségrégation en sonde atomique reposerait sur un important endommagement lors de l'usinage au FIB, ou un échauffement de la pointe, qui permettrait à une dislocation de se mettre en mouvement et quitter la pointe via une surface libre. Cette éventualité a été étudiée en préparant des pointes SAT au FIB, par la méthode habituelle du « lift-out », mais ensuite en les collant sur des grilles pour les analyser au MET.

Les images MET de la Figure 85 sont issues de l'échantillon brut de soudage. Les images (a) et (c) représentent deux pointes SAT préparées au FIB, dans lesquelles des dislocations sont clairement visibles et pointées en rouge. Les images (b) et (d) sont issues des mêmes pointes (respectivement (a) avec (b) et (c) avec (d)), observées dans une orientation différente. Ce changement d'orientation place les dislocations en condition d'extinction, de sorte qu'elles ne soient plus observables. Cela confirme qu'il s'agit bien de dislocations.

Ainsi, les observations au MET de deux pointes SAT prélevées aléatoirement dans le matériau brut de soudage mettent en évidence 3 dislocations, dont au moins une, figure (a), serait aisément analysable en sonde, au vu de sa faible distance par rapport à l'extrémité de la pointe. La préparation FIB des pointes SAT ne peut donc pas être tenue responsable de la non-observation de la ségrégation sur les dislocations.

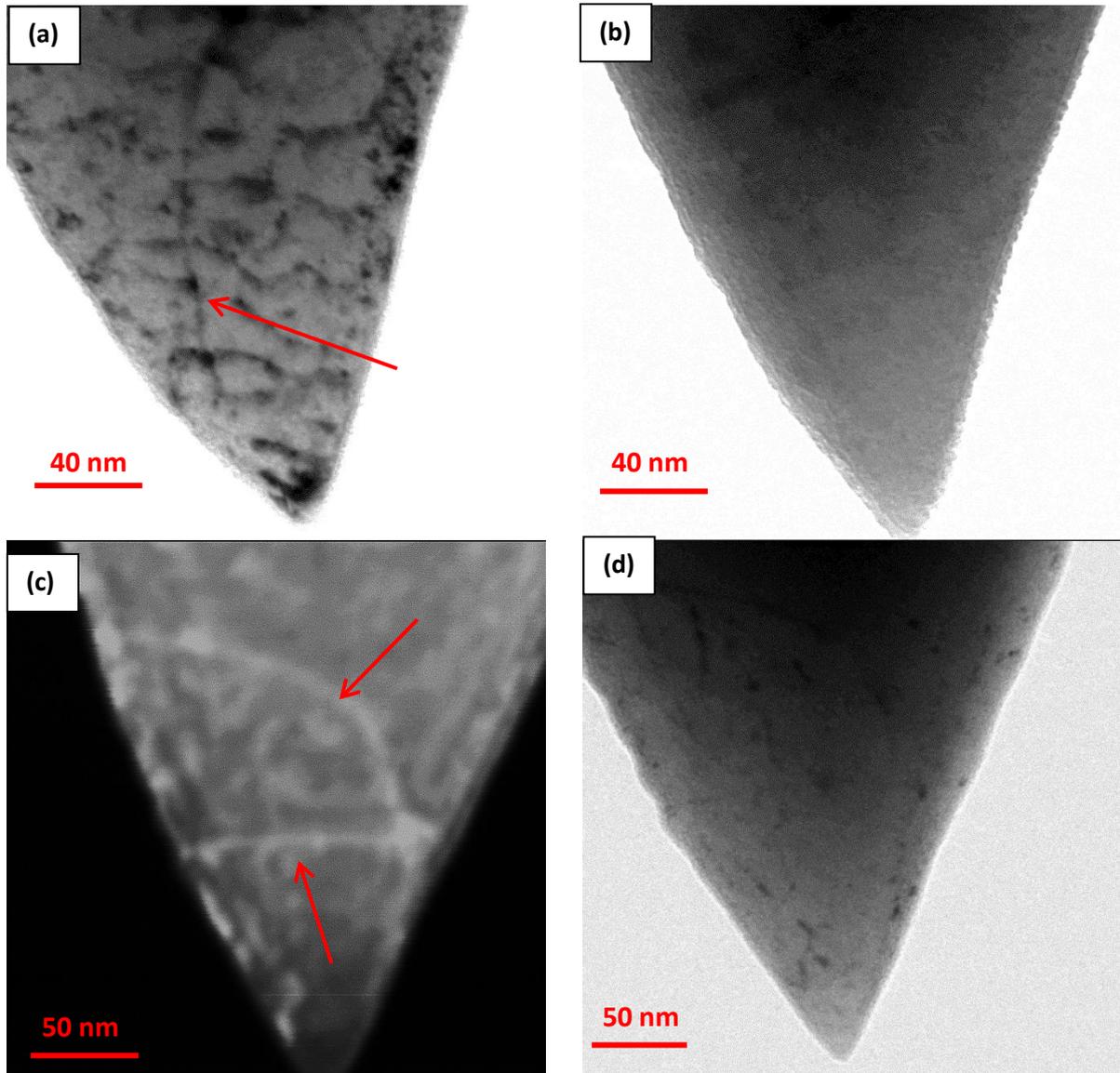


Figure 85 : (a) Image MET d'une pointe SAT préparée dans l'échantillon brut de soudage. Une dislocation dans l'image (a) est pointée en rouge. (b) Rotation de la même pointe SAT, permettant d'éteindre la dislocation. (c) Image MET en champ sombre d'une autre pointe SAT issue de l'échantillon brut de soudage. 2 dislocations sont présentes, pointées en rouge. (d) Rotation de la pointe SAT permettant d'éteindre les dislocations

#### IV.1.c. FIM : Pas de dislocations

Les observations MET précédentes montrent bien que les dislocations sont présentes dans les pointes SAT après préparation FIB. Cependant, il ne faut pas sous-estimer les contraintes appliquées lors de l'évaporation sous effet de champ. Celles-ci étant suffisantes pour fracturer les pointes, elles pourraient tout autant mettre les dislocations en mouvement.

Il a donc été décidé de conduire des analyses de microscopie ionique sous champ électrique, Field Ion Microscopy (FIM) [142]. Cette technique est en tout point similaire à la sonde atomique. Cependant, la chambre d'analyse contient un gaz qui va s'ioniser en surface de la pointe à analyser, révélant ainsi la structure en surface de l'échantillon. L'augmentation

progressive de la tension permet d'évaporer les atomes constitutifs de la pointe, qui ne seront pas collectés. On peut alors, grâce à l'ionisation du gaz en surface, obtenir une image de la nouvelle structure atomique en surface de la pointe.

La superposition de l'ensemble des images collectées permet alors de réaliser un film, montrant l'évolution de la structure atomique en surface de la pointe au cours de l'analyse. Il est également possible de réaliser une reconstruction 3D du volume, en superposant les images. L'accès à la structure atomique met par ailleurs en évidence les défauts cristallins émergeant à la surface de la pointe. Les précipités, joints de grain et dislocations sont reconnaissables à la distorsion de la maille qu'ils produisent.

La Figure 86 est un extrait de film montrant la structure atomique en surface d'une pointe en tungstène au cours de son évaporation par FIM [160]. Chaque point lumineux est un atome de tungstène sur lequel le gaz image (un mélange d'hélium et d'argon) est venu s'ioniser. Une dislocation vis est observable, pointée par la flèche. Elle est reconnaissable au défaut de fermeture qu'elle provoque ainsi que par sa forme en spirale.

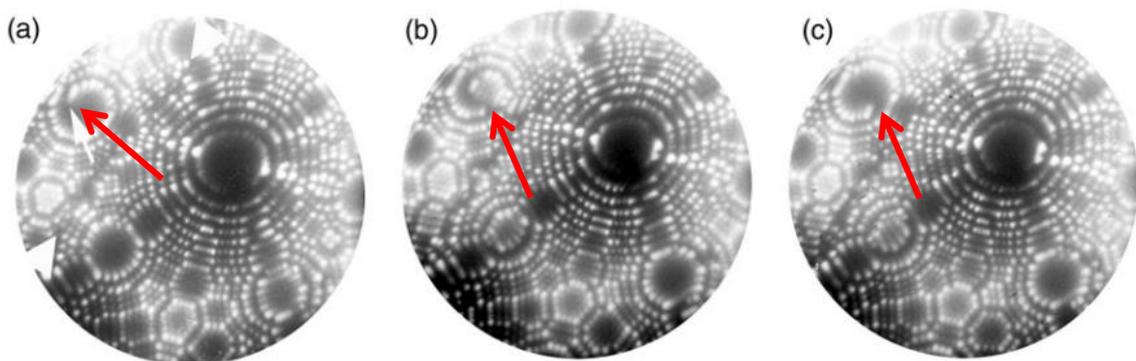


Figure 86 : (a-c) Images FIM montrant la structure atomique à la surface d'une pointe en tungstène au cours de l'évaporation. Une dislocation vis est observable, pointée par la flèche rouge, et reconnaissable à sa forme caractéristique en spirale [160]

Plusieurs analyses FIM ont été réalisées sur un échantillon TTD 500, sur des profondeurs allant de 100 à 400 nm. Exceptionnellement, les pointes ont été réalisées par attaque électrolytique [161]. La zone de prélèvement n'est donc pas connue.

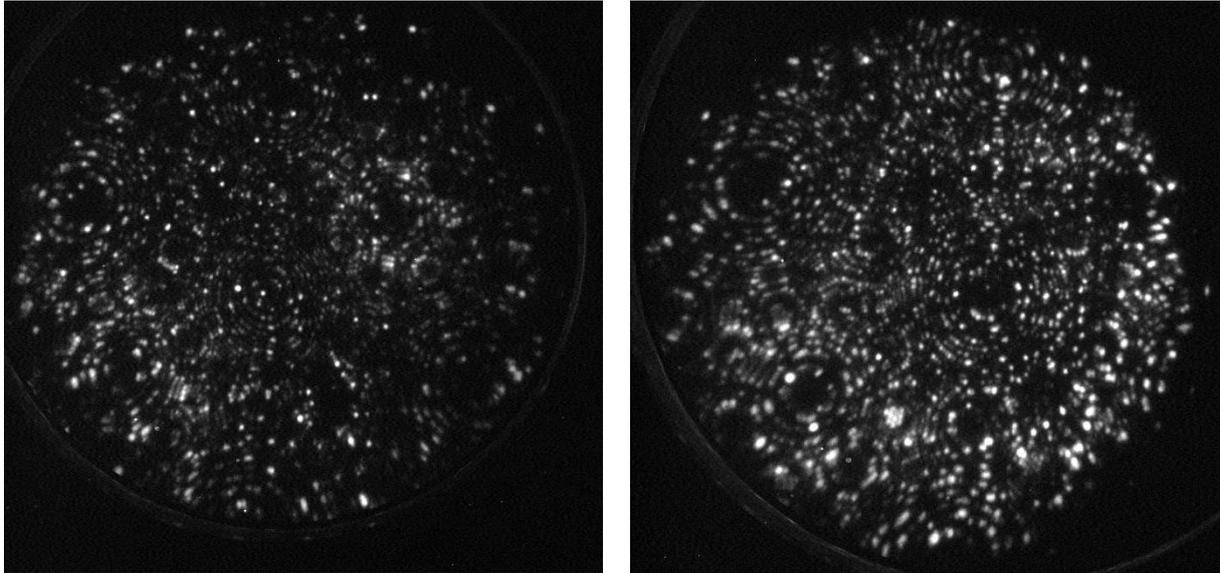


Figure 87 : Images FIM caractéristiques obtenues dans l'échantillon TTD 500. Malgré le volume conséquent de matière analysé, aucune dislocation n'a pu être mise en évidence

Des images caractéristiques de ces analyses sont présentées dans la Figure 87. Lors de ces analyses, il n'a pas été possible d'observer de dislocations dans les pointes FIM, alors qu'il a été montré qu'elles sont présentes dans les pointes avant analyse (Figure 85). **Il semblerait donc que les dislocations quittent les pointes au cours des analyses SAT et FIM.**

Ce résultat est crucial pour la suite de cette étude. Il met en lumière la possibilité que les dislocations « s'échappent » de la pointe au cours de l'analyse, expliquant peut-être le peu d'observation de la ségrégation sur les dislocations en SAT dans les aciers C-Mn. De nombreuses questions subsistent tout de même. Qu'advient-il des interstitiels ségrégés autour de la dislocation ? Pourquoi ne sont-ils pas observés le long d'une ligne lors des analyses SAT ? Peuvent-ils diffuser et se répartir de manière homogène pendant l'analyse, à 50 K ? Il est ainsi désormais nécessaire de s'intéresser à la teneur en interstitiels dans les volumes SAT analysés.

## IV.2. Interstitiels libres

Les analyses FIM semblent montrer que, dans nos matériaux, les dislocations quittent la pointe lors d'une analyse FIM, et SAT, sous effet de champ. Pour autant, il est difficile de comprendre comment les interstitiels pourraient diffuser au cours de l'analyse, sur plusieurs dizaines de nanomètres afin de s'homogénéiser, à des températures de l'ordre de 50 K.

### IV.2.a. C et N en solution solide

On pourrait formuler l'hypothèse qu'il n'y a simplement pas de ségrégation sur les dislocations dans les matériaux étudiés. Cependant, la ségrégation du carbone sur les

dislocations est un phénomène connu, largement étudié expérimentalement, de manière directe ou indirecte comme nous l'avons vu au chapitre 1. De plus, toutes les simulations s'accordent à dire que le carbone doit ségréger sur les dislocations, et entraîner un ancrage fort de ces dernières [133], [162], [163], [164], [165].

Par ailleurs, les analyses de frottement intérieur (Figure 83), et de sonde atomique montrent bien la présence de carbone et d'azote dans le matériau en solution solide. Il y a donc des interstitiels libres dans les pointes SAT et il est attendu qu'ils ségrègent sur les dislocations, qui ont bien été observées dans les pointes SAT (Figure 85).

#### IV.2.b. Distribution du carbone

Dans le cadre de cette thèse, environ 850 millions d'atomes ont été évaporés en SAT dans les divers échantillons. Dans l'ensemble de ces volumes, il a été décidé d'étudier la distribution du carbone. Pour se faire, seuls les volumes homogènes, sans défauts contenant du carbone (joints de grain, cémentite ...) ont été conservés. Cela représente près de 150 millions d'atomes pour les pointes ayant subi un traitement thermique (TTD 500 ou TTD 590) et près de 180 millions d'atomes pour les pointes sans traitement thermique (brut de soudage et brut de soudage rompu en traction à l'ambiante). Parmi les volumes restants, la distribution des concentrations en carbone dans les pointes a été étudiée (Figure 88). Les matériaux bruts (a) sont en gris, les TTD (b) en rouge.

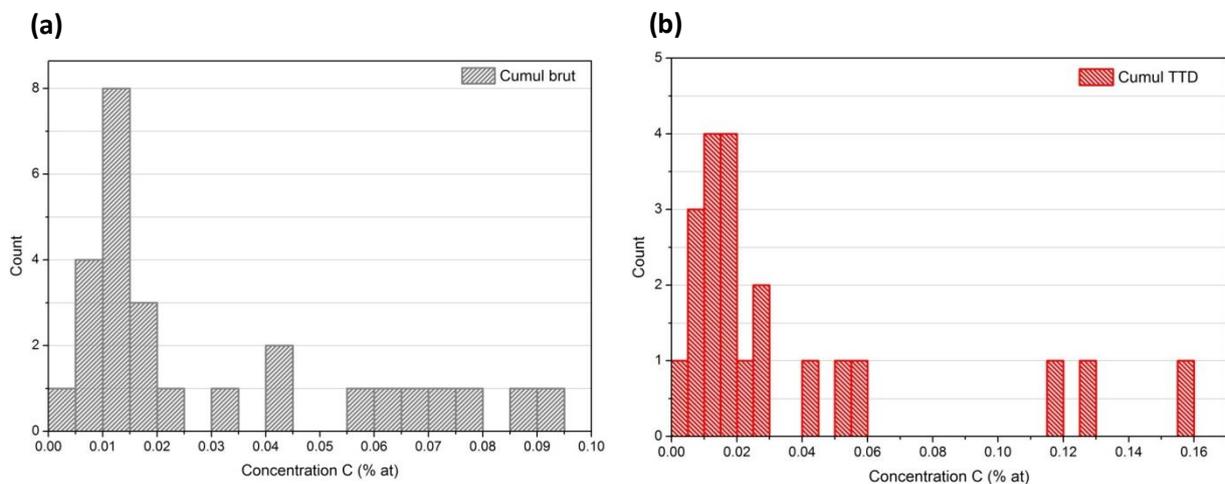


Figure 88 : Distribution de la concentration en carbone en solution solide dans les échantillons (a) brut de soudage et (b) après TTD

On remarque que, pour les bruts et les TTD, il existe une dispersion des valeurs de concentration dans les volumes analysés, allant de 0,01 à 0,15 % at. Une première population se caractérise par une faible teneur en carbone, inférieure à environ 200 ppm.at. La distribution semble gaussienne, centrée aux alentours de 100 ppm.at. Cela pourrait correspondre à la solution solide en carbone.

Nous définissons la valeur de 200 ppm.at comme la frontière entre les volumes SAT dont les concentrations peuvent correspondre à la solution solide et les autres volumes, dont les concentrations sont plus élevées. De nombreuses pointes, brutes ou traitées thermiquement, présentent une concentration en carbone bien plus importante, pouvant atteindre 0,1 % ou plus. Rappelons que nous étudions ici seulement les pointes homogènes, sans défauts, contenant du carbone. Il semblerait alors que de nombreuses pointes aient une teneur de carbone en « solution solide » particulièrement élevée, 5 à 6 fois supérieure à la valeur attendue.

En utilisant la valeur de 200 ppm.at comme la distinction entre les deux populations, on peut alors déterminer la moyenne des concentrations de chaque population, ainsi que le pourcentage de pointes présentant un excès anormal en carbone (Figure 89).

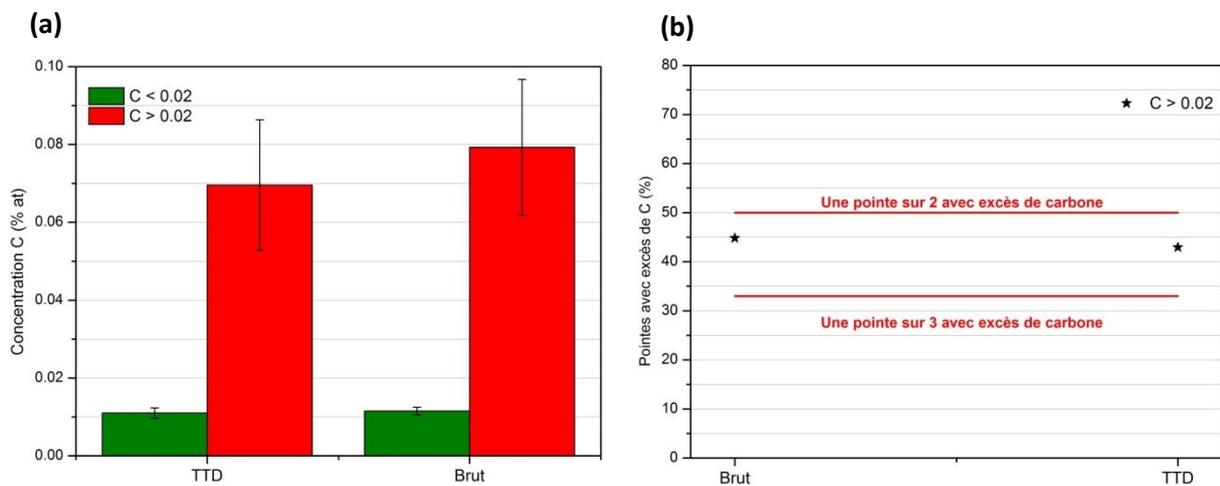


Figure 89 : (a) Moyenne des concentrations en carbone dans les pointes dont la teneur en C est inférieure à 200 ppm.at (vert) ou supérieure à 200 ppm.at (rouge). (b) Proportion de pointes dont la teneur en C est supérieure à 200 ppm.at, considérée comme une teneur anormalement élevée

Le graphique (a) présente les moyennes de concentration en carbone obtenues pour chaque population (inférieure à 200 ppm.at en vert, supérieure à 200 ppm.at en rouge), pour chaque état thermique. On note ainsi que la population « faible concentration », assimilée à la solution solide, a une moyenne de  $100 \pm 15$  ppm.at. Ces valeurs sont pratiquement identiques entre les échantillons bruts et TTDs. Cependant, la population « forte concentration » présente une moyenne bien plus élevée, de l'ordre de 700 ou 800 ppm.at (bruts et TTDs), avec une dispersion bien plus importante. Ces valeurs de concentration ne peuvent pas être assimilées à de la solution solide.

Par ailleurs, le graphique (b) montre qu'environ 45 % des pointes analysées appartiennent à la population « forte concentration », soit une pointe toutes les 2 à 3 pointes, indépendamment du traitement thermique réalisé. Ce pourcentage est particulièrement proche de la probabilité d'intercepter une dislocation en sonde atomique, 50 %.

Il serait possible que la population « forte concentration » soit liée à un excès de carbone sur les dislocations présentes dans les volumes, mais non observées lors de la reconstruction.

#### IV.2.c. Distribution de l'azote

Une étude similaire est faite concernant la distribution de l'azote dans les pointes SAT. A nouveau, les volumes présentant de fortes hétérogénéités en azote sont exclus. Les pointes présentant quelques précipités VN sont conservés. En raison de leurs petites tailles, ces précipités ne faussent que peu la mesure de la solution solide dans le volume complet. En effet, un précipité VN de taille importante contient généralement 150 atomes d'azote détectables, voir section II.2.a. Dans un volume de 5 millions d'atomes, cela représente 30 ppm.at d'azote.

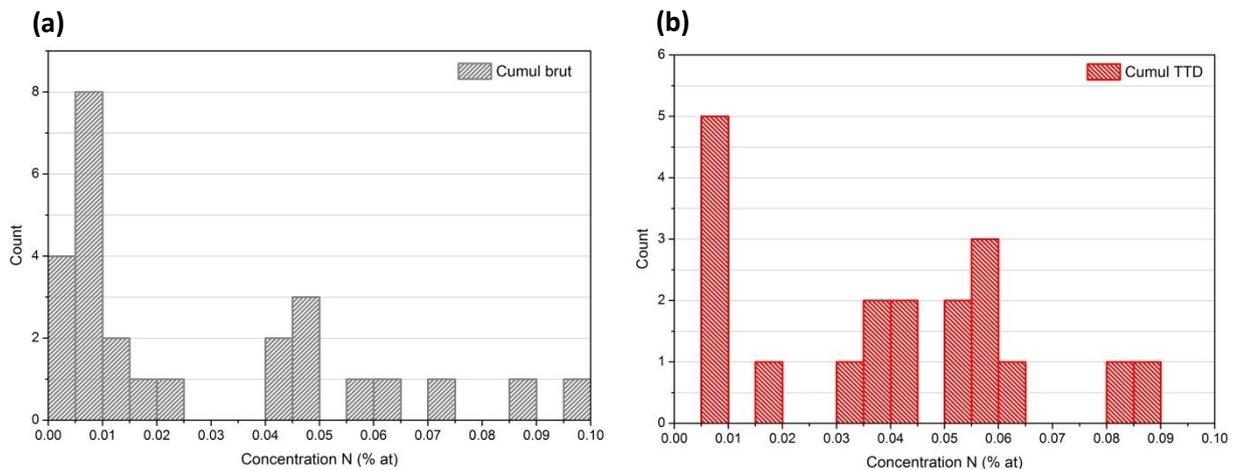


Figure 90 : Distribution de la teneur en azote en solution solide dans (a) brut de soudage et (b) après TTD 590

On observe, à l'image du carbone, une dispersion des concentrations d'azote en solution, Figure 90. L'une se caractérise par une très faible concentration, avec une distribution proche d'une gaussienne, tandis que l'autre se caractérise par des volumes riches en azote, avec une forte dispersion des concentrations mesurées.

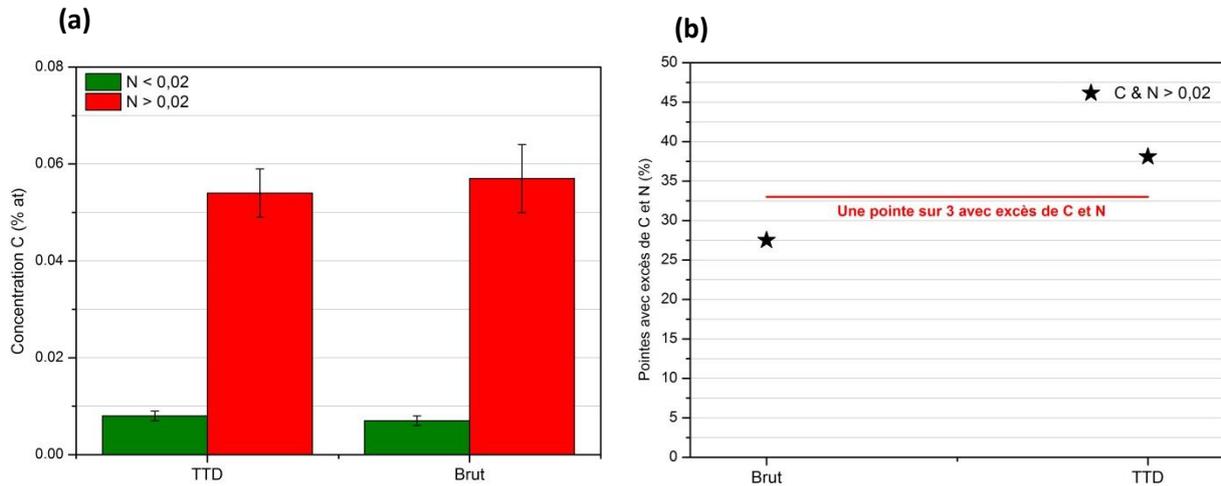


Figure 91 : (a) Moyenne des concentrations en azote dans les pointes dont la teneur en N est inférieure à 200 ppm.at (vert) ou supérieure à 200 ppm.at (rouge). (b) Proportion de pointes dont la teneur en C et en N est supérieure à 200 ppm.at, considérée comme une teneur anormalement élevée

Nous distinguons à nouveau les deux populations par un seuil à 200 ppm.at, Figure 91 (a). Cela met bien en évidence une population à très faible teneur en azote, avec une faible dispersion des mesures et une population à forte teneur en azote, avec une forte dispersion des mesures. Il est intéressant de remarquer que les pointes à forte teneur en azote sont celles où la décomposition des ratios isotopiques du silicium a pu être menée. Pour la population à faible teneur en azote, il n'était pas possible de discerner l'éventuelle présence d'azote masquée par le pic de silicium à 14 Da. La concentration réelle d'azote en solution solide est donc probablement supérieure à celle indiquée dans le graphe.

Nous ne pouvons pas totalement exclure que la présence de petites particules VN impacte la distribution de l'azote dans les pointes de SAT. Nous avons alors représenté, Figure 91 (b), la proportion de pointes présentant simultanément une forte teneur en carbone et une forte teneur en azote en solution solide, soit 200 ppm.at de chaque élément. Cette proportion est comprise entre 28 et 40 %.

Ainsi, environ 1 pointe sur 3, indépendamment du TTD, contient une teneur anormalement élevée de carbone et d'azote, attribuée à la solution solide. A nouveau, cette proportion est très proche de la probabilité d'intercepter une dislocation en SAT dans les soudures de l'étude.

Nous pouvons alors formuler l'hypothèse suivante. Les pointes SAT contiendraient des dislocations, ségréguées, à minima, par le carbone et probablement par l'azote. Au cours de l'analyse, les dislocations sortiraient de la pointe, sous l'effet du champ électrique. **Les atomes de carbone et d'azote initialement ségrégués seraient collectés lors de l'analyse, mais faussement reconstruits de manière homogène dans les volumes SAT.** Cet artefact lors des analyses conduirait ainsi à distribuer l'excès d'interstitiels sur les dislocations dans l'ensemble du volume SAT. Cela pourrait expliquer l'origine des pointes SAT à « forte concentration » d'interstitiels.

#### IV.2.d. Corrélation MET – SAT

L'utilisation conjointe du MET et de la SAT est nécessaire pour comprendre et expliquer la problématique rencontrée. Cette corrélation MET-SAT est faite de deux manières.

Nous commencerons par exposer des résultats obtenus via les deux techniques, sur des échantillons distincts, avant de présenter des résultats d'études corrélatives à proprement parler : MET et SAT sur la même pointe.

Les images MET prises dans les différents échantillons mettent en évidence une précipitation relativement importante sur les dislocations, illustrée dans la Figure 92. Il s'agit là de petits précipités, qui correspondent très probablement aux nitrures de vanadium, nitrures de manganèse et carbonitrures de manganèse, identifiés et présentés dans les sections II.1.b et II.2.

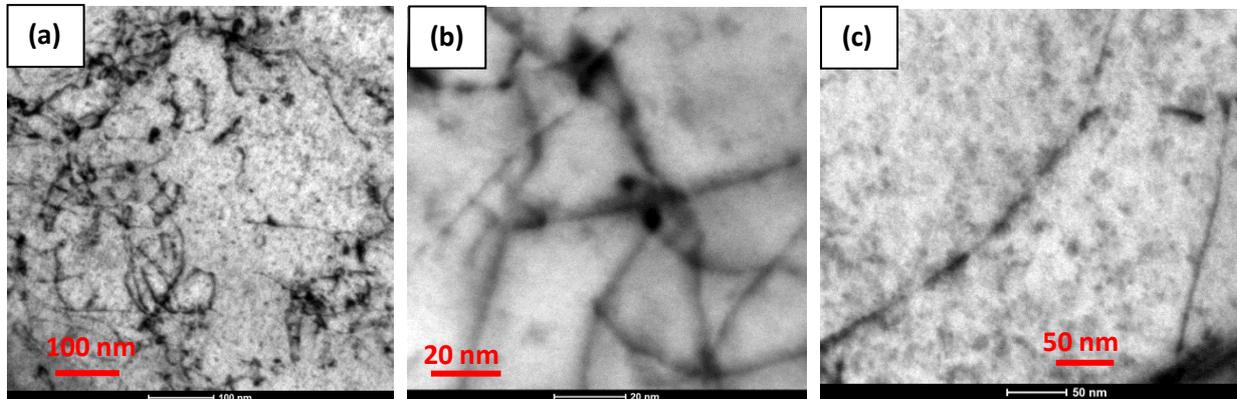


Figure 92 : Images MET mettant en évidence la précipitation de petites particules sur les dislocations. (a) TTD 590 (b-c) brut de soudage

Or, les volumes présentés dans les figures 73, 75 et 76 de la section II.2 contiennent tous de petits nitrures. Il est donc très probable que ces précipités soient initialement sur des dislocations, du fait de leur alignement et des observations faites au MET. Pour autant, aucune trace de ségrégation autour d'une dislocation n'est observée dans ces pointes. De plus, bien que les précipités ne contiennent pas de carbone, la concentration en carbone globale dans les volumes est particulièrement élevée.

L'analyse croisée entre images MET et volumes SAT laisse donc penser que les dislocations sont présentes (ou ont été présentes) dans les pointes, avec une ségrégation du carbone autour de celles-ci. Le carbone ségrégé est bien collecté lors de l'analyse SAT, mais il est observé de manière homogène. Soit le carbone s'est homogénéisé avant l'analyse, soit il est reconstruit au mauvais endroit lors de la reconstruction des volumes.

Les analyses corrélatives MET-SAT se sont révélées complexes à réaliser. Le résultat d'une telle analyse est présenté sur la Figure 93. Le volume SAT, image (b) est composé de 4 millions d'atomes, parmi lesquels on peut observer 2 nitrures de vanadium, en violet. Aucune ségrégation n'est clairement visible dans ce volume. L'analyse de l'image MET (a) est

plus complexe. Une zone fortement contrainte est observable dans le haut de la pointe, reconnaissable aux zones sombres. Il semblerait que les 2 petits précipités VN se situent dans cette zone, et que des dislocations soient également présentes dans cette zone. Il est à noter que la teneur en carbone de la « solution solide » dans le volume SAT est de 620 ppm.at, c'est-à-dire 5 fois supérieure à la valeur attendue.

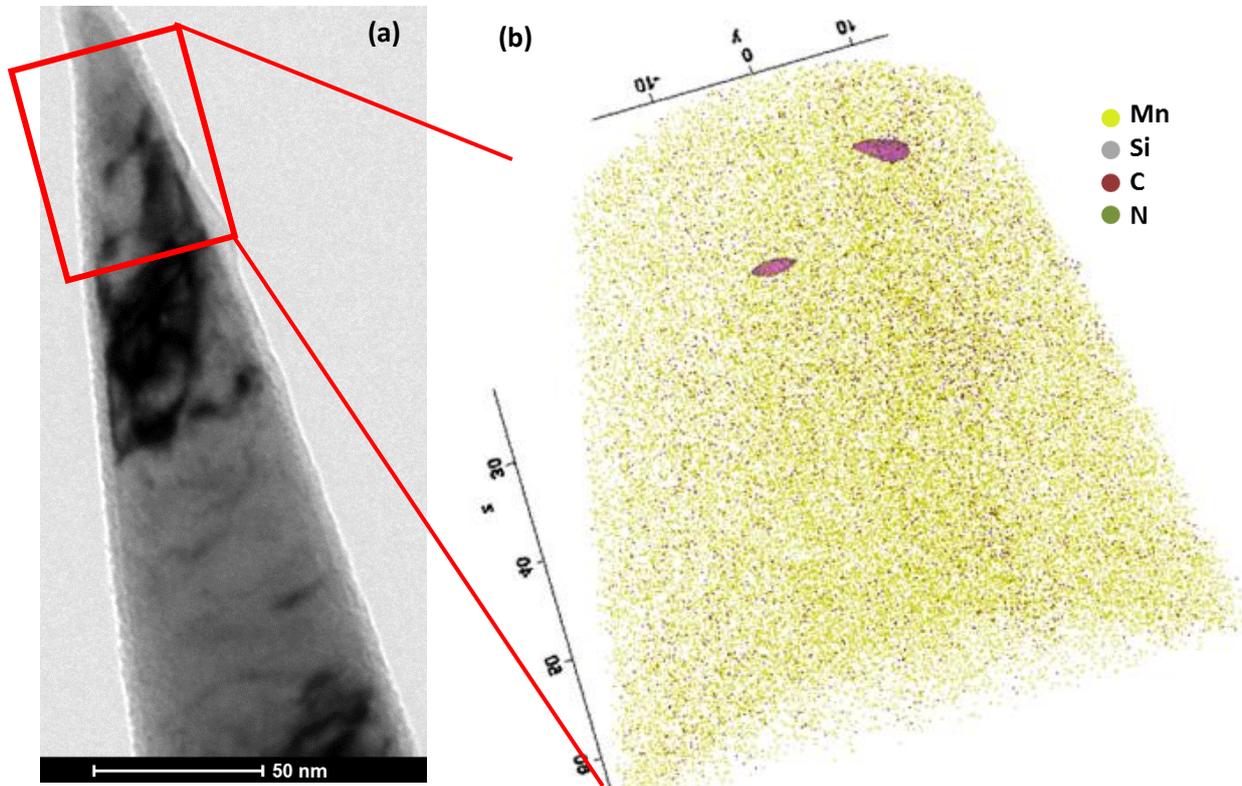


Figure 93 : Analyse corrélative MET-SAT sur un même volume. (a) Image MET de la pointe avant analyse SAT et (b) Volume SAT reconstruit

Cette analyse corrélative MET-SAT semble donc montrer que la ségrégation du carbone sur les dislocations n'est pas observée dans les conditions de cette étude. Des analyses supplémentaires sont tout de même nécessaires pour confirmer cette « non-observation ».

#### IV.2.e. Mécanismes à l'origine de cette problématique

Il semble donc que le carbone, et plus largement les interstitiels, ségrègent bien sur les dislocations, mais qu'un artefact expérimental ne permet pas d'observer systématiquement cette ségrégation dans nos soudures. Reprenons alors l'ensemble des résultats obtenus concernant les dislocations, les interstitiels et la ségrégation de ces derniers sur les dislocations.

Le schéma de la Figure 94 récapitule les résultats obtenus dans les différents états. Ainsi, le matériau massif de notre étude contient des dislocations, comme l'ont montré les images MET sur les lames minces. De plus, les analyses de frottement intérieur témoignent de la

présence de carbone et d'azote en solution solide. D'après la littérature disponible à ce sujet, il est donc attendu que les interstitiels ségrègent sur les dislocations dans les aciers C-Mn. Cette supposition sera confirmée par des essais de traction, présentés dans le chapitre suivant.

Le matériau taillé en pointe au FIB contient toujours des dislocations, imagées au MET sur les pointes, ainsi que des atomes interstitiels, analysés en sonde atomique tomographique. A ce stade, il n'est pas possible d'être catégorique quant à la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations.

Par la suite, les pointes analysées en SAT contiennent toujours des interstitiels, mais la ségrégation sur les dislocations n'est pas observée. Cette technique ne permet pas de savoir si une dislocation, en tant que défaut cristallin, est présente dans le volume analysé. Cependant, les analyses FIM semblent montrer que les dislocations ne sont pas présentes dans les pointes pendant l'analyse.

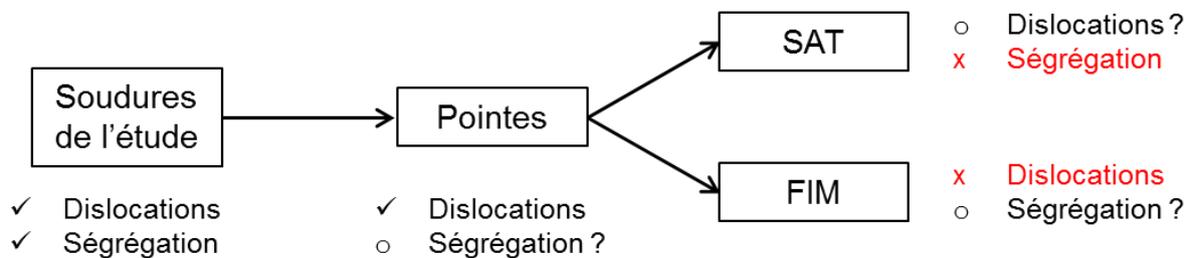


Figure 94 : Schéma récapitulatif des résultats obtenus quant à la présence de dislocations et solutés interstitiels dans les matériaux de l'étude

Ainsi, les techniques reposant sur des pointes dont le rayon de courbure est nanométrique et sur le principe d'évaporation sous effet de champ renvoient des résultats surprenants, en désaccord avec les autres méthodes. Nous formulons ainsi l'hypothèse suivante :

**Il se pourrait que la géométrie particulière des échantillons, à savoir des pointes au rayon de courbure nanométrique, conduise à une déségrégation des interstitiels sur les dislocations, dans le cas des soudures en acier C-Mn de cette étude.**

Cette conclusion est surprenante. En effet, la sonde atomique tomographique a démontré sa capacité à observer la ségrégation sur les dislocations dans différents matériaux [142], [166], [167], [168], [169]. Dans le cas des aciers, l'emploi de la sonde atomique tomographique a permis de démontrer la ségrégation du carbone sur les dislocations [122]. Une revue de la littérature concernant l'observation de la ségrégation du carbone sur les dislocations dans les aciers a été faite dans le chapitre 2. Cette revue a pointé un résultat intéressant : peu de publications à ce sujet sont disponibles dans la littérature. La ségrégation du carbone est clairement mise en évidence dans certaines études [13], [84], [128], [170], tandis qu'elle est plus discutable dans d'autres [121], [124], [132]. Une singularité semble apparaître dans le cas de la ségrégation du carbone sur les dislocations dans les aciers, déjà évoquée dans le

chapitre 2 : la ségrégation du carbone semble être toujours accompagnée de la ségrégation d'éléments substitutionnels tels que le molybdène ou le nickel.

L'absence de littérature conséquente sur un sujet aussi fondamental, et d'importance industrielle, qu'est la ségrégation du carbone sur les dislocations dans les aciers laisse à penser que d'autres équipes de recherche ont été confrontées à la même problématique. Par ailleurs, il a été démontré que l'analyse du carbone dans les aciers en SAT peut être complexe. Le carbone peut en effet se déplacer en surface de la pointe, au cours des analyses SAT [171], en raison du fort champ électrique nécessaire à son évaporation, par rapport au fer. De plus, il a été démontré que la distribution du carbone peut apparaître hétérogène dans les aciers, en raison d'un enrichissement autour de certains pôles cristallographiques au cours de l'évaporation [172]. Cette observation ne concerne pas que le carbone, mais aussi d'autres éléments tels que Si et P [173]. Des auteurs se sont également intéressés à la teneur en carbone dans la cémentite,  $Fe_3C$  [174]. Quelles que soient les conditions expérimentales, ils obtiennent toujours une concentration en carbone dans  $Fe_3C$  significativement supérieure à celle attendue, 25 %.

Considérant les difficultés expérimentales rencontrées dans la littérature, ainsi que les résultats exposés dans cette section, nous pouvons alors supposer que l'observation par SAT de la ségrégation du carbone sur les dislocations dans les aciers C-Mn de l'étude souffre d'un artefact. Il semblerait, d'après les observations FIM de la Figure 87, que les dislocations s'échappent de la pointe au cours de l'analyse SAT, sous l'effet du champ électrique et des contraintes mécaniques associées. Les atomes interstitiels ne sont alors plus liés à des sites favorables à la ségrégation. Considérant que les interactions entre deux atomes interstitiels (C-C ; N-N ; C-N) sont répulsives dans la ferrite [175], [176], il serait alors énergétiquement plus favorable que les interstitiels se dispersent dans la pointe SAT, bien que le mécanisme ne soit pas établi. Cela pourrait ainsi créer des volumes SAT en apparence « homogènes », sans précipités, joints de grain ou dislocations, mais avec une teneur en interstitiels bien plus importante que la concentration attendue en solution solide, tels que ceux répertoriés dans les figures 88 et 90.

Dans cette éventualité, on pourrait alors comprendre le rôle de certains éléments d'alliages, notamment le molybdène, sur la capacité de la SAT à observer la ségrégation du carbone sur les dislocations dans les aciers. Nous supposons à nouveau que les dislocations s'échappent de la pointe au cours des analyses SAT et que le carbone tend à se disperser dans l'ensemble du volume. Les interactions attractives Mo-C (et Mo-N) [131], [134], [177], [178] pourraient retenir une partie du carbone (et de l'azote) à l'emplacement où la dislocation se situait.

A titre d'exemple, Medouni et al. [84] ont étudié l'effet du champ élastique des dislocations sur la ségrégation des éléments d'alliages dans un acier faiblement allié, donc contenant du molybdène. Leurs travaux permettent de modéliser l'intensité de la ségrégation des éléments substitutionnels en fonction de l'espacement entre dislocations. Cependant, ils ne sont pas parvenus à expliquer la ségrégation du carbone, dont les valeurs d'excès semblent aléatoires. Par ailleurs, les excès de carbone sont assez faibles (entre 5 et 20  $at.nm^{-1}$ ), sachant que l'excès maximal théorique de carbone autour d'une dislocation est de l'ordre de 150  $at.nm^{-1}$  [133]. Il se pourrait qu'à nouveau, le carbone initialement ségrégué autour de la

dislocation se disperse dans la pointe SAT. Cependant, en raison de la présence de Mo, une partie du carbone est retenue à l'emplacement où se situait la dislocation. Ils parviendraient donc à détecter une ségrégation du carbone sur les dislocations, mais l'excès en carbone serait sous-estimé.

Ainsi, il semble possible que les dislocations puissent s'échapper des pointes SAT au cours des analyses sous l'effet du champ électrique. En conséquence, le carbone, et à fortiori l'azote, se disperseraient dans l'ensemble du volume analysé. Le mécanisme de cette « diffusion » n'est pas établi. Rappelons que les analyses SAT se font à des températures cryogéniques et durent en moyenne quelques heures. La diffusion en volume des interstitiels dans ces conditions est négligeable. Cependant, des difficultés expérimentales concernant l'analyse du carbone dans les aciers en SAT ont été mises en évidence. Le carbone est notamment sujet à la rétention préférentielle par rapport au fer, il peut migrer en surface des pointes au cours des analyses et tend à s'enrichir autour de certains pôles cristallographiques. Dans nos observations, l'excès de carbone dispersé dans la pointe donne l'impression que le volume analysé est homogène, mais avec une concentration en carbone bien supérieure à celle attendue en solution solide.

## V. Synthèse

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent la pertinence de la sonde atomique tomographique dans le cadre de notre étude, qui cherche à comprendre et expliquer les mécanismes du vieillissement sous déformation aux plus petites échelles.

Nous avons ainsi démontré que l'optimisation des conditions expérimentales permet bien de mettre en évidence l'azote en solution solide dans les matériaux étudiés, allant même jusqu'à quantifier la teneur en solution solide pour chaque traitement. La comparaison de ces résultats à ceux de frottement intérieur montre un bon accord qualitatif. On retrouve les mêmes tendances avec les deux techniques expérimentales. Cependant, on ne parvient pas à un accord quantitatif. L'écart relatif observé entre les traitements thermiques diffère entre les résultats de sonde atomique et de frottement intérieur.

Par ailleurs, sur l'ensemble des volumes SAT analysés au cours de la thèse, seule une unique dislocation a été interceptée et analysée. Il a été montré via des images MET que les dislocations sont bien présentes dans les pointes SAT. De plus, une proportion importante de pointes, de l'ordre de 45 %, présente un excès significatif de carbone en solution solide, environ 6 fois supérieur à ce qui est attendu.

Nos résultats semblent montrer que les dislocations pourraient sortir de la pointe lors des analyses, sous l'effet du champ électrique. Il se pourrait alors que le carbone (et l'azote) se disperse dans le volume SAT, bien que le mécanisme ne soit pas établi. Les excès ségrévés de carbone et d'azote seraient alors faussement assimilés à de la solution solide, pouvant sans doute expliquer la proportion de volumes SAT présentant une concentration de carbone en « solution solide » 6 fois supérieure à la valeur attendue. De plus, ce phénomène pourrait être à l'origine de l'écart quantitatif observé entre la sonde atomique et le frottement intérieur.

En conclusion, malgré toutes les réserves que nous avons pu émettre sur l'interprétation des analyses par la sonde atomique tomographique, elle reste un instrument pertinent pour mener à bien l'étude des mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation de soudures en acier C-Mn. En effet, cet équipement nous a permis d'analyser la précipitation de l'azote et les variations qualitatives de la solution solide suite aux différents traitements thermiques.



# **Chapitre 4 : Mécanismes élémentaires du VSD et effet des interstitiels libres**

Dans ce chapitre, nous démontrerons la sensibilité au VSD des matériaux de l'étude, en présentant et analysant les résultats des essais de traction. Le comportement mécanique et plus spécifiquement l'écroissage des échantillons seront analysés grâce au modèle de Kocks-Mecking, afin de comprendre les mécanismes à l'origine de l'inversion de Rm. Un modèle couplant écroissage et vieillissement sera également présenté, afin de quantifier l'effet de la concentration d'interstitiels libres dans la matrice.

Par la suite, nous appliquerons nos modèles aux résultats obtenus expérimentalement afin de confirmer les origines de l'inversion de Rm. Des essais de traction in-situ au MET permettront d'étudier les mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation. Enfin, nous nous intéresserons aux effets respectifs de C et N. Nous présenterons ainsi un modèle de ségrégation compétitive entre C et N sur les dislocations.

Ce chapitre vise donc à étudier les mécanismes élémentaires du VSD ainsi que l'effet des interstitiels libres. Les mécanismes du VSD et plus spécifiquement l'inversion de Rm reposent-ils bien sur la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations au cours de la déformation plastique ? Peut-on totalement exclure les phénomènes de précipitation vers 300 °C ?

## **Table des matières du chapitre**

<b>I. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES</b>	<b>161</b>
<b>I.1. PROPRIETES DE RESILIENCE</b>	<b>161</b>
<b>I.2. PROPRIETES DE TRACTION</b>	<b>162</b>
I.2.A. ESSAIS DE TRACTION A 20°C	162
I.2.B. ESSAIS DE TRACTION A 300°C	163
I.2.C. INVERSION DE RM	164
I.2.D. CORRELATION ENTRE SENSIBILITE AU VSD ET TENEUR EN AZOTE LIBRE	165
<b>I.3. ANALYSE DE L'ECROISSAGE</b>	<b>166</b>
I.3.A. MODELE DE KOCKS-MECKING	166
I.3.B. MODELISATION DES COURBES DE TRACTION	167
I.3.C. MODELISATION DES COURBES D'ECROISSAGE	169
I.3.D. ANALYSE DES PARAMETRES OBTENUS	171
<b>I.4. COUPLAGE ENTRE ECROISSAGE ET VIEILLISSEMENT SOUS DEFORMATION</b>	<b>172</b>

I.4.A.	DEVELOPPEMENT DU MODELE	172
I.4.B.	IDENTIFICATION DES PARAMETRES DU MODELE	175
I.4.C.	EFFET DE LA TENEUR EN AZOTE LIBRE	179
<b>II.</b>	<b>MECANISMES ELEMENTAIRES DU VSD</b>	<b>181</b>
<b>II.1.</b>	<b>OBSERVATIONS MET POST-MORTEM</b>	<b>181</b>
<b>II.2.</b>	<b>ESSAIS DE TRACTION IN-SITU AU MET</b>	<b>184</b>
II.2.A.	ESSAIS DE TRACTION IN-SITU AU MET A TEMPERATURE AMBIANTE	184
II.2.B.	ESSAIS DE TRACTION IN SITU AU MET A CHAUD	186
<b>III.</b>	<b>SEGREGATION COMPETITIVE DE C ET N SUR LES DISLOCATIONS</b>	<b>191</b>
<b>III.1.</b>	<b>MODELISATION DE LA SEGREGATION D'EQUILIBRE</b>	<b>191</b>
<b>III.2.</b>	<b>RESULTATS DE LA MODELISATION</b>	<b>193</b>
III.2.A.	EFFET DE L'ENERGIE DE SEGREGATION	193
III.2.B.	EFFET DE LA DENSITE DE DISLOCATIONS	194
III.2.C.	EFFET DE LA TENEUR EN INTERSTITIELS LIBRES	196
<b>IV.</b>	<b>SYNTHESE</b>	<b>200</b>

## I. Etude des propriétés mécaniques

Les chapitres précédents ont mis en évidence les effets potentiellement délétères du VSD, ainsi que la pertinence de la sonde atomique pour conduire cette étude. Nous verrons dans cette section les propriétés mécaniques de nos maquettes, afin de caractériser leur sensibilité au VSD et en expliciter les mécanismes élémentaires, notamment le rôle de l'azote libre.

### I.1. Propriétés de résilience

La résilience, c'est-à-dire l'énergie absorbée par le matériau lors d'un choc, est un critère de dimensionnement des soudures en acier C-Mn du circuit secondaire de l'EPR. Le requis de résilience est de 100 J à 0 °C. En plus de cette exigence, des essais sont réalisés à plusieurs températures afin de tracer les courbes de transition ductile-fragile, présentées dans la Figure 95. Pour obtenir ces courbes, 3 essais Charpy-V sont réalisés par température, entre – 120 °C et 20 °C, par incrément de 20 °C selon la norme NF EN ISO 148-1 [105]. Les essais à 0 °C n'ont pas pu être réalisés en raison de problématiques expérimentales.

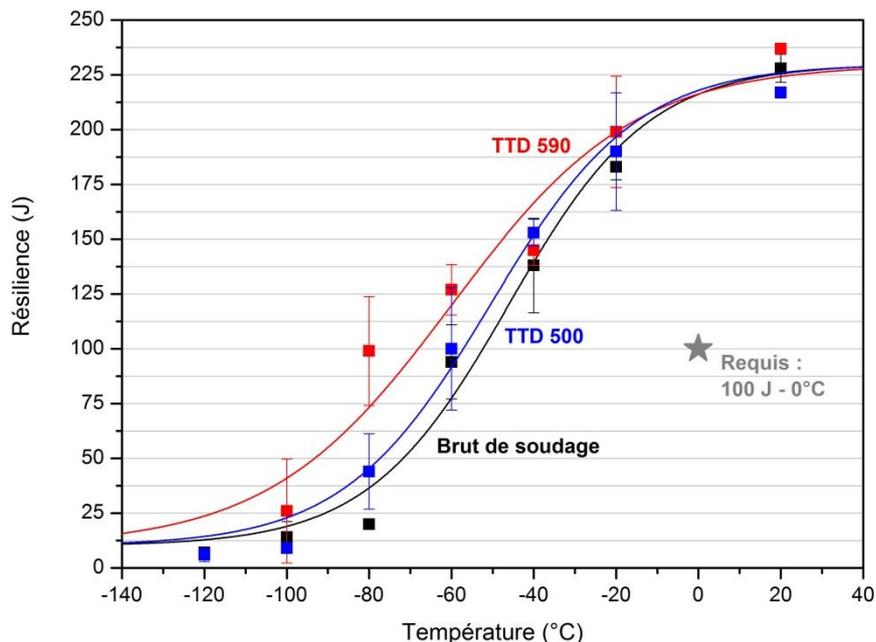


Figure 95 : Courbes de transition ductile-fragile des échantillons de l'étude : brut de soudage (noir)  
TTD 500 (bleu) TTD 590 (rouge)

Les courbes de transition ductile-fragile des échantillons de l'étude sont présentés dans la Figure 95. Comme attendu pour les aciers ferritiques [179], [180], les échantillons sont fragiles à basse température ( $T \leq -60^{\circ}\text{C}$ ) et ductiles à haute température ( $T \geq -60^{\circ}\text{C}$ ). Indépendamment du traitement thermique, tous les échantillons respectent bien le critère de 100 J à 0 °C. On note tout de même que l'échantillon TTD 590 est moins fragile. Il peut absorber une énergie de 100 J à  $-70^{\circ}\text{C}$ , tandis que le TTD 500 ou le brut de soudage absorbent 100 J à environ  $-55^{\circ}\text{C}$ . Étonnamment, la différence entre le brut de soudage et le TTD 500 ne semble pas significative, alors que le TTD 500 contient trois fois plus d'azote en solution solide.

## I.2. Propriétés de traction

### I.2.a. Essais de traction à 20°C

Les courbes de traction en déformation vraie – contrainte vraie à 20 °C sur les matériaux de l'étude sont présentées dans la Figure 96. Les essais sont faits selon la norme NF EN ISO 6892-1 [106]. En accord avec cette norme, la vitesse de déformation est de  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à 0,3 % de déformation, puis elle est augmentée à  $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à la fin de l'essai. Ainsi, malgré le saut de vitesse, la vitesse de déformation est constante dans le domaine plastique.

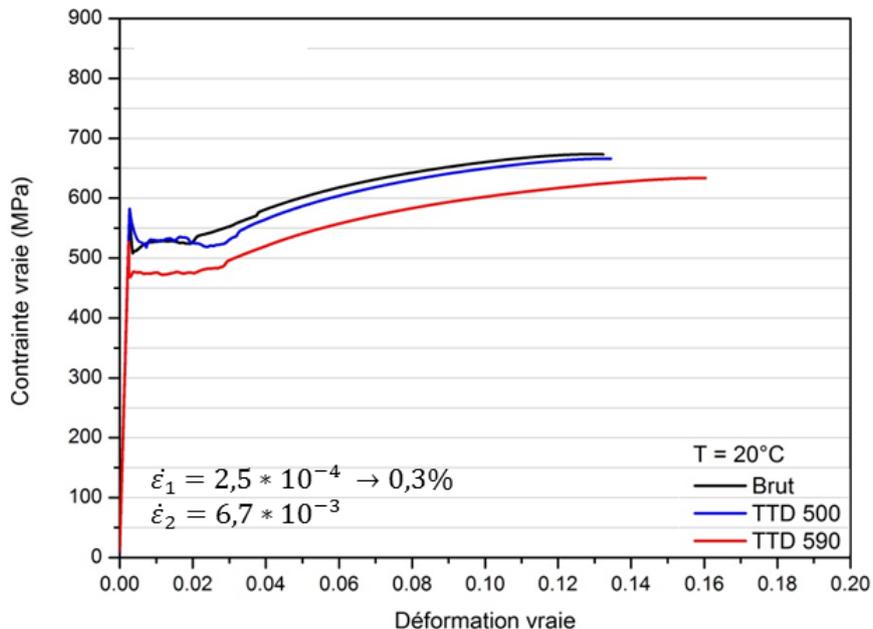


Figure 96 : Courbes de traction vraies à 20°C des échantillons de l'étude : brut de soudage (noir) TTD 500 (bleu) et TTD 590 (rouge)

Quel que soit l'échantillon considéré, on remarque la présence d'instabilités élasto-plastiques : un crochet de traction, caractérisé par une chute de la contrainte lors de la sortie du domaine élastique puis un palier de déformation à contrainte constante, appelé plateau de Lüders. Ces éléments sont la signature d'une sensibilité au vieillissement statique. Ils traduisent l'ancrage des dislocations par des interstitiels (ou des précipités) après qu'une déformation plastique préalable ait eu lieu. En l'occurrence, la déformation préalable est celle résultante des opérations de soudage. Le TTD 500 n'a pas d'effets significatifs sur le niveau de contrainte par rapport à l'échantillon de référence, brut de soudage. Enfin, on observe une diminution de la contrainte d'écoulement après TTD 590, qui s'explique par un adoucissement à la suite du traitement thermique : réduction de la teneur d'interstitiels en solution solide, coalescence de la cémentite. Cet adoucissement s'accompagne d'un accroissement de l'allongement uniforme, donc un gain de ductilité après TTD 590.

### I.2.b. Essais de traction à 300°C

Les courbes de traction en déformation vraie – contrainte vraie à 300 °C sur les matériaux de l'étude sont présentées dans la Figure 97. Les essais sont faits selon la norme NF EN ISO 6892-2 [107]. En accord avec cette norme, la vitesse de déformation est de  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à 1,4 % de déformation, puis elle est augmentée à  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à la fin de l'essai. Ainsi, le saut de vitesse a lieu dans le début du domaine plastique. Cet élément sera à prendre en considération lors de l'analyse des courbes de traction. Par ailleurs, la vitesse de déformation à 300 °C est globalement d'un ordre de grandeur inférieur à celle à 20 °C.

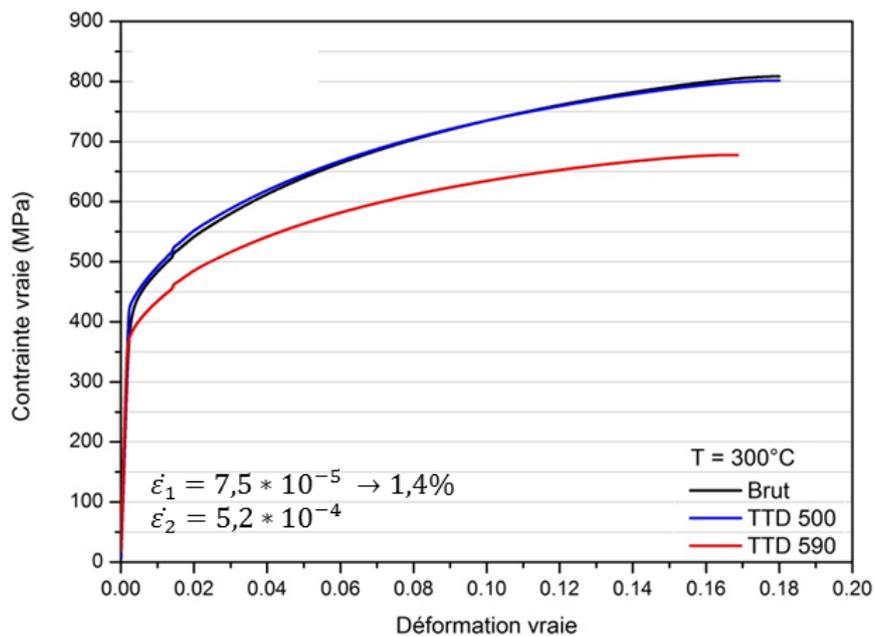


Figure 97 : Courbes de traction vraies à 300 °C des échantillons de l'étude : brut de soudage (noir) TTD 500 (bleu) et TTD 590 (rouge)

On constate à nouveau un adoucissement résultant du TTD 590. Cependant, la courbe n'est plus simplement translatée vers les plus faibles valeurs de contrainte. Il est en effet observé un changement de la pente dans le domaine pastique. Cela traduit un écrouissage différent entre le TTD 590 et les deux autres échantillons. La réponse des échantillons à la déformation plastique est donc différente. Une autre singularité, propre aux soudures de l'étude, est mise en évidence lors des essais à 300 °C : les matériaux les plus résistants (brut de soudage et TTD 500) présentent le plus grand allongement uniforme. Ils sont à la fois plus résistants et plus ductiles.

### I.2.c. Inversion de $R_m$

La Figure 98 présente la superposition des courbes à 20 °C (traits pleins) et 300 °C (traits pointillés) pour l'échantillon brut de soudage (en noir) et TTD 590 (en rouge). Le TTD 500 n'est pas représenté car ses propriétés mécaniques sont pratiquement identiques au brut de soudage, comme le montrent les figures 96 et 97.

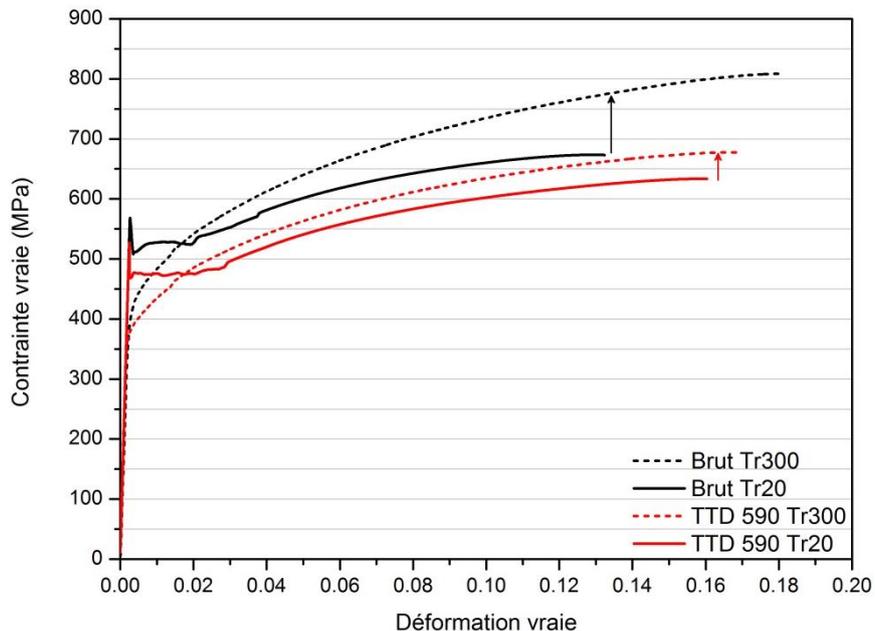


Figure 98 : Superposition des courbes de traction à 20 °C (traits pleins) et 300 °C (traits pointillés). Cette superposition met en évidence l'inversion de  $R_m$  pour les échantillons présentés : brut de soudage (noir) et TTD 590 (rouge)

Dans un premier temps, la superposition des courbes de traction à 20 °C et 300 °C met clairement en évidence la sensibilité au VSD des échantillons, caractérisée par une « inversion de  $R_m$  ». La valeur de  $R_m$  à 300 °C est supérieure à celle obtenue à température ambiante, contrairement à ce qui est classiquement observé : une diminution de la résistance mécanique lorsque la température augmente. Cependant, l'augmentation de  $R_m$

à chaud, donc la sensibilité au VSD, dépend du traitement thermique. Cette « inversion de  $R_m$  » est en effet moins importante après TTD 590, par rapport au brut de soudage. Le TTD 590 réduit donc la sensibilité au VSD.

### I.2.d. Corrélation entre sensibilité au VSD et teneur en azote libre

Les courbes de traction à 20 °C et 300 °C attestent d'une sensibilité au vieillissement sous déformation des soudures étudiées. En effet, on a vu qu'elles présentent un crochet de traction, un plateau de Lüders à 20 °C et une inversion de  $R_m$  à 300 °C. En s'appuyant sur les résultats de frottement intérieur présentés dans la Figure 99, nous pouvons alors corréler la sensibilité au VSD à la teneur en azote libre.

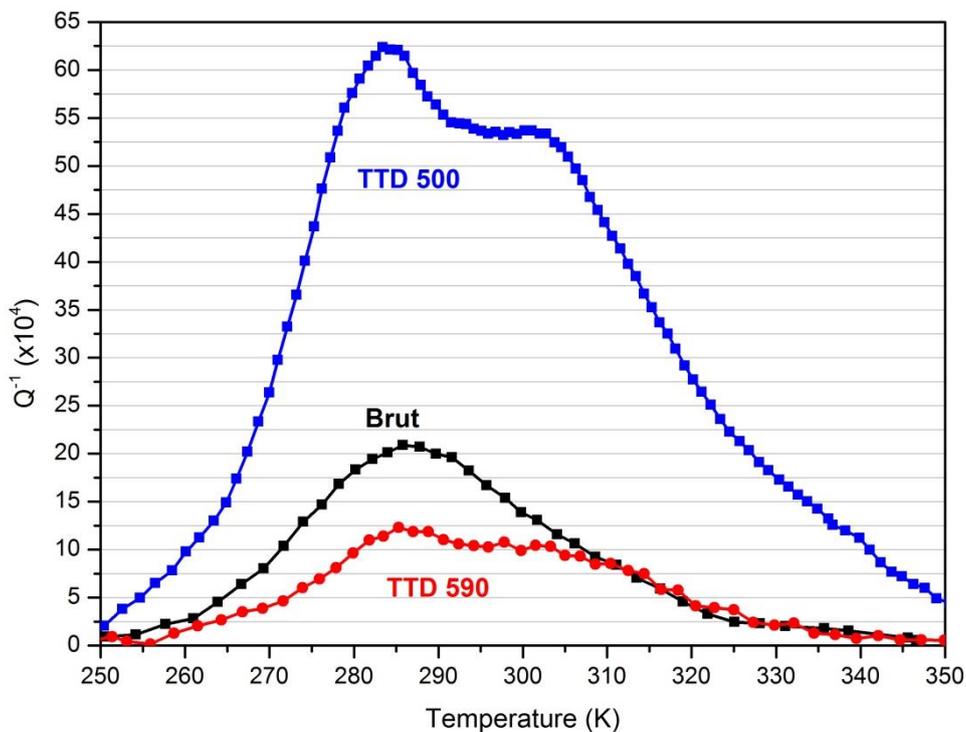


Figure 99 : Spectres de frottement intérieur obtenus sur les 3 échantillons de l'étude

Commençons par étudier le cas du TTD 590, qui réduit la sensibilité au VSD. Il apparaît que ce traitement thermique conduit à la réduction de la teneur en azote libre. On peut donc bien corréler l'intensité de la sensibilité au VSD avec la teneur en azote libre.

Le cas du TTD 500 est surprenant. Ce traitement thermique conduit en effet à rejeter de l'azote en solution solide, par rapport au brut de soudage. En supposant que 80 % de l'azote est en solution après TTD 500, cela représente 450 ppm.at d'azote après TTD 500, contre 150 ppm.at dans le brut de soudage. Pour autant, ces deux échantillons ont les mêmes propriétés mécaniques. Nous reviendrons plus tard sur ce résultat surprenant.

### I.3. Analyse de l'écroissage

Mécaniquement, l'écroissage traduit la réponse du matériau face à une déformation plastique. Au cours de cette déformation (et notamment celle induite par l'essai de traction), des dislocations sont générées. Cela entraîne une augmentation de la quantité d'obstacles au mouvement des dislocations qui permettent la déformation et donc une augmentation de la contrainte à appliquer pour poursuivre cette déformation. L'écroissage se définit alors graphiquement comme la pente de la courbe de traction dans le domaine plastique. L'analyse de cet écroissage permet ainsi d'étudier la réponse du matériau face à la déformation plastique et d'identifier certains phénomènes caractéristiques présents, notamment l'effet du VSD dans le cadre de cette étude.

#### I.3.a. Modèle de Kocks-Mecking

Les travaux de Kocks, Mecking, Kubin et Estrin ont conduit à l'établissement de plusieurs modèles pour décrire l'écroissage dans les aciers dans diverses conditions : fatigue, fluage, vieillissement dynamique, effet Portevin-Le Châtelier entre autres [94], [95], [96], [97], [181], [182]. Nous nous intéresserons ici à l'une des versions du modèle, permettant de décrire l'écroissage en fonction d'une unique densité de dislocations, sans dissocier dislocations mobiles et immobiles au cours de la déformation. Le modèle de Kocks-Mecking permet de décrire la variation de la densité de dislocations au cours de la déformation plastique, telle que :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \left( \frac{Mk_1}{b} \sqrt{\rho} - MK_2\rho \right) \quad (\text{Eq. 32})$$

Avec  $\rho$  la densité de dislocations,  $\varepsilon$  la déformation vraie,  $M$  le facteur de Taylor et  $b$  le vecteur de Burgers.  $K_1$  et  $K_2$  des paramètres matériaux traduisant respectivement le stockage et la restauration dynamique au cours de l'écroissage. Le paramètre  $K_1$  est un terme géométrique, lié au libre parcours moyen d'une dislocation. Il est essentiellement fonction de paramètres microstructuraux : taille de grains et précipitation. Le paramètre  $K_2$  est un terme statistique qui traduit la probabilité d'annihiler deux dislocations de signe opposé, ou la probabilité qu'une dislocation immobile, participant à l'écroissage, soit remise en mouvement. La valeur de  $K_2$  est dépendante de la température et de la vitesse de déformation.

D'après la loi de Taylor [183], la contrainte d'écoulement  $\sigma$  peut s'écrire comme la somme d'une contrainte  $\sigma_0$ , incluant les contributions microstructurales (friction de réseau, taille de grains, précipités, solution solide), et un terme lié aux interactions entre dislocations. On a :

$$\sigma = \sigma_0 + M\alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (\text{Eq. 33})$$

Le terme  $\alpha$  est un paramètre d'interaction entre dislocations, tandis que  $G$  est le module de cisaillement. Il est alors possible de décrire l'écroissage  $\theta$  en fonction des paramètres  $K_1$  et  $K_2$  du modèle de Kocks-Mecking, tel que :

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{d\sigma}{d\rho} * \frac{d\rho}{d\varepsilon} = \frac{-MK_2}{2} * (\sigma - \sigma_0) + \frac{M^2\alpha GK_1}{2} \quad (\text{Eq. 34})$$

Cette équation met en évidence la linéarité de l'écroissage  $\theta$  vis-à-vis de la contrainte d'écoulement  $(\sigma - \sigma_0)$ . A un facteur près, la pente de la courbe est  $K_2$  et l'ordonnée à l'origine  $K_1$ . De plus l'intégration du modèle de Kocks-Mecking permet de décrire les variations de  $\rho$  avec la déformation plastique  $\varepsilon$  :

$$\sqrt{\rho} = \left( \sqrt{\rho_0} - \frac{K_1}{bK_2} \right) * \exp\left(\frac{-MK_2\varepsilon}{2}\right) + \frac{K_1}{bK_2} \quad (\text{Eq. 35})$$

Combinée à la loi d'écoulement (Equation 33), il est alors possible d'écrire l'équation de la contrainte en fonction de la déformation dans le domaine plastique en sachant les valeurs des paramètres  $K_1$  et  $K_2$ , ainsi que la densité de dislocations initiale  $\rho_0$ . Les détails des calculs sont disponibles en annexes.

### **I.3.b. Modélisation des courbes de traction**

Les courbes de traction expérimentales de l'échantillon brut de soudage et TTD 590 ainsi que leurs modélisations calculées par le modèle de Kocks-Mecking sont présentées dans la Figure 100. Le TTD 500 n'est pas présenté, car il présente les mêmes propriétés mécaniques que l'échantillon brut de soudage. Les paramètres  $K_1$ ,  $K_2$  et  $\sigma_0$  sont ajustés de manière à obtenir le meilleur accord possible entre les courbes expérimentales et calculées. Les paramètres  $M$ ,  $\alpha$  et  $G$  sont fixés à une valeur de 3 et 1/3 et 81 GPa, leurs valeurs habituelles dans les aciers [96], [97]. Enfin, la densité de dislocations initiale ( $\rho_0 = 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ) a été déterminée via les images MET de nos observations (voir section II.1).

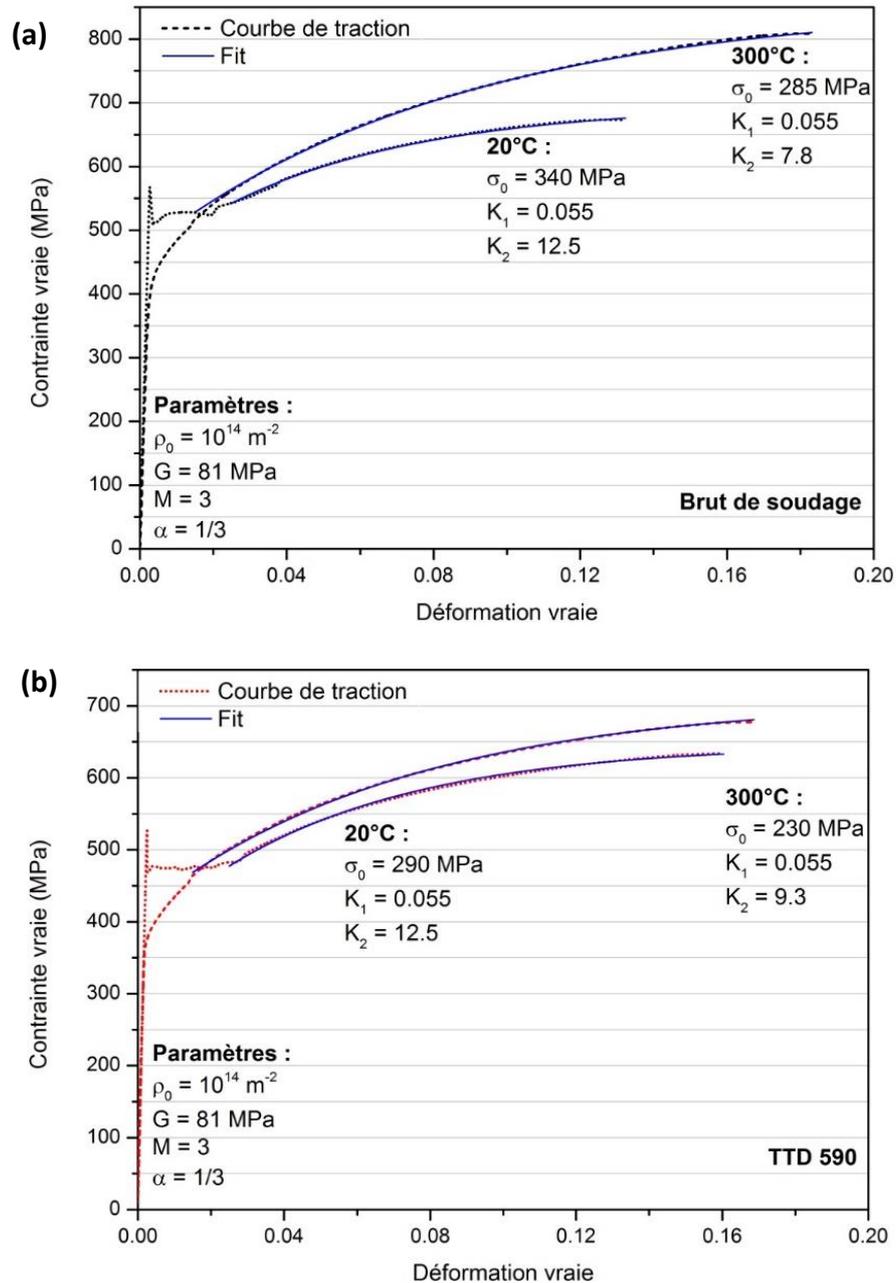


Figure 100 : Courbes de traction expérimentales (pointillés) de l'échantillon brut de soudage (a) et TTD 590 (b) aux deux températures et fit des courbes via le modèle de Kocks-Mecking (bleu)

On note ainsi que le modèle de Kocks-Mecking permet de reproduire correctement les courbes de traction expérimentales. Pour les deux échantillons, le paramètre  $K_2$  diminue à chaud. Cette baisse est d'autant plus importante pour le brut de soudage. La signification de ce phénomène sera discutée dans la section suivante. Le TTD 500 ayant les mêmes propriétés mécaniques que l'échantillon brut de soudage, les mêmes analyses sont faites pour ce traitement thermique.

### 1.3.c. Modélisation des courbes d'écrouissage

Le modèle de Kocks-Mecking s'avère satisfaisant pour modéliser les courbes de traction des échantillons TTD 590 et brut de soudage (Figure 100). Afin de s'assurer de la bonne adéquation entre les données expérimentales et théoriques, les courbes d'écrouissage ont également été modélisées et comparées aux courbes expérimentales, en conservant les valeurs de  $K_1$ ,  $K_2$  et  $\sigma_0$  utilisées pour calculer les courbes de traction.

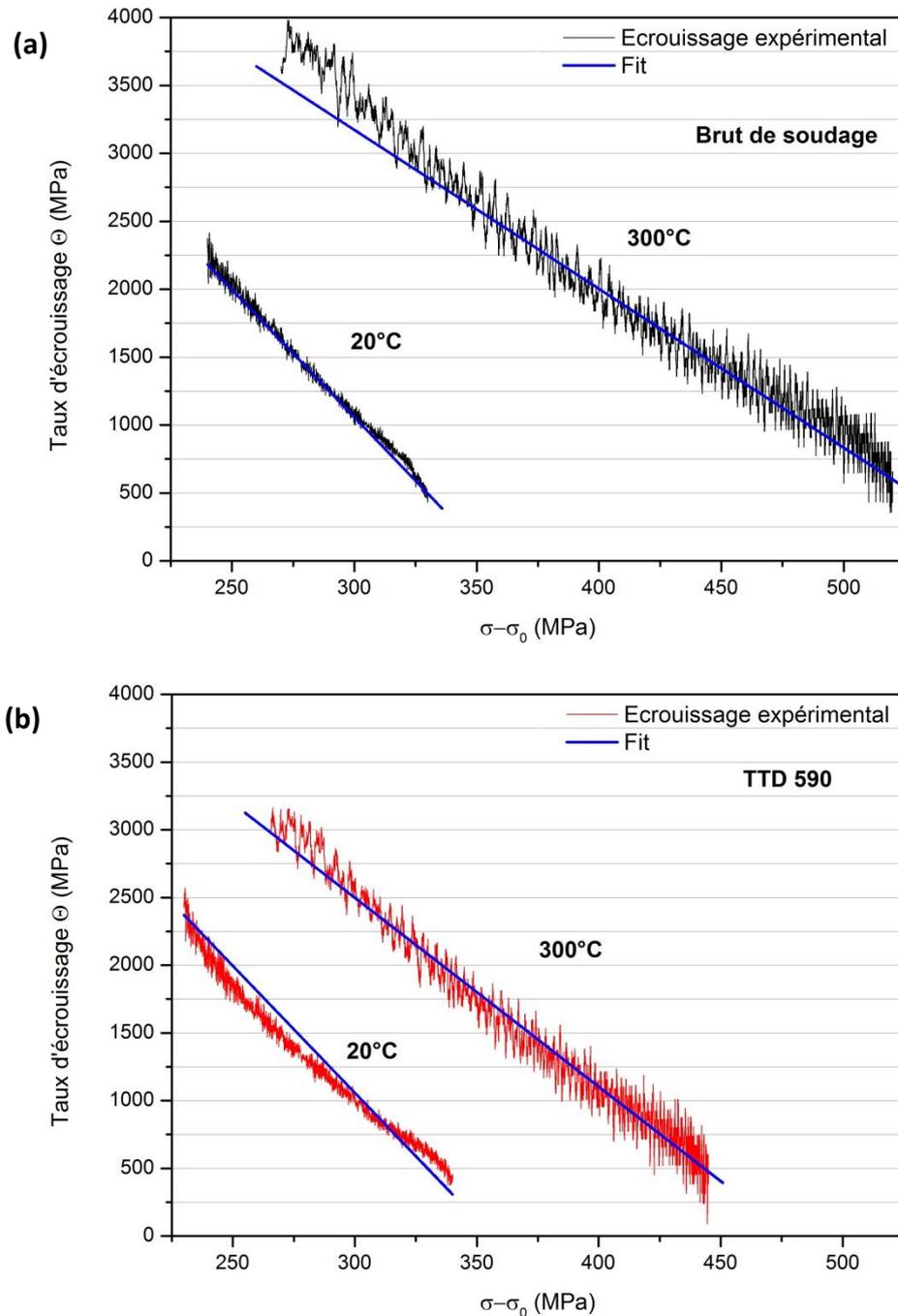


Figure 101 : Courbes représentant l'écrouissage expérimental à 20 °C et 300 °C pour les échantillons brut de soudage (a) et TTD 590 (b). L'écrouissage calculé par le modèle de Kocks-Mecking est représenté en bleu. Brut de soudage :  $R^2_{20^\circ\text{C}} = 0,99$ ,  $R^2_{300^\circ\text{C}} = 0,97$ . TTD 590 :  $R^2_{20^\circ\text{C}} = 0,98$ ,  $R^2_{300^\circ\text{C}} = 0,97$

Les courbes d'écroissage relatives à l'échantillon brut de soudage et TTD 590 sont présentées dans la Figure 101. Dans les deux cas, les paramètres  $K_1$ ,  $K_2$  et  $\sigma_0$ , déterminés lors de l'analyse des courbes de traction, assurent un fit satisfaisant des données expérimentales. Ces deux figures mettent en évidence une forte augmentation de l'écroissage à chaud, quel que soit le traitement thermique considéré. La Figure 102 présente la superposition des courbes théoriques et expérimentales pour les deux échantillons, brut de soudage et TTD 590.

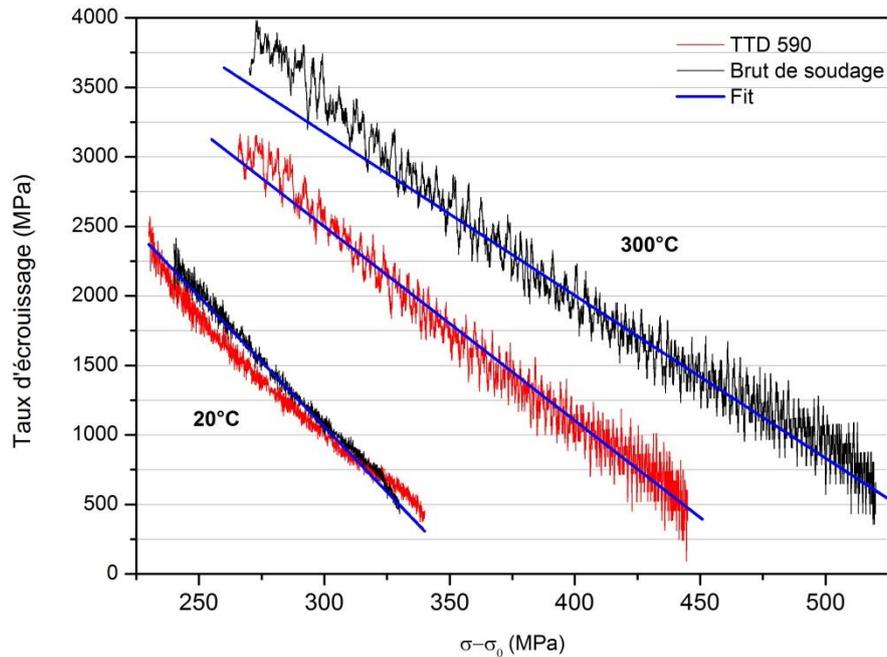


Figure 102 : Superposition des courbes d'écroissage expérimentales et calculées des échantillons brut de soudage (noir) et TTD 590 (rouge)

Il apparaît donc que l'écroissage augmente significativement à 300 °C par rapport à 20 °C. Cet accroissement de l'écroissage à chaud est plus prononcé pour l'échantillon brut de soudage, bien que les écroissages expérimentaux à 20 °C soient pratiquement identiques entre les deux échantillons. A 300 °C, on note que la pente n'est pas la même pour les deux échantillons. Elle est moins forte, en valeur absolue, dans le cas du brut de soudage.

Le modèle de Kocks-Mecking permet donc de reproduire correctement les courbes de traction ainsi que les courbes d'écroissage. Sachant que ce modèle repose sur l'utilisation de deux paramètres matériaux  $K_1$  et  $K_2$ , il est possible de comparer les variations de ces paramètres en fonction de la température d'essai ou du traitement thermique, pour comprendre l'origine des différences de propriétés mécaniques.

### I.3.d. Analyse des paramètres obtenus

Le Tableau 9 présente les valeurs des paramètres  $K_1$  et  $K_2$  obtenus pour les deux échantillons aux deux températures d'essai. On remarque que le paramètre  $K_1$ , associé aux phénomènes de stockage des dislocations, est constant, indépendamment de la température d'essai ou du traitement thermique. Ce résultat était attendu, sachant que  $K_1$  est un paramètre géométrique qui dépend essentiellement de l'organisation des dislocations et de paramètres matériaux, supposés constants sur la plage de température étudiée.

Tableau 9 : Valeurs des paramètres  $K_1$  et  $K_2$  en fonction de la température d'essai pour l'échantillon brut de soudage

Brut de soudage	$K_1$	$K_2$
Brut - 20°C	0,055 ± 0,001	12,5 ± 0,1
Brut - 300°C	0,055 ± 0,001	7,8 ± 0,1
TTD 590 - 20°C	0,055 ± 0,001	12,5 ± 0,1
TTD 590 - 300°C	0,055 ± 0,001	9,3 ± 0,1

A 20 °C, les valeurs du paramètre  $K_2$  sont identiques pour les deux échantillons. On peut alors conclure que l'écroissage des deux échantillons à 20 °C est identique, le comportement dans le domaine plastique est le même. Cette analyse peut être observée graphiquement sur les courbes de traction expérimentales, voir Figure 96. La courbe du TTD 590 est une simple translation de la courbe du brut de soudage vers des contraintes plus faibles.

En revanche, lorsque la température d'essai augmente, on remarque que la valeur de  $K_2$  diminue pour les deux échantillons, à l'origine de l'augmentation de l'écroissage à 300 °C. Ce paramètre  $K_2$  étant un paramètre statistique associé à la restauration dynamique, on en déduit alors que la restauration dynamique **diminue** quand la température d'essai **augmente**. Ce paramètre repose en effet sur des phénomènes de mobilité de dislocations, sur lesquelles la température a une influence forte. Il est cependant surprenant de noter que  $K_2$  diminue à chaud, alors que la mobilité des dislocations est facilitée.

La diminution du paramètre  $K_2$  dépend de l'échantillon considéré. La baisse est moins importante pour le TTD 590 (-25 %) que pour le brut de soudage (-38 %). La moindre sensibilité au VSD du TTD 590 s'explique ainsi par une moindre diminution de la restauration dynamique. Cela explique que l'écroissage augmente moins après TTD 590.

En combinant les différents résultats obtenus sur les échantillons de l'étude, il apparaît alors que la teneur en interstitiels libres est à l'origine de cette différence de comportement. Le TTD 590 contient effectivement une plus faible teneur en azote et en carbone en solution

solide, ce qui serait partiellement responsable de l'adoucissement observé après TTD 590. Or, la diffusion des interstitiels est négligeable lors d'un essai à 20 °C. On observe ainsi un comportement mécanique identique pour les deux échantillons à cette température. Cependant à 300 °C, la diffusion des interstitiels n'est plus limitée cinétiquement lors de l'essai de traction. Les atomes interstitiels vont pouvoir ségréger sur les dislocations temporairement arrêtées sur un obstacle lors de la déformation plastique. Cette ségrégation sur les dislocations temporairement arrêtées va ancrer fermement ces dernières, réduisant alors la probabilité de restauration dynamique [94], [95], [96], [97], [181], [182], [184].

La teneur en interstitiels libres est plus forte dans l'échantillon brut de soudage. Il y a donc plus d'interstitiels disponibles pour ségréger sur les dislocations arrêtées. La chute de restauration dynamique à chaud y est donc plus forte.

#### **I.4. Couplage entre écrouissage et vieillissement sous déformation**

Les résultats des essais mécaniques ainsi que l'application du modèle de Kocks-Mecking mettent en évidence une corrélation entre inversion de  $R_m$  et teneur en interstitiels libres. La réduction de la concentration en azote libre conduit à réduire l'inversion de  $R_m$  et plus généralement la sensibilité au vieillissement sous déformation. Dans la section suivante, un modèle développé en collaboration avec M. Gouné sera présenté, afin de quantifier la relation entre teneur en azote libre et diminution de la restauration dynamique à chaud.

##### **I.4.a. Développement du modèle**

Nous proposons un modèle afin de relier l'effet de la teneur en azote libre à la sensibilité au VSD. Tout d'abord, par souci de simplicité, nous supposons que l'azote exerce une influence plus prononcée sur le vieillissement par déformation que le carbone en raison de sa plus grande limite de solubilité [43], [67], [185]. Nous utilisons l'approche dite « Mechanical Threshold Stress » (MTS) [186] pour introduire l'effet de la température et de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques. La contrainte d'écoulement peut s'écrire comme la somme de trois contributions [186] :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\mu}{\mu_0} s(\dot{\epsilon}, T) \hat{\sigma}_f + \sigma_d^0 \phi(t_a) \quad (\text{Eq. 36})$$

- $\sigma_0$  est une contribution à la limite d'élasticité et, pour simplifier, inclut la friction de réseau, le durcissement par solution solide et le durcissement par précipitation.

- $\hat{\sigma}_f$  est le durcissement engendré par les interactions entre dislocations, indépendant de la température, et peut-être exprimé à partir de la relation de Taylor [183] :

$$\hat{\sigma}_f = \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad (\text{Eq. 37})$$

où  $\alpha$  est la force d'interaction ( $\alpha = 0.33$ ),  $b$  le vecteur de Burgers ( $2.5 \times 10^{-10} m$ ) et  $\rho$  la densité de dislocations ( $\rho_0 = 10^{14} m^{-2}$ ). Pour simplifier, nous ne distinguerons pas les densités de dislocations mobile et immobile.

Le pré-facteur  $s(\dot{\epsilon}, T)$  décrit l'effet de la température et de la vitesse de déformation sur le durcissement engendré par les interactions entre dislocations. D'après Follansbee et Kocks [186], il s'écrit :

$$s(\dot{\epsilon}, T) = \left\{ 1 - \left[ \frac{kT}{g_0 \mu b^3} \ln \left( \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right) \right]^{\frac{1}{q}} \right\}^{\frac{1}{p}} \quad (\text{Eq. 38})$$

où  $g_0$  est l'énergie normalisée d'évolution de la structure,  $\dot{\epsilon}_0$  est le taux de déformation de référence,  $\dot{\epsilon}$  est le taux de déformation et  $p$  et  $q$  sont des constantes empiriques (les données sont tirées de [186]). Le module de cisaillement  $\mu$ , dépendant de la température, a été défini selon une corrélation proposée par Varshni [187] :

$$\mu = \mu_0 - \frac{D_0}{\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1} \quad (\text{Eq. 39})$$

où  $\mu_0$  est le module de cisaillement à 0 K;  $D_0$  et  $T_0$  sont des constantes :  $\mu_0 = 81,5 \text{ GPa}$ ;  $D_0 = 9128 \text{ MPa}$ ;  $T_0 = 215 \text{ K}$ .

- Le produit  $\sigma_d^0 \phi(t_a)$  correspond à la contrainte liée au vieillissement dynamique.

$\sigma_d^0$  correspond à la contrainte liée à l'ancrage des dislocations, tandis que  $\phi(t_a)$  traduit l'intensité relative du VSD. Sa valeur varie entre 0 (dislocations libres) et 1 (dislocations totalement ancrées) et est une fonction du rapport entre le temps de vieillissement  $t_a$  et le temps caractéristique de diffusion  $t_d$  [188], [189], [190] :

$$\phi(t_a) = \left( 1 - \exp\left(-\left(\frac{t_a}{t_d}\right)^n\right) \right) \quad (\text{Eq. 40})$$

$n$  est une constante fixée à  $\frac{1}{3}$  pour la diffusion le long des dislocations.

On peut écrire  $t_a$  comme le rapport entre  $\omega$ , l'incrément de déformation produit lorsque toutes les dislocations arrêtées surmontent les obstacles locaux et se déplacent vers la configuration épinglée suivante ( $\omega = 2 \times 10^{-4}$  [191]), et  $\dot{\epsilon}$  le taux de déformation. On a :

$$t_a = \frac{\omega}{\dot{\varepsilon}} \quad (\text{Eq. 41})$$

Pour une vitesse de déformation de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , le temps de vieillissement  $t_a$  vaut 1 seconde. La définition du temps caractéristique de diffusion  $t_d$  est proposée par Friedel [91] :

$$t_d = \left( \frac{1}{\pi X_s} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T b^2}{3 |E_s| D} \quad (\text{Eq. 42})$$

Il est intéressant de noter que ce temps caractéristique de diffusion est relié à la concentration d'azote libre dans la matrice  $X_s$ . Il dépend également de l'énergie de ségrégation de l'azote sur les dislocations  $E_s$  ( $E_s = 0.5 \text{ eV}$  [91], [164]) et du coefficient de diffusion  $D$  de l'azote dans la ferrite [192]. Pour une teneur en azote de 100 ppm.at, le temps caractéristique de diffusion  $t_d$  est de l'ordre de 0,1 s à 300 °C. Il est d'environ 42 heures à 25 °C. On comprend alors l'absence de vieillissement dynamique à température ambiante.

L'effet du VSD sur la contrainte d'écoulement dépend donc de la valeur de  $\phi(t_a)$ . Si cette valeur est nulle, il n'y a aucun effet du VSD. Si elle vaut 1, la sensibilité au VSD est maximale. Or,  $\phi(t_a)$  s'approche de 1 pour les très fortes valeurs de  $t_a$ , donc les très faibles vitesses de déformation. Il est connu dans la littérature que les faibles vitesses de déformation maximisent la sensibilité au VSD [46], [67]. De même, une valeur faible de  $t_d$  augmente la sensibilité au VSD. Cela peut reposer sur une forte énergie de ségrégation, un fort coefficient de diffusion ou une importante teneur en azote libre dans la matrice.

Nous reprenons alors le modèle de Kocks-Mecking, présenté dans la section précédente, pour décrire l'écroutissage des matériaux de notre étude, afin d'intégrer l'effet de l'azote libre sur l'augmentation de l'écroutissage à chaud. On a :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \left( \frac{MK_1}{b} \sqrt{\rho} - MK_2^{DSA} \rho \right) \quad (\text{Eq. 43})$$

Le paramètre  $K_1$  représente à nouveau le stockage des dislocations. Le terme  $K_2^{DSA}$  représente encore la restauration dynamique. Cependant, l'effet du vieillissement dynamique est pris en compte dans la valeur de  $K_2^{DSA}$ . D'après Ren et al. [191], on a :

$$K_2^{DSA} = k_2 [1 - \xi \phi(t_a)] \quad (\text{Eq. 44})$$

Le paramètre  $\xi$  ( $0 \leq \xi \leq 1$ ) contrôle le niveau d'influence du VSD sur l'écroutissage.

En tenant compte des équations 36 à 44, la contrainte d'écoulement est obtenue en résolvant le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma(\varepsilon) = \sigma_0 + \sigma_d^0 \left[ \left( 1 - \exp\left(-\frac{3|E_s|D\omega(\pi X_s)^{\frac{3}{2}}}{\dot{\varepsilon}k_B T b^2}\right)^{\frac{1}{3}} \right) \right] + \alpha M \mu b s(\dot{\varepsilon}, T) \sqrt{\rho(\varepsilon)} \\ \frac{d\rho(\varepsilon)}{d\varepsilon} = M \left( \frac{K_1}{b} \sqrt{\rho(\varepsilon)} - k_2 \left[ 1 - \xi \left( 1 - \exp\left(-\frac{3|E_s|D\omega(\pi X_s)^{\frac{3}{2}}}{\dot{\varepsilon}k_B T b^2}\right)^{\frac{1}{3}} \right) \right] \right) \rho(\varepsilon) \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 45})$$

On peut également établir l'expression du taux d'érouissage  $\theta$ :

$$\theta = \frac{d\sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{2} M (\alpha \mu b s(\dot{\varepsilon}, T) K_1 - K_2^{DSA} (\sigma_0 + \sigma_d^0 \phi(t_a))) - \frac{1}{2} M K_2^{DSA} \sigma(\varepsilon) \quad (\text{Eq. 46})$$

A nouveau,  $\theta$  varie linéairement avec  $\sigma$  selon une pente de valeur  $-\frac{1}{2} M K_2^{DSA}$ .

Ce modèle tient compte de l'effet de la teneur en azote libre sur la diminution de la restauration dynamique et donc de l'augmentation de l'érouissage. Il est maintenant nécessaire de confronter ce modèle aux valeurs expérimentales

#### 1.4.b. Identification des paramètres du modèle

Le modèle a été calibré pour reproduire les courbes de traction et l'évolution du taux d'érouissage à 20 °C et 300 °C. La procédure utilisée consiste à considérer quatre paramètres d'ajustement :  $\sigma_0$ ,  $\sigma_d^0 \phi(t_a)$ ,  $K_1$  et  $K_2^{DSA}$ . Les valeurs déterminées pour ces paramètres permettent de reproduire correctement les courbes de traction expérimentales ainsi que les courbes d'érouissage, présentées dans la Figure 103. Le modèle permet également d'appréhender correctement la contrainte maximale et l'allongement uniforme et donc l'inversion de  $R_m$  et le gain d'allongement à 300 °C. Ces valeurs sont indiquées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Propriétés mécaniques mesurées et calculées à 20 °C et 300 °C

	Mesurées				Calculées			
	20 °C		300 °C		20 °C		300 °C	
	$\sigma_m$ (MPa)	$\varepsilon_u$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$\varepsilon_u$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$\varepsilon_u$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$\varepsilon_u$ (%)
Brut	664	10,5	792	15,1	668	11,0	790	14,9
TTD 500	657	11,0	785	14,8	659	11,3	783	14,4
TTD 590	618	12,1	654	12,1	617	11,7	656	12,5

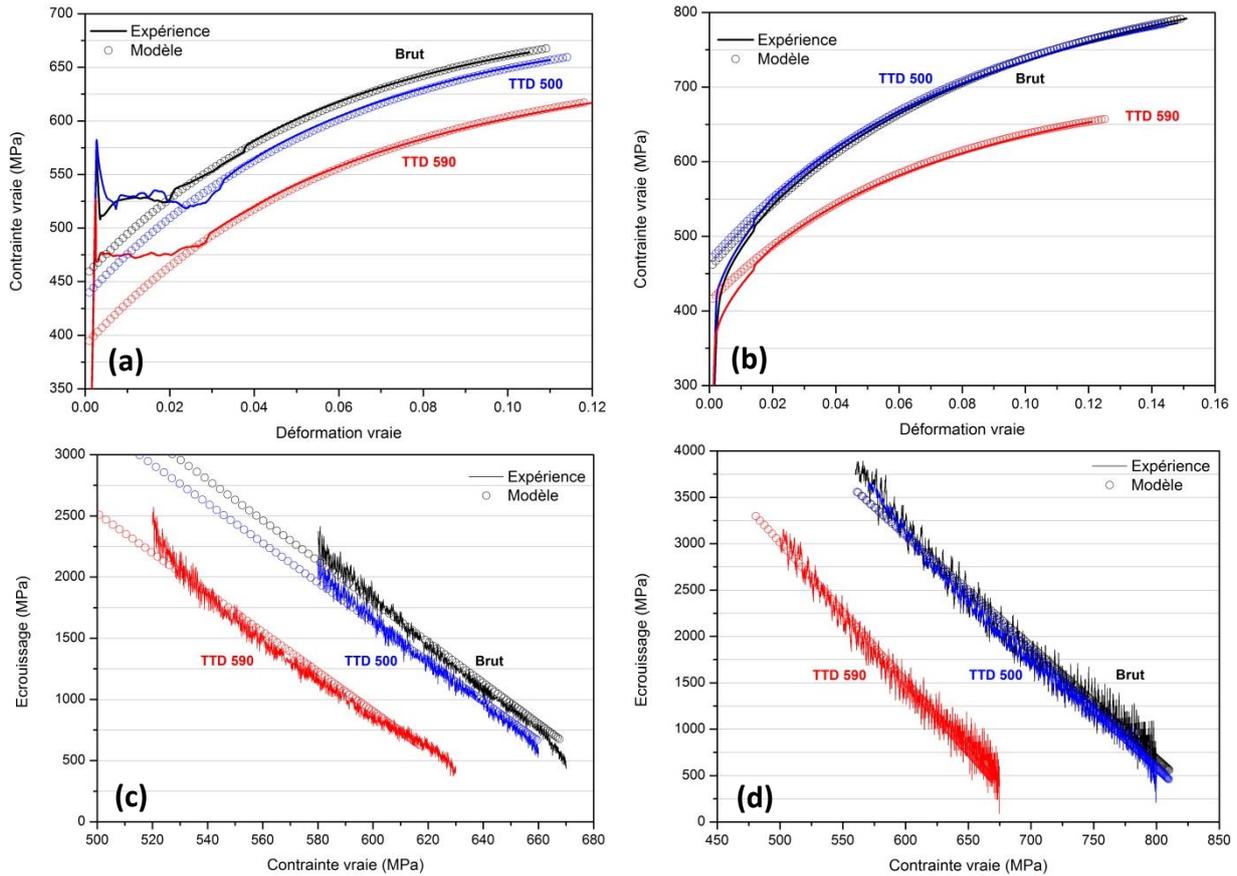


Figure 103 : Courbes de traction expérimentales et calculées par le modèle à 20 °C (a) et 300 °C (b).  
 Courbes d'écroutissage expérimentales et théoriques à 20 °C (c) et 300 °C (d)

Le Tableau 11 présente les valeurs des paramètres déterminés à 20 °C pour reproduire les courbes de traction et d'écroutissage. La valeur quasi nulle de  $\sigma_d^0 \phi(t_a)$  confirme que le VSD n'est pas actif à 20 °C. Ceci n'est pas surprenant étant donné la faible diffusivité de l'azote à cette température ( $8,7 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). En outre, des valeurs similaires de  $K_1$  et  $K_2^{DSA}$  ont été obtenues pour les trois échantillons. Cela montre que les processus de stockage des dislocations et de restauration dynamique ne sont pas affectés par la teneur en azote ou l'état de la microstructure à 20 °C. Ceci explique pourquoi les courbes de traction sont simplement translatées l'une par rapport à l'autre d'une quantité correspondant à la différence de  $\sigma_0$  et pourquoi l'augmentation de la résistance est accompagnée d'une diminution de la ductilité.

Tableau 11 : Paramètres déterminés à 20 °C

20 °C	$\sigma_0$ (MPa)	$\sigma_d^0 \phi(t_a)$ (MPa)	$K_1$	$K_2^{DSA}$
Brut	274	0,70	0,065	11,0
TTD 500	259	0,50	0,065	10,85
TTD 590	215	0,09	0,065	10,85

Le Tableau 12 présente les valeurs des paramètres déterminés à 300 °C pour reproduire les courbes de traction et d'érouissage. À 300 °C, par rapport à 20 °C, la valeur de  $\sigma_d^0 \phi(t_a)$  n'est plus négligeable. Il y a bien une sensibilité au VSD des échantillons à 300 °C. La plus faible valeur de  $\sigma_d^0 \phi(t_a)$  après TTD 590 (12 MPa contre 38 MPa à l'état brut de soudage) montre que ce traitement thermique réduit la sensibilité au VSD. De plus, on note une diminution significative de  $K_2^{DSA}$  à 300 °C, en accord avec le modèle utilisé dans la section précédente. A nouveau, la valeur de  $K_1$  est constante entre les échantillons.

Tableau 12 : Paramètres déterminés à 300 °C

300 °C	$\sigma_0$ (MPa)	$\sigma_d^0 \phi(t_a)$ (MPa)	$K_1$	$K_2^{DSA}$
Brut	257	38,0	0,07	8,1
TTD 500	271	34,0	0,07	8,4
TTD 590	238	12,0	0,07	10,1

Ces résultats montrent donc que le VSD réduit la capacité du matériau à présenter de la restauration dynamique. Comme prévu, les valeurs  $\sigma_0$  sont proches de celles obtenues à 20 °C, mais les valeurs de  $\sigma_d^0 \phi(t_a)$  ne sont plus négligeables. Ainsi, le VSD intervient à 300 °C parce que les obstacles au mouvement des dislocations deviennent plus forts en raison du temps de diffusion caractéristique plus court de l'azote vers les dislocations. En outre, le modèle reproduit très bien l'augmentation concomitante de la contrainte maximale et de la déformation uniforme. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans ces conditions expérimentales, le VSD ne conduit pas à une augmentation suffisante de la contrainte induite par le VSD  $\sigma_d^0 \phi(t_a)$  pour compenser l'augmentation du taux d'érouissage. En d'autres termes, c'est l'inhibition significative de la restauration dynamique qui explique pourquoi il est possible d'atteindre des niveaux élevés de résistance et de ductilité.

La Figure 104 représente les courbes de traction et l'érouissage en fonction de la déformation vraie, à 20 °C et 300 °C pour deux échantillons : brut de soudage et TTD 590. L'allongement uniforme est déterminé à l'intersection entre la contrainte et l'érouissage, d'après le critère de Considère [193]. A 20 °C, l'érouissage est pratiquement identique pour les deux échantillons. Ainsi, la diminution de la résistance mécanique après TTD 590 conduit à augmenter l'allongement uniforme. Les détails concernant le critère de Considère sont disponibles en annexes.

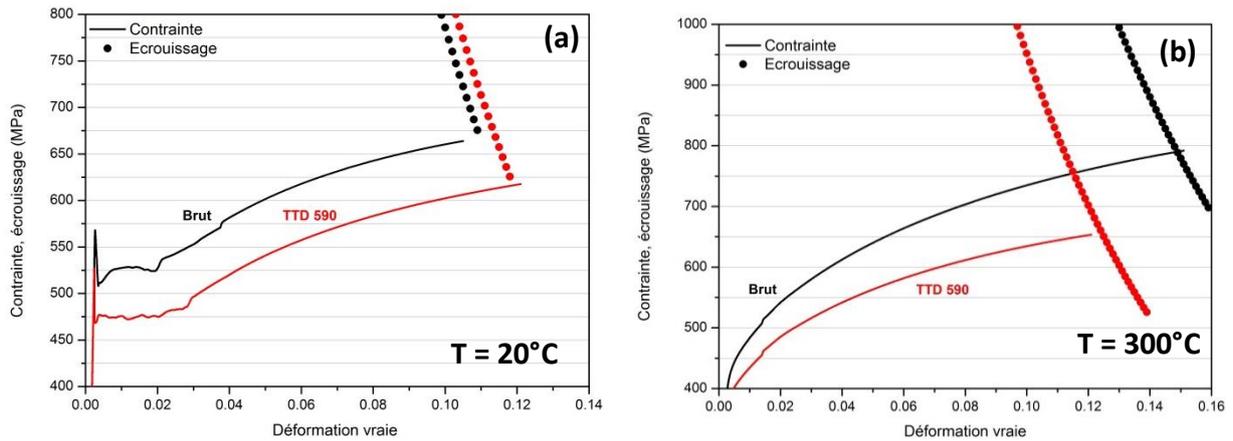


Figure 104 : Représentation de la contrainte et de l'écroissage en fonction de la déformation vraie, à 20°C (a) et 300°C (b). Le critère de Considère, correspondant à l'intersection entre les courbes de traction et d'écroissage, permet d'obtenir la valeur de l'allongement uniforme

Cependant, à 300 °C, l'écroissage est très différent entre les deux échantillons. Dans le cas du brut de soudage, dont la résistance est plus importante en raison du vieillissement sous déformation, le critère de Considère est atteint pour des valeurs d'allongement uniforme plus importantes. Ainsi, le brut de soudage est **à la fois plus résistant et plus ductile** que le TTD 590.

L'augmentation de l'écroissage, c'est-à-dire la multiplication plus importante des obstacles aux mouvements des dislocations lors de la déformation plastique, est à l'origine de cette singularité. Le modèle met ainsi en évidence un effet majeur du vieillissement sous déformation. Celui-ci conduit à augmenter l'écroissage, permettant aux matériaux sensibles au VSD d'être à la fois plus résistants et plus ductiles lors d'essais de traction à 300 °C, par rapport aux essais de référence à 20 °C.

Ainsi, le modèle développé dans cette section nous conduit aux mêmes conclusions que le modèle de Kocks-Mecking, section I.3. L'augmentation de la contrainte d'écoulement et de l'écroissage repose sur une diminution de la restauration dynamique lors des essais à 300 °C, en raison de la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations, entravant les mouvements de ces dernières. Cependant, le couplage entre écroissage et vieillissement sous déformation permet de mieux comprendre les résultats obtenus, notamment l'augmentation concomitante de  $R_m$  et de l'allongement uniforme. Ce résultat, surprenant, est caractéristique des soudures en acier C-Mn de l'étude et ne s'observe que dans des conditions particulières : présence d'azote en solution solide et densité de dislocations initiale relativement importante. Dans nos conditions expérimentales, le matériau devient à la fois plus résistant et plus ductile lors d'essais à 300 °C.

Notre modèle, couplant écroissage et vieillissement permet de plus d'étudier l'effet de la teneur en interstitiels libres, ici l'azote, sur la sensibilité au VSD.

### I.4.c. Effet de la teneur en azote libre

La combinaison des équations 40 ; 41 ; 42 et 44 montre que le terme  $K_2^{DSA}$  est fonction de la teneur en azote libre. On peut écrire :

$$K_2^{DSA} = k_2 \left[ 1 - \xi \left( 1 - \exp \left( - \frac{3|E_s|D\omega(\pi X_s)^{\frac{3}{2}}}{\dot{\epsilon} k_B T b^2} \right)^n \right) \right] \quad (Eq. 47)$$

En l'absence de VSD, il est raisonnable de supposer que la valeur de  $k_2$  à 300 °C est supérieure ou à minima égale à celle à 20 °C. Pour simplifier, supposons que la valeur de  $k_2$  à 300 °C est la même qu'à 20 °C ( $k_2 = 11$ ). En tout état de cause, cette hypothèse ne modifie pas les conclusions de notre étude. Le tracé de  $K_2^{DSA}$  en fonction de  $X_s$  décroît exponentiellement avec la concentration en azote et tend asymptotiquement vers une valeur de  $K_2^{DSA}$  fixée par la valeur de  $\xi$ . L'évolution de  $K_2^{DSA}$  présentée dans la Figure 105 est déterminée pour une valeur de  $\xi \approx 0,27$ . Cette valeur est proche de celle recommandée dans [191] pour un acier C-Mn (0,27 contre 0,2). La vitesse de déformation utilisée dans les calculs est de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

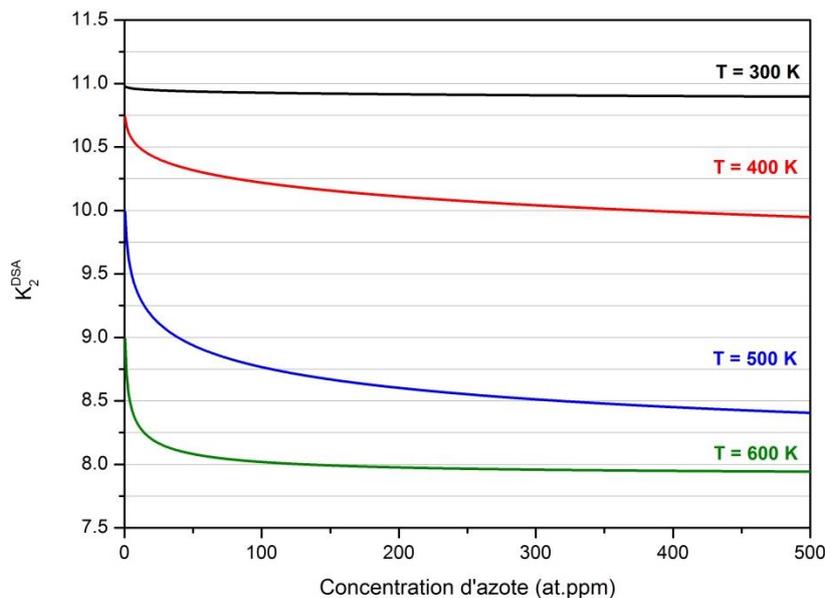


Figure 105 : Valeurs de  $K_2^{DSA}$  en fonction de la concentration d'azote dans la matrice, pour différentes températures

Dans un premier temps, on remarque un fort effet de la température d'essai sur la diminution de  $K_2^{DSA}$ . A 300 K, la valeur de  $K_2^{DSA}$  est pratiquement constante, légèrement inférieure à 11. A 600 K, les valeurs chutent rapidement pour atteindre un plateau à 7,94. La valeur du plateau dépend de différents paramètres tels que la vitesse de déformation, l'énergie de ségrégation, le paramètre  $\xi$  ou la valeur  $k_2$  de référence à 20 °C. La valeur réelle du plateau pour les aciers de l'étude pourrait être estimée en calibrant le modèle avec d'autres résultats expérimentaux.

Dans un second temps, on observe que l'effet de la concentration d'azote dans la matrice est singulier. Pour une température donnée, l'ajout de quelques ppm d'azote conduit à diminuer drastiquement  $K_2^{DSA}$ . Cependant, un plateau est rapidement atteint, aux environs de 100 ppm.at, avec les paramètres considérés pour ces calculs. Au-delà, l'augmentation de la teneur en azote dans la matrice n'a que peu d'effets sur les valeurs de  $K_2^{DSA}$  et donc sur la sensibilité au VSD. Cela peut expliquer pourquoi les deux échantillons brut de soudage et TTD 500 ont un  $K_2^{DSA}$  et des propriétés mécaniques identiques bien que la teneur en azote libre dans la matrice soit très différente (Figure 99).

Ainsi, les essais de traction présentés en début de chapitre montrent que les matériaux de l'étude sont fortement sensibles au vieillissement sous déformation, comme en témoigne l'inversion de  $R_m$  observée lors des essais à 300 °C. L'analyse de ces courbes de traction via le modèle de Kocks-Mecking met en évidence la diminution de la restauration dynamique lors des essais à chaud, à l'origine de l'accroissement de contrainte et d'écrouissage observé. Lors de la déformation plastique, le terme lié à l'accroissement de la densité de dislocations est constant avec la température, tandis que le terme lié à la diminution de cette densité diminue lorsque la température d'essai augmente. Il en résulte un plus fort accroissement de la densité de dislocations lors d'une déformation plastique à chaud, à l'origine de la hausse de contrainte et d'écrouissage. La baisse de la restauration dynamique s'explique par la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations au cours de l'essai.

Un modèle couplant les phénomènes d'écrouissage et de vieillissement a été développé pour quantifier les effets de la teneur en interstitiels libres. De faibles concentrations d'atomes interstitiels dans la matrice entraînent une forte sensibilité au VSD. L'effet de la teneur en interstitiels libres sature rapidement, expliquant probablement les propriétés mécaniques identiques du brut de soudage et du TTD 500.

Ce second modèle permet également de comprendre l'origine de l'augmentation concomitante de résistance et de ductilité observée dans les matériaux de l'étude. Le vieillissement sous déformation augmente significativement le taux d'écrouissage lors des essais de traction à 300 °C. Il en résulte une hausse importante de la contrainte d'écoulement. Dans le même temps, le critère de Considère est atteint pour des valeurs de déformation plus importantes, d'où l'augmentation simultanée de l'allongement uniforme et de la résistance mécanique.

En conclusion, les deux modèles utilisés dans ce chapitre convergent vers une même origine du vieillissement sous déformation : la diminution de la restauration dynamique lors d'essais à 300 °C en raison de la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations. Ce phénomène doit ainsi conduire à une densité de dislocations plus importante après essais de traction à chaud. La section suivante vise ainsi à montrer expérimentalement les mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation.

## II. Mécanismes élémentaires du VSD

L'analyse des courbes de tractions et de l'érouissage tend à montrer que le vieillissement sous déformation repose sur la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations temporairement arrêtées au cours de la déformation plastique. Cette ségrégation entraîne alors un ancrage des dislocations, réduisant ainsi la probabilité de restauration dynamique.

Lors d'un essai à chaud, le taux de création des dislocations est le même tandis que la restauration dynamique diminue. Il est alors attendu que la densité de dislocations augmente plus fortement lors d'une déformation plastique à chaud, par rapport à la température ambiante. Cette observation a déjà été faite par Keh et Leslie [86] sur des aciers C-Mn et Edington et al. [23] sur le vanadium.

Nous mettrons en évidence dans cette partie une forte augmentation de la densité de dislocations après érouissage à 300 °C plutôt qu'à 20 °C, via des observations MET post-mortem. Ces observations seront ensuite complétées par des analyses in-situ au MET.

### II.1. Observations MET post-mortem

La réduction de la restauration dynamique lors des essais de traction à chaud doit conduire, expérimentalement, à une plus forte densité de dislocations après des essais de traction à 300 °C, par rapport à ceux réalisés à 20 °C. Ainsi, les chutes d'éprouvettes de traction de l'échantillon brut de soudage ont été observées au MET afin de déterminer la densité de dislocations après rupture, en fonction de la température d'essai, sachant que cette éprouvette est sensible au VSD.

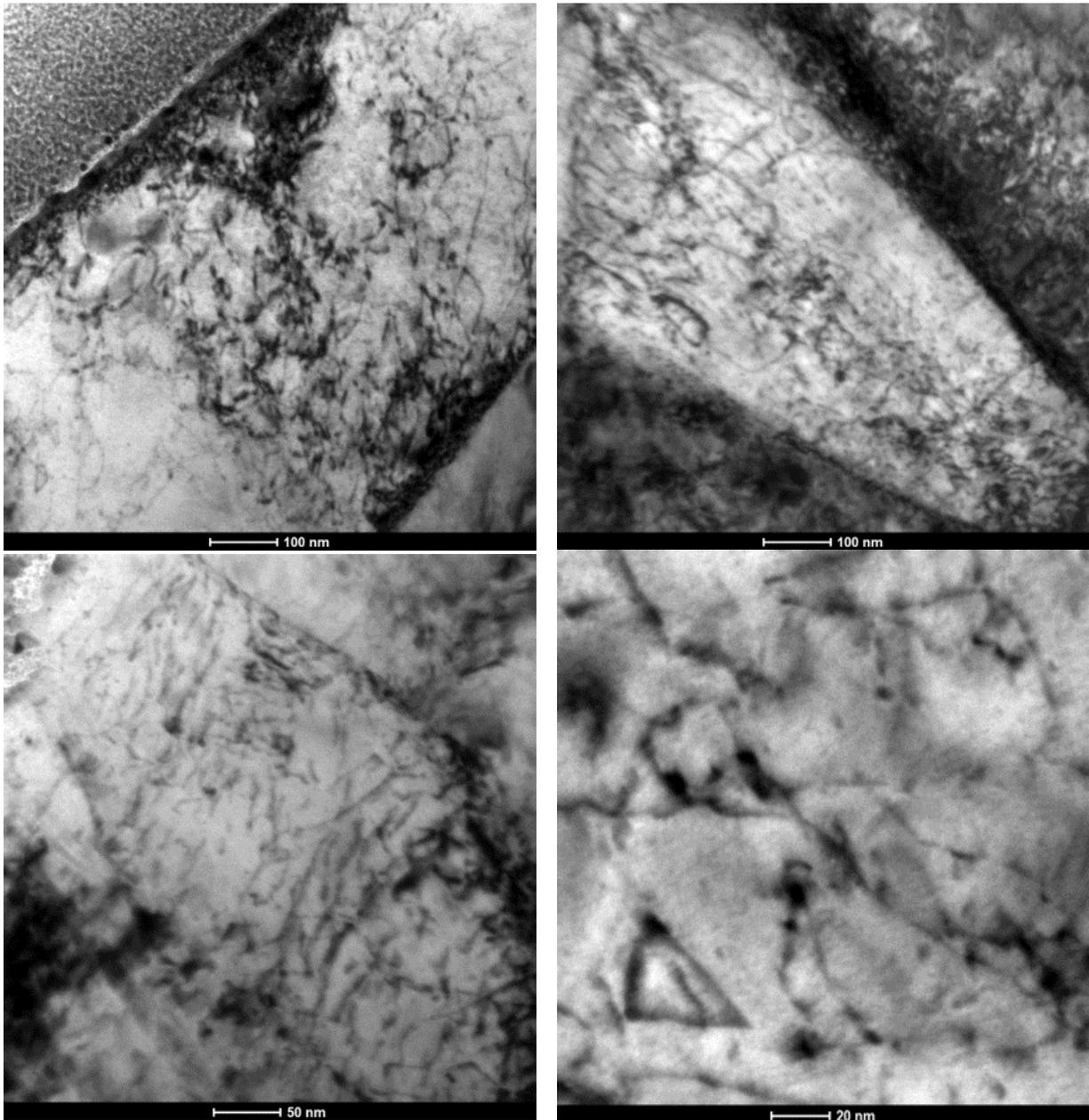


Figure 106 : Images MET issues de l'échantillon brut de soudage, rompu en traction à 20 °C. La densité de dislocation est estimée à  $4.10^{14} \text{ m}^{-2}$

Des images MET de l'échantillon brut de soudage rompu en traction à 20 °C, sont présentées Figure 106. La zone de prélèvement se situe à 1 mm de la surface de rupture. La densité de dislocations après rupture est estimée à  $4.10^{14} \text{ m}^{-2}$ , tandis qu'elle était estimée à  $1.10^{14} \text{ m}^{-2}$  dans l'état initial. Comme attendu, la déformation plastique entraîne une augmentation de la densité de dislocations.

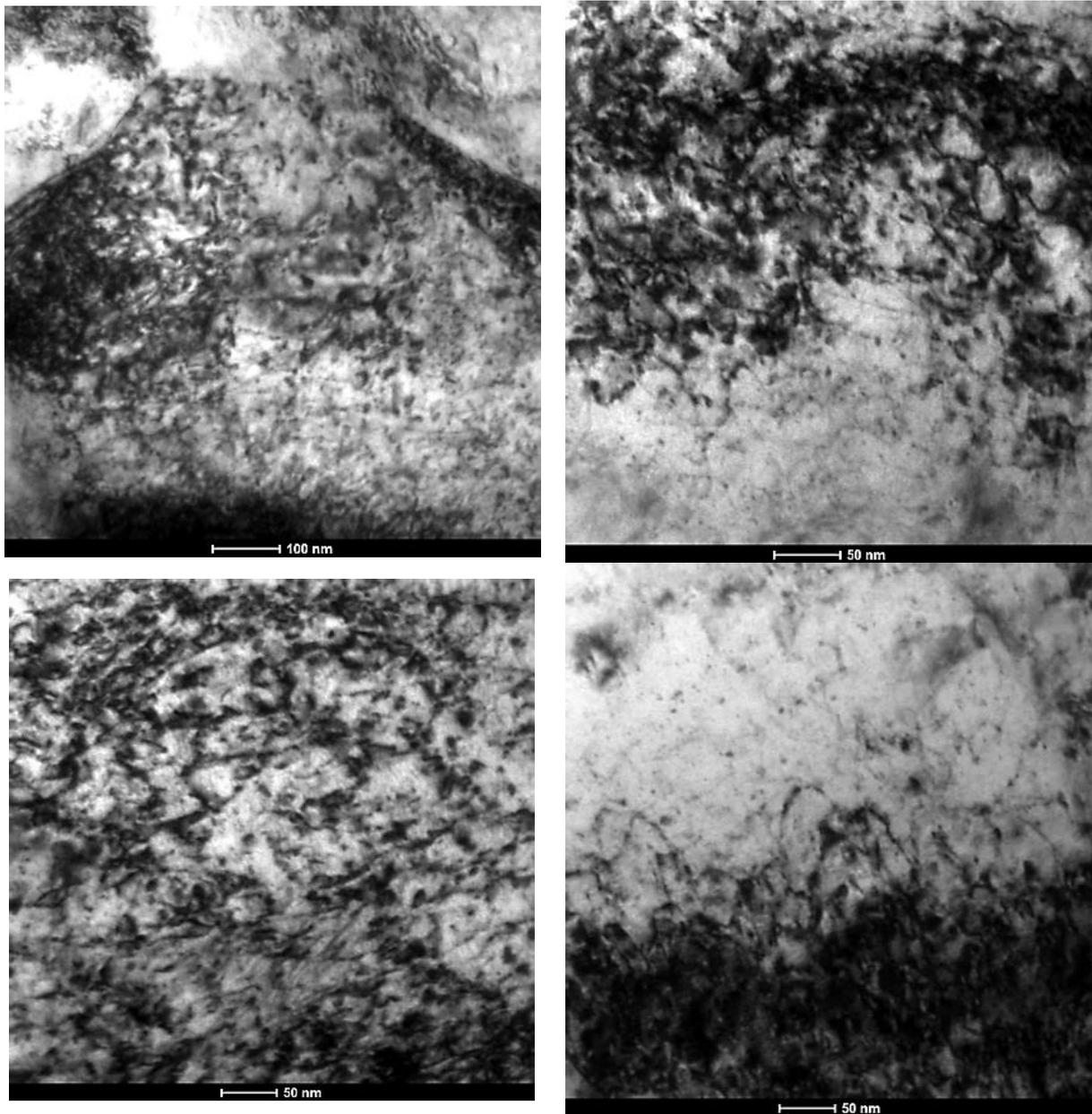


Figure 107 : Images MET issues de l'échantillon brut de soudage, rompu en traction à 300 °C. La densité de dislocations est estimée à  $6.10^{14} \text{ m}^{-2}$

La Figure 107 présente les images MET de l'échantillon brut de soudage, issues de l'éprouvette de traction rompue à 300 °C. La densité de dislocation apparaît être plus forte après traction à 300 °C. Elle a été estimée à  $6.10^{14} \text{ m}^{-2}$ , soit 50 % de plus qu'après traction à température ambiante. Ainsi, on retrouve bien les mêmes résultats qualitatifs que Keh [23] ou Edington [85], à savoir une augmentation plus importante de la densité de dislocations après déformation à chaud, par rapport à une déformation équivalente à température ambiante. Par ailleurs, ces observations expérimentales sont en accord avec les résultats de modélisation. La baisse de restauration dynamique calculée en analysant les courbes de traction doit conduire à une densité de dislocations plus forte après déformation à 300 °C, conformément aux observations réalisées.

## II.2. Essais de traction in-situ au MET

Les observations MET sur des échantillons sensibles au VSD et rompus en traction montrent bien une plus forte densité de dislocations après déformation à chaud, en raison d'une plus faible restauration dynamique dans ces conditions. Nous allons désormais tenter d'étudier ce phénomène de manière in-situ, en réalisant des essais de traction sur des lames minces, sollicitées en traction dans un MET, pour observer la dynamique des dislocations lors de l'écroutissage.

### II.2.a. Essais de traction in-situ au MET à température ambiante

Dans un premier temps, des essais sur l'échantillon brut de soudage ont été réalisés à température ambiante, à l'UC Louvain en collaboration avec H. Idrissi. Ce type d'essai permet de tracer la courbe de traction de la micro-éprouvette, tout en observant le mouvement des dislocations [194], [195], [196]. La micro-éprouvette de traction est réalisée au FIB, à l'UC Louvain. La méthode de préparation est similaire à celle présentée dans le chapitre 2. L'épaisseur de l'éprouvette a été mesurée à 210 nm.

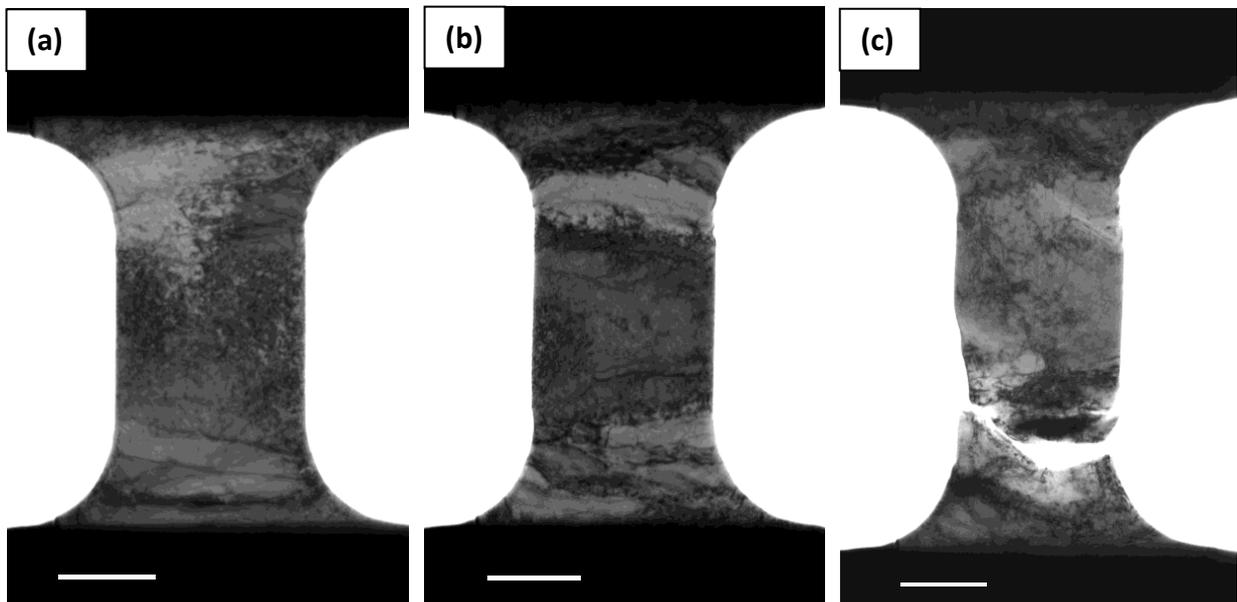


Figure 108 : Images MET issues de l'essai de traction à température ambiante. (a) état initial (b) état déformé (c) après rupture. La vidéo de l'essai est disponible sur demande. Essais réalisés à l'UC Louvain

La Figure 108 représente des images issues de la vidéo de l'essai de traction à température ambiante. La vitesse de déplacement imposée au cours de l'essai est  $0,3 \text{ nm.s}^{-1}$ . Au cours de cet essai, la charge appliquée est mesurée. La déformation subie par l'éprouvette est calculée par corrélation d'images.

Cet essai de traction met en évidence un ancrage des dislocations, caractéristique du vieillissement statique. En effet, dans les premiers instants de la déformation plastique, la déformation se fait par émission de nombreuses dislocations depuis une même source, semblable à des « avalanches » de dislocations. Malgré cela, l'éprouvette montre un important niveau de ductilité et s'allonge de 25 %. Une fissure apparaît, proche du moment de la rupture de l'éprouvette, après 20 % d'allongement. La fissure ne se propage pas de manière fragile, car une forte émission de dislocations est observée en front de fissure et participe à la ductilité de l'éprouvette.

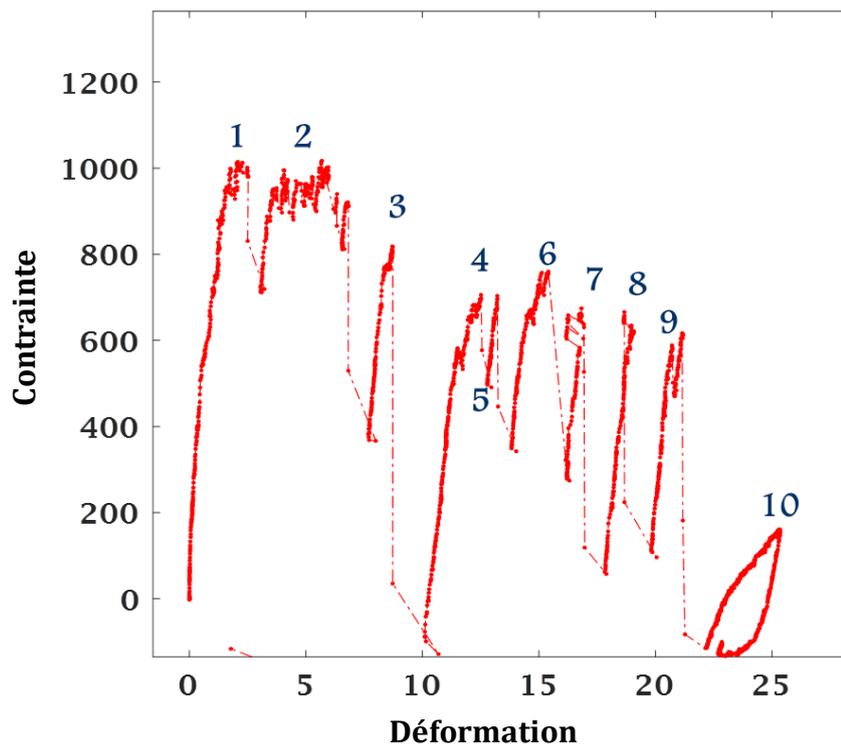


Figure 109 : Courbe de traction de la micro-éprouvette présentée dans la figure 108

La courbe de traction de la micro-éprouvette est présentée dans la Figure 109. L'important rapport surface sur volume empêche l'accumulation de dislocations dans l'éprouvette, donc l'écrouissage tel qu'il se manifeste à l'échelle macroscopique. Les chutes de contraintes observées (numérotées de 1 à 10) sont caractéristiques d'avalanches de dislocations. On remarque que le niveau de contrainte nécessaire à l'émission de dislocations est plus important au début de l'essai (chutes 1, 2 et 3). Cela traduit un ancrage des dislocations initialement présentes dans l'éprouvette. Une fois désancrée, les sources de dislocations peuvent s'activer à une valeur de contrainte moindre (chutes de contrainte 4 à 9).

La Figure 110 met en évidence la corrélation entre les sauts de contrainte et les sauts de déformation au cours de l'essai de traction. La contrainte appliquée à l'éprouvette et la

déformation sont représentées en fonction de la séquence d'images de la vidéo. On remarque ainsi que les sauts de contrainte sont bien corrélés aux sauts de déformations : chaque chute de contrainte correspond à une déformation brutale de l'éprouvette. La chute de contrainte s'explique par l'émission d'une avalanche de dislocations, suite à l'activation d'une source. Les dislocations émises sont mobiles à une contrainte moindre, d'où la chute de contrainte. Leur propagation dans l'éprouvette génère une importante déformation plastique, d'où le saut de déformation.

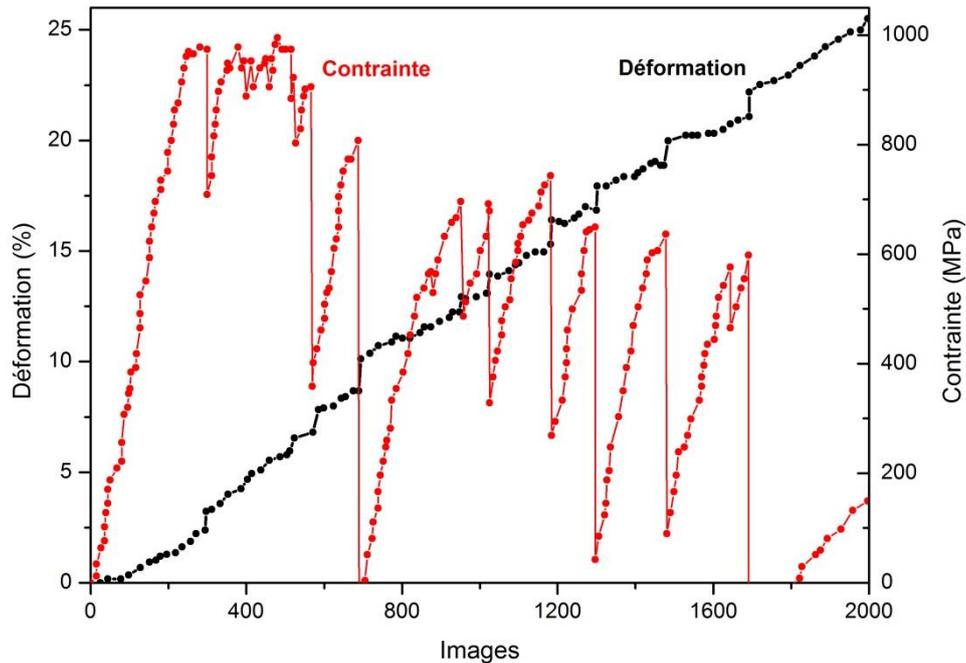


Figure 110 : Contraintes appliquées à l'éprouvette (rouge) et déformation de l'éprouvette (noir) en fonction de la séquence d'images de la vidéo. Il apparaît ainsi que les sauts de contrainte sont bien corrélés aux sauts de déformation

Ainsi, les essais de traction in-situ à température ambiante mettent en évidence l'ancrage initial des dislocations, ainsi que le désancrage des sources de dislocations qui entraîne une émission de dislocations par avalanches. Par ailleurs, il est nécessaire de compléter ces analyses par des essais in-situ en température, pour étudier l'effet de ce paramètre.

## II.2.b. Essais de traction in situ au MET à chaud

Des essais de traction in situ au MET à différentes températures ont été réalisés au CEMES de Toulouse, en collaboration avec D. Caillard, pour explorer les phénomènes thermiquement activés du vieillissement sous déformation. A nouveau, il s'agit de déformer plastiquement une lame mince tout en observant le mouvement des dislocations au cours de l'écroutissage. Le porte-objet utilisé dans le cadre de ces expérimentations permet de

chauffer l'échantillon, mais on ne dispose pas de retour sur la contrainte appliquée, ni sur la déformation totale de l'éprouvette. La lame mince est préparée par électropolissage [197]. En conséquence, l'épaisseur de la lame n'est pas constante.

Comme précédemment, les observations ont été enregistrées sous forme d'un film dont les images ont été extraites. La Figure 111 met en évidence des bandes de glissement observées lors de la déformation de l'échantillon, à des températures comprises entre 170 et 350 °C. Ces bandes de glissement sont le résultat d'avalanches de dislocations qui ont traversé la lame mince, entre deux images de la vidéo. Elles sont caractéristiques d'un ancrage des dislocations par les atomes interstitiels, donc d'une sensibilité au vieillissement sous déformation, notamment à 300 °C, température à laquelle la sensibilité au VSD a été caractérisée via les essais de traction [109].

Les observations MET in-situ au cours de la déformation plastique à différentes températures montrent ainsi des mécanismes de déformation caractéristiques du vieillissement sous déformation. En effet, le mouvement des dislocations est saccadé, brutal, par avalanches. Aucun mouvement individuel des dislocations n'est observé, seulement des bandes de glissement. Ces observations sont caractéristiques d'un matériau sensible au vieillissement sous déformation [198]. Si la température d'essai s'accroît encore, aux environs de 550 °C comme dans la Figure 112, on retrouve un mécanisme de déformation classique : la dynamique des dislocations est relativement lente, décomposée en deux phases distinctes ; un temps de vol entre les différents obstacles et un temps de franchissement des obstacles.

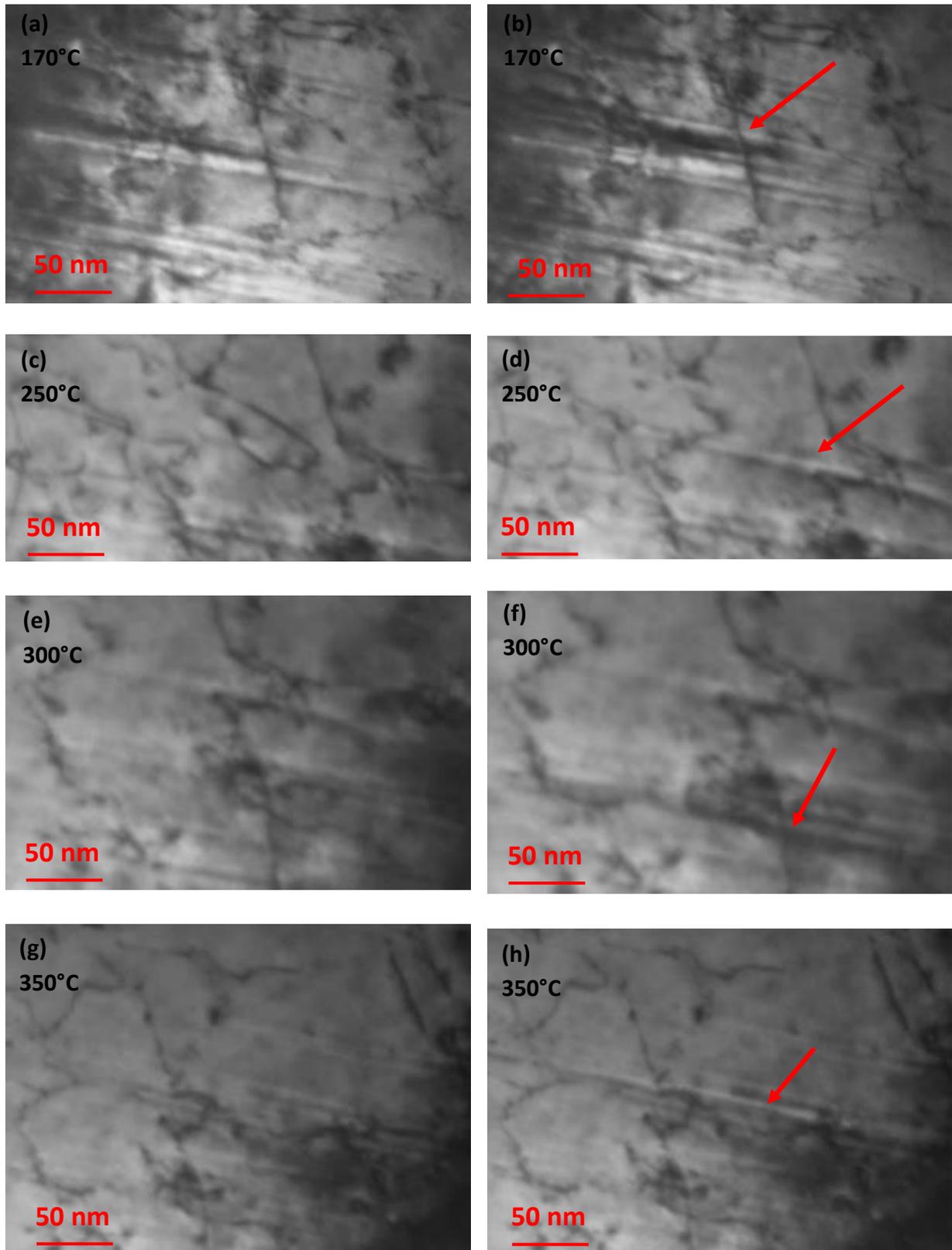


Figure 111 : Images MET obtenues à 170°C (a-b), 250°C (c-d), 300°C (e-f) et 350°C (g-h). Les images de la colonne de gauche sont des images de référence, montrant une zone de la lame mince au cours de la déformation. Les images de la colonne de droite montrent l'apparition d'une bande de glissement, sans mouvement observable des dislocations

Ces essais mettent ainsi en évidence une déformation plastique reposant sur des avalanches de dislocations avec des mouvements brusques et saccadés. Ces phénomènes sont observés dès la plus basse température d'essai, de l'ordre de 150 °C. A 300 °C, température de réalisation des essais de traction sur nos éprouvettes macroscopiques, la dynamique des dislocations est caractéristique du vieillissement dynamique avec un ancrage des dislocations. Les images ne semblent pas mettre en évidence de précipitation au cours de l'essai. L'ancrage ne peut donc provenir que de la ségrégation des atomes de soluté sur les dislocations. Au regard des températures considérées, entre 150 et 300 °C, seuls les atomes interstitiels, carbone et azote, sont mobiles lors de la déformation plastique. Ainsi, l'ancrage provient de la ségrégation de C et N sur les dislocations au cours de l'essai.

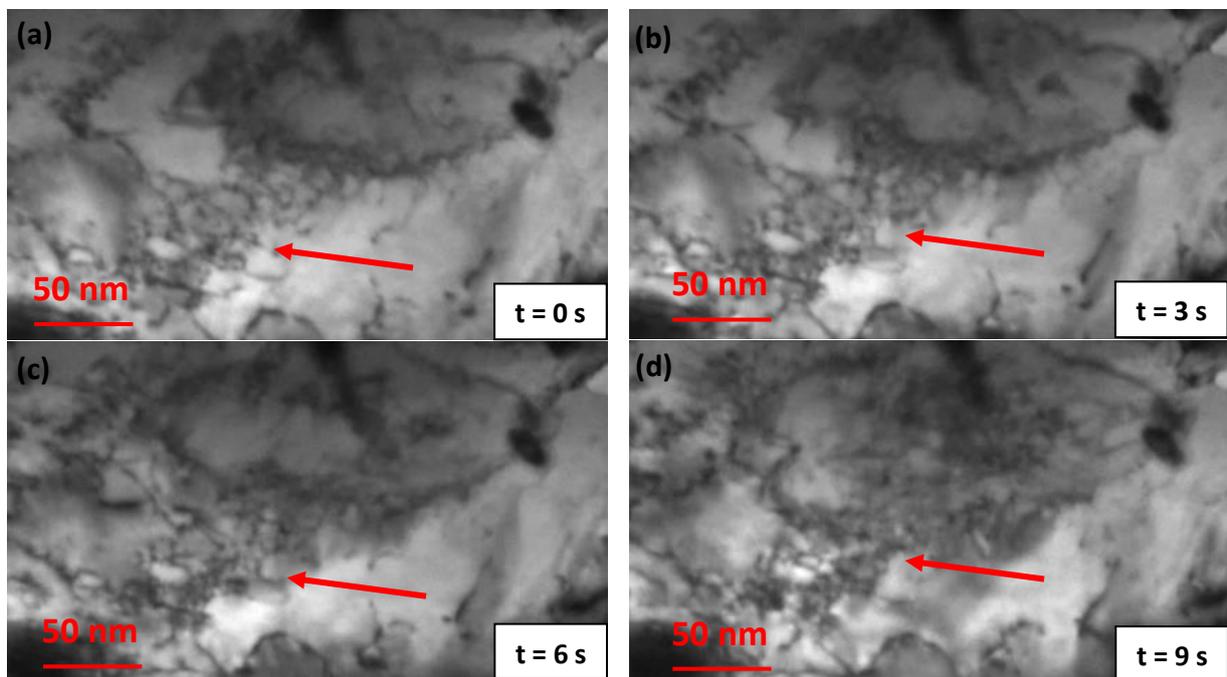


Figure 112 : (a) à (d) Images MET obtenues à 550°C montrant le mouvement lent des dislocations au cours de la déformation plastique. Les flèches rouges mettent en évidence une accumulation progressive des dislocations dans une zone de l'échantillon analysé

Il faut atteindre des températures bien plus élevées, de l'ordre de 500 °C pour retrouver la dynamique « normale » des dislocations, c'est-à-dire un vol entre deux obstacles et un temps de franchissement des obstacles.

Les observations MET, post-mortem ou in-situ, ainsi que l'analyse des courbes d'érouissage ont permis de mettre en évidence les mécanismes élémentaires du VSD. Ces mécanismes sont représentés dans le diagramme de causalité de la Figure 113. L'inversion de  $R_m$ , mise en évidence via les essais de traction à 20 °C et 300 °C s'explique mécaniquement par une augmentation plus importante de la densité de dislocations après déformation plastique à une température intermédiaire, ici 300 °C. Cet accroissement de la densité de dislocations

repose lui-même sur une diminution de la restauration dynamique à chaud, comme le montre le modèle de Kocks-Mecking, en raison de la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations au cours de l'essai de traction.

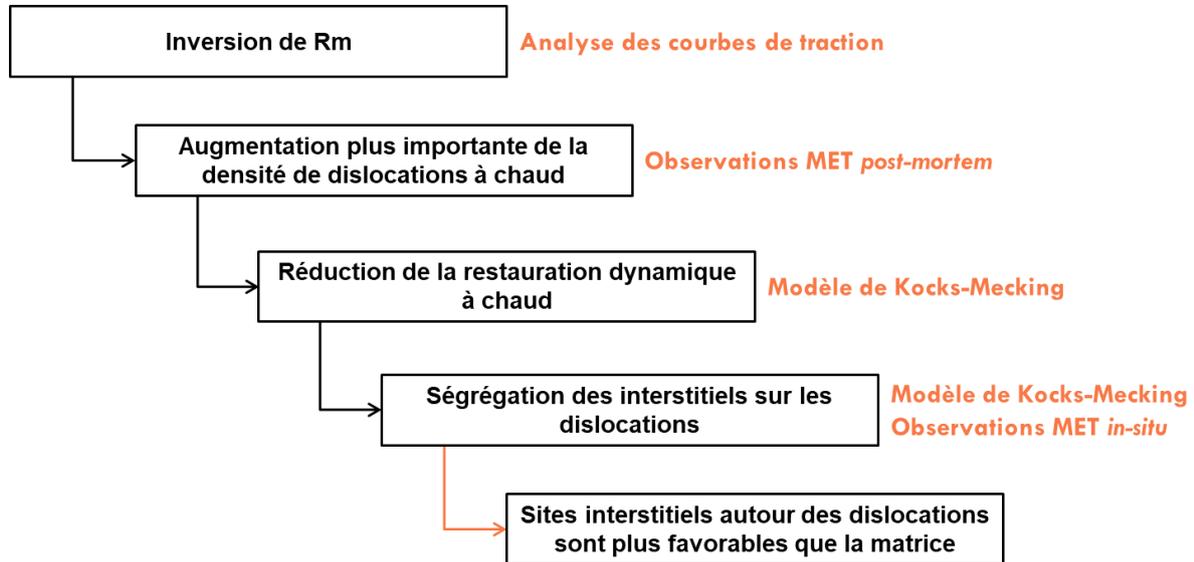


Figure 113 : Diagramme de causalité permettant d'expliquer les origines de l'inversion de  $R_m$ . Les méthodes employées pour mettre en évidence chaque élément sont indiquées en orange

Cette diminution de la restauration dynamique est appréciable par le changement de la dynamique des dislocations. Les mouvements « lents », caractérisés par un vol entre les différents obstacles et un franchissement, sont remplacés par des mouvements « brusques », saccadés, assimilés à des avalanches de dislocations, en raison de l'activation locale d'une source de Frank-Read.

On comprend donc qu'une forte teneur en interstitiels libres conduise à une forte sensibilité au VSD. Une plus grande concentration d'interstitiels en solution solide permet une ségrégation plus forte sur les dislocations, ou un même niveau de ségrégation pour une densité de dislocations plus élevée. La chute de restauration dynamique lors d'un essai à chaud est alors plus importante.

### III. Ségrégation compétitive de C et N sur les dislocations

Les sections précédentes ont mis en évidence les mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation. Il a ainsi été établi que le VSD repose sur la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations au cours de la déformation (cas du vieillissement dynamique) ou après la déformation (cas du vieillissement statique). Pour autant, les rôles respectifs de C et N n'ont pas été différenciés. Cette section vise à étudier le rôle respectif de ces deux éléments en modélisant la ségrégation compétitive de C et N sur les dislocations, à l'équilibre. Le modèle sera complété par des analyses SAT, qui a la capacité de distinguer le carbone et l'azote.

#### III.1. Modélisation de la ségrégation d'équilibre

Afin de comprendre les phénomènes de vieillissement sous déformation dans les aciers soudés contenant à la fois du carbone et de l'azote en solution solide, leur ségrégation respective a été modélisée en se basant sur la théorie de McLean concernant la ségrégation d'équilibre [84], [199] appliquée aux dislocations. La diffusion des atomes interstitiels dans l'acier ferritique est suffisamment rapide pour négliger la cinétique de ségrégation, compte tenu de l'importante durée de fonctionnement d'une centrale nucléaire. Le modèle de McLean a été modifié par Guttman [200] pour décrire la ségrégation compétitive du carbone et de l'azote, telle que :

$$N_d^i = \frac{N_d N_b^i \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)}{N_b + N_b^N \exp\left(\frac{E_N}{kT}\right) + N_b^C \exp\left(\frac{E_C}{kT}\right)} \quad (\text{Eq. 48})$$

$N_d^i$  et  $N_b^i$  représentent le nombre d'atomes interstitiels dans les sites autour des dislocations et dans la matrice, par unité de volume.  $N_d$  et  $N_b$  sont le nombre total de sites interstitiels autour des dislocations et dans la matrice, respectivement.  $E_i$  est l'énergie de ségrégation sur les dislocations de l'élément  $i$  (en eV),  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Considérant que le carbone et l'azote n'occupent que les sites octaédriques de la maille cubique centrée de la ferrite et qu'il y a trois sites octaédriques par atome de fer, on détermine alors le nombre de sites interstitiels dans la matrice par unité de volume,  $N_b = 3 \cdot N_{Fe}$ , avec  $N_{Fe}$  le nombre d'atomes de fer par unité de volume dans la ferrite :  $84,7 \text{ at. nm}^{-3}$ .

La ségrégation du carbone et de l'azote sur les dislocations peut être qualifiée de compétitive car ces deux éléments occupent les mêmes sites interstitiels octaédriques de la ferrite. Ainsi, un unique site octaédrique ne peut être occupé que par un seul et unique atome, soit le carbone, soit l'azote. Le nombre de sites de ségrégation par unité de longueur

autour d'une unique dislocation est exprimé par un paramètre  $l$ . D'après les travaux de Veiga [133], nous considérons pour  $l$  une valeur de 150 sites par nanomètre de dislocation. De fait, le nombre total de sites de ségrégation par unité de volume  $N_d$ , en  $\text{nm}^{-3}$ , dépend de la densité de dislocations  $\rho$  (en  $\text{nm}^{-2}$ ) et s'exprime ainsi :

$$N_d = \rho l \quad (\text{Eq. 49})$$

La déplétion de la solution solide en carbone et azote par la ségrégation sur les dislocations est prise en compte. Ainsi, le nombre d'atomes interstitiels libres dans la matrice  $N_b^i$  correspond à la différence entre le nombre total d'interstitiels libres  $N_T^i$  et la quantité d'interstitiels ségrégés sur les dislocations  $N_d^i$ . Le bilan de matière s'écrit de la manière suivante :

$$N_b^i = N_T^i - N_d^i \quad (\text{Eq. 50})$$

En utilisant la définition de l'excès donnée par Da Rosa et al. [120], on exprime la quantité d'atomes interstitiels  $i$  en excès sur les dislocations  $\Gamma_i$ , en  $\text{at} \cdot \text{nm}^{-1}$ , tel que  $\Gamma_i = N_d^i / \rho$ . On peut finalement écrire l'expression de l'excès d'interstitiels  $i$  autour des dislocations à l'équilibre thermodynamique :

$$\Gamma_i = \frac{1}{\rho} * \frac{N_d(N_T^i - N_d^i) \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)}{N_b + (N_T^N - N_d^N) \exp\left(\frac{E_N}{kT}\right) + (N_T^C - N_d^C) \exp\left(\frac{E_C}{kT}\right)} \quad (\text{Eq. 51})$$

On pose alors la variable  $A_C$  telle que :

$$A_C = \frac{N_b + (N_T^N - N_d^N) \exp\left(\frac{E_N}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{E_C}{kT}\right)} + N_d + N_T^C \quad (\text{Eq. 52})$$

On peut finalement écrire l'excès de carbone et d'azote sur les dislocations, en tenant compte de la déplétion de la solution solide par la ségrégation. L'excès d'azote  $\Gamma_N$  est symétrique à l'excès de carbone  $\Gamma_C$  et peut être calculé en inversant les termes liés au carbone et à l'azote. On a :

$$\Gamma_C = \frac{1}{2\rho} * \left[ A_C - \sqrt{A_C^2 - 4N_d N_T^C} \right] \quad (\text{Eq. 53})$$

Ainsi, la quantité d'azote et de carbone ségrégés à l'équilibre sur les dislocations dépend de leurs énergies de ségrégation, de la concentration de carbone et d'azote dans la solution solide et de la densité de dislocations. Il convient de noter que nous n'avons pas considéré d'interactions chimiques entre les atomes de soluté ségrégant sur les dislocations.

## III.2. Résultats de la modélisation

Le modèle présenté dans la section précédente permet de calculer l'excès de carbone et d'azote ségrégué à l'équilibre sur les dislocations, en fonction de différents paramètres tels que l'énergie de ségrégation, les concentrations en solution solide et la densité de dislocations. L'effet de chacun de ces paramètres sera étudié individuellement.

### III.2.a. Effet de l'énergie de ségrégation

L'excès de carbone a été calculé en fonction des énergies de ségrégation du carbone et de l'azote. Les résultats sont présentés dans la Figure 114. Les énergies de ségrégation utilisées se situent dans la gamme 0,2 – 0,5 eV, valeurs fréquemment évoquées dans la littérature [120], [133], [164]. Le graphique met en évidence le fort effet de l'énergie de ségrégation considérée dans les calculs, qui peut drastiquement modifier les résultats obtenus. La densité de dislocations considérée est  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ , en accord avec nos résultats expérimentaux ainsi que la littérature scientifique concernant les soudures en acier C-Mn [159], [201].

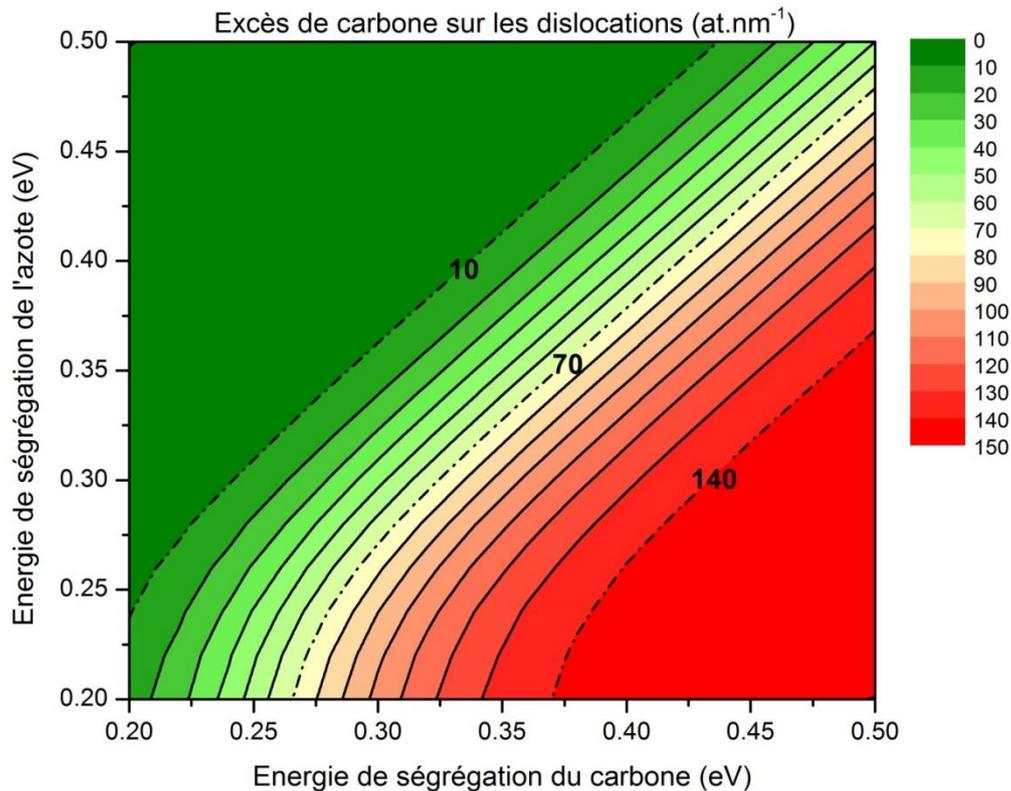


Figure 114 : Valeur calculée de l'excès de carbone sur les dislocations en fonction des énergies de ségrégation de C et N. Les paramètres sont les suivants :  $T = 300 \text{ K}$  ;  $[C]_T = 200 \text{ ppm.at}$  ;  $[N]_T = 400 \text{ ppm.at}$  ;  $\rho = 10^{14} \text{ m}^{-2}$ . Une faible modification de la valeur des énergies de ségrégation peut drastiquement changer les excès calculés, et ce même en restant dans la gamme généralement observée dans la littérature.

Les résultats présentés dans la Figure 114 mettent en évidence l'importance de la valeur des énergies de ségrégation à considérer. Si l'on fixe l'énergie de ségrégation de l'azote à 0,3 eV, l'excès de carbone sur les dislocations varie d'environ 10 at.nm<sup>-1</sup> pour une énergie de ségrégation de 0,25 eV à plus de 140 at.nm<sup>-1</sup> pour une énergie de 0,45 eV. Cela souligne l'influence d'une potentielle interaction entre les solutés substitutionnels et interstitiels, telles que Mn-C ; Mn-N ; Cr-C ou Cr-N [70], [71], [202]. Cependant, en s'appuyant sur des données expérimentales, le modèle peut permettre de déterminer précisément les énergies de ségrégation dans un alliage donné, en tenant compte des interactions entre les différents solutés.

### III.2.b. Effet de la densité de dislocations

L'effet de la densité de dislocations sur l'excès de C et N est présenté dans la Figure 115. Le graphe (a) représente l'évolution des excès de carbone (rouge) et d'azote (vert) en fonction de la densité de dislocations. L'excès total, somme des excès de carbone et d'azote, est tracé en bleu. Les teneurs restantes en solution solide, en fonction de la densité de dislocations, sont tracées dans le graphe (b).

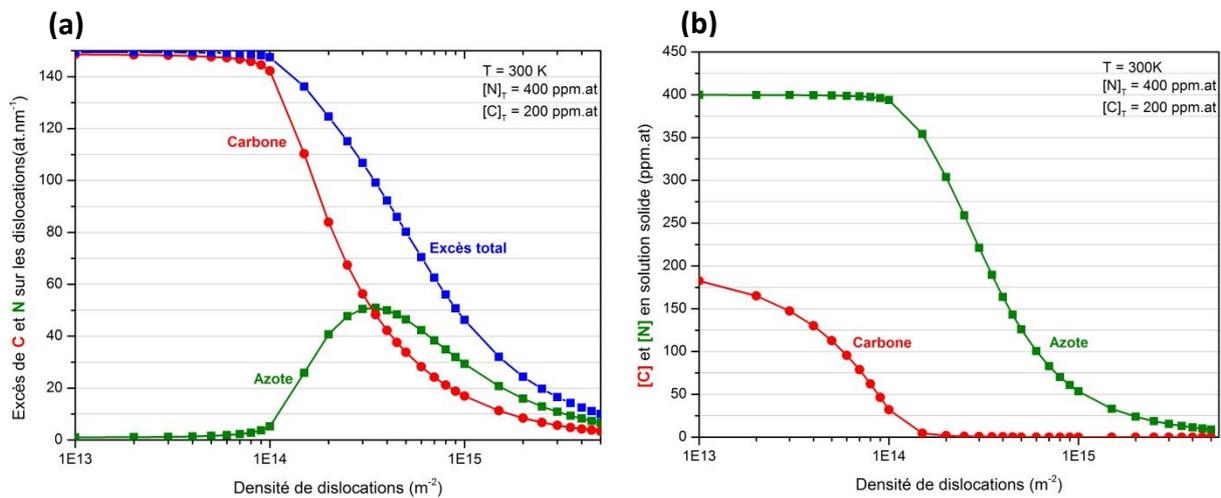


Figure 115 : (a) Excès calculé de C et N ségrégés sur les dislocations en fonction de la densité de dislocations (b) Teneurs en carbone et azote restantes en solution solide en fonction de la densité de dislocations

Les excès calculés dans la Figure 115 sont calculés pour une température de 300 K. Les concentrations en interstitiels libres sont les mêmes que pour la Figure 114, 200 ppm.at de carbone et 400 ppm.at d'azote. Les énergies de ségrégation utilisées sont de 0,25 eV pour l'azote et 0,4 eV pour le carbone, en accord avec les données disponibles dans la littérature [133], [164]. L'énergie de ségrégation de l'azote est supposée être plus faible que celle du carbone, en accord avec des résultats expérimentaux concernant la ségrégation de C et N sur les joints de grain [139].

Les excès calculés dans la Figure 115 (a) mettent en évidence un fort excès de carbone sur les dislocations lorsque la densité de dislocation est relativement faible, inférieure à  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ , tandis que l'excès d'azote est assez faible. Cela s'explique par la plus forte énergie de ségrégation du carbone, en comparaison de celle de l'azote. De fait, bien que la quantité de carbone disponible en solution soit inférieure à celle de l'azote, le carbone ségrège préférentiellement sur les dislocations.

Une augmentation de la densité de dislocations conduit à augmenter l'excès d'azote aux dépens du carbone. Cela s'explique par une déplétion progressive de la solution solide en carbone en raison de la formation des atmosphères de Cottrell. Ainsi, l'excès d'azote augmente car la teneur d'azote en solution solide devient bien plus importante que celle du carbone. Pour des densités de dislocations encore plus élevées, supérieures à  $10^{15} \text{ m}^{-2}$ , l'excès total sur les dislocations devient faible, en raison de la déplétion de la solution solide par la ségrégation.

On note l'existence d'un point remarquable sur le graphique (a) de la Figure 115, correspondant à l'intersection entre les excès de carbone et d'azote. A ce point précis et dans les conditions définies, l'excès d'azote est égal à l'excès de carbone. Cependant, le modèle prévoit une teneur d'azote en solution solide environ 300 fois plus élevée que celle du carbone. Ainsi, pour obtenir un excès égal de carbone et d'azote sur les dislocations, malgré la différence d'énergies de ségrégation, il est nécessaire d'avoir environ 300 fois plus d'azote que de carbone en solution solide.

Les résultats exposés dans les figures 114 et 115 nous permettent de mieux comprendre le rôle de l'azote sur la sensibilité au VSD des soudures en acier C-Mn. Il semblerait que la ségrégation du carbone soit plus favorable que celle de l'azote, bien que sa concentration en solution solide soit plus faible. Pour des densités de dislocations inférieures à  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ , la solution solide en carbone est pratiquement épuisée par la ségrégation sur les dislocations. Augmenter la densité de dislocations par une déformation plastique ne fait alors que diminuer l'excès de carbone sur les dislocations, et devrait donc réduire la sensibilité au VSD. Cependant, la présence d'azote libre permet de maintenir un excès appréciable sur les dislocations, même lorsque la densité de dislocations augmente. On peut ainsi faire l'hypothèse suivante. Une soudure de référence, non traitée thermiquement, devrait présenter essentiellement une ségrégation du carbone sur les dislocations. Après sollicitation dans le domaine du vieillissement dynamique, telle qu'un essai de traction à 300 °C, il est attendu que cette même soudure présente essentiellement une ségrégation de l'azote sur les dislocations.

Afin de mieux comprendre les effets respectifs du carbone et de l'azote, ainsi que le rôle positif du traitement thermique de détensionnement, nous étudierons maintenant l'effet de la teneur en interstitiels libres.

### III.2.c. Effet de la teneur en interstitiels libres

L'effet de la teneur en interstitiels libres, C et N sera étudié dans cette section. Nous considérerons 3 cas, pour comprendre l'influence de chaque élément. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la présence de carbone seul, pour différentes teneurs en carbone libre. Nous verrons ensuite les conséquences de l'ajout d'une teneur fixe en azote, en faisant varier la teneur en carbone libre. Enfin, nous considérerons le cas le plus proche de celui rencontré industriellement : une teneur en carbone fixe avec une variation de la concentration en azote libre.

La Figure 116 présente l'excès de carbone sur les dislocations en fonction de la densité de dislocations. Trois concentrations en carbone libre sont considérées : 200 ppm.at (vert), 100 ppm.at (rouge), 50 ppm.at (bleu). La teneur en azote libre est considérée nulle. Le graphe (a) met en évidence un plus faible excès sur les dislocations, pour une densité fixée, lorsque la teneur en carbone libre diminue. Cela s'explique par un simple bilan de matière : pour une densité de dislocations fixée, donc un nombre de sites de ségrégation défini ; un plus faible nombre d'atomes interstitiels disponibles pour ségréger conduit à un excès moins important sur les dislocations. Ceci est illustré par le graphe (b), qui montre une plus rapide déplétion de la solution solide en carbone lorsque la teneur en carbone libre est plus faible.

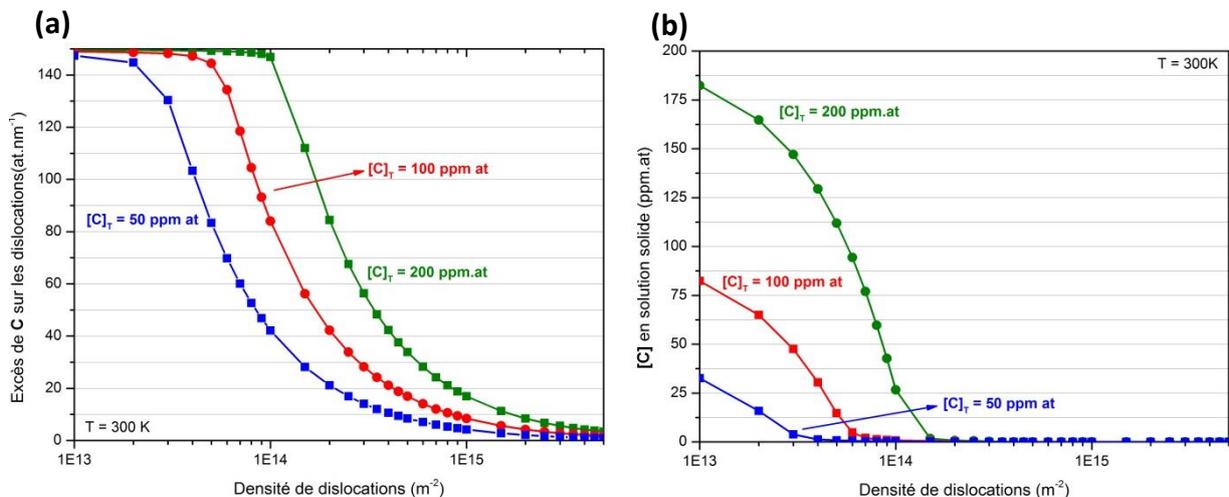


Figure 116 : (a) Excès de carbone sur les dislocations en fonction de la densité de dislocations. (b) Concentration en carbone restante en solution solide. Pour les deux graphiques, 3 teneurs en carbone libre sont considérées : 200 ppm.at (vert) ; 100 ppm.at (rouge) ; 50 ppm.at (bleu)

La Figure 116 montre ainsi que réduire la teneur d'un élément ségrégant sur les dislocations, ici le carbone, conduit à diminuer l'excès sur les dislocations pour une densité fixée et donc de réduire la sensibilité au VSD.

Considérons maintenant un cas plus complexe en ajoutant dans les calculs une teneur fixe en azote libre. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans la Figure 117. Les excès en carbone (traits pointillés) et en azote (traits pleins) y sont représentés en fonction de la

densité de dislocations. Trois couples de concentration en carbone et azote libres sont considérés :

- **Courbes vertes** : 200 ppm.at de carbone libre et 400 ppm.at d'azote libre
- **Courbes rouges** : 100 ppm.at de carbone libre et 400 ppm.at d'azote libre
- **Courbes bleues** : 50 ppm.at de carbone libre et 400 ppm.at d'azote libre

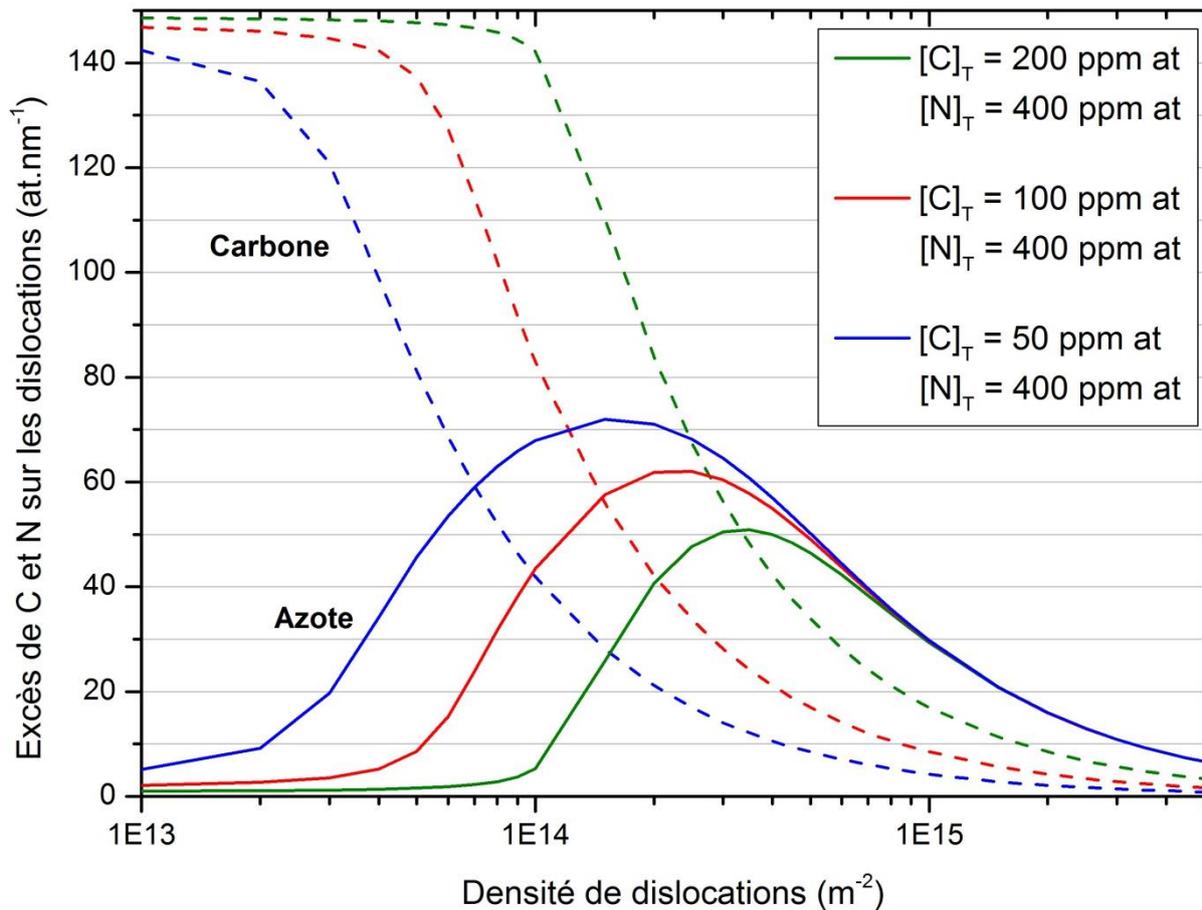


Figure 117 : Excès de carbone (traits pointillés) et d'azote (traits pleins) en fonction de la densité de dislocations, pour trois couples de concentrations en interstitiels libres : vert = 200 ppm.at C libre et 400 ppm.at N libre ; rouge = 100 ppm.at C libre + 400 ppm.at N libre ; bleu = 50 ppm.at C libre + 400 ppm.at N libre

La Figure 117 montre des excès en carbone similaires à ceux obtenus dans la Figure 116. Ainsi, l'ajout d'azote ne modifie pas significativement la ségrégation du carbone. En revanche, la ségrégation de l'azote devient importante dès lors que la solution solide en carbone est déplétée par la ségrégation sur les dislocations. On retrouve ainsi un résultat similaire à celui de la Figure 115 : le carbone ségrège préférentiellement à l'azote. Cela s'observe également lorsque la concentration en carbone libre est diminuée. Dans ces conditions, la ségrégation de l'azote devient importante pour une densité de dislocations

plus faible. En effet, la plus faible teneur en carbone libre fait que la solution solide en carbone est plus rapidement déplétée. La ségrégation de l'azote devient alors possible pour une densité de dislocations plus faible.

Nous considérons désormais le dernier cas, à savoir un abaissement de la teneur en azote libre tandis que la quantité de carbone reste constante. Cela s'apparente aux résultats des différents traitements thermiques de détensionnement. En effet, indépendamment de la température de TTD, le carbone précipite aisément avec le fer. Cependant, la température de traitement a une influence forte sur la précipitation de l'azote et donc la teneur en azote libre disponible pour ségréger, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3.

La Figure 118 (a) présente les excès de carbone et d'azote en fonction de la densité de dislocations, pour trois couples de concentration en interstitiels libres :

- **Courbes vertes** = 400 ppm.at d'azote libre et 100 ppm.at de carbone libre
- **Courbes rouges** = 200 ppm.at d'azote libre et 100 ppm.at de carbone libre
- **Courbes bleues** = 100 ppm.at d'azote libre et 100 ppm.at de carbone libre

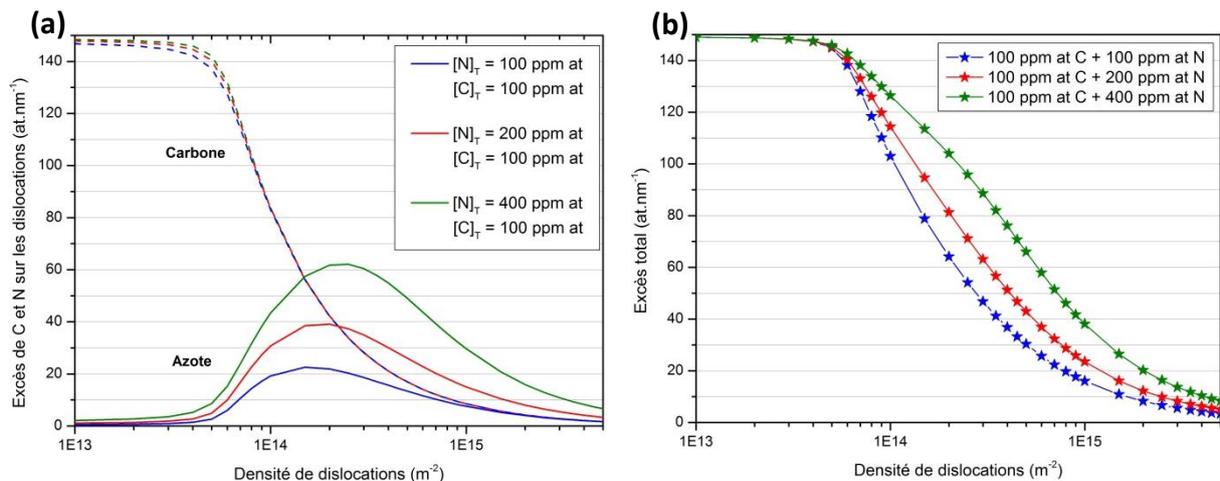


Figure 118 : (a) Excès de carbone (traits pointillés) et d'azote (traits pleins) en fonction de la densité de dislocations, pour trois couples de concentrations en interstitiels libres : vert = 100 ppm.at C libre et 400 ppm.at N libre ; rouge = 100 ppm.at C libre + 200 ppm.at N libre ; bleu = 100 ppm.at C libre + 100 ppm.at N libre. (b) Excès total sur les dislocations pour les trois couples de concentration considérés

On remarque que les excès en carbone sont pratiquement indépendants de la teneur en azote libre. Or, la Figure 117 mettait en évidence une forte dépendance de l'excès d'azote à la concentration en carbone libre. A nouveau, cela confirme que, pour les énergies de ségrégation considérées, la ségrégation du carbone est préférentielle à celle de l'azote. La ségrégation de l'azote n'est possible qu'une fois la solution solide en carbone épuisée.

Le graphique (b) présente l'excès total sur les dislocations en fonction de la densité de dislocations, pour les trois couples de concentration considérés. Pour les densités de dislocations inférieures à  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ , les excès sont égaux. Cela s'explique par la ségrégation du carbone, ici indépendante de la teneur en azote libre. Cependant, lorsque la densité de dislocations augmente, une plus faible teneur en azote libre conduit à un excès total qui diminue plus rapidement. En effet, il y a moins d'azote disponible pour ségréger. On comprend alors mieux l'effet positif du traitement thermique de détensionnement. La précipitation de l'azote libre permet de diminuer l'excès total lorsque la densité de dislocations augmente. Il en résulte alors une moindre sensibilité au vieillissement sous déformation.

## IV. Synthèse

Ce chapitre aura permis de mettre en évidence la sensibilité au vieillissement sous déformation des soudures de l'étude, caractérisée par une inversion de  $R_m$  lors d'essais de traction à 300°C par rapport aux essais de référence à température ambiante. L'analyse fine des courbes de traction permet de déceler certains éléments à l'origine du vieillissement sous déformation. On remarque ainsi une forte augmentation de l'érouissage dans le cas des échantillons les plus sensibles au VSD. Cette hausse de l'érouissage traduit une modification significative des propriétés d'écoulement plastique du matériau étudié.

Les courbes de traction et d'érouissage ont été modélisées en utilisant le modèle de Kocks-Mecking, en ne considérant qu'une unique densité de dislocations et deux paramètres « matériaux »,  $K_1$  et  $K_2$ , traduisant respectivement le stockage et la restauration dynamique des dislocations. L'application du modèle montre ainsi que l'augmentation de l'érouissage, l'inversion de  $R_m$  et plus généralement la sensibilité au VSD s'expliquent par une diminution de la restauration dynamique lors des essais de traction à 300 °C, toutes choses étant égales par ailleurs.

Un modèle couplant érouissage et vieillissement sous déformation permet de quantifier l'effet de la teneur en azote sur la sensibilité au VSD. Cet effet est très important, même pour de faibles concentrations en azote libre. Ce second modèle permet également de comprendre pourquoi les matériaux contenant le plus d'azote libre sont à la fois plus résistantes et plus ductiles. Le VSD entraîne une augmentation de l'érouissage, à l'origine d'une augmentation concomitante de l'allongement uniforme et de la résistance mécanique.

Des observations MET sur les échantillons rompus en traction confirment l'augmentation plus prononcée de la densité de dislocations après une déformation plastique à 300 °C, résultant de la diminution de la restauration dynamique.

Les soudures ont finalement été étudiées par des essais de traction in-situ au MET, à différentes températures. Les caractérisations à température ambiante montrent une dynamique singulière des dislocations, par avalanches. Aucun mouvement de dislocations n'est observé jusqu'à ce que la contrainte devienne suffisante pour activer une source de Frank-Read, émettant une « avalanche » de dislocations, qui porte une importante déformation. Une fois les dislocations libérées de leur ancrage, la déformation plastique suit les mécanismes habituels.

Cependant, lors de déformations à des températures comprises entre 150 et 350 °C, la dynamique des dislocations a lieu exclusivement par avalanches, en raison de la ségrégation des interstitiels sur les dislocations au cours de l'essai. Il faut atteindre des températures élevées, de l'ordre de 550 °C pour retrouver la dynamique habituelle des dislocations. Ainsi,

il a été clairement démontré que la ségrégation des interstitiels sur les dislocations est à l'origine du vieillissement sous déformation.

La seconde partie du chapitre était dédiée à la compréhension des rôles respectifs du carbone et de l'azote. La ségrégation de C et N sur les dislocations a été modélisée en s'appuyant sur le modèle de McLean, modifié par Guttman, pour exprimer la ségrégation compétitive des deux espèces chimiques sur les dislocations, à l'équilibre et en tenant compte de la déplétion de la solution solide par la ségrégation.

Les résultats montrent une forte sensibilité aux énergies de ségrégation entrées dans le modèle. Celles-ci ont été ajustées en s'appuyant sur les données disponibles dans la littérature, qui suggèrent une énergie de ségrégation plus importante du carbone que de l'azote. Le modèle permet également de calculer les excès de carbone et d'azote sur les dislocations, en fonction de la densité de dislocations. Considérant la plus forte énergie de ségrégation du carbone, on anticipe alors une forte ségrégation du carbone pour les faibles densités de dislocations. Une fois la solution solide en carbone déplétée par la ségrégation, on observe une augmentation de l'excès en azote, jusqu'à ce que la présence d'azote libre dans la matrice soit épuisée par la ségrégation.

On comprend ainsi pourquoi l'azote semble jouer un rôle primordial, plus important que le carbone, dans la sensibilité au VSD des soudures en acier C-Mn. Quelle que soit la température de détensionnement, le carbone précipite aisément avec le fer, si bien que la concentration de carbone en solution solide est toujours relativement faible, de l'ordre de 100 à 200 ppm.at. Une densité de dislocations de l'ordre de  $1.10^{14} \text{ m}^{-2}$  est suffisante pour significativement déléter la solution solide en carbone, c'est-à-dire la densité de dislocations classiquement observée dans des joints soudés. Si l'on écrouit la soudure, la densité de dislocations va augmenter. Le carbone étant déjà ségrégré sur les dislocations, il ne peut plus entraîner de vieillissement sous déformation. Ainsi, il ne reste, s'il n'est pas déjà précipité, que l'azote pour ségréger sur les dislocations et produire ce phénomène de vieillissement sous déformation, entraînant potentiellement une fragilisation et un durcissement.

## Conclusion générale

Cette thèse avait pour objectif d'étudier et comprendre les mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation, phénomène observé dans des soudures en acier C-Mn du circuit secondaire de l'EPR, en s'appuyant sur l'apport de nouvelles techniques expérimentales. En effet, le vieillissement sous déformation avait été largement étudié des années 1950 à 1980, mais le besoin de renouveler le parc nucléaire français relance les études à ce sujet. Différentes questions restaient en suspens dans la littérature scientifique dédiée au vieillissement sous déformation :

- L'augmentation de  $R_m$  à chaud, critère de sensibilité au VSD, est largement attribuée à la ségrégation des interstitiels sur les dislocations. Quels sont les mécanismes à l'origine de cette augmentation de  $R_m$  à 300 °C ? Peut-on totalement exclure les phénomènes de précipitation lors des essais à 300 °C ?
- De nombreuses études pointent indirectement le rôle majeur de l'azote sur la sensibilité au VSD. Cet élément ségrège-t-il bien sur les dislocations ? Peut-on négliger les effets du carbone ?
- Les traitements thermiques de détensionnement (TTD), réalisés entre 500 et 600 °C, sont efficaces pour réduire l'augmentation de  $R_m$  à chaud, donc la sensibilité au VSD. Ils permettraient de précipiter une partie de l'azote libre. Cependant, en l'absence d'éléments nitrurigènes dans l'alliage, quel élément chimique permet de précipiter l'azote en solution ? Finalement, est-ce bien la précipitation de l'azote au cours des TTD qui est à l'origine de la réduction de la sensibilité au VSD ?

### Caractérisations microstructurales des soudures et effets des TTD :

Les soudures sont étudiées dans trois états thermiques distincts : l'une est brute de soudage, les deux autres sont traitées thermiquement, soit à 500 °C (TTD 500) soit à 590 °C (TTD 590). Les TTD ne modifient pas la microstructure, qui est composée d'un mélange de ferrite aciculaire avec de la ferrite pro-eutectoïde aux anciens joints de grain austénitiques (structure brute de solidification) et de ferrite polygonale (structure ré-austénitisée). Indépendamment des TTD et des microstructures étudiées, la densité de dislocation est de l'ordre de  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ , valeur habituelle dans des soudures en raison de l'écrouissage généré par les importants gradients thermiques.

Dans l'état brut de soudage, on observe de la cémentite aux joints de grain, ainsi que des carbonitrides de fer-manganèse, très probablement des carbonitrides  $\epsilon$ . Une partie du carbone et de l'azote est déjà précipitée lors des opérations de soudage. On remarque

également que l'azote précipite avec les traces de vanadium en solution solide pour former des nitrures de vanadium VN, à l'état brut de soudage. Des estimations faites à partir des mesures de frottement intérieur supposent qu'approximativement 150 ppm.at d'azote sont en solution solide.

Le TTD 500 entraîne une dissolution des carbonitrures  $\epsilon$ . Cela conduit à un rejet d'azote et de carbone en solution solide. Le carbone ainsi rejeté précipite avec le fer pour former de la cémentite. Le manganèse contenu dans les carbonitrures  $\epsilon$  (dissous lors du TTD 500) n'est pas mobile à cette température. Il sert de sites de germination pour des nitrures de manganèse  $\alpha''$ -(Fe,Mn)<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Cependant, leur croissance est limitée par la diffusion du manganèse. Ce traitement thermique est sans effet sur la précipitation des nitrures de vanadium VN. Globalement, le TTD 500 rejette de l'azote en solution solide, dont la teneur est estimée à 450 ppm.at soit trois fois plus que pour l'état brut de soudage.

Le TTD 590 entraîne également une dissolution des carbonitrures  $\epsilon$ , mais la température de traitement plus élevée permet une croissance de nitrures de manganèse  $\alpha''$ -(Fe,Mn)<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Dans le même temps, on observe une précipitation supplémentaire des nitrures de vanadium VN, qui semble être dans une phase de germination. La densité de précipités est plus élevée que dans l'état brut de soudage, mais les précipités sont de même taille. Enfin, nos résultats mettent en évidence une croissance puis une coalescence de la cémentite au cours de ce traitement thermique. Le TTD 590 conduit à précipiter une partie de l'azote en solution solide. Il en resterait approximativement 75 ppm.at, moitié moins que dans l'état brut de soudage.

Nous apportons ainsi de nouveaux résultats concernant la précipitation de l'azote, en l'absence d'éléments nitrurigènes dans les soudures. Cela permet de répondre à une question restée ouverte dans la littérature, au sujet de l'effet positif du manganèse sur la réduction de la sensibilité au VSD. Nos résultats prouvent que le manganèse permet de précipiter une partie de l'azote libre lors des traitements thermiques de détensionnement.

#### Propriétés mécaniques des soudures et mécanismes élémentaires du VSD :

Les propriétés mécaniques des soudures sont caractérisées par des essais de traction à 20°C et 300°C, ainsi que des essais Charpy-V. Les propriétés de traction à 20 °C sont identiques entre le brut de soudage et le TTD 500, tandis que le TTD 590 conduit à un adoucissement d'environ 50 MPa. Lors des essais à 300 °C, tous les échantillons présentent une augmentation de Rm par rapport aux essais à température ambiante. On parle d'inversion de Rm, signe caractéristique de la sensibilité au VSD. Étonnamment, les propriétés de traction à 300 °C sont à nouveau identiques entre le brut de soudage et le TTD 500, malgré la différence significative de teneur en azote entre ces deux états. En revanche, l'inversion de Rm est moins forte après TTD 590, signe que ce traitement conduit à réduire la sensibilité au VSD. Les essais Charpy-V ne montrent pas de différence significative de la

température de transition ductile-fragile entre le brut de soudage et le TTD 500, malgré le rejet d'azote en solution solide. Le TTD 590 est moins fragile, sa température de transition est abaissée d'environ 15 °C.

L'analyse des courbes de traction des soudures de l'étude montre un fort accroissement de l'écroutissage lors des essais à 300 °C par rapport à la température ambiante. Cela traduit une plus forte augmentation des obstacles au mouvement des dislocations au cours de la déformation plastique. Le modèle de Kocks-Mecking est appliqué pour modéliser les courbes de traction et d'écroutissage. Il met en évidence, de manière contre-intuitive, une diminution de la restauration dynamique à chaud, en présence d'azote libre, à l'origine de l'augmentation de l'écroutissage.

Ainsi, lors d'un essai de traction à 300 °C sur un matériau sensible au VSD, les dislocations arrêtées sur un obstacle (précipités, dislocations de la forêt) ont une probabilité plus faible de se remettre en mouvement ou de s'annihiler deux à deux avec une dislocation de signe opposée, en raison de la ségrégation des interstitiels qui entrave la remise en mouvement de la dislocation arrêtée. Pour poursuivre la déformation plastique, il est alors nécessaire de produire de nouvelles dislocations, puisque les dislocations ancrées par les interstitiels ne peuvent pas ou peu se remettre en mouvement. Il en résulte une augmentation plus importante de la densité de dislocations lors d'une déformation à 300 °C par rapport à une déformation à température ambiante.

Nos observations MET sur les soudures de l'étude rompues en traction à 20 °C et 300 °C confirment cette augmentation plus importante de la densité de dislocations à chaud. De fait, le nombre d'obstacles au mouvement des dislocations est plus important à 300 °C, ce qui explique la hausse de l'écroutissage observé sur les courbes de traction. Par ailleurs, des essais de traction *in-situ* au MET réalisés sur les soudures de l'étude à des températures comprises entre 150 et 350 °C mettent en évidence une modification de la dynamique des dislocations. Le mécanisme habituel, composé d'un temps de vol entre les obstacles et d'un temps d'arrêt nécessaire au franchissement des obstacles, n'est pas observé aux basses températures. Nous montrons que les dislocations se déplacent par avalanches brutales, dans lesquelles le mouvement individuel des dislocations ne peut pas être résolu. Ce mécanisme de déformation est caractéristique d'un matériau sensible au VSD.

Avant cette thèse, il était supposé, au sein de Framatome, qu'au cours d'une déformation plastique aux environs de 200-300 °C, les atomes interstitiels sont en compétition de mobilité avec les dislocations. Il en résulterait une succession « d'ancrages-déancrages » des dislocations à l'origine de l'augmentation de la contrainte d'écoulement ainsi que de l'effet PLC lorsque la mobilité des interstitiels est très proche de celle des dislocations. Nos résultats montrent que ce mécanisme peut exister, mais n'est pas suffisant pour expliquer l'ensemble des phénomènes observés, notamment l'augmentation de l'écroutissage. Ce phénomène est spécifique aux conditions de l'étude : les soudures présentent une

importante densité de dislocations initiale ainsi qu'une forte concentration d'azote en solution solide.

Par ailleurs, nous expliquons un résultat surprenant : les soudures sensibles au VSD sont à la fois plus résistantes et plus ductiles à 300 °C. Ce constat est lié à l'augmentation de l'écroutissage décrite dans le paragraphe précédent. L'allongement uniforme est atteint au critère de Considère : le moment où l'écroutissage  $\theta$  est égal à la contrainte  $\sigma$ . L'écroutissage étant plus important à chaud, le critère de Considère est atteint pour des valeurs d'allongement plus élevées, d'où le gain de ductilité, et des valeurs de contrainte plus élevées, d'où le gain de résistance.

Il semblerait ainsi que le VSD, et donc la teneur en interstitiels libres, puisse être bénéfique pour les propriétés de traction des matériaux. L'intensité de ce phénomène repose sur la combinaison de deux facteurs spécifiques aux soudures de l'étude : une importante densité de dislocations initiale et une forte teneur en azote libre. Cependant, les essais de résilience tendent à montrer que la réduction de la teneur en azote libre abaisse la température de transition ductile-fragile des soudures.

#### Rôle prépondérant de l'azote sur la sensibilité au VSD :

Il est couramment admis dans la littérature que l'azote libre joue un rôle prépondérant par rapport au carbone sur la sensibilité au VSD. Afin de quantifier l'effet de la teneur en azote libre sur la diminution de la restauration dynamique à chaud, donc la sensibilité au VSD, un modèle original est développé, basé sur celui de Kocks-Mecking. Ce nouveau modèle tient compte de l'effet de la température sur l'adoucissement habituel du matériau ainsi que du rôle de l'azote libre sur la sensibilité au VSD. Nous montrons que l'azote a un fort effet sur la baisse de la restauration dynamique, bien qu'il sature rapidement. Nous expliquons ainsi un résultat surprenant : le rejet d'azote en solution solide lors du traitement thermique de détensionnement à 500 °C ne modifie pas la sensibilité au VSD du matériau, par rapport à l'état brut de soudage.

Nous présentons un résultat de sonde atomique qui met clairement en évidence la ségrégation de l'azote sur une dislocation. Du manganèse et du carbone sont également ségrégés. Cela confirme le rôle de l'azote sur la sensibilité au VSD, cet élément ségrège bien sur les dislocations. Nous avons alors modélisé la ségrégation compétitive de C et N sur les dislocations pour étudier l'effet relatif de chaque élément. Les résultats tendent à montrer que la ségrégation de C est plus favorable que celle de N. Cependant, la teneur en carbone libre est bien plus faible que celle de l'azote libre. Ainsi, la solution solide en carbone est rapidement déplétée par la ségrégation, notamment si la densité de dislocations augmente en raison d'une déformation plastique. Dans ce cas, la ségrégation de l'azote devient prépondérante et reste importante, y compris pour de fortes densités de dislocations, en raison de la forte concentration d'azote en solution solide. On comprend alors le mécanisme

par lequel les traitements thermiques de détensionnement parviennent à réduire la sensibilité au VSD : ils réduisent la teneur en azote libre.

En conclusion, cette thèse a permis d'apporter des éclairages sur les mécanismes élémentaires du vieillissement sous déformation des soudures en acier C-Mn du circuit secondaire de l'EPR. Il apparaît ainsi qu'une conséquence forte du VSD est l'augmentation de l'érouissage à chaud, phénomène particulier, qui conduit dans les conditions de l'étude à augmenter simultanément la résistance mécanique et l'allongement uniforme. Cette amélioration des propriétés de traction à 300 °C en présence d'azote libre semble cependant conduire à une légère dégradation des propriétés de résilience des soudures. Nos résultats confirment également le rôle prépondérant de l'azote sur la sensibilité au VSD, en raison de sa plus forte concentration en solution solide. Le meilleur moyen pour se prémunir du VSD est de réaliser des soudures d'une grande qualité, dont le bain de fusion ne s'enrichira pas ou peu en azote. Il est tout de même possible de précipiter une partie de l'azote lors des traitements thermiques de détensionnement grâce à la présence de manganèse dans l'alliage. Cependant, ces travaux de thèse ont soulevé d'autres questions et problématiques, qu'il serait intéressant d'étudier.

#### Perspectives :

Dans un premier temps, une unique dislocation a été observée en sonde atomique au cours de cette thèse, sur un total de 200 volumes SAT analysés, soit environ 850 millions d'atomes collectés. Une revue de littérature approfondie concernant l'étude par sonde atomique de la ségrégation du carbone et de l'azote sur les dislocations dans les aciers semble indiquer que la ségrégation de C et N est difficilement observable en l'absence de Mo dans l'alliage. Nos résultats montrent qu'approximativement 45 % des volumes SAT analysés dans le cadre de cette thèse présente une teneur en carbone et/ou en azote 5 à 6 fois supérieure à la valeur attendue en solution solide. Cette étude de la ségrégation de C et N sur les dislocations devrait être poursuivie, notamment en s'intéressant aux éventuelles interactions Mo-C et Mo-N et en poursuivant la réalisation d'analyses couplées SAT/MET sur une même pointe. Des analyses SAT en mode laser pourraient également être réalisées, afin de réduire le champ électrique appliqué à la pointe SAT. Par ailleurs, l'étude d'alliages modèles binaires (Fe-C et Fe-N) et ternaires (ajout volontaire de Mo ou de Mn) de composition chimique connue et homogène permettrait de confirmer les résultats du modèle concernant la ségrégation compétitive de C et N sur les dislocations, ainsi que d'apporter des éléments de réponse quant au rôle des éléments d'alliage sur la détection de la ségrégation en SAT.

Par ailleurs, la détection de l'azote en solution solide dans les aciers de l'étude, contenant du silicium, a été rendue possible par l'optimisation des conditions expérimentales. Il subsiste une inadéquation quantitative entre les mesures faites par SAT et par frottement intérieur,

bien que les tendances qualitatives soient les mêmes. Cet écart peut provenir de la problématique soulevée dans le paragraphe précédent : il se pourrait que la « solution solide » quantifiée en SAT soit en fait impactée par la ségrégation de C et N sur les dislocations, non détectée. Résoudre la problématique précédente, concernant la ségrégation, permettrait aussi de quantifier C et N en solution solide avec la sonde atomique. Dans ce cadre, l'utilisation d'alliages modèles binaires et ternaires permettrait de calibrer les mesures SAT et le frottement intérieur pour améliorer la quantification de l'azote en solution solide dans les aciers. De plus, l'étude d'alliages modèles contenant du Mn ou du Mo serait utile pour étudier leurs effets sur les spectres de frottement intérieur. Il est en effet connu que ces éléments d'alliage modifient la forme des spectres en présence d'azote ou de carbone en solution solide, complexifiant encore les mesures de C et N en solution solide. Enfin, la possibilité de quantifier précisément la teneur en azote libre dans les soudures couplée à l'étude d'alliages modèles permettrait d'améliorer le modèle décrivant l'effet de l'azote libre sur la sensibilité au VSD.

Nous avons montré que l'azote précipite au cours des traitements thermiques de détensionnement pour former des nitrures de vanadium ainsi que des nitrures de manganèse  $\alpha''$ -(Fe,Mn)<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Il serait intéressant d'étudier la cinétique de cette précipitation pour maîtriser la teneur en azote en solution solide restante après TTD et optimiser le compromis entre propriétés de traction et propriétés de résilience. On pourrait également étudier l'effet d'un ajout de molybdène (cas d'un acier faiblement allié), sur cette précipitation. Observe-t-on toujours des nitrures de manganèse en présence de molybdène ? La cinétique est-elle modifiée ? Par ailleurs, le rôle de cette précipitation sur les propriétés mécaniques n'est pas établi. La formation de précipités peut être durcissante et/ou fragilisante, tandis que la déplétion de la solution solide conduira à un adoucissement et un gain de ductilité, à température ambiante. La relation microstructure-propriétés pourrait donc être étudiée en tenant compte de l'impact de la précipitation des nitrures sur les propriétés de traction à 20 °C et 300 °C, ainsi que sur les propriétés de résilience.

Enfin, cette thèse s'est largement intéressée aux propriétés de traction et aux mécanismes de l'augmentation de R<sub>m</sub> à 300 °C. En effet, l'inversion de R<sub>m</sub> est un critère de la sensibilité au VSD. Cependant, les propriétés de résilience sont un des critères de dimensionnement des soudures du circuit secondaire de l'EPR. Il est alors nécessaire d'étudier et de comprendre les effets du vieillissement sous déformation sur les propriétés de résilience et plus spécifiquement le décalage de la température de transition ductile-fragile des soudures après écrouissage et vieillissement. Empiriquement, il est connu de Framatome qu'une forte inversion de R<sub>m</sub> traduit une forte fragilisation après écrouissage et vieillissement des soudures. Ce lien, empirique, est mal connu et doit être étudié plus en détails.

De manière plus générale, les résultats obtenus et présentés dans cette thèse sont spécifiques aux soudures en acier C-Mn. Ils ne peuvent pas être transposés à d'autres matériaux, même de composition très proche, sans s'être assuré que les caractéristiques des

matériaux soient les mêmes. Ainsi, l'augmentation concomitante de la résistance mécanique et de l'allongement uniforme à 300 °C repose notamment sur une forte densité initiale de dislocations et une forte teneur en azote libre. La forte densité de dislocations initiale s'explique par les opérations de soudage, tandis que la forte teneur en azote libre s'explique par l'absence d'éléments d'alliages à fort pouvoir nitrurigène. Il serait ainsi intéressant de compléter cette étude des mécanismes élémentaires du VSD en s'intéressant à des soudures réalisées avec d'autres familles d'aciers, tels que les aciers faiblement alliés ou aux aciers C-Mn dans d'autres conditions : métaux de base ou zones affectées thermiquement.

## **Bibliographie**

- [1] EDF, « Le nucléaire en chiffres ». Consulté le: 18 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>
- [2] ASN, « Le réacteur EPR », *Contrôle*, n° 164, 14 mai 2005.
- [3] S. Huet, « Nucléaire : 4g de CO<sub>2</sub> par kWh », *Le Monde*. Consulté le: 28 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.lemonde.fr/blog/huet/2022/06/22/nucleaire-4-g-de-co2-par-kwh/>
- [4] Commission européenne, « Taxonomie de l'UE: la Commission entame des consultations auprès d'experts sur un acte délégué complémentaire couvrant certaines activités dans les secteurs du nucléaire et du gaz », 1 janvier 2022.
- [5] Andra, « Stockage profond ». Consulté le: 18 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs/les-solutions-de-gestion/stockage-profond>
- [6] T. Gaudiaut, « Quel âge ont nos centrales nucléaires ? », *Statista*. Consulté le: 18 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.statista.com/infographie/28575/age-moyen-parc-reacteurs-nucleaires-par-pays/>
- [7] Connaissance des énergies, « Réacteur nucléaire "EPR" ». Consulté le: 18 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/reacteur-nucleaire-epr>
- [8] IRSN, « Le risque associé à l'hydrogène dans les enceintes des réacteurs du parc nucléaire français », juillet 2011.
- [9] Connaissance des énergies, « Principes de fonctionnement d'un réacteur nucléaire ». Consulté le: 18 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/principes-de-fonctionnement-dun-reacteur-nucleaire>
- [10] S. Liu, « Rapport au Groupe permanent d'experts pour les équipements sous pression nucléaires », Rapport ASN CODEP-DEP-2019-001227, avr. 2019.
- [11] ASN, « Note technique - Écart affectant les soudures des tuyauteries principales d'évacuation de la vapeur situées au niveau des traversées de l'enceinte de confinement.pdf », juin 2019.
- [12] « Quelles spécificités pour les soudures dans le nucléaire ? » Consulté le: 18 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sfen.org/rgn/specificites-soudures-nucleaire/>
- [13] I. Medouni, « Etude par sonde atomique tomographique de l'effet du vieillissement thermique dans la zone affectée thermiquement des liaisons bimétalliques des EPR », Aix-Marseille Université, 2022. Consulté le: 28 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://theses-univ-amu-fr.lama.univ-amu.fr/220713\\_MEDOUNI\\_363rphuj400q455vbwye980ijiaee\\_TH.pdf](https://theses-univ-amu-fr.lama.univ-amu.fr/220713_MEDOUNI_363rphuj400q455vbwye980ijiaee_TH.pdf)
- [14] H. Churier-Bossennec *et al.*, « Le vieillissement sous irradiation de l'acier de cuve », présenté à L'irradiation des matériaux des réacteurs nucléaires, nov. 2011.

- [15] A. Marais, « Influence du vieillissement statique sur la transition ductile-fragile des aciers au C-Mn », Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, Paris, 2012. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2012ENMP0081>
- [16] ASN, « Écart sur les lignes vapeur de l'EPR de Flamanville : les huit soudures de traversée devront être réparées ». Consulté le: 19 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.asn.fr/l-asn-contrôle/reacteur-epr-de-flamanville/defauts-de-soudure-sur-les-circuits-secondaires-principaux-du-reacteur-epr/epr-de-flamanville-les-huit-soudures-de-traversee-devront-etre-reparees>
- [17] L. Couturier, « Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique », Grenoble, 2014.
- [18] C. Pareige, S. Novy, S. SAILLET, et P. Pareige, « Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years) », *J. Nucl. Mater.*, vol. 411, n° 1-3, p. 90-96, avr. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.01.036.
- [19] J. A. Hudson, S. G. Druce, G. Gage, et M. Wall, « Thermal ageing effects in structural steels », *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 10, n° 2, p. 123-133, oct. 1988, doi: 10.1016/0167-8442(88)90004-3.
- [20] G. R. Odette, N. Almirall, P. B. Wells, et T. Yamamoto, « Precipitation in reactor pressure vessel steels under ion and neutron irradiation: On the role of segregated network dislocations », *Acta Mater.*, vol. 212, p. 116922, juin 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2021.116922.
- [21] N. T. Almirall, « On the Role of Mn-Ni-Si Precipitation in Irradiated Reactor Pressure Vessel Steels: Implications to Life Extension and Advanced Damage Tolerant Alloys », p. 250, mars 2021.
- [22] J. P. Hirth et J. Lothe, *Theory of dislocations*, 2. ed. in A Wiley-Interscience Publication. New York, NY: Wiley, 1982.
- [23] J. W. Edington, T. C. Lindley, et R. E. Smallman, « Strain-ageing of vanadium », *Acta Metall.*, vol. 12, n° 9, p. 1025-1031, sept. 1964, doi: 10.1016/0001-6160(64)90074-4.
- [24] S. Hartley, « Strain-ageing in tantalum », *Acta Metall.*, vol. 14, n° 10, p. 1237-1246, oct. 1966, doi: 10.1016/0001-6160(66)90241-0.
- [25] R. Singh, « Classification of steels », in *Applied Welding Engineering*, Elsevier, 2020, p. 53-60. doi: 10.1016/B978-0-12-821348-3.00014-8.
- [26] T. Gladman, *The physical metallurgy of microalloyed steels*, 1. publ. in Book / The Institute of Materials, no. 615. London: Institute of Materials, 1997.
- [27] M. Grumbach, « Aciers microalliés », *Étude Propr. Métaux*, déc. 2000, doi: 10.51257/a-v1-m4525.
- [28] T. N. Baker, « Microalloyed steels », *Ironmak. Steelmak.*, vol. 43, n° 4, p. 264-307, avr. 2016, doi: 10.1179/1743281215Y.0000000063.
- [29] H. Granjon, *Bases métallurgiques du soudage*, 2e éd. Villepinte: Institut de la soudure, 2005.
- [30] P. Paillard, « Soudage à l'arc à l'électrode enrobée », *Tech. Ing.*, avr. 2019, doi: <https://doi.org/10.51257/a-v1-bm7734>.
- [31] P. Preedawiphat *et al.*, « Mechanical Investigations of ASTM A36 Welded Steels with Stainless Steel Cladding », *Coatings*, vol. 10, n° 9, p. 844, août 2020, doi: 10.3390/coatings10090844.

- [32] K. E. Easterling, *Introduction to the physical metallurgy of welding*, 2nd ed. in Butterworths monographs in metals. Oxford Boston: Butterworth Heinemann, 1992.
- [33] D. Ferreira, A. Alves, R. Cruz Neto, T. Martins, et S. Brandi, « A New Approach to Simulate HSLA Steel Multipass Welding through Distributed Point Heat Sources Model », *Metals*, vol. 8, n° 11, p. 951, nov. 2018, doi: 10.3390/met8110951.
- [34] G. M. Evans et N. Bailey, *Metallurgy of basic weld metal*, 1. publ. Cambridge: Abington Publ, 1997.
- [35] A. G. Olabi et M. S. J. Hashmi, « The microstructure and mechanical properties of low carbon steel welded components after the application of PWHTs », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 56, n° 1-4, p. 88-97, janv. 1996, doi: 10.1016/0924-0136(95)01824-7.
- [36] D. Tomerlin, D. Marić, D. Kozak, et I. Samardžić, « Post-Weld Heat Treatment of S690QL1 Steel Welded Joints: Influence on Microstructure, Mechanical Properties and Residual Stress », *Metals*, vol. 13, n° 5, p. 999, mai 2023, doi: 10.3390/met13050999.
- [37] E. Chaumon, « Corrosion sous contrainte de l'Alliage 82 en vapeur d'eau hydrogénée à 400°C : influence de la microstructure et du comportement mécanique sur l'amorçage », Université de recherche Paris Sciences et Lettres, Mines ParisTech, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01368281>
- [38] A.-F. Gourgues-Lorenzon, « Interactions mécanique-oxydation à haute température dans l'alliage 600: application à la fissuration dans le milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression », Mines Paris, 1997. [En ligne]. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00737015>
- [39] P. Seraj et S. Serajzadeh, « Static Strain Aging Behavior of a Manganese-Silicon Steel After Single and Multi-stage Straining », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, n° 3, p. 1047-1055, mars 2016, doi: 10.1007/s11665-016-1906-x.
- [40] L. J. Baker, S. R. Daniel, et J. D. Parker, « Metallurgy and processing of ultralow carbon bake hardening steels », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 18, n° 4, p. 355-368, avr. 2002, doi: 10.1179/026708302225002452.
- [41] J. M. Blakely, « Segregation to surfaces: Dilute alloys of the transition metals », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 7, n° 4, p. 333-355, nov. 1978, doi: 10.1080/10408437808243444.
- [42] A. H. Cottrell et B. A. Bilby, « Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron », *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 62, n° 1, p. 49-62, janv. 1949, doi: 10.1088/0370-1298/62/1/308.
- [43] J. D. Baird, « The effects of strain-ageing due to interstitial solutes on the mechanical properties of metals », *Metall. Rev.*, p. 18.
- [44] B. Houssin, « Strain ageing sensitivity of pressure vessel steels and welds of nuclear reactor components », présenté à Assuring structural integrity of steel reactor pressure vessels, Berlin, 1979.
- [45] J. M. Robinson et M. P. Shaw, « Microstructural and mechanical influences on dynamic strain aging phenomena », *Int. Mater. Rev.*, vol. 39, 1994.
- [46] J. Belotteau, « Comportement et rupture d'un acier au C-Mn en présence de vieillissement sous déformation », Ecole Centrale Paris, 2009. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01081269>
- [47] A. Yilmaz, « The Portevin–Le Chatelier effect: a review of experimental findings », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, n° 6, p. 063001, déc. 2011, doi: 10.1088/1468-6996/12/6/063001.

- [48] P. Lacombe, « L'effet portevin-le chatelier ses caractéristiques et ses conséquences sur les hétérogénéités de déformation plastique », *Matér. Tech.*, vol. 73, n° 8-9, p. E5-E19, 1985, doi: 10.1051/mattech/198573080005.
- [49] B. J. Brindley et J. T. Barnby, « Dynamic strain ageing in mild steel », *Acta Metall.*, vol. 14, n° 12, p. 1765-1780, déc. 1966, doi: 10.1016/0001-6160(66)90028-9.
- [50] C.-C. Li et W. C. Leslie, « Effects of dynamic strain aging on the subsequent mechanical properties of carbon steels », *Metall. Trans. A*, vol. 9, n° 12, p. 1765-1775, déc. 1978, doi: 10.1007/BF02663406.
- [51] J. C. Moreno, « Vieillissement dynamique dans les joints soudés d'acier au carbone manganèse : relation entre les paramètres métallurgiques et le comportement mécanique », Centrale Paris, 1999.
- [52] L. P. Kubin et Y. Estrin, « The portevin-Le Chatelier effect in deformation with constant stress rate », *Acta Metall.*, vol. 33, n° 3, p. 397-407, mars 1985, doi: 10.1016/0001-6160(85)90082-3.
- [53] Framatome, « Critères de sensibilité au vieillissement dynamique des matériaux des lignes vapeur et eau alimentaire », juin 1988.
- [54] L. Samek, J. Dykas, E. D. Moor, et A. Grajcar, « Strain-Ageing of Low-Alloyed Multiphase High-Strength Steels », *Metals*, vol. 10, n° 4, p. 439, mars 2020, doi: 10.3390/met10040439.
- [55] J. Chakraborty, T. Maity, M. Ghosh, G. Das, et S. Chandra, « Cementite Dissolution in Cold Drawn Pearlitic Steel Wires: Role of Dislocations », *Mater. Sci. Forum*, vol. 768-769, p. 304-312, sept. 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.768-769.304.
- [56] C.-W. Bang, J.-B. Seol, Y.-S. Yang, et C.-G. Park, « Atomically resolved cementite dissolution governed by the strain state in pearlite steel wires », *Scr. Mater.*, vol. 108, p. 151-155, nov. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.004.
- [57] J. Languillaume, G. Kapelski, et B. Baudalet, « Cementite dissolution in heavily cold drawn pearlitic steel wires », *Acta Mater.*, vol. 45, n° 3, p. 1201-1212, mars 1997, doi: 10.1016/S1359-6454(96)00216-9.
- [58] C. Hin, Y. Bréchet, P. Maugis, et F. Soisson, « Kinetics of heterogeneous dislocation precipitation of NbC in alpha-iron », *Acta Mater.*, vol. 56, n° 19, p. 5535-5543, nov. 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2008.07.044.
- [59] P. Elsen et H. P. Hougardy, « On the mechanism of bake-hardening », *Steel Res.*, vol. 64, n° 8-9, p. 431-436, août 1993, doi: 10.1002/srin.199301049.
- [60] D. V. Wilson et B. Russell, « The contribution of atmosphere locking to the strain-ageing of low carbon steels », *Acta Metall.*, vol. 8, n° 1, p. 36-45, janv. 1960, doi: 10.1016/0001-6160(60)90138-3.
- [61] J. F. Butler, « Lüders front propagation in low carbon steels », *J. Mech. Phys. Solids*, mai 1962, doi: 10.1016/0022-5096(62)90003-0.
- [62] E. Pereloma et I. Timokhina, « Bake hardening of automotive steels », in *Automotive Steels*, Woodhead Publishing., Elsevier, 2017, p. 259-288. doi: 10.1016/B978-0-08-100638-2.00009-2.
- [63] A. Okamoto, K. Tdkeuchi, et M. Tahagi, « A Mechanism of Paint Bake-hardening », *Sumitomo Search*, n° 39, p. 13, sept. 1989.
- [64] D. Wagner, N. Roubier, et C. Prioul, « Measurement of sensitivity to dynamic strain aging in C-Mn steels by internal friction experiments », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 22, n° 3, p. 301-307, mars 2006, doi: 10.1179/174328406X86155.

- [65] A. K. De, S. Vandeputte, et B. C. De Cooman, « Kinetics of Strain Aging in Bake Hardening Ultra Low Carbon Steel - a Comparison with Low Carbon Steel », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 10, n° 5, p. 567-575, oct. 2001, doi: 10.1361/105994901770344719.
- [66] D. V. Wilson et B. Russell, « The contribution of precipitation to strain ageing in low carbon steels », *Acta Metall.*, vol. 8, p. 12, 1960.
- [67] M. Grumbach, « Vieillissement des aciers », *Tech. Ing.*, vol. Etude et propriétés des matériaux, janv. 1993, doi: 10.51257/a-v1-m235.
- [68] W. Köster et G. Kampschulte, « Über die Kennzeichnung der Güteeigenschaften von kohlenstoffarmem Stahl durch Dämpfungsmessungen », *Arch. Für Eisenhüttenwes.*, vol. 32, n° 12, p. 809-822, déc. 1961, doi: 10.1002/srin.196103275.
- [69] J. S. Smaill, S. R. Keown, et L. A. Erasmus, « Effect of titanium additions on the strain-aging characteristics and mechanical properties of carbon–manganese reinforcing steels », *Met. Technol.*, vol. 3, n° 1, p. 194-201, janv. 1976, doi: 10.1179/030716976803391593.
- [70] V. Massardier, J. Merlin, E. Le Patezour, et M. Soler, « Mn-C interaction in Fe-C-Mn steels: Study by thermoelectric power and internal friction », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, n° 7, p. 1745-1755, juill. 2005, doi: 10.1007/s11661-005-0039-x.
- [71] V. Massardier-Jourdan, D. Colas, et J. Merlin, « Role of Manganese and Chromium on the Segregation Kinetics of Carbon and Nitrogen to the Dislocations in Ferritic Steels », *Mater. Sci. Forum*, vol. 539-543, p. 4303-4308, mars 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.4303.
- [72] H. Abe, T. Suzuki, et S. Okada, « Decomposition of Mn-C Dipoles during Quench-Ageing in Low-Carbon Aluminium-Killed Steels », *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 25, n° 4, p. 215-225, 1984, doi: 10.2320/matertrans1960.25.215.
- [73] E. T. Stephenson, « Determination of total nitrogen in solution in Fe-Mn-N alloys by internal friction », *Metall. Trans.*, vol. 5, n° 9, p. 1987-1992, sept. 1974, doi: 10.1007/BF02644490.
- [74] E. T. Stephenson, « Extraordinary snoek damping in an Fe–Mn–N alloy », *Metall. Trans.*, vol. 2, n° 6, p. 1613-1619, juin 1971, doi: 10.1007/BF02913884.
- [75] J. Gouzou, J. Wegria, et L. Habraken, « Etudes d'alliages Fe-Mn-N par le frottement intérieur », *J. Phys. Colloq.*, vol. 32, n° C2, p. C2-25-C2-30, juill. 1971, doi: 10.1051/jphyscol:1971204.
- [76] M. S. Blanter, I. S. Golovin, H. Neuhäuser, et H.-R. Sinning, *Internal Friction in Metallic Materials: A Handbook*, vol. 90. in Springer Series in Materials Science, vol. 90. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-68758-0.
- [77] D. Wagner, J. C. Moreno, et C. Prioul, « Influence of Post Weld Heat Treatment on the Dynamic Strain Aging of C-Mn Steels », *J. Phys. IV*, vol. 06, n° C8, p. C8-159-C8-162, déc. 1996, doi: 10.1051/jp4:1996833.
- [78] D. R. G. Achar, M. Koçak, et G. M. Evans, « Effect of nitrogen on toughness and strain age embrittlement of ferritic steel weld metal », *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 3, n° 5, p. 233-243, oct. 1998, doi: 10.1179/stw.1998.3.5.233.
- [79] P. Haslberger, S. Holly, W. Ernst, et R. Schnitzer, « Precipitates in microalloyed ultra-high strength weld metal studied by atom probe tomography », *Weld. World*, vol. 62, n° 4, p. 713-719, juin 2018, doi: 10.1007/s40194-018-0581-y.

- [80] M. Nöhrer, S. Zamberger, S. Primig, et H. Leitner, « Atom probe study of vanadium interphase precipitates and randomly distributed vanadium precipitates in ferrite », *Micron*, vol. 54-55, p. 57-64, nov. 2013, doi: 10.1016/j.micron.2013.08.008.
- [81] H. Schönmaier *et al.*, « High-resolution characterization of precipitates in multi-layer submerged-arc welded 2.25Cr-1Mo-0.25V steel », *Mater. Today Commun.*, vol. 31, p. 103299, juin 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103299.
- [82] R. A. Elliot, E. Orowan, T. Udoguchi, et A. S. Argon, « Absence of yield points in iron on strain reversal after aging, and the Bauschinger overshoot », *Mech. Mater.*, vol. 36, n° 11, p. 1143-1153, nov. 2004, doi: 10.1016/j.mechmat.2004.04.001.
- [83] Tec-Science, « Tensile test ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.tec-science.com/material-science/material-testing/tensile-test/>
- [84] I. Medouni, A. Portavoce, P. Maugis, P. Eyméoud, M. Yescas, et K. Hoummada, « Role of dislocation elastic field on impurity segregation in Fe-based alloys », *Sci. Rep.*, vol. 11, janv. 2021, doi: 10.1038/s41598-020-80140-4.
- [85] Uni Kiel, « Inhomogeneous deformation ». Consulté le: 29 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap\\_9/advanced/a9\\_2\\_2.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/advanced/a9_2_2.html)
- [86] A. S. Keh et W. C. Leslie, « Recent Observations on Quench-Aging and Strain-Aging of Iron and Steel », in *Materials Science Research*, H. H. Stadelmaier et W. W. Austin, Éd., Boston, MA: Springer US, 1963, p. 208-250. doi: 10.1007/978-1-4899-5537-1\_12.
- [87] S. Harper, « Precipitation of Carbon and Nitrogen in Cold-Worked Alpha-Iron », *Phys. Rev.*, vol. 83, n° 4, p. 709-712, août 1951, doi: 10.1103/PhysRev.83.709.
- [88] P. Wycliffe, U. F. Kocks, et J. D. Embury, « On dynamic and static strain ageing in substitutional and interstitial alloys », vol. 14, n° 12, p. 6.
- [89] A. Van Den Beukel, « Theory of the effect of dynamic strain aging on mechanical properties », *Phys. Status Solidi A*, vol. 30, n° 1, p. 197-206, juill. 1975, doi: 10.1002/pssa.2210300120.
- [90] A. W. Sleeswyk, « Slow strain-hardening of ingot iron », *Acta Metall.*, vol. 6, n° 9, p. 598-603, sept. 1958, doi: 10.1016/0001-6160(58)90101-9.
- [91] J. Friedel, *Dislocations: International Series of Monographs on Solid State Physics*. Amsterdam: Pergamon, 2013.
- [92] U. F. Kocks, « Laws for Work-Hardening and Low-Temperature Creep », *ASME*, janv. 1976.
- [93] U. F. Kocks et H. Mecking, « Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case », *Prog. Mater. Sci.*, p. 103, 2003.
- [94] U. F. Kocks et H. Mecking, « Dislocation kinetics at not-so-constant structure », in *Dislocation Modelling of Physical Systems*, Elsevier, 1981, p. 173-192. doi: 10.1016/B978-0-08-026724-1.50024-8.
- [95] H. Mecking et U. F. Kocks, « A Mechanism for Static and Dynamic Recovery », in *Strength of Metals and Alloys*, Elsevier, 1979, p. 345-350. doi: 10.1016/B978-1-4832-8412-5.50063-1.
- [96] H. Mecking et U. F. Kocks, « Kinetics of flow and strain-hardening », *Acta Metall.*, vol. 29, n° 11, p. 1865-1875, nov. 1981, doi: 10.1016/0001-6160(81)90112-7.
- [97] Y. Estrin et H. Mecking, « A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models », *Acta Metall.*, vol. 32, n° 1, p. 57-70, janv. 1984, doi: 10.1016/0001-6160(84)90202-5.
- [98] C. Bonnet, *Le Soudage Métallurgie et Produits*. Air Liquide, 2001.

- [99] D. Rosenthal, « Mathematical theory of heat distribution during welding and cutting », *Weld. J.*, vol. 20, n° 5, p. 220-234, 1941.
- [100] S. B. Singh, « Mechanisms of bainite transformation in steels », in *Phase Transformations in Steels*, Elsevier, 2012, p. 385-416. doi: 10.1533/9780857096104.3.385.
- [101] G. M. Evans, « The Effect of Carbon on the Microstructure and Properties of C-Mn All-Weld Metal Deposits ».
- [102] D. Loder, S. K. Michelic, et C. Bernhard, « Acicular Ferrite Formation and Its Influencing Factors-A Review », *J. Mater. Sci. Res.*, vol. 6, n° 1, p. 24, déc. 2016, doi: 10.5539/jmsr.v6n1p24.
- [103] D. J. Abson, « Acicular ferrite and bainite in C-Mn and low-alloy steel arc weld metals », *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 23, n° 8, p. 635-648, nov. 2018, doi: 10.1080/13621718.2018.1461992.
- [104] J. C. F. Jorge *et al.*, « Microstructure characterization and its relationship with impact toughness of C-Mn and high strength low alloy steel weld metals – a review », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 10, p. 471-501, janv. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.12.006.
- [105] « Norme NF EN ISO 148-1 », International Organization for Standardization. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iso.org/fr/standard/63802.html>
- [106] « Norme NF EN ISO 6892-1 », International Organization for Standardization. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iso.org/fr/standard/78322.html>
- [107] « Norme NF EN ISO 6892-2 », International Organization for Standardization. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iso.org/fr/standard/78322.html>
- [108] U. Messerschmidt, *Dislocation Dynamics During Plastic Deformation*, vol. 129. in Springer Series in Materials Science, vol. 129. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-03177-9.
- [109] D. Caillard, « Dynamic strain ageing in iron alloys: The shielding effect of carbon », *Acta Mater.*, vol. 112, p. 273-284, juin 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.04.018.
- [110] J. L. Snoek, « Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron », *Physica*, vol. 8, n° 7, p. 711-733, juill. 1941, doi: 10.1016/S0031-8914(41)90517-7.
- [111] N. Lavaire, « Etude des phénomènes à l'origine du vieillissement des aciers pour emballage à Ultra Bas Carbone (ULC): Apport du Pouvoir ThermoElectrique à la caractérisation des états microstructuraux », INSA Lyon, 2001.
- [112] V. Massardier, « Le frottement interne dans les aciers à matrice ferritique ».
- [113] T. Gladman et R. L. Barker, « Internal friction characteristics of interstitial carbon and nitrogen in  $\alpha$ -iron », *J. Phys. Colloq.*, vol. 32, n° C2, p. C2-57-C2-58, juill. 1971, doi: 10.1051/jphyscol:1971211.
- [114] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, et S. P. Ringer, « Atom probe crystallography », *Mater. Today*, vol. 15, n° 9, p. 378-386, sept. 2012, doi: 10.1016/S1369-7021(12)70164-5.
- [115] P. A. J. Bagot *et al.*, « An Atom Probe Tomography study of site preference and partitioning in a nickel-based superalloy », *Acta Mater.*, vol. 125, p. 156-165, févr. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.11.053.
- [116] Y. Li *et al.*, « Convolutional neural network-assisted recognition of nanoscale L12 ordered structures in face-centred cubic alloys », *Npj Comput. Mater.*, vol. 7, n° 1, p. 8, janv. 2021, doi: 10.1038/s41524-020-00472-7.

- [117] J. Takahashi, K. Kawakami, et Y. Kobayashi, « Study on Quantitative Analysis of Carbon and Nitrogen in Stoichiometric  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N by Atom Probe Tomography », *Microsc. Microanal.*, vol. 26, n° 2, p. 185-193, avr. 2020, doi: 10.1017/S1431927620000045.
- [118] B. Langelier, H. Van Landeghem, G. Botton, et H. Zurob, « Interface Segregation and Nitrogen Measurement in Fe–Mn–N Steel by Atom Probe Tomography », *Microsc. Microanal.*, vol. 23, p. 1-11, mars 2017, doi: 10.1017/S1431927617000150.
- [119] P. Douguet, « Etude des interactions Bore - Niobium - Molybdène dans les aciers à haute résistance pour l'automobile », Aix-Marseille Université, 2023.
- [120] G. Da Rosa, P. Maugis, J. Drillet, V. Hebert, et K. Hoummada, « Co-segregation of boron and carbon atoms at dislocations in steel », *J. Alloys Compd.*, vol. 724, p. 1143-1148, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.096.
- [121] E. Pereloma, V. Bata, et A. A. Gazder, « The effect of chromium addition on the strain ageing and recrystallisation behaviour of low carbon steel », p. 12, 2012.
- [122] J. Wilde, A. Cerezo, et G. D. W. Smith, « Three-dimensional atomic-scale mapping of a Cottrell atmosphere around a dislocation in iron », *Scr. Mater.*, vol. 43, n° 1, p. 39-48, juin 2000, doi: 10.1016/S1359-6462(00)00361-4.
- [123] F. Caballero, M. Miller, S. Babu, et C. Garciamateo, « Atomic scale observations of bainite transformation in a high carbon high silicon steel », *Acta Mater.*, vol. 55, n° 1, p. 381-390, janv. 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2006.08.033.
- [124] H. S. Park, J. S. Kang, J. Y. Yoo, et C. G. Park, « In Situ TEM and APT Analysis on the Dislocations Associated with Solute Carbons in Strain-Aged Low Carbon Pipeline Steels », *Mater. Sci. Forum*, vol. 654-656, p. 122-125, juin 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.122.
- [125] F. G. Caballero, M. K. Miller, et C. Garcia-Mateo, « Tracking solute atoms during bainite reaction in a nanocrystalline steel », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 8, p. 889-898, août 2010, doi: 10.1179/026708310X12635619987943.
- [126] F. G. Caballero, M. K. Miller, et C. Garcia-Mateo, « Atom Probe Tomography Analysis of Precipitation during Tempering of a Nanostructured Bainitic Steel », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 42, n° 12, p. 3660-3668, déc. 2011, doi: 10.1007/s11661-011-0699-7.
- [127] E. Pereloma, H. Beladi, L. Zhang, et I. Timokhina, « Understanding the Behavior of Advanced High-Strength Steels Using Atom Probe Tomography », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 43, n° 11, p. 3958-3971, nov. 2012, doi: 10.1007/s11661-011-0782-0.
- [128] Q. Liu et S. Zhao, « Cu precipitation on dislocation and interface in quench-aged steel », *MRS Commun.*, vol. 2, n° 4, p. 127-132, déc. 2012, doi: 10.1557/mrc.2012.21.
- [129] G. D. W. Smith, D. Hudson, P. D. Styman, et C. A. Williams, « Studies of dislocations by field ion microscopy and atom probe tomography », *Philos. Mag.*, vol. 93, n° 28-30, p. 3726-3740, sept. 2013, doi: 10.1080/14786435.2013.818257.
- [130] Y. Xiao, W. Li, H. S. Zhao, X. W. Lu, et X. J. Jin, « Investigation of carbon segregation during low temperature tempering in a medium carbon steel », *Mater. Charact.*, vol. 117, p. 84-90, juill. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.04.021.
- [131] M. Thuvander, H. Magnusson, et U. Borggren, « Carbide Precipitation in a Low Alloyed Steel during Aging Studied by Atom Probe Tomography and Thermodynamic Modeling », *Metals*, vol. 11, n° 12, p. 2009, déc. 2021, doi: 10.3390/met11122009.

- [132] M. Soliman, Y. V. Shan, F. Mendez-Martin, E. Kozeschnik, et H. Palkowski, « Strain aging characterization and physical modelling of over-aging in dual phase steel », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 788, p. 139595, juin 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139595.
- [133] R. G. A. Veiga, M. Perez, C. S. Becquart, et C. Domain, « Atomistic modeling of carbon Cottrell atmospheres in bcc iron », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, n° 2, p. 025401, janv. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/2/025401.
- [134] N. Fujita et H. K. D. H. Bhadeshia, « Precipitation of molybdenum carbide in steel: multicomponent diffusion and multicomponent capillary effects », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 15, n° 6, p. 627-634, juin 1999, doi: 10.1179/026708399101506364.
- [135] H. Zschiesche *et al.*, « Correlated TKD/EDS - TEM - APT analysis on selected interfaces of CoSi<sub>2</sub> thin films », *Ultramicroscopy*, vol. 206, p. 112807, nov. 2019, doi: 10.1016/j.ultramic.2019.06.007.
- [136] M. Herbig, D. Raabe, Y. J. Li, P. Choi, S. Zaefferer, et S. Goto, « Atomic-Scale Quantification of Grain Boundary Segregation in Nanocrystalline Material », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, n° 12, p. 126103, mars 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.112.126103.
- [137] A. Kwiatkowski da Silva *et al.*, « Confined chemical and structural states at dislocations in Fe-9wt%Mn steels: A correlative TEM-atom probe study combined with multiscale modelling », *Acta Mater.*, vol. 124, p. 305-315, févr. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.11.013.
- [138] S. Hoile, « Processing and properties of mild interstitial free steels », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 16, n° 10, p. 1079-1093, oct. 2000, doi: 10.1179/026708300101506902.
- [139] J. Takahashi, K. Kawakami, K. Ushioda, S. Takaki, N. Nakata, et T. Tsuchiyama, « Quantitative analysis of grain boundaries in carbon- and nitrogen-added ferritic steels by atom probe tomography », *Scr. Mater.*, vol. 66, n° 5, p. 207-210, mars 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.10.026.
- [140] J. Takahashi, K. Kawakami, K. Miura, M. Hirano, et N. Ohtsu, « Quantitative Analysis of Nitrogen by Atom Probe Tomography Using Stoichiometric  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N Consisting of <sup>15</sup>N Isotope », *Microsc. Microanal.*, p. 1-11, nov. 2021, doi: 10.1017/S1431927621013623.
- [141] Cameca, « Atom Probe tomography ». Essential Knowledge Briefings, 2017.
- [142] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, et S. P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, vol. 160. in Springer Series in Materials Science, vol. 160. New York, NY: Springer New York, 2012. doi: 10.1007/978-1-4614-3436-8.
- [143] A. J. London, « Quantifying Uncertainty from Mass-Peak Overlaps in Atom Probe Microscopy », *Microsc. Microanal.*, vol. 25, n° 2, p. 378-388, avr. 2019, doi: 10.1017/S1431927618016276.
- [144] F. Meisenkothen, D. V. Samarov, I. Kalish, et E. B. Steel, « Exploring the accuracy of isotopic analyses in atom probe mass spectrometry », *Ultramicroscopy*, vol. 216, p. 113018, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ultramic.2020.113018.
- [145] Z. Hou, R. P. Babu, P. Hedström, et J. Odqvist, « On coarsening of cementite during tempering of martensitic steels », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 7, p. 887-893, mai 2020, doi: 10.1080/02670836.2020.1740380.
- [146] V. Guetaz, V. Massardier, et J. Merlin, « Caractérisation de l'état d'engagement de l'azote au cours du process de transformation d'aciers calmés à l'aluminium - Conséquences sur les propriétés d'emboutissabilité après recuit continu », INSA Lyon, 2002.

- [147] Y. X. Wu, W. W. Sun, M. J. Styles, A. Arlazarov, et C. R. Hutchinson, « Cementite coarsening during the tempering of Fe-C-Mn martensite », *Acta Mater.*, vol. 159, p. 209-224, oct. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.08.023.
- [148] E. Kozeschnik et H. K. D. H. Bhadeshia, « Influence of silicon on cementite precipitation in steels », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 24, n° 3, p. 343-347, mars 2008, doi: 10.1179/174328408X275973.
- [149] M. Nikolussi, A. Leineweber, et E. J. Mittemeijer, « Nitrogen diffusion through cementite layers », *Philos. Mag.*, vol. 90, n° 9, p. 1105-1122, mars 2010, doi: 10.1080/14786430903292365.
- [150] I. Jouanny et V. Demange, « Etude de carbures, nitrures et carbonitrures de fer élaborés par pulvérisation cathodique », Université de Lorraine.
- [151] T. Bell, Y. Sun, et A. Suhadi, « Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising », *Vacuum*, vol. 59, p. 14-23, oct. 2000, doi: 10.1016/S0042-207X(00)00250-5.
- [152] M. Nikolussi, A. Leineweber, E. Bischoff, et E. Jan Mittemeijer, « Examination of phase transformations in the system Fe-N-C by means of nitrocarburising reactions and secondary annealing experiments; the  $\alpha + \epsilon$  two-phase equilibrium », *Int. J. Mater. Res.*, vol. 98, n° 11, p. 1086-1092, nov. 2007, doi: 10.3139/146.101576.
- [153] P. J. Spencer, « A brief history of CALPHAD », *Calphad*, vol. 32, n° 1, p. 1-8, mars 2008, doi: 10.1016/j.calphad.2007.10.001.
- [154] U. Dahmen, P. Ferguson, et K. H. Wkstmactott, « A TEM study of  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N precipitation in iron-nitrogen », 1987.
- [155] X. C. Xiong, A. Redjaïmia, et M. Gouné, « In situ transmission electron microscopy investigations of the kinetics of  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> precipitation during the ageing of nitrogen-ferrite », *Scr. Mater.*, vol. 63, n° 12, p. 1232-1235, déc. 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.08.045.
- [156] K. H. Jack, « The synthesis, structure, and characterization of  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (invited) », *J. Appl. Phys.*, vol. 76, n° 10, p. 6620-6625, nov. 1994, doi: 10.1063/1.358482.
- [157] P. Ferguson et K. H. Jack, « A lattice imaging study of nitrogen precipitation in  $\alpha$ -iron and Fe-2.17 at.% Mn », *Philos. Mag. A*, vol. 50, n° 2, p. 221-232, févr. 1985, doi: 10.1080/01418618408244224.
- [158] U. Martin, U. Mühle, et H. Oettel, « Erfahrungen mit der quantitativen Bestimmung der Versetzungsdichte im Transmissionselektronenmikroskop / The Quantitative Measurement of Dislocation Density in the Transmission Electron Microscope », *Pract. Metallogr.*, vol. 32, n° 9, p. 467-477, sept. 1995, doi: 10.1515/pm-1995-320903.
- [159] J. R. Yang et H. K. D. H. Bhadeshia, « The dislocation density of acicular ferrite in steel welds », *Am. Weld. J.*, vol. 69, p. 305-307, 1990.
- [160] T. I. Mazilova, V. A. Ksenofontov, V. N. Voyevodin, E. V. Sadanov, et I. M. Mikhailovskij, « Mechanical recrystallization of ultra-strength tungsten nanoneedles », *Philos. Mag. Lett.*, vol. 91, n° 4, p. 304-312, avr. 2011, doi: 10.1080/09500839.2011.559178.
- [161] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfig, B. P. Geiser, et T. F. Kelly, *Local Electrode Atom Probe Tomography: A User's Guide*. New York, NY: Springer New York, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-8721-0.
- [162] B. Lüthi, F. Berthier, L. Ventelon, B. Legrand, D. Rodney, et F. Willaime, « *Ab initio* thermodynamics of carbon segregation on dislocation cores in bcc iron », *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 27, n° 7, p. 074002, oct. 2019, doi: 10.1088/1361-651X/ab28d4.

- [163] B. Lüthi, L. Ventelon, D. Rodney, et F. Willaime, « Attractive interaction between interstitial solutes and screw dislocations in bcc iron from first principles », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 148, p. 21-26, juin 2018, doi: 10.1016/j.commatsci.2018.02.016.
- [164] E. Clouet, S. Garruchet, H. Nguyen, M. Perez, et C. S. Becquart, « Dislocation interaction with C in  $\alpha$ -Fe: A comparison between atomic simulations and elasticity theory », *Acta Mater.*, vol. 56, n<sup>o</sup> 14, p. 3450-3460, août 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2008.03.024.
- [165] R. G. A. Veiga, H. Goldenstein, M. Perez, et C. S. Becquart, « Monte Carlo and molecular dynamics simulations of screw dislocation locking by Cottrell atmospheres in low carbon Fe–C alloys », *Scr. Mater.*, vol. 108, p. 19-22, nov. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.06.012.
- [166] M. K. Miller, « Atom probe tomography characterization of solute segregation to dislocations », *Microsc. Res. Tech.*, vol. 69, n<sup>o</sup> 5, p. 359-365, mai 2006, doi: 10.1002/jemt.20291.
- [167] E. A. Marquis et J. M. Hyde, « Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 69, n<sup>o</sup> 4-5, p. 37-62, juill. 2010, doi: 10.1016/j.mser.2010.05.001.
- [168] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, et A. Menand, « Three-Dimensional Atomic-Scale Imaging of Impurity Segregation to Line Defects », *Science*, vol. 286, n<sup>o</sup> 5448, p. 2317-2319, déc. 1999, doi: 10.1126/science.286.5448.2317.
- [169] D. Blavette et S. Duguay, « Investigation of dopant clustering and segregation to defects in semiconductors using atom probe tomography », *J. Appl. Phys.*, vol. 119, n<sup>o</sup> 18, p. 181502, mai 2016, doi: 10.1063/1.4948238.
- [170] E. A. Marquis, « Atom probe tomography applied to the analysis of irradiated microstructures », *J. Mater. Res.*, vol. 30, n<sup>o</sup> 9, p. 1222-1230, mai 2015, doi: 10.1557/jmr.2014.398.
- [171] B. Gault, F. Danoix, K. Houmada, D. Mangelinck, et H. Leitner, « Impact of directional walk on atom probe microanalysis », *Ultramicroscopy*, vol. 113, p. 182-191, févr. 2012, doi: 10.1016/j.ultramic.2011.06.005.
- [172] Y. Kobayashi, J. Takahashi, et K. Kawakami, « Anomalous distribution in atom map of solute carbon in steel », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n<sup>o</sup> 6, p. 600-603, mai 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2011.01.016.
- [173] J. M. Hyde *et al.*, « Atom probe tomography of reactor pressure vessel steels: An analysis of data integrity », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n<sup>o</sup> 6, p. 676-682, mai 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2010.12.033.
- [174] J. Takahashi, K. Kawakami, et Y. Kobayashi, « Quantitative analysis of carbon content in cementite in steel by atom probe tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n<sup>o</sup> 8, p. 1233-1238, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2011.03.024.
- [175] Y. You, M. F. Yan, et H. T. Chen, « Interactions of carbon–nitrogen and carbon–nitrogen–vacancy in  $\alpha$ -Fe from first-principles calculations », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 67, p. 222-228, févr. 2013, doi: 10.1016/j.commatsci.2012.08.045.
- [176] C. Domain, C. S. Becquart, et J. Foct, « Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in  $\alpha$ -Fe », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n<sup>o</sup> 14, p. 144112, avr. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.144112.

- [177] G. Hua *et al.*, « First-principles study on influence of molybdenum on acicular ferrite formation on TiC particles in microalloyed steels », *Solid State Commun.*, vol. 269, p. 102-107, janv. 2018, doi: 10.1016/j.ssc.2017.10.001.
- [178] X.-S. Guan, Y. Nishizawa, K. Okamura, H. Numakura, et M. Koiwa, « Interaction between substitutional and interstitial solute atoms in  $\alpha$  iron studied by isothermal mechanical spectroscopy », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 370, n° 1-2, p. 73-77, avr. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.08.075.
- [179] D. E. McRobie et J. F. Knott, « Effects of strain and strain aging on fracture toughness of C-Mn weld metal », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 1, n° 5, p. 357-365, mai 1985, doi: 10.1179/mst.1985.1.5.357.
- [180] A. Pineau, A. A. Benzerga, et T. Pardoen, « Failure of metals I: Brittle and ductile fracture », *Acta Mater.*, vol. 107, p. 424-483, avr. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2015.12.034.
- [181] A. Van Den Beukel et U. F. Kocks, « The strain dependence of static and dynamic strain-aging », *Acta Metall.*, vol. 30, n° 5, p. 1027-1034, mai 1982, doi: 10.1016/0001-6160(82)90211-5.
- [182] U. F. Kocks, « Laws for Work-Hardening and Low-Temperature Creep », *J. Eng. Mater. Technol.*, vol. 98, n° 1, p. 76-85, janv. 1976, doi: 10.1115/1.3443340.
- [183] G. I. Taylor, « The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I.—Theoretical », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, vol. 145, n° 855, p. 362-387, juill. 1934, doi: 10.1098/rspa.1934.0106.
- [184] P. van Liempt, M. Onink, et A. Bodin, « Modelling the Influence of Dynamic Strain Ageing on Deformation Behaviour », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 4, n° 4, p. 225-232, avr. 2002, doi: 10.1002/1527-2648(200204)4:4<225::AID-ADEM225>3.0.CO;2-7.
- [185] J. D. Baird, *Strain Aging of Steel: a Critical Review*, Iron Steel. 1963.
- [186] P. S. Follansbee et U. F. Kocks, « A constitutive description of the deformation of copper based on the use of the mechanical threshold stress as an internal state variable », *Acta Metall.*, vol. 36, n° 1, p. 81-93, janv. 1988, doi: 10.1016/0001-6160(88)90030-2.
- [187] Y. P. Varshni, « Temperature Dependence of the Elastic Constants », *Phys. Rev. B*, vol. 2, n° 10, p. 3952-3958, nov. 1970, doi: 10.1103/PhysRevB.2.3952.
- [188] H. D. Wang *et al.*, « Experimental and numerical study of dynamic strain ageing and its relation to ductile fracture of a C-Mn steel », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 547, p. 19-31, juin 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.03.069.
- [189] F. Springer et Ch. Schwink, « Quantitative investigations on dynamic strain ageing in polycrystalline CuMn alloys », *Scr. Metall. Mater.*, vol. 25, n° 12, p. 2739-2744, déc. 1991, doi: 10.1016/0956-716X(91)90149-U.
- [190] N. Louat, « On the theory of the portevin-le chatelier effect », *Scr. Metall.*, vol. 15, n° 11, p. 1167-1170, nov. 1981, doi: 10.1016/0036-9748(81)90290-8.
- [191] S. Ren, M. Mazière, S. Forest, T. F. Morgeneyer, et G. Rousselier, « A constitutive model accounting for strain ageing effects on work-hardening. Application to a C-Mn steel », *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 345, n° 12, p. 908-921, déc. 2017, doi: 10.1016/j.crme.2017.09.005.
- [192] T. Belmonte, M. Gouné, et H. Michel, « Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 302, n° 2, p. 246-257, avr. 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(00)01830-X.

- [193] A. Considère, « Mémoire sur l'emploi du fer et de l'acier dans les constructions », *Ann. Ponts Chaussées*, vol. 9, p. 574, 1885.
- [194] H. Idrissi *et al.*, « In Situ Quantitative Tensile Testing of Antigorite in a Transmission Electron Microscope », *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 125, n° 3, p. e2019JB018383, mars 2020, doi: 10.1029/2019JB018383.
- [195] H. Idrissi, C. Bollinger, F. Boioli, D. Schryvers, et P. Cordier, « Low-temperature plasticity of olivine revisited with in situ TEM nanomechanical testing », *Sci. Adv.*, vol. 2, n° 3, p. e1501671, mars 2016, doi: 10.1126/sciadv.1501671.
- [196] V. Samaee, R. Gatti, B. Devincere, T. Pardoën, D. Schryvers, et H. Idrissi, « Dislocation driven nanosample plasticity: new insights from quantitative in-situ TEM tensile testing », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, p. 12012, août 2018, doi: 10.1038/s41598-018-30639-8.
- [197] D. V. S. Rao, K. Muraleedharan, et C. J. Humphreys, « TEM specimen preparation techniques », *Microsc. Sci. Technol. Appl. Educ.*, 2010.
- [198] D. Caillard et J. Bonneville, « Dynamic strain aging caused by a new Peierls mechanism at high-temperature in iron », *Scr. Mater.*, vol. 95, p. 15-18, janv. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.09.019.
- [199] J. Takahashi, K. Kawakami, J. Hamada, et K. Kimura, « Direct observation of niobium segregation to dislocations in steel », *Acta Mater.*, vol. 107, p. 415-422, avr. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.01.070.
- [200] M. Guttman, « Thermochemical Interactions Versus Site Competition in Grain Boundary Segregation and Embrittlement in Multicomponent Systems », *J. Phys. IV*, vol. 05, n° C7, p. C7-85-C7-96, nov. 1995, doi: 10.1051/jp4:1995707.
- [201] S. H. He, B. B. He, K. Y. Zhu, et M. X. Huang, « Evolution of dislocation density in bainitic steel: Modeling and experiments », *Acta Mater.*, vol. 149, p. 46-56, mai 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.02.023.
- [202] H. Abe, T. Suzuki, et S. Okada, « Decomposition of Mn-C Dipoles during Quench-Ageing in Low-Carbon Aluminium-Killed Steels », *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 25, n° 4, p. 215-225, 1984, doi: 10.2320/matertrans1960.25.215.

## Table des figures

Figure 1 : Répartition des réacteurs nucléaires en France, selon leurs niveaux de puissance [1].....	19
Figure 2 : Représentation schématique d'un réacteur nucléaire et des différents circuits [9] .....	23
Figure 3 : (a) Représentation schématique du circuit secondaire [10] et (b) rendu 3D de la traversée du bâtiment réacteur par le circuit secondaire [16].....	25
Figure 4 : Schéma d'une opération de soudage à l'électrode enrobée, vue en coupe .....	29
Figure 5 : Vue en coupe d'une soudure et mise en évidence des trois zones principales, métal de base, métal fondu et zone affectée thermiquement (ZAT) [31] .....	30
Figure 6 : Présentation des différentes microstructures d'une ZAT et de leurs liens avec le cycle thermique [32].....	31
Figure 7 : Transformations microstructurales dans la ZAT suite à un soudage (a) en deux passes et (b) en trois passes [33]. (c) Macrographie d'une soudure multi-passes [34] .....	32
Figure 8 : Courbe de traction caractéristique d'un matériau sensible au vieillissement statique [43] ..	35
Figure 9 : Courbes de transition ductile-fragile d'une soudure en acier SA508 (i) après TTD (trait plein) (ii) après TTD et écrouissage 5% (traits pointillés) et (iii) après TTD, écrouissage et vieillissement 30 minutes à 250°C (traits mixtes) [44] .....	36
Figure 10 : Courbes de traction à température croissante d'un acier C-Mn, pour une unique vitesse de déformation [46] .....	37
Figure 11 : Définition des domaines du vieillissement dynamique et du PLC dans le plan (T,ε).....	39
Figure 12 : Corrélations obtenues par Framatome entre inversion de Rm et perte de striction à 300°C, pour diverses soudures sensibles au VSD [53].....	40
Figure 13 : Effet du taux de pré-déformation sur l'augmentation de la contrainte, pour plusieurs temps de vieillissement à 170°C [54].....	41
Figure 14 : Effet du taux de pré-déformation sur l'augmentation de la limite élastique, en fonction du temps de vieillissement [59].....	42
Figure 15 : Augmentation de la contrainte d'écoulement en fonction du temps de vieillissement à 60°C pour un acier C-Mn écroui 4% [60].....	44
Figure 16 : Effet la température d'essai sur la valeur de Rm pour deux aciers C-Mn, nuances A42 et A48. L'acier A42 est calmé à l'aluminium [64] .....	45
Figure 17 : Effet de la température d'essai sur la valeur de Rm pour un acier C-Mn à deux vitesses de déformation différentes [46].....	46
Figure 18 : Influence de la teneur en C et N libres sur la sensibilité au VSD. (a) Cas du carbone. I = 140 ppm masse, II = 22 ppm masse, III = 5 ppm masse, IV = 2 ppm masse [66] et (b) cas de l'azote [67] .....	48
Figure 19 : Effet de la teneur en azote libre sur le décalage de la température de transition-ductile fragile [68] citée par [15] .....	48
Figure 20 : (a) Produits de solubilité des principaux éléments de micro-alliages (Ti, Nb, V) dans l'acier en présence de C et N [26]. (b) Courbe de traction d'un acier C-Mn micro-allié au Ti, à hauteur de 0,029 % masse [69].....	49
Figure 21 : Effet positif de la teneur en Mn sur la sensibilité au VSD d'un acier C-Mn [43], [67] .....	50
Figure 22 : (a) Effet du TTD sur la valeur de Rm et l'allongement à rupture en fonction de la température d'essai. Après TTD, l'inversion de Rm est supprimée. [77] (b) Effet du TTD sur la	

température de transition à 50 J. SA : Strain-Aged ; SAS : Strain-Aged and Stress relieved ; AW : As-Welded ; SR : Stress-relieved [78].....	51
Figure 23 : Représentation schématique d'une atmosphère de Cottrell le long d'une dislocation coin [83] .....	53
Figure 24 : Effet du champ de pression des dislocations coin sur la ségrégation des atomes de soluté [84] .....	54
Figure 25 : Mécanisme d'apparition et de propagation des bandes de Lüders [85].....	55
Figure 26 : Densité de dislocations résultant d'un écrouissage identique d'un acier C-Mn (a) à 200 °C et (b) à 25 °C [86].....	56
Figure 27 : (a) Disposition des tôles et (b) géométrie du chanfrein lors de l'opération de soudage. (c) photographie des tôles assemblées avant soudage. (d) Photographie de la soudure terminée ..	67
Figure 28 : Abaque thermique de l'IRSID permettant d'estimer la vitesse de refroidissement au soudage [98] .....	68
Figure 29 : Photographies (a) d'un bloc de soudure (b) d'une tranche de 1mm d'épaisseur et (c) d'un échantillon découpé et enrobé dans une résine.....	69
Figure 30 : Température de pic lors du réchauffage successif en fonction de la distance y depuis la ligne de fusion .....	71
Figure 31 : Microstructure de la passe en racine, non réchauffée, composée d'un mélange de ferrite aciculaire et de ferrite pro-eutectoïde sur les anciens joints de grain austénitiques. (a) Micrographie optique de la racine (b) Micrographie optique de la zone brute de solidification (c) Micrographie MEB de la zone brute de solidification.....	72
Figure 32 : Micrographies de la peau de la soudure, mettant en évidence les microstructures issues du réchauffage. Ferrite polygonale et cémentite en bleu, ferrite aciculaire et ferrite-pro eutectoïde en orange.....	73
Figure 33 : Micrographie optique du milieu de la soudure. Le métal de base est située en bas à droite, reconnaissable à sa structure en bandes. Les différentes passes de soudage sont entourées en rouge.....	75
Figure 34 : Schéma d'un mouton Charpy-V.....	77
Figure 35 : Courbes de traction conventionnelle (noir) et vraie (rouge), issues des soudures de l'étude. Les instabilités plastiques sont mises en évidence, ainsi que $Rp_{0,5}$ .....	78
Figure 36 : Images MEB d'un échantillon brut de soudage (a) détecteur HE-SE (b) détecteur InLens (c) détecteur BSD.....	80
Figure 37 : Images MET sur les échantillons (a) brut de soudage et (b) TTD 590, mettant en évidence les dislocations (flèches rouges) ainsi que de petits précipités (flèches bleues).....	82
Figure 38 : Essais de traction in situ au MET, à température ambiante, sur une micro-éprouvette de traction, usinée au FIB .....	83
Figure 39 : Avalanche de dislocations dans un binaire Fe-C (230 ppm.at), déformé à 20 °C. Les images de (a) à (d) mettent en évidence la propagation d'une bande de Lüders, pointée par la double flèche noire [109].....	84
Figure 40 : Avalanche de dislocations dans un acier Fe-16 ppm.at C, déformé à 200 °C. L'image (b) est la différence entre (c) et (a). En l'espace de 0,04 s, une avalanche de dislocations a traversé la lame mince, ne laissant visible que des traces de glissement [109].....	85
Figure 41 : Schéma du saut de Snoek et de la relaxation anélastique générée [111].....	86
Figure 42 : Schéma du pendule de torsion inverse utilisé à l'INSA Lyon.....	88

Figure 43 : Effet de l'ajout de Mn sur la hauteur du pic de Debye, à teneur en carbone constante [112]	89
Figure 44 : Spectres de frottement intérieur du système Fe-Mn-N, pour trois teneurs différentes de Mn [112]	90
Figure 45 : Représentation schématique du fonctionnement de la sonde atomique tomographique (cas d'un échantillon conducteur)	91
Figure 46 : Spectre de masse caractéristique des soudures étudiées	94
Figure 47 : Recouvrement du pic d'azote à 14 Da par la présence de silicium	95
Figure 48 : Proxigramme indiquant la concentration en différents éléments d'alliage, en fonction de la distance depuis l'interface supérieure de la particule de cémentite. Les distances négatives correspondent à la matrice, les distances positives à la particule de cémentite	96
Figure 49 : Méthode d'analyse quantitative des précipités à la SAT par calcul de l'excès atomique [119]	97
Figure 50 : (a) Excès théorique cumulé d'atomes autour d'une dislocation, par la méthode des couronnes concentriques et (b) excès expérimental déterminé à la sonde atomique [120]	98
Figure 51 : Pointes avec ségrégation claire de C sur les dislocations (a) [121] (b) [122] (c) [13]	100
Figure 52 : Pointes avec une supposée dislocation ségrégée par le carbone (a) [123] (b) [125] (c) [124]	101
Figure 53 : Disposition des colonnes électroniques et ioniques du FIB FEI Helios NanoLab 600, équipé d'un micromanipulateur et d'un système d'injection de gaz (GIS)	102
Figure 54 : Procédure de fabrication des pointes SAT par FIB. (a), (b) et (c) procédure de lift-out d'un morceau de l'échantillon principal. (d), (e) et (f) usinage d'une pointe. (g) image finale d'une pointe et (h) réseau de pré-pointes en silicium	103
Figure 55 : Grille spécifique en tungstène pour la corrélation MET-SAT avec pré-pointe électropolie	105
Figure 56 : Porte-objet utilisé pour insérer les grilles MET dans la SAT [129]	105
Figure 57 : Résultats obtenus grâce à une étude corrélative MET - SAT. (a) Image MET avec identification des défauts cristallographiques et (b) volume SAT correspondant [131]	106
Figure 58 : Paramètres d'analyse ajustables en SAT et effets associés [135]	112
Figure 59 : Représentation schématique des conditions expérimentales conduisant à une rétention préférentielle (cas 2) ou une évaporation préférentielle (cas 3) [136]	113
Figure 60 : Effet de la température d'analyse en SAT sur la valeur du bruit de fond, exprimée en ppm	114
Figure 61 : (a) Volume SAT homogène obtenu après analyse à 20 K et spectre de masse associé mettant en évidence la présence de deux pics à 31,5 et 32,5 Da (flèches). (b) Volume SAT et spectre de masse associé après analyse à 80 K. Les pics à 31,5 et 32,5 Da ne sont pas observés	115
Figure 62 : Analyse SAT réalisée en augmentant progressivement la température. (a) Volume reconstruit, seuls V et N sont visibles. (b) Teneur mesurée en V et N, après soustraction du bruit de fond	116
Figure 63 : Quantification du bruit de fond dans différentes zones du spectre de masse en fonction du taux d'évaporation appliqué, à 50 K	117
Figure 64 : Extrait d'un spectre de masse présentant les trois pics du silicium. L'abondance naturelle de chaque isotope est indiquée. L'isotope 28 du silicium et l'isotope 14 de l'azote sont superposés, à 14 Da	118

Figure 65 : Concentration d'azote et carbone en solution solide en fonction des différents traitements thermiques de détensionnement.....	120
Figure 66 : Spectres de frottement intérieur obtenus sur les échantillons de l'étude.....	121
Figure 67 : Images MET montrant des précipités sur les joints de grain, probablement de la cémentite. (a) Brut de soudage (b) TTD 590 .....	122
Figure 68 : (a) Volume SAT contenant une particule de cémentite, issu du TTD 590. (b) Proxigramme depuis l'interface supérieure du précipité, définie comme une iso-surface à 12,5 % at de carbone .....	123
Figure 69 : (a) Volume SAT contenant une particule de cémentite, issu du TTD 500. (b) Proxigramme depuis l'interface du précipité, définie comme une iso-surface à 12,5 % at de carbone.....	124
Figure 70 : Carbonitrides métastables interceptés dans l'échantillon brut de soudage. Les précipités sont mis en évidence par des iso-surfaces à 1 % at de carbone et 1% at d'azote .....	125
Figure 71 : Simulations ThermoCalc prévoyant l'existence de la phase $\epsilon$ entre 200 et 600°C .....	126
Figure 72 : Composition de la phase $\epsilon$ entre 200 et 600°C, issue de simulations ThermoCalc.....	126
Figure 73 : Nitrures de vanadium VN (violet) interceptés en SAT dans les différents échantillons, représentés par des iso-surfaces à 1 % at de V : (a) brut de soudage (b) TTD 590 (c) TTD 500 ..	127
Figure 74 : (a) Taille moyenne des précipités VN observés en SAT dans l'échantillon brut de soudage (noir) et TTD 590 (rouge). (b) Ratio V/N moyen des précipités dans les deux échantillons. Brut de soudage : 11 précipités. TTD 590 : 16 précipités.....	129
Figure 75 : Nitrures de manganèse interceptés en SAT dans l'échantillon TTD 500. Les précipités sont mis en évidence par des iso-surfaces à 1% de Mn.....	130
Figure 76 : Nitrure de manganèse intercepté en SAT dans l'échantillon TTD 590. Le précipité est mis en évidence par une iso-surface à 1% de Mn.....	130
Figure 77 : Images MET-HR et transformées de Fourier associées, dans l'échantillon TTD 590. Des réflexions caractéristiques de la phase $\alpha''$ , sur-structure de la ferrite $\alpha$ , sont observées, en jaune. Les réflexions de la ferrite $\alpha$ sont mises en évidence, en bleu. Des réflexions du plan (200) de la cémentite $\vartheta$ sont également observées, en rouge .....	132
Figure 78 : Spectres de frottement intérieur de l'échantillon brut de soudage (gris) et de la même éprouvette après traitement à 300°C pendant 1 heure (orange). Deux essais sont réalisés à l'état brut de soudage pour représenter la dispersion des mesures .....	133
Figure 79 : (a) Volume SAT prélevé dans l'échantillon brut de soudage rompu en traction à 300°C. (b) Proxigramme depuis l'interface (1% at de Mn) des "précipités" riches en manganèse .....	134
Figure 80 : Mécanisme de transformation des nitrures. Les carbonitrides $\epsilon$ de l'état brut de soudage sont dissous. Les $\alpha''$ précipitent lors des TTD. Le TTD 590 permet une croissance des $\alpha''$ .....	134
Figure 81 : Deux volumes SAT contenant des joints de grain, interceptés dans l'échantillon brut de soudage. Le volume (b) présente un enrichissement en Si et P le long d'un pôle cristallographique.....	135
Figure 82 : (a) Volume SAT présentant un enrichissement local en carbone le long d'une ligne. (b) Représentation d'une iso-surface à 2% atomique de carbone. (c) Excès cumulé croissant de solutés autour de la dislocation .....	137
Figure 83 : Spectres de frottement intérieur obtenus sur les 3 échantillons de l'étude.....	138
Figure 84 : Images MET mettant en évidence les dislocations dans le matériau. (a) Brut de soudage, ferrite polygonale (b) TTD 590, ferrite polygonale (c) brut de soudage, ferrite aciculaire (d) TTD 590, ferrite polygonale .....	143

Figure 85 : (a) Image MET d'une pointe SAT préparée dans l'échantillon brut de soudage. Une dislocation dans l'image (a) est pointée en rouge. (b) Rotation de la même pointe SAT, permettant d'éteindre la dislocation. (c) Image MET en champ sombre d'une autre pointe SAT issue de l'échantillon brut de soudage. 2 dislocations sont présentes, pointées en rouge. (d) Rotation de la pointe SAT permettant d'éteindre les dislocations .....	145
Figure 86 : (a-c) Images FIM montrant la structure atomique à la surface d'une pointe en tungstène au cours de l'évaporation. Une dislocation vis est observable, pointée par la flèche rouge, et reconnaissable à sa forme caractéristique en spirale [154] .....	146
Figure 87 : Images FIM caractéristiques obtenues dans l'échantillon TTD 500. Malgré le volume conséquent de matière analysé, aucune dislocation n'a pu être mise en évidence .....	147
Figure 88 : Distribution de la concentration en carbone en solution solide dans les échantillons (a) brut de soudage et (b) après TTD .....	148
Figure 89 : (a) Moyenne des concentrations en carbone dans les pointes dont la teneur en C est inférieure à 200 ppm at (vert) ou supérieure à 200 ppm.at (rouge). (b) Proportion de pointes dont la teneur en C est supérieure à 200 ppm.at, considérée comme une teneur anormalement élevée.....	149
Figure 90 : Distribution de la teneur en azote en solution solide dans (a) brut de soudage et (b) après TTD 590.....	150
Figure 91 : (a) Moyenne des concentrations en azote dans les pointes dont la teneur en N est inférieure à 200 ppm.at (vert) ou supérieure à 200 ppm.at (rouge). (b) Proportion de pointes dont la teneur en C et en N est supérieure à 200 ppm.at, considérée comme une teneur anormalement élevée.....	151
Figure 92 : Images MET mettant en évidence la précipitation de petites particules sur les dislocations. (a) TTD 590 (b-c) brut de soudage.....	152
Figure 93 : Analyse corrélative MET-SAT sur un même volume. (a) Image MET de la pointe avant analyse SAT et (b) Volume SAT reconstruit.....	153
Figure 94 : Schéma récapitulatif des résultats obtenus quant à la présence de dislocations et solutés interstitiels dans les matériaux de l'étude .....	154
Figure 95 : Courbes de transition ductile-fragile des échantillons de l'étude : brut de soudage (noir) TTD 500 (bleu) TTD 590 (rouge) .....	161
Figure 96 : Courbes de traction vraies à 20°C des échantillons de l'étude : brut de soudage (noir) TTD 500 (bleu) et TTD 590 (rouge) .....	162
Figure 97 : Courbes de traction vraies à 300 °C des échantillons de l'étude : brut de soudage (noir) TTD 500 (bleu) et TTD 590 (rouge) .....	163
Figure 98 : Superposition des courbes de traction à 20 °C (traits pleins) et 300 °C (traits pointillés). Cette superposition met en évidence l'inversion de Rm pour les échantillons présentés : brut de soudage (noir) et TTD 590 (rouge) .....	164
Figure 99 : Spectres de frottement intérieur obtenus sur les 3 échantillons de l'étude.....	165
Figure 100 : Courbes de traction expérimentales (pointillés) de l'échantillon brut de soudage (a) et TTD 590 (b) aux deux températures et fit des courbes via le modèle de Kocks-Mecking (bleu) .	168
Figure 101 : Courbes représentant l'écrouissage expérimental à 20 °C et 300 °C pour les échantillons brut de soudage (a) et TTD 590 (b). L'écrouissage calculé par le modèle de Kocks-Mecking est représenté en bleu. Brut de soudage : $R^2_{20^\circ\text{C}} = 0,99$ . $R^2_{300^\circ\text{C}} = 0,97$ . TTD 590 : $R^2_{20^\circ\text{C}} = 0,98$ . $R^2_{300^\circ\text{C}} = 0,97$ .....	169

Figure 102 : Superposition des courbes d'écrouissage expérimentales et calculées des échantillons brut de soudage (noir) et TTD 590 (rouge) .....	170
Figure 103 : Courbes de traction expérimentales et calculées par le modèle à 20 °C (a) et 300 °C (b). Courbes d'écrouissage expérimentales et théoriques à 20 °C (c) et 300 °C (d) .....	176
Figure 104 : Représentation de la contrainte et de l'écrouissage en fonction de la déformation vraie, à 20°C (a) et 300°C (b). Le critère de Considère, correspondant à l'intersection entre les courbes de traction et d'écrouissage, permet d'obtenir la valeur de l'allongement uniforme.....	178
Figure 105 : Valeurs de $K_2^{DSA}$ en fonction de la concentration d'azote dans la matrice, pour différentes températures.....	179
Figure 106 : Images MET issues de l'échantillon brut de soudage, rompu en traction à 20 °C. La densité de dislocation est estimée à $4.10^{14} m^{-2}$ .....	182
Figure 107 : Images MET issues de l'échantillon brut de soudage, rompu en traction à 300 °C. La densité de dislocations est estimée à $6.10^{14} m^{-2}$ .....	183
Figure 108 : Images MET issues de l'essai de traction à température ambiante. (a) état initial (b) état déformé (c) après rupture. La vidéo de l'essai est disponible sur demande. Essais réalisés à l'UC Louvain.....	184
Figure 109 : Courbe de traction de la micro-éprouvette présentée dans la figure 108 .....	185
Figure 110 : Contraintes appliquées à l'éprouvette (rouge) et déformation de l'éprouvette (noir) en fonction de la séquence d'images de la vidéo. Il apparaît ainsi que les sauts de contrainte sont bien corrélés aux sauts de déformation.....	186
Figure 111 : Images MET obtenues à 170°C (a-b), 250°C (c-d), 300°C (e-f) et 350°C (g-h). Les images de la colonne de gauche sont des images de référence, montrant une zone de la lame mince au cours de la déformation. Les images de la colonne de droite montrent l'apparition d'une bande de glissement, sans mouvement observable des dislocations .....	188
Figure 112 : (a) à (d) Images MET obtenues à 550°C montrant le mouvement lent des dislocations au cours de la déformation plastique. Les flèches rouges mettent en évidence une accumulation progressive des dislocations dans une zone de l'échantillon analysé.....	189
Figure 113 : Diagramme de causalité permettant d'expliquer les origines de l'inversion de $R_m$ . Les méthodes employées pour mettre en évidence chaque élément sont indiquées en orange .....	190
Figure 114 : Valeur calculée de l'excès de carbone sur les dislocations en fonction des énergies de ségrégation de C et N. Les paramètres sont les suivants : $T = 300 K$ ; $[C]_T = 200 ppm.at$ ; $[N]_T = 400 ppm.at$ ; $\rho = 10^{14} m^{-2}$ . Une faible modification de la valeur des énergies de ségrégation peut drastiquement changer les excès calculés, et ce même en restant dans la gamme généralement observée dans la littérature. ....	193
Figure 115 : (a) Excès calculé de C et N ségrégés sur les dislocations en fonction de la densité de dislocations (b) Teneurs en carbone et azote restantes en solution solide en fonction de la densité de dislocations.....	194
Figure 116 : (a) Excès de carbone sur les dislocations en fonction de la densité de dislocations. (b) Concentration en carbone restante en solution solide. Pour les deux graphiques, 3 teneurs en carbone libre sont considérées : 200 ppm.at (vert) ; 100 ppm.at (rouge) ; 50 ppm.at (bleu).....	196
Figure 117 : Excès de carbone (traits pointillés) et d'azote (traits pleins) en fonction de la densité de dislocations, pour trois couples de concentrations en interstitiels libres : vert = 200 ppm.at C libre et 400 ppm.at N libre ; rouge = 100 ppm.at C libre + 400 ppm.at N libre ; bleu = 50 ppm.at C libre + 400 ppm.at N libre.....	197

Figure 118 : (a) Excès de carbone (traits pointillés) et d'azote (traits pleins) en fonction de la densité de dislocations, pour trois couples de concentrations en interstitiels libres : vert = 100 ppm.at C libre et 400 ppm.at N libre ; rouge = 100 ppm.at C libre + 200 ppm.at N libre ; bleu = 100 ppm.at C libre + 100 ppm.at N libre. (b) Excès total sur les dislocations pour les trois couples de concentration considérés.....198

## Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Composition chimique des métaux de base, d'apport et fondu .....</i>	<i>66</i>
<i>Tableau 2 : Récapitulatif des pics généralement observés et espèces chimiques associées .....</i>	<i>94</i>
<i>Tableau 3 : Détails de l'étude des ratios isotopiques dans deux pointes SAT.....</i>	<i>119</i>
<i>Tableau 4 : Composition chimique des différents précipités, déterminée par la méthode de l'excès. La teneur en Fe ne peut pas être déterminée par cette méthode .....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau 5 : Composition des nitrures de vanadium dans les différents échantillons, déterminée par la méthode de l'excès .....</i>	<i>128</i>
<i>Tableau 6 : Composition chimique des précipités analysés par SAT dans les échantillons TTD 500 et TTD 590, déterminée par la méthode de l'excès .....</i>	<i>131</i>
<i>Tableau 7 : Composition de la matrice et excès sur les joints de grain des volumes SAT de la figure 81 .....</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 8 : Variations relatives de teneur en azote mesurées en SAT et en frottement intérieur .....</i>	<i>140</i>
<i>Tableau 9 : Valeurs des paramètres <math>K_1</math> et <math>K_2</math> en fonction de la température d'essai pour l'échantillon brut de soudage .....</i>	<i>171</i>
<i>Tableau 10 : Propriétés mécaniques mesurées et calculées à 20 °C et 300 °C .....</i>	<i>175</i>
<i>Tableau 11 : Paramètres déterminés à 20 °C .....</i>	<i>176</i>
<i>Tableau 12 : Paramètres déterminés à 300 °C .....</i>	<i>177</i>

# ANNEXES

## A. Critère de Considère

Le critère de Considère permet de déterminer la valeur de l'allongement uniforme  $\epsilon_u$ , à l'instant où le matériau entre dans le domaine de la striction. A cet instant, la déformation n'est plus homogène et se localise en un endroit de l'éprouvette de traction.

Le critère de Considère stipule que l'allongement uniforme est atteint lorsque l'augmentation de contrainte est permise uniquement par la diminution locale de la section de l'éprouvette, sans augmenter la force. On a alors :

$$dF = 0$$

Or, la force appliquée est égale à la contrainte multipliée par la section de l'éprouvette :

$$F = \sigma S$$

On peut alors écrire :

$$dF = Sd\sigma + \sigma dS = 0$$

Soit :

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dS}{S}$$

La déformation plastique intervient à volume constant, si bien que le produit de la longueur  $l$  de l'éprouvette par sa section  $S$  est constant :

$$Sl = c^{ste}$$

En dérivant cette expression, on obtient :

$$ldS + Sdl = 0$$

$$-\frac{dS}{S} = \frac{dl}{l}$$

On peut alors écrire :

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{dl}{l} = d\epsilon$$

Avec  $\epsilon$  la déformation plastique.

On a donc :

$$\sigma = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \theta$$

Le critère de Considère définit donc que l'allongement uniforme  $\varepsilon_u$  est atteint lorsque la valeur de la contrainte  $\sigma$  est égale à l'écroutissement  $\theta$ .

## B. Modèle de Kocks-Mecking

Le modèle de Kocks-Mecking traduit la variation de la densité de dislocations  $\rho$  avec la déformation  $\varepsilon$ . Combiné à la loi de Taylor, il permet de décrire l'écroutissage  $\theta$  en fonction de la contrainte d'écoulement  $\sigma$  d'un matériau. Il est également possible de déterminer l'expression de la contrainte  $\sigma$  en fonction de la déformation  $\varepsilon$ , donc de modéliser les courbes de traction d'un matériau, dans le domaine plastique.

La loi de Taylor permet d'écrire :

$$\sigma = \sigma_0 + M\alpha Gb\sqrt{\rho}$$

Avec  $\sigma_0$  la contribution à la contrainte de l'ensemble des paramètres microstructuraux (friction de réseau, taille de grains, solution solide, précipitation),  $M$  le facteur de Taylor,  $\alpha$  la force d'interaction entre dislocations,  $G$  le module de cisaillement,  $b$  le vecteur de Burgers et  $\rho$  la densité de dislocations.

Le modèle de Kocks-Mecking s'écrit ainsi :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \frac{Mk_1}{b}\sqrt{\rho} - Mk_2\rho$$

Description de l'écroutissage :

L'écroutissage  $\theta$  correspond à la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation. On a :

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{d\sigma}{d\rho} * \frac{d\rho}{d\varepsilon}$$

D'après le modèle de Kocks-Mecking :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \frac{Mk_1}{b}\sqrt{\rho} - Mk_2\rho$$

Et d'après la loi de Taylor :

$$\sigma = \sigma_0 + M\alpha Gb\sqrt{\rho}$$

$$\frac{d\sigma}{d\rho} = \frac{M\alpha Gb}{2\sqrt{\rho}}$$

On a donc :

$$\theta = \left( \frac{Mk_1}{b}\sqrt{\rho} - Mk_2\rho \right) * \frac{M\alpha Gb}{2\sqrt{\rho}}$$

$$\theta = \frac{M^2 \alpha G k_1}{2} - \frac{M k_2}{2} * M \alpha G b \sqrt{\rho}$$

Finalemment :

$$\theta = \frac{M^2 \alpha G k_1}{2} - \frac{M k_2}{2} (\sigma - \sigma_0)$$

L'écroûissage  $\theta$  varie linéairement avec la contrainte d'écoulement  $(\sigma - \sigma_0)$ , selon une pente de valeur  $-Mk_2/2$ . L'ordonnée à l'origine vaut  $M^2\alpha Gk_1/2$ .

Description de la contrainte :

Le modèle de Kocks-Mecking s'écrit :

$$\rho'(\varepsilon) + M k_2 \rho(\varepsilon) - \frac{M k_1}{b} \rho(\varepsilon)^{0,5} = 0$$

Il s'agit d'une équation différentielle de Bernoulli, où l'exposant  $\gamma$  vaut 0,5.

On divise l'ensemble des membres de l'équation par  $\rho^{1/2}$  :

$$\frac{\rho'}{\rho^{0,5}} + M k_2 \rho^{0,5} - \frac{M k_1}{b} = 0$$

On pose alors la fonction  $z(\varepsilon)$  telle que :

$$z(\varepsilon) = \rho(\varepsilon)^{0,5}$$

$$z'(\varepsilon) = \frac{1\rho'(\varepsilon)}{2\rho(\varepsilon)^{0,5}}$$

L'équation de Bernoulli devient alors :

$$2z' + M k_2 z - \frac{M k_1}{b} = 0$$

$$z' + \frac{M k_2}{2} z - \frac{M k_1}{2b} = 0$$

La solution homogène de cette équation est :

$$z_h = C * \exp\left(-\frac{M k_2}{2} \varepsilon\right)$$

Une solution particulière est :

$$z_p = \frac{k_1}{b k_2}$$

La solution générale s'écrit donc :

$$z = C * \exp\left(-\frac{Mk_2}{2} \varepsilon\right) + \frac{k_1}{bk_2}$$

Soit :

$$\sqrt{\rho} = C * \exp\left(-\frac{Mk_2}{2} \varepsilon\right) + \frac{k_1}{bk_2}$$

Lorsque la déformation plastique  $\varepsilon$  est nulle, la densité de dislocations  $\rho$  est égale à la densité de dislocations initiale  $\rho_0$ . On a donc :

$$\sqrt{\rho(\varepsilon = 0)} = C * \exp\left(-\frac{Mk_2}{2} * 0\right) + \frac{k_1}{bk_2}$$

$$\sqrt{\rho_0} = C + \frac{k_1}{bk_2}$$

$$C = \sqrt{\rho_0} - \frac{k_1}{bk_2}$$

On écrit finalement :

$$\sqrt{\rho} = \left(\sqrt{\rho_0} - \frac{k_1}{bk_2}\right) * \exp\left(-\frac{Mk_2}{2} \varepsilon\right) + \frac{k_1}{bk_2}$$

En combinant cette équation à la loi de Taylor, on obtient finalement l'expression de la contrainte  $\sigma$  en fonction de la déformation plastique  $\varepsilon$  :

$$\sigma = \sigma_0 + M\alpha Gb \left[ \left(\sqrt{\rho_0} - \frac{k_1}{bk_2}\right) * \exp\left(-\frac{Mk_2}{2} \varepsilon\right) + \frac{k_1}{bk_2} \right]$$

