Mécanismes et modélisation multi-échelle de la rupture fragile trans- et inter-granulaire des aciers pour réacteurs à eau sous pression, en lien avec le vieillissement thermique

Antoine Andrieu

▶ **To cite this version:**

Antoine Andrieu. Mécanismes et modélisation multi-échelle de la rupture fragile trans- et inter-granulaire des aciers pour réacteurs à eau sous pression, en lien avec le vieillissement thermique. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0046 . pastel-00957868

HAL Id: pastel-00957868
https://pastel.hal.science/pastel-00957868

Submitted on 11 Mar 2014

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.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n°432: Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H E S E

pour obtenir le grade de docteur, délivré par

L' École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux »

présentée et soutenue publiquement par

Antoine ANDRIEU

le 17 Juillet 2013

Mécanismes et modélisation multi-échelle de la rupture fragile trans-et inter-granulaire des aciers pour Réacteurs à Eau sous Pression, en lien avec le vieillissement thermique

Directeurs de thèse: **André PINEAU**
David RYCKELYNCK

JURY

Mme Anne-Françoise GOURGUES, Professeur, Ecole des Mines de Paris	Président
M. Gunther EGGELER, Professeur, Université de Bochum	Rapporteur
M. Thomas PARDOEN, Professeur, Université catholique de Louvain	Rapporteur
M. Pierre JOLY, AREVA	Examinateur
M. François MUDRY, ARCELORMITTAL	Examinateur
M. André PINEAU, Professeur, Ecole des Mines de Paris	Examinateur
M. David RYCKELYNCK, Professeur, Ecole des Mines de Paris	Examinateur
M. Benoit TANGUY, CEA	Examinateur
M. Philippe BASTID, TWI	Membre invité
M. François ROCH, AREVA	Membre invité

MINES ParisTech
Centre des Matériaux
10 rue Henri Desbruères, BP 87, 91003 Evry cedex 03

THÈSE

Mechanisms and multi-scale modelling of the brittle fracture modifications induced by the thermal ageing of a Pressurised Water Reactor steel

Abstract : Long term use of pressuriser mainly and steam generators or pressure vessels secondly, at relatively high temperatures engenders modifications of their fracture properties. This mode of embrittlement is known as thermal ageing and is ascribed to the segregation of embrittling impurities at grain boundaries. The aim of this study is to propose a modeling of the impact of a thermal ageing condition on the component fracture properties through a multi-scale approach. The proposed methodology relies on a detailed analysis of the mecanisms responsible of thermal ageing damages. It goes from the simulation of the interface segregation that affects grain boundaries cohesion -atomic scale- to the modeling of the component fracture properties through the use of the local approach to fracture. This study deals not only with base metal but also welds. The originality of this work resides in the approach used to go from the atomic scale to the microscopic scale by linking the grain boundary cohesion energy to the critical fracture stresses associated to cleavage and intergranular fracture.

Keywords : Thermal ageing, low alloyed steel, segregation, local approach to fracture, grain boundary, multi-scale modelling

Mécanismes et modélisation multi-échelle de la rupture fragile trans- et inter-granulaire des aciers pour Réacteurs à Eau sous Pression en lien avec le vieillissement thermique

Résumé : L'utilisation prolongée à haute température principalement du pressuriseur et secondairement des génerateurs de vapeur et de la cuve engendre une modification de leurs propriétés à rupture. Ce mode de fragilisation, connu sous le nom de vieillissement thermique, est attribué à la ségrégation d'impuretés aux joints des grains. L'objectif de ce travail est de construire une approche multi-échelle permettant d'associer l'effet d'un vieillissement thermique aux modifications des propriétés à rupture de la structure.
L'approche proposée repose sur une description détaillée des mécanismes responsables du vieillissement thermique, depuis la ségrégation d'interface qui affecte la cohésion des joints des grains - échelle atomique- jusqu'à la modélisation des propriétés à rupture de la structure via l'approche locale de la rupture. On s'intéresse non seulement au métal de base, mais également aux joints soudés. L'originalité de l'approche réside dans le traitement du passage de l'échelle atomique à l'échelle microscopique afin de relier l'énergie de cohésion des joints des grains aux contraintes critiques de rupture par clivage et de rupture intergranulaire.

Mots clés : Vieillissement thermique, acier faiblement allié, ségrégatrion, approche locale de la rupture, joint de grain, modélisation multi-échelle

Remerciements

En amont de ce travail il y a la passion pour la Science des Matériaux qu'ont su faire naitre Jean-Marc, Anne-Francoise, Angelo, Christophe, Philippe, Simon, mon père et bien d'autres. C'est grâce à leur exemple que j'ai osé me lancer dans cette aventure.
Je souhaite remercier les membres de la chaire AREVA, Messieurs Bouaziz et Perrin, qui ont permis à cette étude d'exister, ainsi que la direction de l'Ecole des Mines de Paris pour m'avoir permis de travailler dans un environnement exceptionnel.
Je remercie Messieurs Pardoen, Eggeler, Mudry, Tanguy, Bastid et Madame Gourgues-Lorenzon pour avoir accepté d'être membres du jury et qui, par leurs questions et leurs avis critiques, m'ont permis de peaufiner ce mémoire.
Merci à Anne, Fabrice, Nicole, Maria et Gerard qui m'ont appris les subtilités du MEB et ont toujours été disponibles pour m'épauler. A Abdenour et Regis, les rois des manips, sans qui nombre de résultats présentés dans l'étude n'existeraient pas. A Messieurs Mudry, Bouaziz et Cremel pour m'avoir permis d'accéder au fractureur Auger d'Arcelor Mittal. A Greg et Olivier pour leur aide et en particulier pour avoir toujours répondu à mes demandes d'installation de nouveaux modules ou pour leur réactivité lorsque mon pc tombait en panne. A Messieurs Jeulin et Maisonneuve pour leur soutien en mathématiques et en statistiques.
Merci également aux incontournables du Centre des Matériaux René, Jojo, Michel, Christophe, Franck, Yves et JP pour tous les bons moments passés à l'atelier et qui, par leur maitrise technique, contribuent au bon déroulement des études.
Je tiens à remercier M. Pineau et M. Ryckelynck pour leur disponibilité, leurs conseils et leur patience. En tant que directeurs de thèse ils m'ont aiguillé tout au long du projet et m'ont toujours aidé à trouver les solutions pour avancer. Ce travail n'aurait pas été possible sans leur aide précieuse. Au moment d'écrire ces remerciements, je tiens également à féliciter M.Pineau pour la médaille d'or Acta Materialia qu'il vient de recevoir à Boston pour l'ensemnle de son travail. Cette médaille récompense le meilleur professeur qu'il m'ait été donné de côtoyer.
Je dois beaucoup aussi à Jacques Besson pour le temps qu'il m'a consacré, son aide dans l'apprentissage de Zebulon ainsi que pour m'avoir initié au merveilleux outil qu'est python.
Merci également à Messieurs Roch et Joly pour leur contribution, leur présence tout au long du projet et pour avoir su donner un cadre 'industriel' à cette étude.
Enfin je remercie ma famille, Perrine, mon entourage Alex & Alex, Cecilia, Axel, Chinois, Dup, Raph et tous les autres, pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles.
Merci aussi à mes amis du bocal, Edouard, Henry, Philippe, Guillaume, Mélanie, Melchior et HA à qui je souhaite le meilleur pour la fin de leur thèse.

Table des matières
TABLE DES MATIERES

1 Introduction générale **1**

2 Hétérogénéités métallurgiques des composants de forte épaisseur **5**
2.1 Acier de l'étude . . . 8
2.1.1 Origine . . . 8
2.1.2 Composition et rôle des éléments d'alliage . . . 8
2.1.3 Microstructure du métal de base . . . 9
2.1.4 Propriétés mécaniques du métal de base . . . 13
2.2 Solidification des lingots : hétérogénéités intrinsèques . . . 16
2.2.1 La solidification des lingots . . . 16
2.2.2 Composition chimique des micro-ségrégations . . . 18
2.2.3 Microstructure . . . 21
2.2.4 Propriétés mécaniques . . . 21
2.2.5 Distribution et composition des ségrégations . . . 22
2.3 Etude du joint soudé : hétérogénéités extrinsèques . . . 25
2.3.1 Généralités sur l'opération de soudage . . . 25
2.3.2 Effet du soudage sur les micro-ségrégations . . . 32
2.3.3 Propriétés mécaniques de la zone affectée thermiquement à petits grains . . . 35
2.4 Résumé . . . 37

3 Effet du vieillissement thermique sur les propriétés à rupture **39**
3.1 Introduction . . . 39
3.2 Etat des connaissances sur les effets du vieillissement thermique . . . 42
3.2.1 Facteurs thermodynamiques contrôlant le vieillissement thermique . . . 42
3.2.2 Facteurs métallurgiques influents . . . 46
3.3 Propriétés à rupture du matériau de l'étude . . . 52
3.4 Propriétés à rupture du matériau Areva (programme interne repères J et M/N) . . . 57
3.5 Fractographie . . . 58
3.5.1 Matériau de l'étude . . . 58
3.5.2 Matériau du programme Areva . . . 64
3.6 Synthèse et questions soulevées . . . 72

4 Ségrégation intergranulaire **75**
4.1 Introduction . . . 76
4.2 Mesure de la ségrégation aux joints des grains . . . 77
4.2.1 La spectrométrie Auger . . . 78
4.2.2 Exploitation des mesures Auger . . . 79
4.3 Modèles de ségrégation usuels . . . 81
4.3.1 Isothermes de ségrégation de Langmuir . . . 81
4.3.2 Systèmes binaires : Modèle de Mc Lean [1] . . . 82
4.3.3 Systèmes ternaires et plus complexes . . . 83
4.3.4 Cinétique de ségrégation . . . 85
4.4 Confrontation des modèles aux données bibliographiques . . . 88
4.4.1 Travaux de Erhart et Grabke [2] . . . 88
4.4.2 Influence de la taille des anciens grains austénitiques . . . 92

4.5 Mesures de la ségrégation dans l'acier 18MND5 : effet du vieillissement et du traitement thermique de détensionnement . . . 93
4.5.1 Vieillissement isotherme du métal de base et de la FGHAZ . . . 94
4.5.2 Effet du traitement thermique de détensionnement . . . 95
4.5.3 Bilan des mesures Auger . . . 96
4.6 Développement des modèles de ségrégation et calibration des paramètres thermodynamiques . . . 97
4.6.1 Prise en compte de la taille de grain . . . 97
4.6.2 Choix des paramètres à partir de données bibliographiques . . . 101
4.6.3 Application aux résultats de l'étude . . . 102
4.6.4 Définition d'équivalents temps/température . . . 111
4.7 Effet de la composition chimique des joints des grains sur l'énergie de cohésion 113
4.7.1 Modèle de Rice & Wang . . . 113
4.7.2 Applications . . . 117
4.8 Conclusion . . . 118

5 Influence de la ségrégation sur les contraintes critiques à rupture à l'échelle des grains 121
5.1 Description des mécanismes de la rupture fragile . . . 121
5.1.1 Phase de germination . . . 122
5.1.2 Propagation et franchissement des barrières micro-structurales . . . 127
5.1.3 Mécanisme contrôlant la rupture fragile . . . 134
5.2 Rôle des joints des grains dans la rupture par clivage . . . 134
5.2.1 Observations et mesures . . . 134
5.2.2 Modélisation . . . 137
5.3 Effet du vieillissement thermique sur les contraintes critiques à rupture . . . 145
5.3.1 Cas de la rupture par clivage . . . 145
5.3.2 Cas de la rupture intergranulaire . . . 147
5.4 conclusions . . . 148

6 Ténacité et prévision des courbes de transition : Effet des hétérogénéités à l'échelle de la structure 151
6.1 Introduction . . . 152
6.2 Modélisation de la ténacité dans les matériaux homogènes . . . 152
6.2.1 Modèle RKR . . . 152
6.2.2 Modèles probabilistes . . . 156
6.2.3 Applications . . . 161
6.2.4 Conclusions partielles . . . 165
6.3 Modélisation de la ténacité des matériaux macro-hétérogènes . . . 165
6.3.1 Matériaux en 'bandes' . . . 165
6.3.2 Applications du modèle Beremin bimodal . . . 170
6.4 Vers une modélisation de la ténacité des joints soudés . . . 175
6.4.1 Introduction à la rupture des matériaux en 'strates' . . . 175
6.4.2 Vers la détermination du chemin de fissuration . . . 178
6.5 Conclusion . . . 180

7 Conclusion générale 183

Appendices 199

A Plan des éprouvettes **201**

B Cinétique de ségrégation, modèle de Militzer et Wieiting **207**

C Calcul de la désorientation entre deux plans de clivage **219**

D Beremin model : methodology and application to the prediction of the Euro toughness data set **221**

E Bimodal Beremin-type model for brittle fracture of inhomogeneous ferritic steels : Theory and applications **239**

1

Introduction générale

A la suite du choc pétrolier des années 70, la France a décidé de développer son indépendance énergétique en misant sur l'énergie nucléaire. Ainsi entre les années 60 et 80, de nombreux réacteurs ont été construits. Ces réacteurs sont toujours en fonctionnement et assurent, à l'heure actuelle, près de 80% de la production d'électricité en France. En 1985, l'incident de Tchernobyl a considérablement ralenti la construction de centrales, si bien qu'aujourd'hui les centrales approchent de leurs durées d'utilisation initiales sans que des projets de remplacement ne soient aboutis.

Le vieillissement du parc nucléaire français et plus généralement du parc mondial amène donc les exploitants à envisager la possibilité d'étendre la durée d'utilisation des réacteurs de 40 à 60 ans (figure 1.1). Cette prolongation, économiquement justifiée, soulève la question de la fiabilité des installations : les composants, initialement conçus pour durer 40 ans, peuvent-ils être utilisés 20 années supplémentaires ? En d'autres termes, les critères de sûreté requis par les autorités de contrôle sont-ils et seront-ils toujours respectés ?

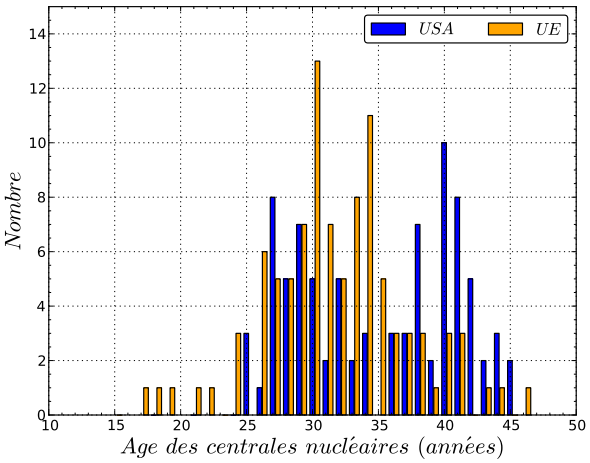


FIGURE 1.1 – Age des centrales nucléaires européennes et américaines

Le terme vieillissement désigne la modification d'une propriété mécanique ou d'une grandeur métallurgique au cours de l'utilisation d'un composant. Par exemple, pour les composants soumis à l'irradiation, l'exposition pendant de nombreuses années à un flux de neutrons entraîne une dégradation des propriétés à rupture du matériau. La cinétique de cette modification est mesurée régulièrement à l'aide d'éprouvettes de résilience encapsulées, placées au coeur de la cuve (figure 1.2). En parallèle des modèles permettant de corréler la température d'utilisation et la fluence reçue au décalage de la température de transition fournissent une estimation de la durée de vie du composant.

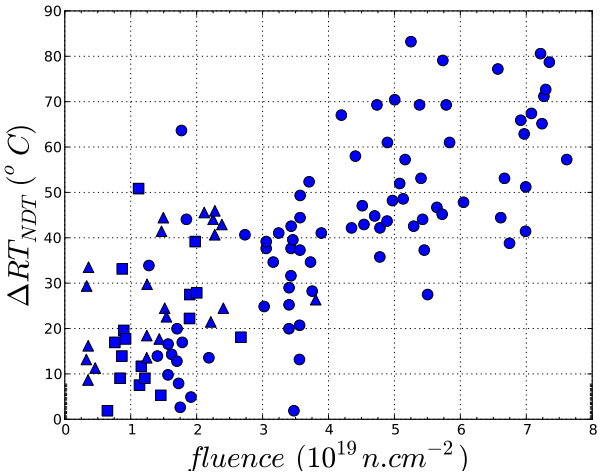


FIGURE 1.2 – Evolution de la température de référence, RT_{NDT}, en fonction de la fluence. Données extraites de Rupa et al. d'après [3]

L'irradiation est l'une des sources principales du vieillissement, mais il en existe d'autres toutes aussi importantes :

- **Vieillissement lié à l'environnement** - L'endommagement des tubes de générateurs de vapeur en inconel 600 est un exemple type de vieillissement lié à l'environnement. La fissuration de ces tubes, observée en service au début des années 1970, a été attribuée à un mécanisme de corrosion sous contraintes. La compréhension de ce mode de dégradation a conduit à la modification du processus de fabrication (traitement thermique supplémentaire) afin d'améliorer la tenue de ces tubes en service. Les études ont également permis d'affiner les méthodes de contrôle afin de détecter les signes précurseurs et d'anticiper le remplacement des tubes.
- **Vieillissement sous déformation** - Ce type de vieillissement est essentiellement observé sur les composants subissant l'épreuve hydraulique, préalable à tout démarrage de centrale. La fragilisation du matériau est liée à la création de structures de dislocations fraîches engendrées par la déformation du composant. La structure de dislocations fraiches piège certains éléments en solution solide (C, N), entraînant un durcissement du matériau (i.e une augmentation de limite d'élasticité) et une diminution des propriétés à rupture.
- **Vieillissement thermique** - Pour certains composants, l'utilisation de la centrale se traduit par un fonctionnement à relativement haute température (300-350^{o}C). Le maintien du composant à de telles températures pendant plusieurs dizaines d'années permet l'activation de phénomènes thermodynamiques, tels que la précipitation de carbures, la ségrégation d'éléments aux joints des grains ou la modification des microstructures. Par exemple, le vieillissement thermique est à l'origine de la dégradation des coudes moulés en acier inoxydable austéno-férritiques. En effet, au cours du maintien à 300^{o}C, il a été observé que la phase ferrite se décompose en deux types de ferrite, l'une riche en Fer, l'autre riche en Chrome. Cette modification microstructurale s'accompagne d'un durcissement du matériau (augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte à rupture) ainsi que d'une diminution des propriétés à rupture (perte de ductilité et baisse de la ténacité). Le vieillissement thermique est également connu pour entraîner la ségrégation d'impuretés aux joints des grains dans les aciers bainitiques/martensitiques faiblement alliés. La modification de la

chimie des joints des grains entraînant un changement de mode de rupture fragile : de la rupture par clivage à la rupture intergranulaire.

Ces quelques exemples de dégradation des propriétés à rupture en lien avec le vieillissement soulignent la complexité des phénomènes à étudier, puisqu'ils impliquent souvent un couplage multi-physique thermodynamique/chimie/mécanique et peuvent se cumuler. Une description plus détaillée des phénomènes de vieillissement et de dégradation en milieu REP a été décrite par Barbu et Massoud [4]. Les parois de la cuve sont par exemple concernées par le vieillissement sous irradiation ainsi que le vieillissement thermique. De manière générale, la méthodologie adoptée pour étudier un aspect lié au vieillissement nécessite :

- de simplifier le problème en n'étudiant qu'un seul paramètre extérieur (température, fluence, etc),
- l'observation et la compréhension des mécanismes susceptibles d'endommager le composant,
- le développement d'une méthode de vieillissement accéléré, afin d'étudier l'influence de paramètres métallurgique sur le mode de vieillissement,
- la modélisation du phénomène dans le but d'anticiper ces dégradations.

Cette étude porte sur les effets du vieillissement thermique en lien avec les propriétés à rupture. Cette thématique de recherche a été largement étudiée au cours des années 1970-1990 et fait toujours l'objet de programmes internes aussi bien chez AREVA que chez EDF. Dans le cas des aciers faiblement alliés, le principal mécanisme de fragilisation induit par le vieillissement thermique (ségrégation d'impuretés aux joints des grains) est donc connu et documenté. Les modèles de ségrégation développés par Mc Lean [5] ou Guttmann [6] permettent d'évaluer la cinétique de la modification de la composition chimique des joints des grains en fonction de la température de maintien. Par ailleurs dès le début des années 1980, de nouveaux modèles de rupture fragile, issus de l'approche locale de la rupture, ont été largement développés. L'objectif de cette thèse est de rassembler les concepts et les résultats issus de ces deux domaines, de les développer en cas de besoin afin de proposer une modélisation 'multi-échelle' du vieillissement thermique permettant d'associer une condition de vieillissement à une modification des propriétés mécaniques, en essayant de coupler les modèles de ségrégations 'usuels' aux modèles mécaniques et micro-mécaniques.

La thèse s'ouvre avec une description et une caractérisation du matériau de l'étude. En particulier, le mode de fabrication et les soudures introduisent des hétérogénéités dans le matériau. Ces hétérogénéités, micro-ségrégations et zone affectée thermiquement (ZAT), ont des propriétés mécaniques, des microstructures et parfois des compositions chimiques différentes de celles du métal de base. L'impact de ces hétérogénéités sur les propriétés à rupture est mesuré expérimentalement à partir d'essais Charpy et d'éprouvettes de ténacité. L'effet d'une condition de vieillissement thermique (450^{o}C-5000h) sur ce matériau hétérogène est mesuré expérimentalement dans le second chapitre. La conclusion, connue depuis longtemps, est que le vieillissement thermique est dû à la ségrégation d'impuretés fragilisantes aux joints des grains. Ce chapitre permet également d'identifier les paramètres métallurgiques / mécaniques dont la modélisation devra essayer de tenir compte. Il est par exemple montré que le décalage de la température de transition ductile fragile n'est pas nécessairement lié à un changement de mode de rupture fragile, puisque dans certains cas les faciès de rupture révèlent une rupture fragile intragranulaire avant comme après vieillissement. Cette observation soulève la question du rôle des joints des grains dans l'amorçage de la rupture fragile par clivage. Les résultats indiquent également que l'effet d'un même vieillissement thermique dépend de la microstructure, notamment de la taille de grain.

La deuxième partie présente une modélisation multi-échelle reliant la ségrégation d'éléments aux joints des grains aux modifications des propriétés à rupture. Le cheminement adopté s'articule autour de trois étapes :

- La description de l'évolution de la composition chimique des joints des grains et son effet sur leurs énergies de cohésion
- L'analyse du rôle des joints des grains dans la rupture par clivage et la rupture intergranulaire
- A l'échelle 'macroscopique', la modélisation de la rupture fragile d'un matériau hétérogène et l'influence du vieillissement sur les courbes de transition ductile fragile.

Lorsque cela est possible, les modèles présentés sont confrontés aux résultats issus de la thèse ou à défaut, comparés à des données tirées de la bibliographie. C'est pourquoi chaque chapitre (sauf le premier) commence par une étude bibliographique spécifique.
Les chapitres basés sur la modélisation sont chapeautés par un bref résumé qui décrit les principaux points qui vont être abordés et se terminent par une table de notation, regroupant les symboles utilisés au cours du chapitre.

2

Hétérogénéités métallurgiques des composants de forte épaisseur

Sommaire

2.1 Acier de l'étude 8
2.1.1 Origine 8
2.1.2 Composition et rôle des éléments d'alliage 8
2.1.3 Microstructure du métal de base 9
2.1.4 Propriétés mécaniques du métal de base 13
2.2 Solidification des lingots : hétérogénéités intrinsèques 16
2.2.1 La solidification des lingots 16
2.2.2 Composition chimique des micro-ségrégations 18
2.2.3 Microstructure 21
2.2.4 Propriétés mécaniques 21
2.2.5 Distribution et composition des ségrégations 22
2.3 Etude du joint soudé : hétérogénéités extrinsèques 25
2.3.1 Généralités sur l'opération de soudage 25
2.3.2 Effet du soudage sur les micro-ségrégations 32
2.3.3 Propriétés mécaniques de la zone affectée thermiquement à petits grains 35
2.4 Résumé 37

Introduction

Les gros composants des centrales nucléaires, tels que la cuve, le pressuriseur ou les générateurs de vapeur (GV) sont fabriqués à partir de viroles, assemblées entre elles par des cordons de soudure. Les viroles composant la cuve, sont issues de lingots plein ou creux bloomés puis forgés. Jusqu'en 1994, les viroles utilisées pour la construction des GV et du pressuriseur étaient fabriquées à partir de tôle envirolées, soudées. Les différentes étapes du processus de fabrication sont représentées schématiquement à la figure 2.1 :

Etape 1 : Coulée d'un lingot méplat dans une aciérie électrique.

Etape 2 : Une fois le lingot chuté, il subit plusieurs opérations de laminage à chaud, jusqu'à l'obtention d'une tôle de dimension 12750x2700x87 mm^3.

Etape 3 : La tôle subit alors deux traitements thermiques :

Un traitement dit de précaution, permettant d'éliminer les contraintes résiduelles introduites lors des opérations de mise en forme :

1. Austénitisation entre 900-950^{o}C suivi d'une trempe à l'eau jusqu'à une température de 350^{o}C.
2. Revenu à 650^{o}C suivi d'un refroidissement à l'air.

Un traitement dit de qualité au cours duquel le matériau est austénitisé, trempé puis revenu. Ce traitement permet d'homogénéiser et d'affiner la microstructure du matériau :

1. maintien pendant 3h à 900^{o}C suivi d'une trempe eau,
2. maintien pendant 4h30 à 650^{o}C suivi d'un refroidissement à l'air.

Etape 4 : La tôle est ensuite envirolée puis soudée. Afin de garder une trace de la qualité du cordon de soudure réalisé sur la virole, deux coupons issus de la tôle sont soudés dans les mêmes conditions et fournissent un état de référence : c'est le coupon témoin de soudage. A l'issue de l'opération de soudage, un traitement thermique de détensionnement est réalisé. Il a pour but de relaxer les contraintes résiduelles introduites par l'opération de soudage et de faire un revenu sur les microstructures fraîchement créées ou zones affectées thermiquement (ZAT). Le traitement thermique de détensionnement vu par le coupon se résume à un maintien à 615^{o}C pendant 16h suivi d'un refroidissement à une vitesse inférieure à 45^{o}C/h.

Chaque étape de la fabrication est susceptible d'introduire un défaut, une modification de la microstructure, qui se retrouve dans le produit fini. Dans le cadre de notre étude, deux d'entre elles jouent un rôle primordial : les hétérogénéités introduites lors de la coulée du lingot (hétérogénéités intrinsèques) et celles introduites lors de l'opération de soudage (hétérogénéités extrinsèques). Le chapitre commence par une description des propriétés du matériau de l'étude à son état de réception. Les hétérogénéités, leurs propriétés et leurs contributions à la tenue du matériau sont ensuite présentées.

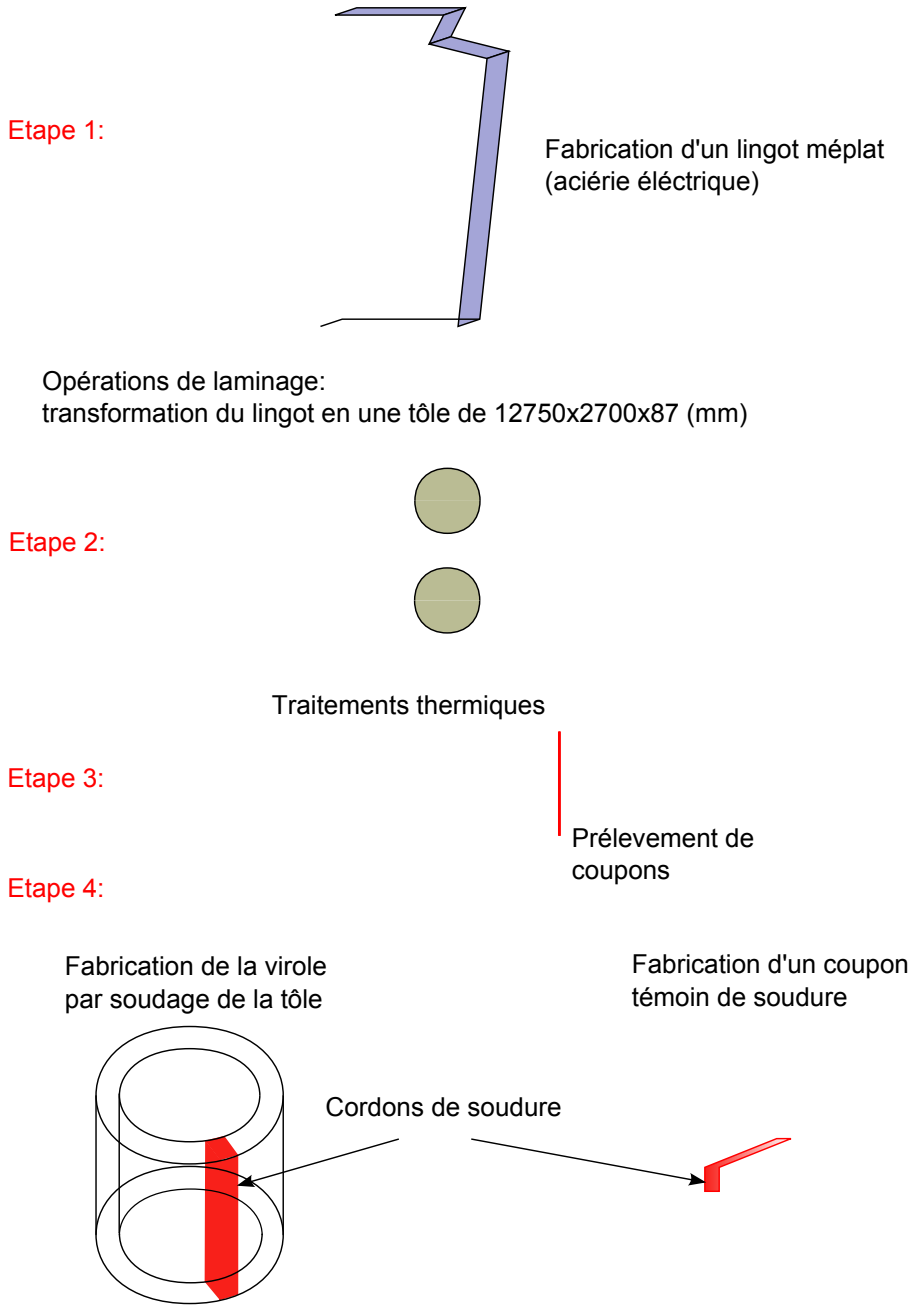


FIGURE 2.1 – Etapes de la fabrication d'une virole à partir d'une tôle

2.1 Acier de l'étude

2.1.1 Origine

L'étude traite des effets du vieillissement thermique sur les propriétés à rupture d'un acier faiblement allié, le 18MND5 (norme européenne) aussi appelé A533B (norme américaine). Cette nuance, employée pour la fabrication des générateurs de vapeur est très proche de celles utilisées pour fabriquer le pressuriseur (20MND5) et la cuve (16MND5) qui ont fait l'objet de nombreuses études [7, 8]. C'est pourquoi, au fil du manuscrit, les observations ou les mesures effectuées sur l'acier de l'étude sont fréquemment comparées aux résultats obtenus sur le 16MND5.
Le matériau reçu est issu d'un coupon témoin de soudure d'un générateur de vapeur, fabriqué à partir d'un lingot méplat coulé en 1993. Les témoins de soudure sont fabriqués à partir de deux coupons prélevés dans une tôle de GV, soudés entre eux dans les mêmes conditions que la tôle envirolée formant le générateur de vapeur. Le principe de fabrication est rappelé à la figure 2.1. Pour les besoins de l'étude, on introduit un repère lié au coupon, ce repère est défini à la figure 2.2.

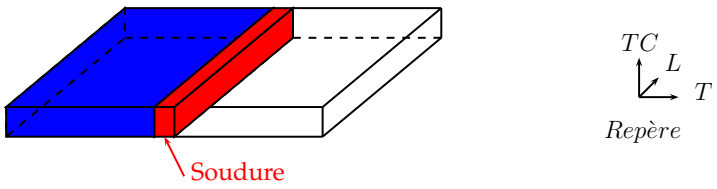


FIGURE 2.2 – Définition du repère associé au coupon témoin de soudage, les directions L,T et TC correspondent respectivement au sens Long (direction de laminage), au sens travers (direction de la largeur de la tôle) et au sens travers court (épaisseur de la tôle)

L'opération de soudage transforme le coupon dont la microstructure est initialement homogène en un assemblage de plusieurs microstructures :

- Le métal de base, matériau dont la microstructure n'a pas été modifiée par l'opération de soudage. Ce matériau est représentatif du matériau composant le générateur de vapeur.
- La ZAT (zone affectée par la température) et le métal déposé, représentatifs de la soudure du générateur de vapeur.

2.1.2 Composition et rôle des éléments d'alliage

Pour l'étude, deux coupons témoins de soudage ont été fournis par Areva et sont repérés comme étant les joints 6 et 8. Le joint 6 sert d'état de référence alors que le joint 8 est utilisé pour mesurer l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés à rupture (traitement de fragilisation : maintien à 450^{o}C pendant 5000h). Leurs compositions ont été fournies par Areva [9] et sont données au tableau 2.1.
Le choix de la teneur en carbone est issu d'un compromis entre

- abaisser la teneur en carbone pour obtenir une bonne soudabilité et éviter les problèmes de fissuration à froid. La soudabilité est d'autant meilleure que le carbone équivalent, CE [1], est faible : ici $CE^{joint\ 6,\ 8} = 0.611\%$.

1. $\%CE = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Cr+\%Mo+\%V}{5} + \frac{\%Cu+\%Ni}{15}$, [10]

n^o Joint	C	Mn	Ni	Mo	Cr	Si	Co	Ti	
6	0.192	1.440	0.683	0.473	0.194	0.249	0.10	0.002	
8	0.190	1.441	0.688	0.476	0.197	0.250	0.10	0.002	
n^o joint	P	S	Nb	Cu	Sn	As	Al	B	Sb
6	0.010	0.0053	0.001	0.081	0.006	0.015	0.018	0.0002	0.0006
8	0.010	0.0053	0.001	0.082	0.006	0.015	0.018	0.0002	0.0006

TABLE 2.1 – Composition en % massique des deux coupons témoins de soudage fournis par Areva

– augmenter la teneur en carbone afin d'améliorer la trempabilité de l'acier et éviter qu'au cours du refroidissement du produit épais ne se forme de la ferrite proeutectoïde en trop grande quantité.

Les éléments d'alliage permettent d'améliorer les propriétés mécaniques de l'acier et d'en affiner la microstructure. Parmi ceux-ci, on retrouve :

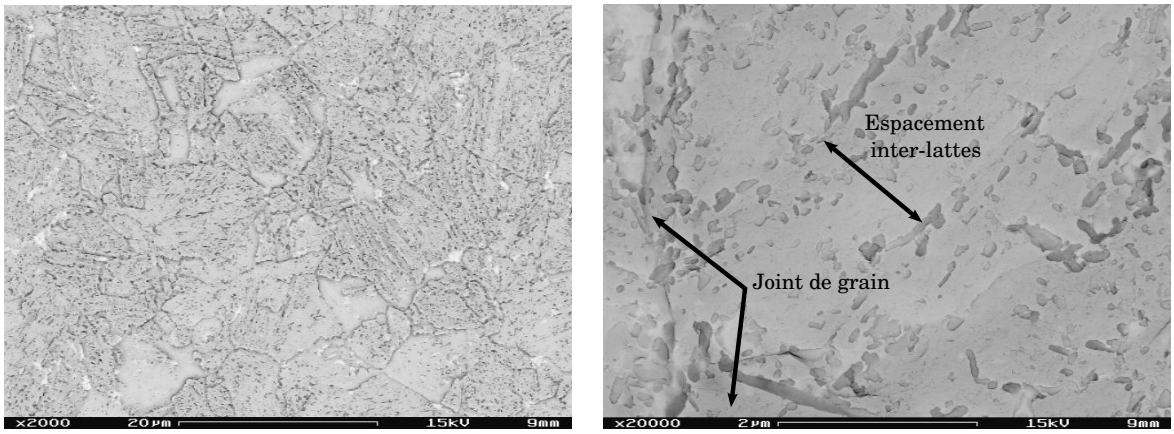
– Des éléments d'alliage gammagènes, Mn et Ni qui améliorent la trempabilité de l'acier en abaissant les températures de transformation de l'austénite en ferrite, Ac_1 et Ac_3 [2], favorisant ainsi la germination de grains fins.
– Des éléments carburigènes (Mo, Cr et dans une moindre mesure le Mn) qui ont un effet durcissant par solution solide lors du revenu des composants et qui en augmentent la trempabilité.
– Des éléments de micro-alliage, tels que le Ti et le Nb, fortement carburigènes qui entraînent la précipitation à haute température de fins carbures. Ils retardent la recristallisation de l'austénite et limitent la croissance du grain. Ils permettent ainsi d'affiner la microstructure obtenue après refroidissement. Dans le cas de l'acier de l'étude, Ti et Nb sont des impuretés et n'ont pas été ajoutés volontairement.
– Des impuretés (P, Sn, S, As) qui diminuent la cohésion des joints des grains et qui favorisent l'apparition de rupture intergranulaire. Ces éléments ne sont pas ajoutés intentionnellement et sont tout au plus présents sous forme de traces. Parmi ces impuretés, seuls le phosphore et l'étain sont réellement pénalisants car le soufre se combine au manganèse pour former des inclusions de MnS et l'arsenic reste en solution solide faute d'être suffisamment 'mobile' pour ségréger aux joints des grains.

2.1.3 Microstructure du métal de base

A l'état de réception, le matériau a déjà subi un traitement de revenu, visant à faire précipiter le carbone retenu en solution solide, sous forme de cémentite ou de carbure de molybdène, afin de durcir le matériau. Ce traitement de revenu permet également de s'affranchir de la présence d'îlots d'austénite résiduelle, particulièrement néfastes pour les propriétés à rupture [11]. Après une légère attaque chimique au Nital, l'observation au MEB du métal de base, figure 2.3, révèle une microstructure de type bainitique, reconnaissable aux carbures inter-lattes. L'analyse EBSD, 2.4, indique une taille de paquet comprise entre 10-15 μm. Le logiciel ARPGE [12], développé par Cayron et al. [13] permet de remonter à la taille des anciens grains austénitiques. Il n'a malheureusement pas pu être mis en œuvre faute d'avoir utilisé une résolution suffisante lors de l'acquisition des

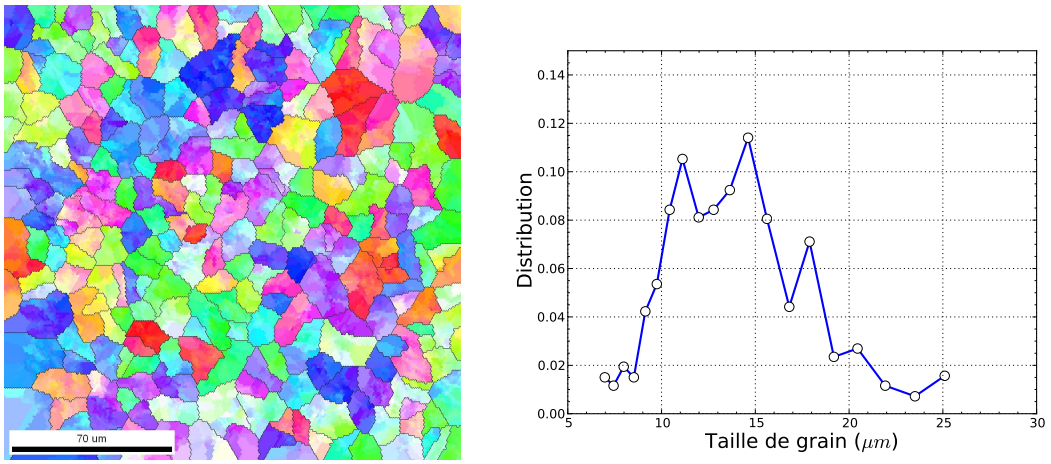
2. Relations d'Andrews, valable pour C<0.4%
$Ac_1(^oC) = 727 - 10.7\%Mn - 16.9\%Ni + 29.1\%Si + 16.9\%Cr + 6.38\%W + 290\%As$
$Ac_3(^oC) = 912 - 203\sqrt{\%C} - 15.2\%Ni - 30\%Mn + 44.7\%Si + 104\%V + 31.5\%Mo + 13.1\%W$

cartographies. L'analyse des faciès de rupture (taille des facettes de clivage) a néanmoins permis d'estimer la taille des anciens grains austénitiques à 15-25μm.



(a) (b)

FIGURE 2.3 – Microstructure du métal de base observée (a) au microscope optique, (b) au MEB après une attaque au Nital



(a) (b)

FIGURE 2.4 – Analyse EBSD du métal de base. (a) visualisation des paquets bainitiques, (b) distribution des tailles de paquets bainitiques

Ces observations sont cohérentes avec les microstructures prévues par les diagrammes TRC établis par Raoul [8] et Raoul et al. [14] sur du 18MND5 , figure 2.7. Pour des produits épais, l'évolution de la température dans la tôle pendant la trempe à l'eau est estimée grâce à la relation :

$$T(X,t) = T_{eau} - (T_0 - T_{eau})\frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n-1}exp\left[-\frac{(2n-1)^2\pi^2\alpha t}{ep^2}\right]cos\left[\frac{(2n-1)\pi X}{ep}\right] \quad (2.1)$$

avec :

T_0	Température de la tôle juste avant la trempe	950^oC
T_{eau}	Température de l'eau, supposée constante	20^oC
α	Diffusivité	$6.8mm^2.s^{-1}$ [8]
ep	Epaisseur de la tôle	$180mm$

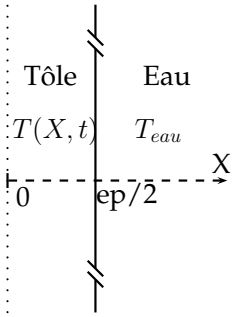
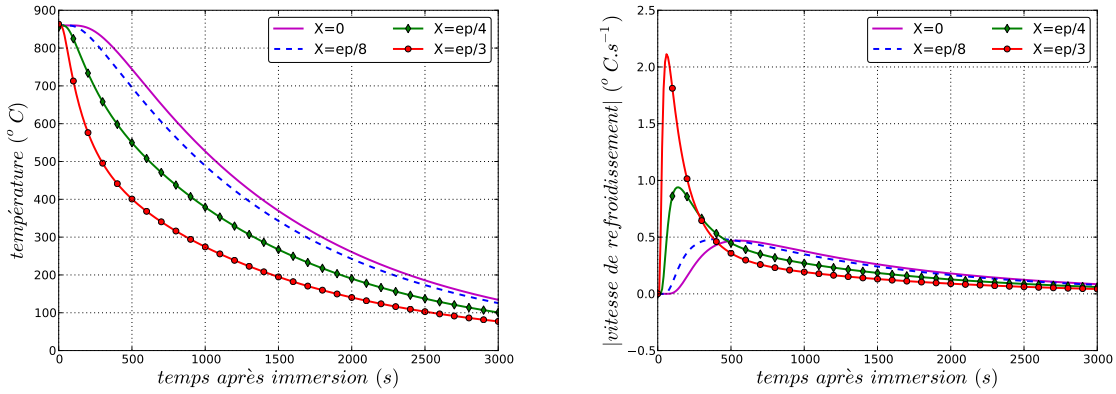


FIGURE 2.5 – Représentation schématique du problème de diffusion de la chaleur étudié par Raoul [8]

qui est la solution de l'équation de la chaleur en 1D :

$$\frac{\partial T(X,t)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(X,t)}{\partial X^2} \tag{2.2}$$

avec comme conditions aux limites, $\forall t > 0, T(X = ep/2, t) = T_{eau}, \forall X \in]0, ep/2[, T(X, t = 0) = T_0$ et $\frac{\partial T(X=0,t)}{\partial X} = 0$. Raoul [8], a montré que cette solution, eq. 2.1, décrit assez bien l'évolution du champ de température au centre de la tôle mais est inappropriée pour étudier la thermique proche de la peau, puisque cette résolution simplifiée de l'équation de la chaleur néglige des phénomènes tels que l'apparition de vapeur d'eau à l'interface métal/eau qui rend inexacte l'hypothèse $T(X = ep/2, t) = cste = T_{eau}$.
L'évolution de la température ainsi que les vitesses de refroidissement, sont tracées pour plusieurs positions dans la tôle aux figures 2.6 (a) et (b). Il en ressort que la vitesse de refroidissement est comprise entre 0.1 et 2.5 $^oC^{-1}$, ce qui, d'après les diagrammes TRC, figure 2.7, conduit à une microstructure bainitique.



(a) (b)

FIGURE 2.6 – Evolution de la température, (a), et de la vitesse de refroidissement, (b), au cours d'une trempe à l'eau en plusieurs points de la tôle, solution de l'équation de l'équation 2.1.

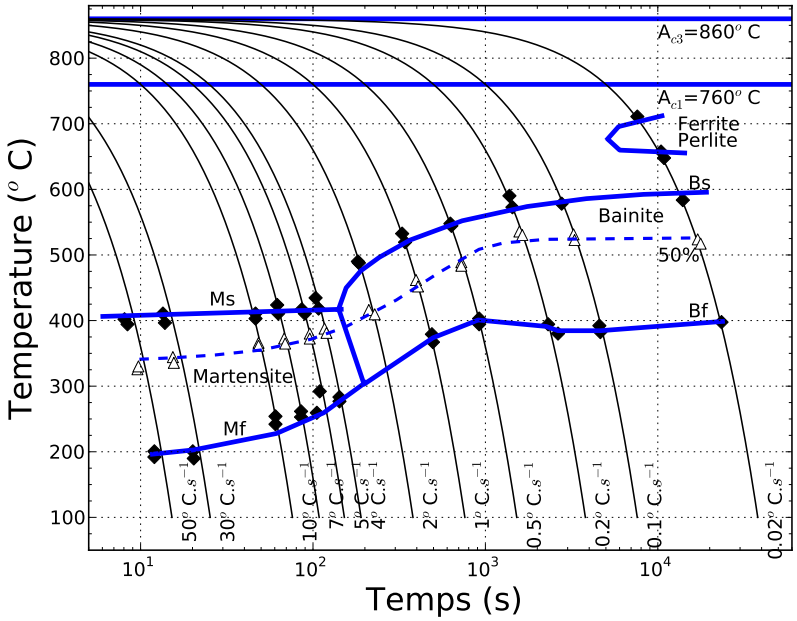


FIGURE 2.7 – Diagramme TRC du 18MND5 après austénitisation à 1100°C pendant 1/2h. Diagramme établi par Raoul et al. [14]

2.1.4 Propriétés mécaniques du métal de base

Propriétés mécaniques en traction

L'évolution des propriétés mécaniques avec la température a été déterminée à partir d'essais de traction sur des éprouvettes axisymétriques de type TR6[3]. Les courbes de traction présentées à la figure 2.9 sont représentatives des essais effectués. Elles montrent deux points importants :

- La limite d'élasticité décroît quand la température augmente (ce qui est classique)
- Le matériau présente un palier de Lüders

Les limites d'élasticité sont estimées à partir des courbes expérimentales, comme la contrainte à laquelle le matériau présente 0.2% de déformation plastique. Leur évolution avec la température est assez bien décrite par la loi de Lean [15], $1/\sigma(T) = 1/\sigma(0K) + BT$, où T est la température en K et $\sigma(0K) = 1004\,MPa$, $B = 3.39\,10^{-6}\,MPa^{-1}K^{-1}$. Les résultats sont présentés à la figure 2.8.

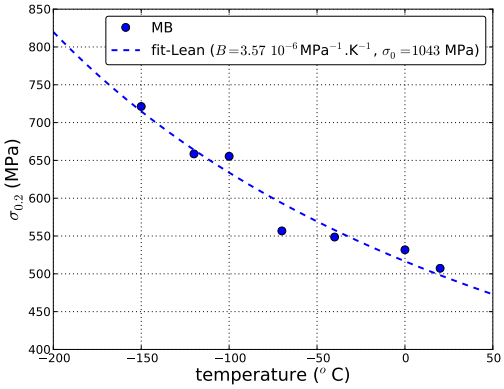


FIGURE 2.8 – Variation de la limite d'élasticité, $\sigma_{0.2}$ du métal de base du joint soudé n^o 6 en fonction de la température. Données ajustées avec le modèle de Lean

La présence du palier de Lüders rend délicate la représentation de la loi de comportement du matériau. Notons les travaux récents sur ce sujet de Marais [16]. Pour faciliter le développement de calculs analytiques de mécanique de la rupture, nous avons adopté une loi puissance. Une telle modélisation nécessite un compromis entre la description de la limite d'élasticité, *fit1*, et celle de l'écrouissage *fit2* (cf figure 2.9).
Les paramètres identifiés à chaque température sont rassemblés au tableau 2.2. Ils seront utilisés dans des cas particuliers, malgré l'incertitude qu'ils introduisent. Pour des simulations numériques plus réalistes, il est préférable d'utiliser une loi de comportement de type 'double exponentielle', qui permet de mieux rendre compte du plateau de Lüders et de l'écrouissage (Bordet et al. [17]).

Propriétés à rupture

Toutes les éprouvettes utilisées pour les essais à rupture (Charpy et CT) ont été testées dans la direction TL : la direction de traction est transverse (T) et la direction de propagation de l'entaille ou de la fissure est longitudinale (L). Les propriétés à rupture sont mesurées à partir d'essais de résilience, figure 2.10, et

3. Les plans de toutes les éprouvettes réalisées au cours de la thèse sont fournis en Annexe A

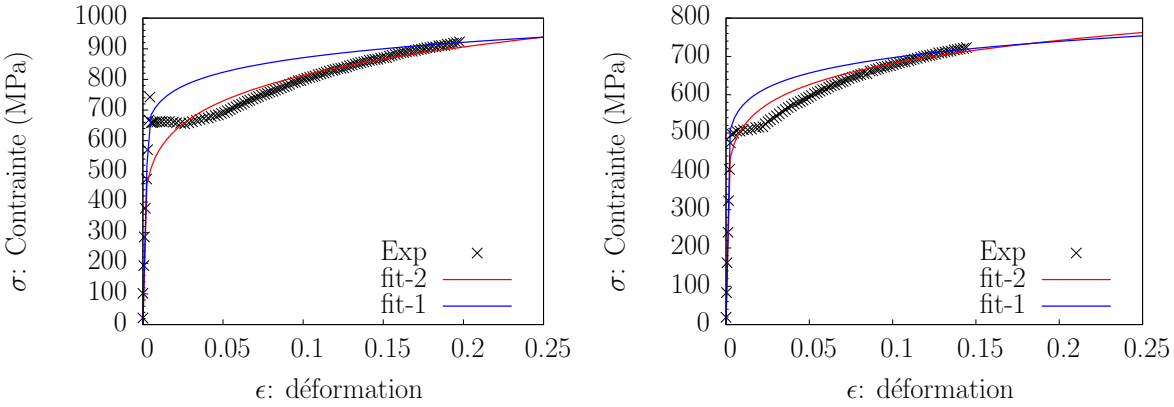


FIGURE 2.9 – Essais de traction sur le métal de base du joint soudé n^o 6 à (a) -120 $^\circ$C, (b) 20 $^\circ$C

Température ^{o}C	$\sigma_{0.2,exp}$ (MPa)	$\sigma_{0.2,fit1}$ (MPa)	n_{fit1}	$\sigma_{0.2,fit2}$	n_{fit2}
20	507	424	0.12	507	0.09
0	531	443	0.12	531	0.08
-40	548	451	0.13	548	0.09
-70	556	440	0.14	556	0.09
-100	655	483	0.14	655	0.08
-120	658	447	0.15	658	0.08
-150	721	500	0.14	721	0.074

TABLE 2.2 – Limite d'élasticité en fonction de la température, Module de Young $E = 206GPa$ supposé indépendant de la température

d'essais de ténacité sur des éprouvettes CT_{20} rainurées, figure 2.11. Les températures de transition sont calculées à partir de normes :

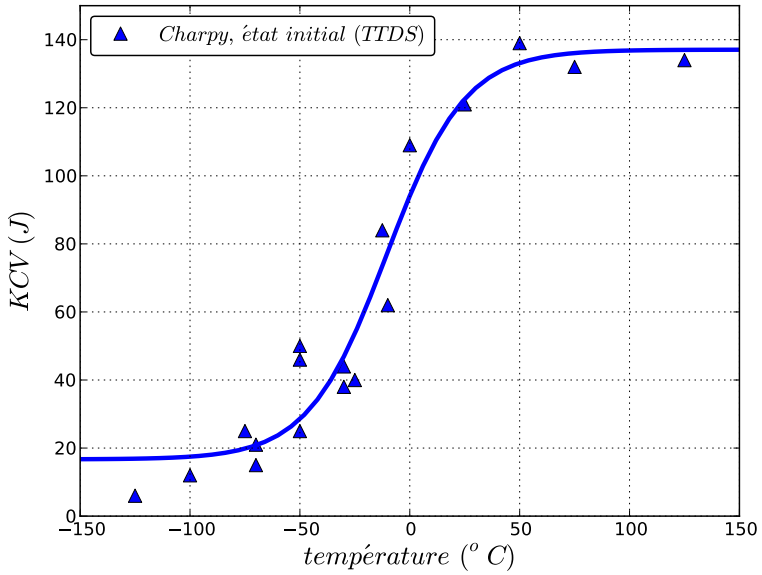
- Norme EDF/Areva pour les essais de résilience : $T_{trans,KCV}(41J) = -35^o$C [4]
- Norme ASTM 1921 [18] pour les essais de ténacité : $T_{trans,K_{IC}}(100MPa\sqrt{m} = -124^o$C

Les différences entre les deux températures de transition peuvent être imputées aux différences existant entre les deux essais :

- L'essai de résilience est un essai dynamique ($\dot{\epsilon} \approx 10.s^{-1}$ [19, 20]). Par conséquent à une température donnée, $\sigma_{0.2}^{dynamique}(T) = \sigma_{0.2}^{statique}(T - X)$, où X est un décalage en température qui traduit un durcissement du matériau. Ce durcissement affecte l'amorçage de la rupture fragile et donc la température de transition.
- Dans une éprouvette de résilience la localisation des contraintes se fait à partir d'une entaille mécanique alors que dans l'essai de ténacité il s'agit d'une "vraie" fissure. Or il existe une grande différence entre les champs de contraintes en pointe d'une fissure et en avant d'une entaille.

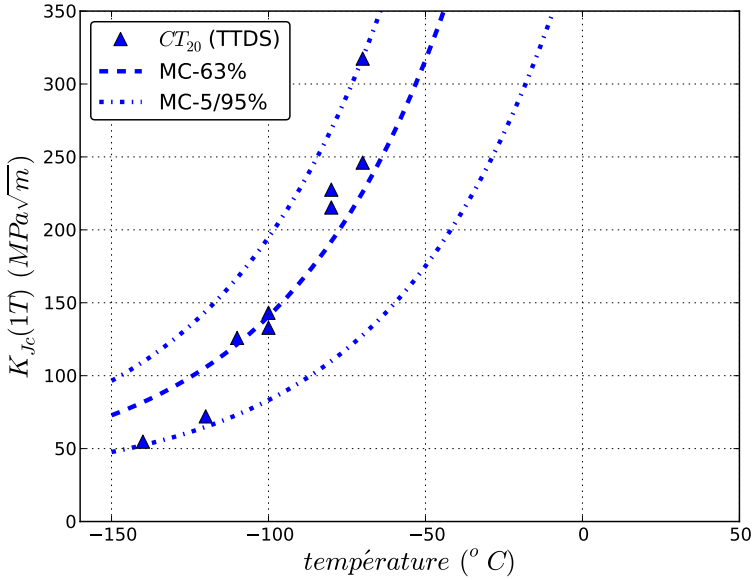
Une étude complète de l'essai Charpy peut être trouvée dans Tanguy [21] et Tanguy et al. [19, 20]

4.
$$\begin{array}{lcl} K_{CV} & = & Y_0 + Y_1 \left[tanh\left(\frac{x-T_0}{T_1}\right)\right] \\ T_{trans,KCV}(X\ Joules) & = & arctanh\left(\frac{X-Y_0}{Y_1}\right) T_1 + T_0 \end{array} \quad (2.3)$$



MB-TTDS	
Y_0	76.9
Y_1	61.2
T_0	-10.5
T_1	35.7
$T_{trans}(28J)$	-51^{o}C
$T_{trans}(41J)$	-35^{o}C
$T_{trans}(56J)$	-23^{o}C

FIGURE 2.10 – Résultats des essais de résilience sur le métal de base du joint soudé n^o 6 dans le sens TL, essais réalisés au centre d'essai d'Areva Gmbh à Erlangen



MB-TTDS	
CT_{1T}	
K_{min}	$20MPa\sqrt{m}$
$T_0 = T_{trans,K_{Jc}}$	-124^{o}C

FIGURE 2.11 – Résultats des essais de ténacité sur le métal de base du joint soudé n^o 6 dans le sens TL, application du modèle de la 'Master Curve'[6]. Essais réalisés au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines

6. Ce modèle, utilisé pour déterminer la température de transition dans la norme ASTM E1921 [18] est présenté en détail dans le chapitre 5

Memo : Propriétés du métal de base
– Microstructure bainitique revenue
- Taille des anciens grains austénitiques 15-25μm
- Taille des baquets bainitiques 10-15μm
– Propriétés mécaniques
- Module de Young $E = 206GPa$
- Limite d'élasticité, $\sigma_{0,2}(T) = 1/\left[BT + 1/\sigma_O\right]$ avec $\sigma_0 = 1004MPa$ et $B = 3.39\,10^{-6}$
- Coefficient d'écrouissage (loi puissance), $n = 0.13$
- Température de transition : $T_{K_{Ic}}(100MPa\sqrt{m}) = -124^oC$
- Température de transition : $T_{KCV}(41J) = -35^oC$
– Mode de rupture fragile à l'état de réception : clivage

2.2 Solidification des lingots : hétérogénéités intrinsèques

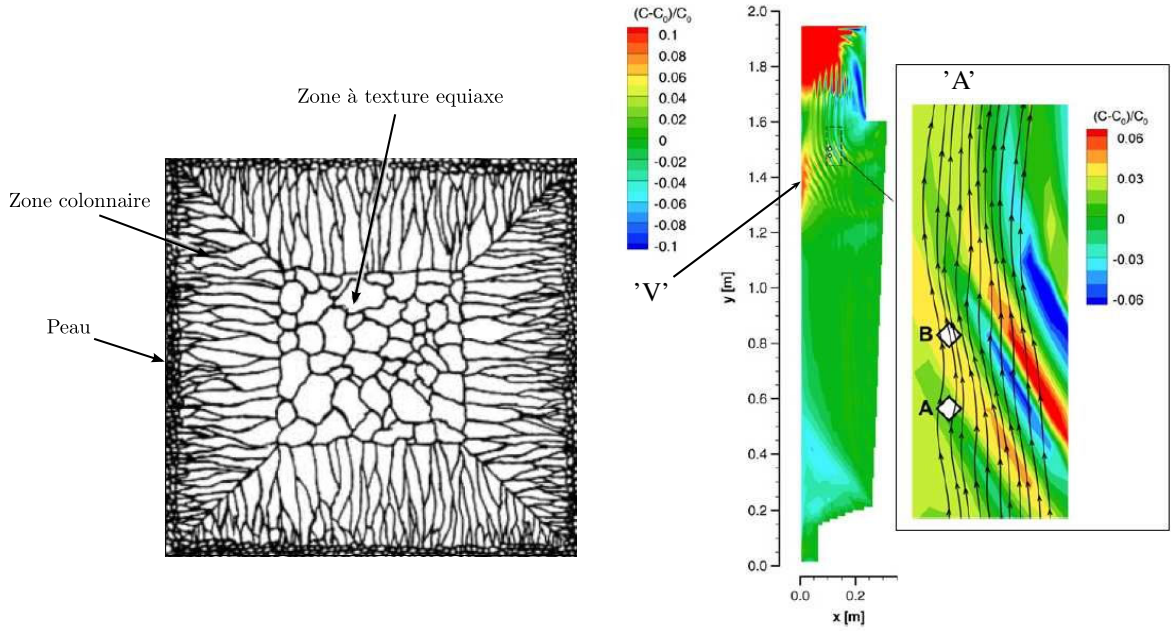
2.2.1 La solidification des lingots

Les tôles envirolées utilisées jusqu'en 1993 pour fabriquer le générateur de vapeur et le pressuriseur, ont été fabriquées à partir de lingots méplats. La structure de solidification de ces lingots est représentée schématiquement à la figure 2.12. On distingue essentiellement trois structures de solidification :

– Lors de la coulée du lingot, la germination d'une structure dite 'colonnaire' s'amorce sur la lingotière. Cette microstructure croit sous l'effet du gradient thermique.
– Lorsque le gradient thermique au sein du métal fondu diminue une structure dite 'dendritique' germe sur la structure 'colonnaire'.
– Les gradients thermiques et les différences de composition au sein du métal fondu génèrent des mouvements de convection qui fragmentent la structure dendritique. Si ils ne se refondent pas, ces fragments vont croître dans le métal fondu sous forme de cristaux equiaxes, Lesoult [22] ou Appolaire et Combeau [23] .

La lenteur du processus de solidification conduit à l'apparition d' **hétérogénéités chimiques** appelées ségrégations, qui se développent à plusieurs échelles dans le produit, figures 2.12 et 2.13,

– à l'échelle du lingot (longueur ou section) : les ***macro-ségrégations*** dues aux mouvements relatifs du liquide par rapport aux cristaux equiaxes. Les cristaux equiaxes très peu alliés s'entassent au fond de la lingotière pour former une zone dite de 'sédimentation', pauvre en éléments d'alliage. A contrario, le métal fondu, plus riche en éléments d'alliage et moins dense, solidifie en tête de lingot. On parle de ségrégation majeure.
– à l'échelle de la dendrite : plus la solidification de la dendrite est avancée, plus le métal fondu retenu dans l'espace inter-dendritique s'enrichit en élément. Il en résulte des ***micro-ségrégations*** ou ségrégations mineures dues à la différence de solubilité des phases solide et liquide.
– à l'échelle intermédiaire : lors de la dernière phase de solidification du lingot, certaines dendrites 'emprisonnant' du métal fondu, riche en éléments d'addition, peuvent être refondues. La solidification de ce liquide forme des ***méso-ségrégations*** ou veines ségrégées. Il en existe de deux types : 'A' et 'V'. Les méso-ségrégations en 'V' sont situées sur l'axe du lingot et les ségrégations en 'A' à mi-épaisseur. L'apparition ou non de ces méso-ségrégations dépend étroitement des conditions de solidification du lingot [22, 24, 25].



(a) (b)

FIGURE 2.12 – (a) Représentation schématique des microstructures obtenues dans une coupe après solidification d'un lingot,d'après [26]. (b) Apparition des ségrégations lors de la solidification d'un lingot, simulation d'après Zalovznik et Combeau [25]

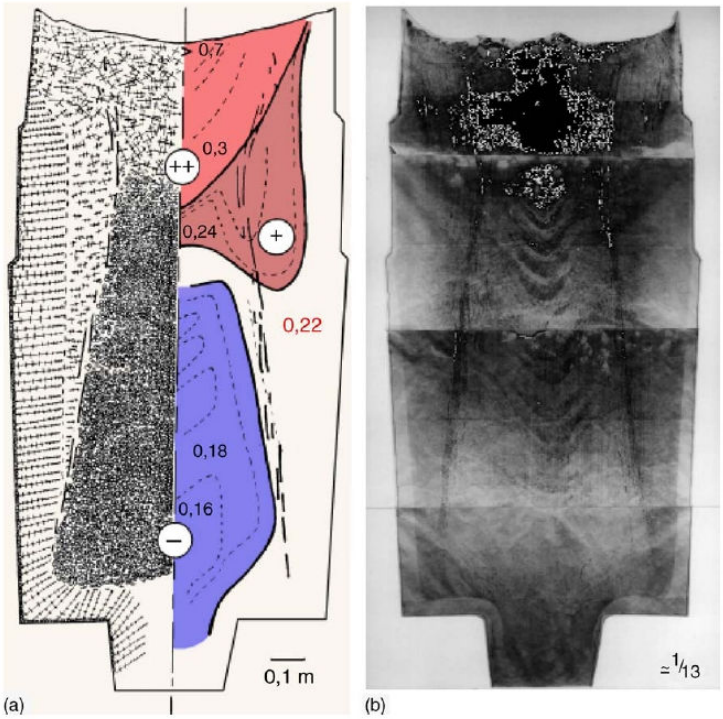
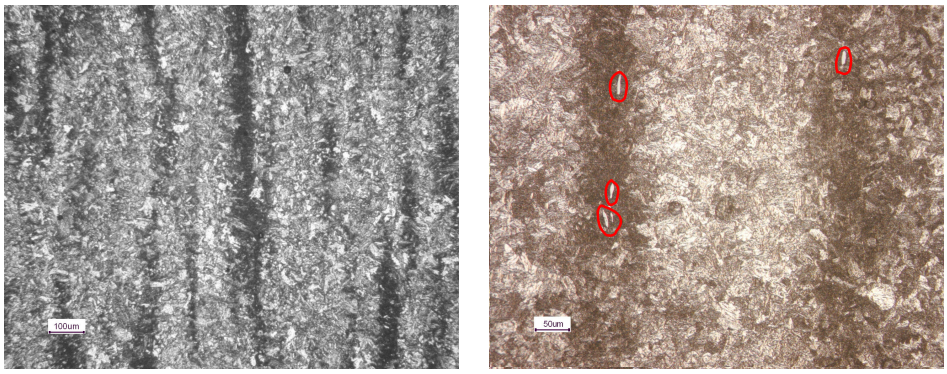


FIGURE 2.13 – Coupe longitudinale d'un lingot d'acier de 65 tonnes : (a) macro-structure du lingot et macro-ségrégations en carbone. (b) Soufre. Images issues de Lesoult [27].

Dans le cas des lingots méplats, comme ceux utilisés pour fabriquer la tôle de l'étude, seules les macro-ségrégations et les micro-ségrégations apparaissent puisque les conditions de solidification ne sont pas favorables à l'apparition de méso-ségrégations. Les macro-ségrégations sont chutées lors de la découpe du lingot, il ne reste donc que des micro-ségrégations dans le produit fini. Après les opérations de mise en forme, ces micro-ségrégations se retrouvent dans le produit fini sous forme de bandes (figure 2.14(a)) caractérisées par la présence d'inclusions de sulfure de manganèse, figure 2.14(b).

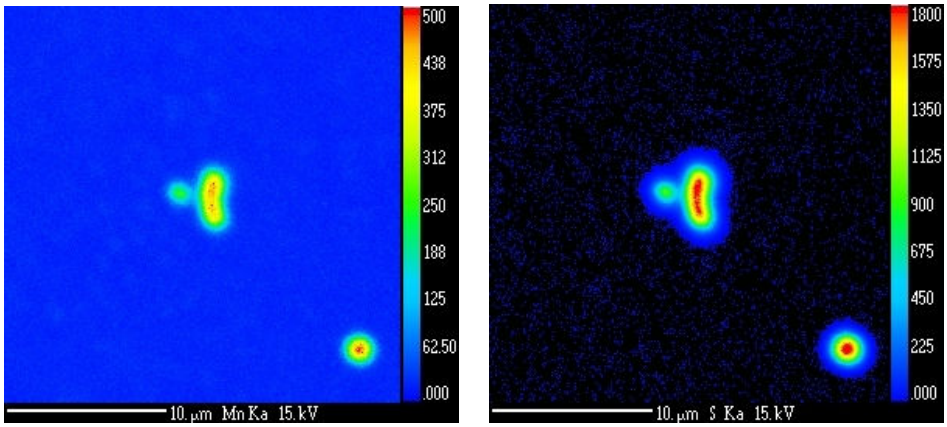


(a) (b)

FIGURE 2.14 – Observation au microscope optique du métal de base (a) après attaque au Nital : mise en évidence des micro-ségrégations, (b) après attaque au Nital puis au réactif de Kalling : mise en évidence des MnS

2.2.2 Composition chimique des micro-ségrégations

L'analyse chimique des micro-ségrégations à l'aide d'une microsonde de Castaing révèle que ces zones sont enrichies en carbone (0.35% massique contre 0.18-0.20% massique pour le métal de base), en éléments d'addition (Mo, Mn, Si) ainsi qu'en impuretés (P), figure 2.16. Les mesures indiquent également que la dureté de ces micro-ségrégations est supérieure de ∼30% à celle du métal de base (270 $HV_{0.1}$ contre 200 $HV_{0.1}$ pour le métal de base).
La composition chimique et la taille de ces micro-ségrégations rappellent certaines méso-



(a) (b)

FIGURE 2.15 – Analyse à la microsonde des inclusions présentes dans les micro-ségrégations

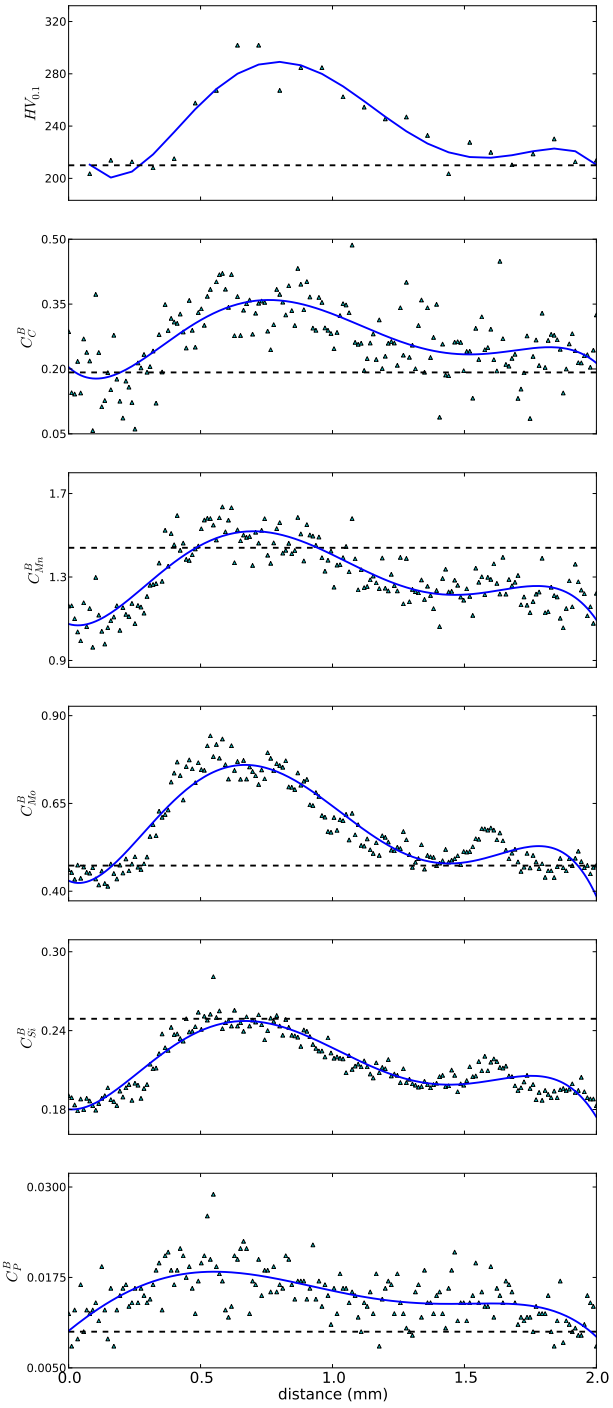


FIGURE 2.16 – Analyse quantitative d'une micro-ségrégation de l'échantillon JA4-3

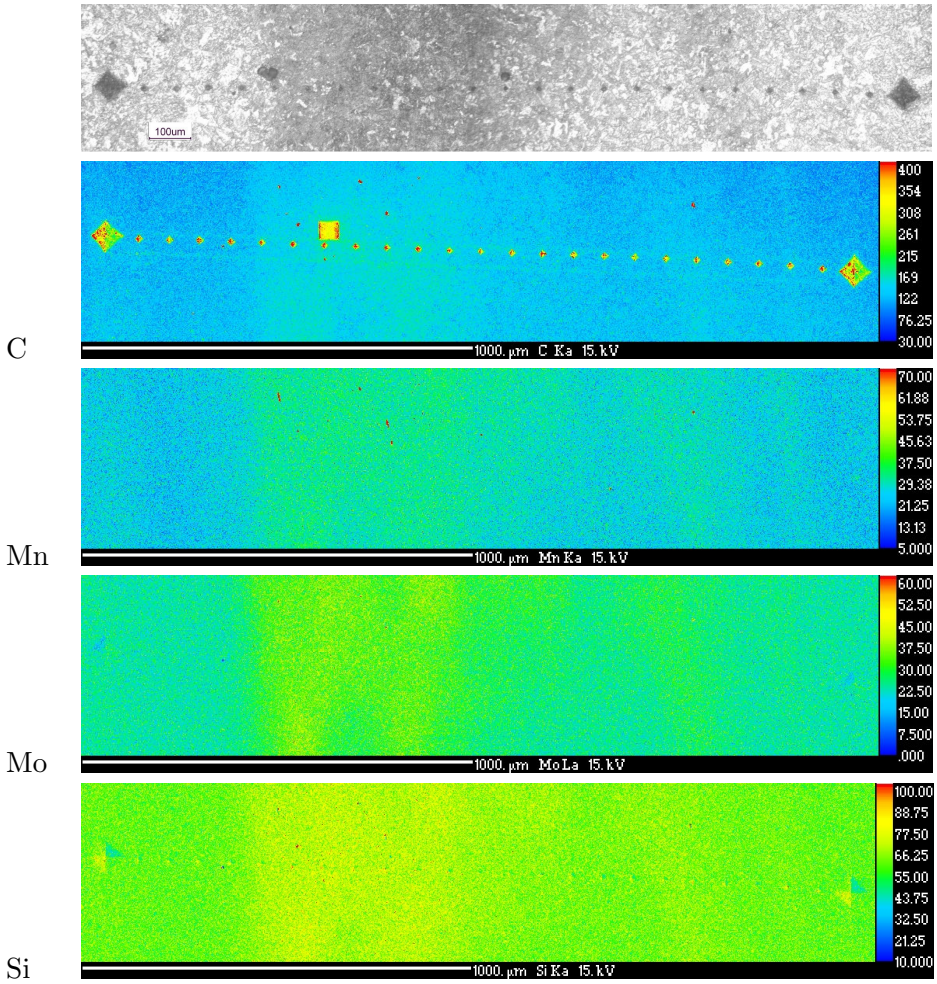


FIGURE 2.17 – Cartographie à la microsonde d'une micro-ségrégation

ségrégations observées et étudiées par Buisine [28]. En effet au cours d'un vaste programme expérimental visant à étudier la nocivité des méso-ségrégations, appelées veines sombres, sur les propriétés à rupture de l'acier de cuve des premiers REP (réacteurs à eau préssurisée), Buisine [28] a mesuré la composition chimique de 25 méso-ségrégations. Parmi ces méso-ségrégations, Buisine note deux catégories, des méso-ségrégations moyennement ségrégées, dont les compositions sont rappelées au tableau 2.3, et des méso-ségrégations fortement ségrégées.

Le parallèle entre les méso-ségrégations moyennement ségrégées et les micro-ségrégations observées dans notre acier est pratique puisque à l'issue de l'étude de Buisine [28], une coulée homogène spéciale (lingot de 300 kg) ayant la composition des méso-ségrégations moyennement ségrégées (appelée acier MS) a été synthétisée dans le but de déterminer les propriétés mécaniques et à rupture de ce matériau. Les résultats des études découlant

% wt	C	Mn	Ni	Cr	Mo	Si	Cu	P
Méso-ségrégation (MS)	0.25	1.88	0.86	0.22	1.22	0.28	0.09	0.025
16MND5	0.16	1.35	0.70	0.19	0.50	0.25	0.02	0.008

TABLE 2.3 – Composition chimique moyenne des méso-ségrégations moyennement ségrégées (MS), déterminée par Buisine[28] sur du 16MND5

de l'étude de Buisine ont été réutilisés afin d'attribuer des propriétés mécaniques aux micro-ségrégations.

2.2.3 Microstructure

Raoul [8] a déterminé le diagramme TRC de l'acier MS (i.e l'acier ayant une composition proche de celle des méso-ségrégations moyennement ségrégées). Ce diagramme, présenté en figure 2.18, indique que dans les conditions de refroidissement similaires à celles de la tôle (0.5 à 2^oC.s^{-1}) les micro-ségrégations ont une microstructure martensitique. La forte teneur en carbone et la structure martensitique permettant de comprendre pourquoi la dureté de ces zones, même après revenu, est très supérieure à celle du métal de base.

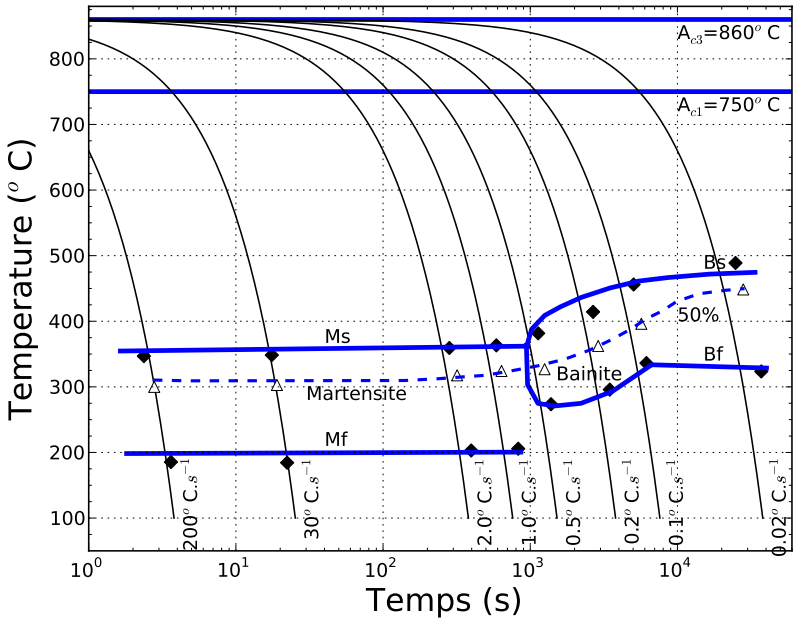


FIGURE 2.18 – Diagramme TRC de l'acier MS [28] après une austénitisation à 1100^{o}C pendant 1/2h. Diagramme TRC établi par Raoul [8]

2.2.4 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'acier MS ont été déterminées par Naudin [7]. Les résultats présentés ici sont donc pour la plupart issus de son étude.

Propriétés mécaniques en traction

La limite d'élasticité a été déterminée par Naudin [7] à partir d'essais de traction sur des éprouvettes constituées de matériau MS. Les résultats sont présentés à la figure 2.19. On remarque que la limite d'élasticité du matériau MS (représentatif des micro-ségrégations) est supérieure à celle du métal de base d'environ 25-30% ce qui est cohérent avec les différences de dureté mesurées. La variation de la limite d'élasticité avec la température est relativement bien décrite par la loi proposée par Lean et al. [15] [7] en prenant comme paramètres $B = 2.77\,10^{-6}$ (K^{-1}MPa^{-1}) et $\sigma_0 = 1325$ MPa.

7. $1/\sigma(T) = 1/\sigma_0 + BT$ avec T en K et σ_0 en MPa

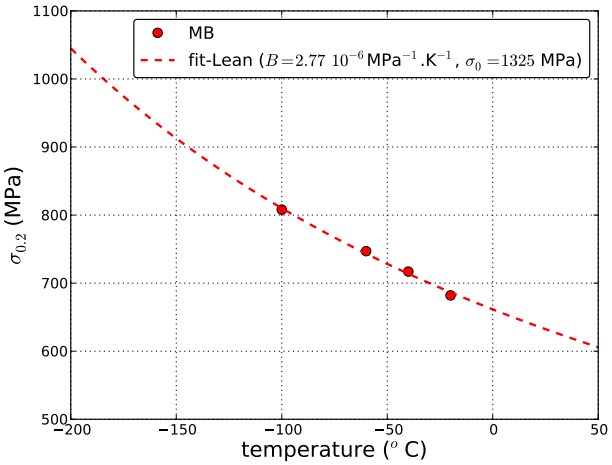


FIGURE 2.19 – Variation de la limite d'élasticité, $\sigma_{0.2}$ de l'acier MS, représentatif des zones ségrégées, en fonction de la température. Données de Naudin [7], ajustées avec le modèle de Lean

Propriétés à rupture

La ténacité de l'acier MS a été mesurée à partir d'essais sur des éprouvettes CT_{25} par Naudin [7]. Les résultats sont présentés à la figure 2.20. Le mode de rupture fragile est purement intergranulaire, tout comme dans les micro-ségrégations observées dans l'acier de l'étude (figures 2.21(a)&(b)). La température de transition, $T_{K_{Ic}}(100MPa\sqrt{m})$, estimée à partir de la norme ASTM E1921 [18] (méthode de la master curve [29]) est de 49.5^{o}C, ce qui est très largement supérieur à celle mesurée pour le métal de base 'sain' qui est, rappelons le de -124^{o}C, soit un écart de 175^{o}C.

2.2.5 Distribution et composition des ségrégations

Afin d'évaluer la quantité de micro-ségrégations présentes dans l'acier de l'étude, nous avons utilisé un logiciel de traitement d'images, développé par F.Nguyen (centre des matériaux de l'Ecole des Mines de Paris). Ce logiciel permet de mesurer la taille et la surface des micro-ségrégations à partir de l'analyse du contraste d'images prises au microscope optique. Pour faire apparaître les micro-ségrégations, nous avons poli les échantillons avant de leur faire subir une attaque chimique au Nital 2%. A titre d'exemple, une image optique 'originale', sur laquelle apparaissent les micro-ségrégations, ainsi que l'image retraitée sont présentées aux figures 2.22(a) et (b). Une analyse systématique des images permet d'estimer la taille moyenne des micro-ségrégations (dans le plan TL défini à la figure 2.2) à $350 \times 700\,\mu m^2$ et leur fraction surfacique à $\sim$10%, figure 2.23.

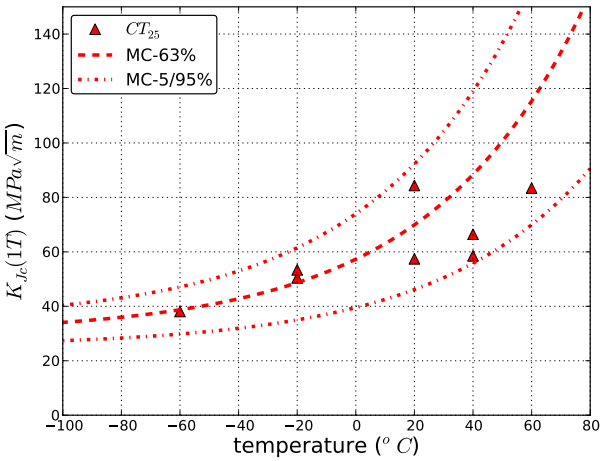
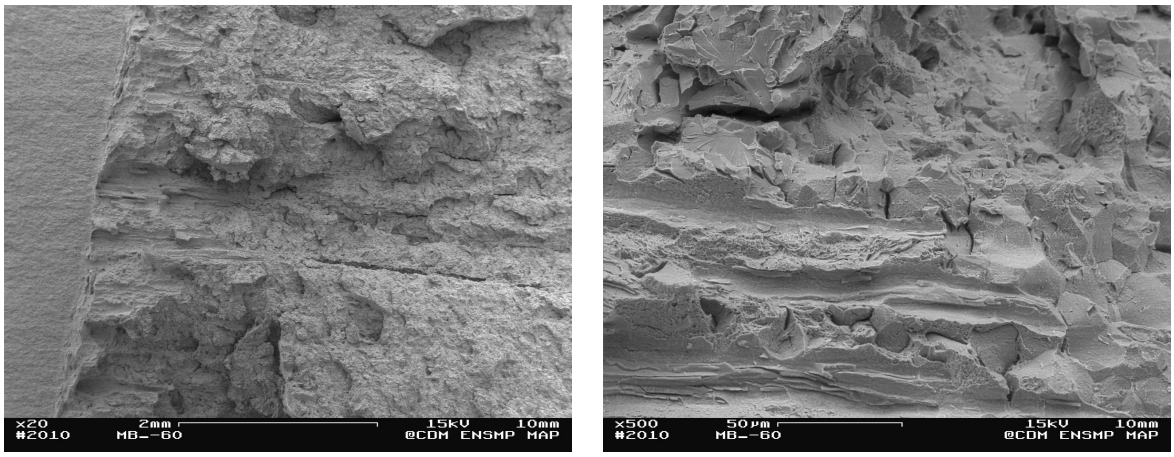
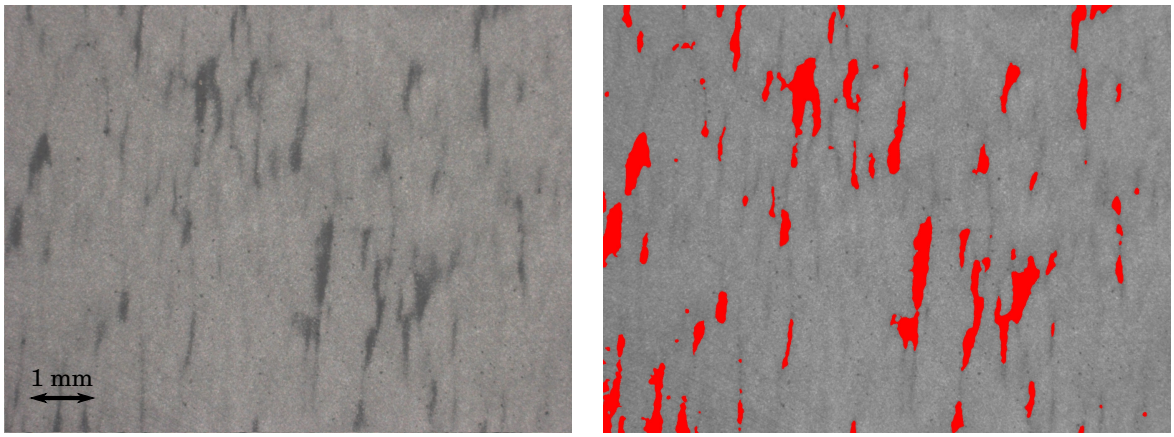


FIGURE 2.20 – Variation de la ténacité de l'acier MS, représentatif des zones ségrégées, avec la température. Données de Naudin [7] interprétées avec la norme ASTM E1921 [18]. Le dépouillement des résultats a été effectué en choisissant $K_{min} = 15MPa\sqrt{m}$ car l'analyse avec la méthode de la master-curve [18, 29] avec $K_{min} = 20MPa\sqrt{m}$, comme indiqué dans la norme, ne permet pas d'interpréter les résultats. La température de transition obtenue est $T_{K_{Ic}}(100MPa\sqrt{m})$=49.5^{o}C



(a) (b)

FIGURE 2.21 – Faciès de rupture caractéristique des essais réalisés sur le métal de base à l'état non vieilli (TTDS) : (a) vue des bandes (b) zoom sur le site d'amorçage : présence de MnS et de rupture intergranulaire. Ces observations ont été effectuées sur l'éprouvette CT-601 rompue à -80^{o}C (cf tableau 3.7).



(a) (b)

FIGURE 2.22 – (a) Observation des micro-ségrégations après attaque au Nital 2% au microscope optique (b) cliché retraité par analyse d'image (F.Nguyen)

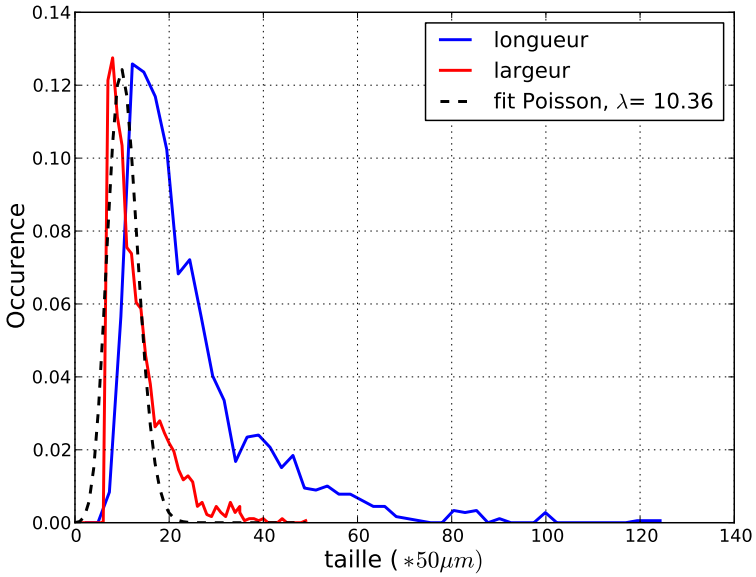


FIGURE 2.23 – Distribution longueur / largeur des micro-ségrégations

Memo : Propriétés des micro-ségrégations
– Microstructure martensitique revenue
– Propriétés mécaniques
- Module de Young $E = 235GPa$ [7]
- Limites d'élasticité, $\sigma_{0,2}(T) = 1/\left[BT + 1/\sigma_O\right]$ avec $\sigma_0 = 1325MPa$ et $B = 2.77\,10^{-6}$
- Coefficient d'écrouissage (loi puissance), $n = 0.13$
- Température de transition : $T_{K_{Ic}}(100MPa\sqrt{m}) = 49.5^oC$
– Mode de rupture fragile à l'état de réception : intergranulaire
– Distribution
- Fraction surfacique 10%
- Taille moyenne $350 \times 700\,\mu m^2$ (dans le plan TL, figure 2.2)

2.3 Etude du joint soudé : hétérogénéités extrinsèques

La transformation de la tôle, de 87mm d'épaisseur, en une virole (tôle envirolée soudée) passe par une opération de soudage de type fil-flux. La figure 2.24 montre la structure du joint soudé résultant de cette opération, après une attaque au nital. Sur cette image, on discerne les passes, le métal d'apport (au centre), le métal de base sur les côtés et la ZAT liseré noir entre le métal d'apport et le métal de base.

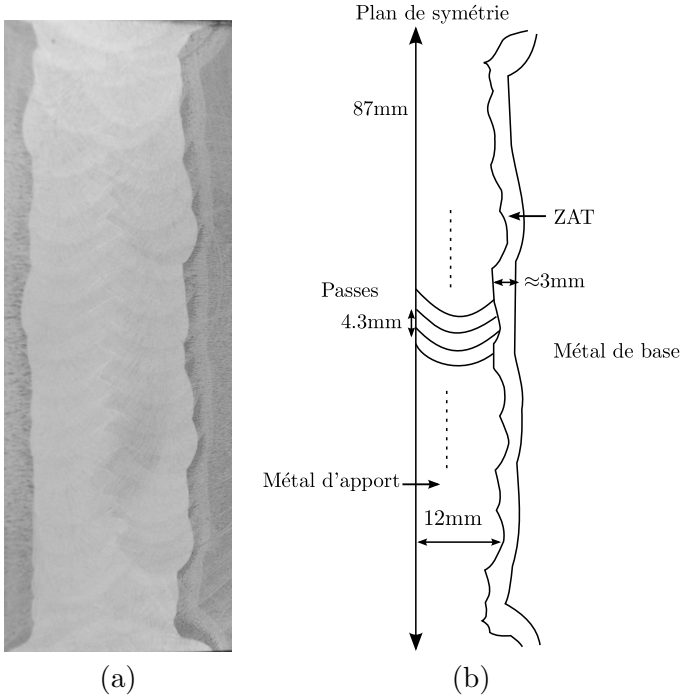


FIGURE 2.24 – (a) Macrographie du joint soudé dans le plan T-TC après une attaque au Nital (hauteur du joint soudé : 87mm), (b) représentation schématique et dimensions des différentes zones.

2.3.1 Généralités sur l'opération de soudage

Cas du soudage mono-passe

De manière générale, une opération de soudage est caractérisée par un passage rapide à très haute température d'un petit volume de matière qui se refroidit ensuite par conduc-

tion dans les parties adjacentes, plus froides. Cet échauffement localisé va engendrer des modifications microstructurales, dont la nature et l'étendue spatiale sont fonction du profil de température. En supposant une source de chaleur ponctuelle, q, qui se déplace à vitesse constante, v, le long d'un axe x, Rykaline [30] et Rosenthal [31] proposent une équation de la chaleur simplifiée qui s'écrit :

$$\alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial T}{\partial t} \tag{2.4}$$

avec :
- T la température
- t le temps
- $\alpha = \lambda/\rho C$ la diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$) du matériau
- λ la conductibilité thermique ($J.m^{-1}.K^{-1}.s^{-1}$)
- ρC la capacité calorique volumique ($J.m^{-3}.K^{-1}$)

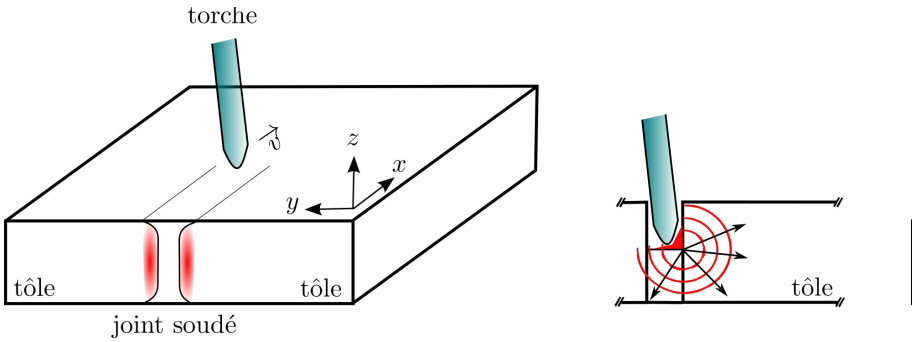


Schéma général & notations — Plan (yz): iso-températures

FIGURE 2.25 – Joint soudé

Pour un produit épais, la solution en régime stationnaire ($\partial T/\partial t = 0$) s'écrit :

$$T(r,t) = T_0 + \frac{q/v}{2\pi\lambda t} exp\left(-\frac{r^2}{4\alpha t}\right) \tag{2.5}$$

avec :
- r distance à la source ($\sqrt{\xi^2 + y^2 + z^2}$)
- ξ coordonnée mobile liée à la source ($x - vt$)
- v vitesse de déplacement de la source
- q apport calorifique (J) multiplié par le rendement de l'opération de soudage
- T_0 température à laquelle la tôle est préchauffée

T_0 (K)	λ (J.mm^{-1}.K^{-1}.s^{-1})	α (mm^2.s^{-1})	v (mm.s^{-1})	rendement	q (J.s^{-1})
480	0.041	10.59	7.	0.9	15560

TABLE 2.4 – Paramètres de soudage du procédé fil-flux utilisé pour réaliser les joints soudés de l'étude [9]

Ainsi, en tout point de la zone affectée par la chaleur (en anglais HAZ pour Heat Affected Zone), le cycle thermique se compose de trois phases, visibles à la figure 2.26 :
- un échauffement rapide jusqu'à la température T_{max}
- un maintien relativement court à cette température
- un refroidissement plus lent que la phase de montée en température, caractérisé par le paramètre Δt_{300}^{700}, qui indique le temps passé entre 700 et 300^{o}C pendant la phase de refroidissement.

Ces deux paramètres, T_{max} et Δt_{300}^{700} sont importants car ils permettent d'estimer les transformations microstructurales engendrées par l'opération de soudage. De manière pratique, le paramètre T_{max} permet d'estimer la modification du 'type' de microstructure engendré par le soudage. On distingue trois cas :

1. $T_{max} > A_{c3}$: Austénitisation complète du matériau. Une nouvelle microstructure "efface" et remplace la microstructure du métal de base. En règle générale, si le temps passé au dessus de A_{c3} est suffisamment long ou si $T_{max} >> A_{c3}$ il se forme de gros grains d'austénite (diamètre $> 100\mu m$) qui se transforment en martensite ou bainite au cours du refroidissement. En revanche, si le temps passé au dessus de A_{c3} est relativement court ou si $T_{max} \approx A_{c3}$, la phase austénitique commence juste à germer, la microstructure obtenue après refroidissement est une zone bainitique ou martensitique à petits grains (diamètre $< 10\mu m$). Cette zone correspond à la fin de la ZAT, puisqu'aux températures inférieures, seules des modifications "mineures" apparaissent.
2. $A_{c3} > T_{max} > A_{c1}$: Il se produit une transformation partielle en austénite. La microstructure obtenue après refroidissement est reconnaissable à ses chapelets de petits grains entourant le grain qui n'a pas eu le temps de se transformer au cours du chauffage. C'est la zone inter-critique.
3. Enfin , si $A_{c1} > T_{max}$: La température atteinte au chauffage est trop faible pour déclencher la transformation austénitique. Si la température atteinte est assez élevée, certains phénomènes tels que la globularisation des carbures, le vieillissement thermique ou le revenu de la microstructure sont possibles.

Le paramètre Δt_{300}^{700} permet d'évaluer la nature de la microstructure obtenue. En utilisant les paramètres du procédé de soudage employé ici, on peut estimer la valeur de Δt_{300}^{700} à 3-5s (figure 2.26), soit une vitesse de refroidissement comprise entre 80 et 130^{o}C.s^{-1}. Au sens strict, le caractère rapide des cycles thermiques de soudage ne permet pas d'utiliser les diagrammes d'équilibre pour prévoir la nature des microstructures au voisinage de la ligne de fusion. Cependant, suivant l'exemple d'Easterling [32], il est commode de raisonner à partir de ces diagrammes pour interpréter qualitativement les microstructures obtenues. Ainsi, d'après le diagramme TRC établi par Martinez [33], présenté à la figure 2.27, les différentes zones de la ZAT auraient une microstructure de type martensitique.

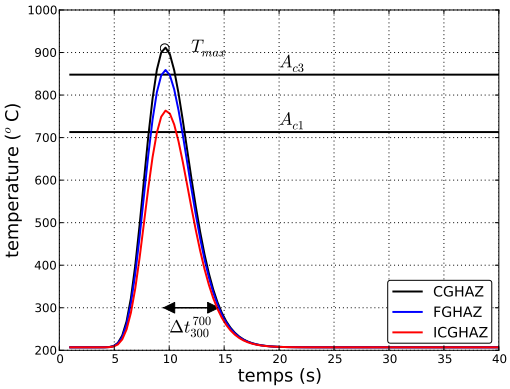


FIGURE 2.26 – Evolution de la température prédite par le modèle de Rykaline [30] au cours d'une passe de soudage. Les courbes, CGHAZ ICGHAZ et FGHAZ, correspondent au dernier cycle thermique 'marquant' permettant d'aboutir à ces microstructures. Ces trois termes sont définis dans le texte.

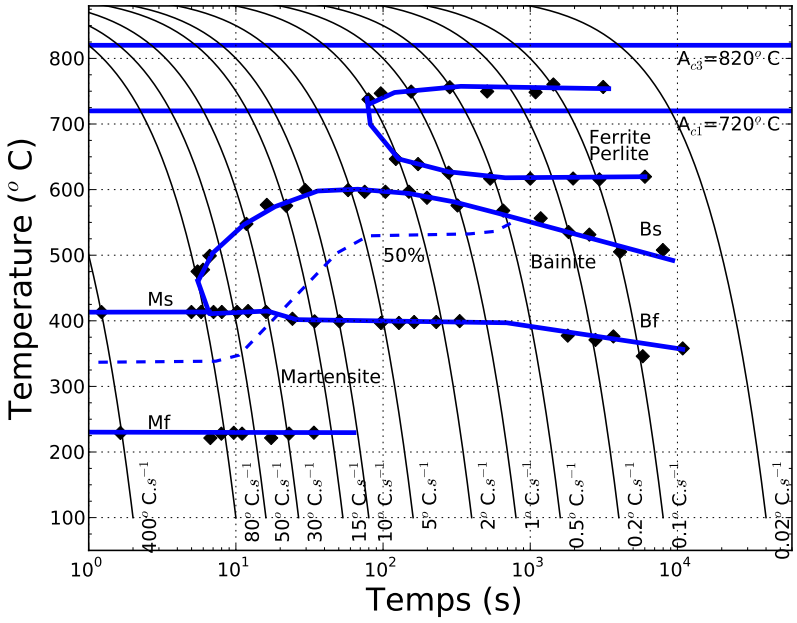


FIGURE 2.27 – Diagramme TRC établi par Martinez [33] sur du 16MND5 après une austénitisation à 900^{o}C pendant 5 minutes. Diagramme issu de l'article de Coret et al. [34]

Cas du soudage multi-passes

L'assemblage de produit 'épais' nécessite plusieurs passes de soudage, correspondant aux dépôts successifs visibles à la figure 2.24. Hormis les extrémités, tous les points de la ZAT subissent donc plusieurs cycles thermiques de soudage. Les microstructures obtenues, quoique un peu plus complexes que celles obtenues dans le cas d'un procédé de soudage mono-passe, sont peu nombreuses puisque chaque cycle thermique où la température maximale dépasse A_{c3} "efface" l'ancienne microstructure et chaque passe où la température reste inférieure à A_{c1} n'affecte pas directement la microstructure. On distingue trois configurations :

- Une zone à gros grain CGHAZ (*Coarse Grain Heat Affected Zone*) où la température T_{max} atteinte lors du dernier cycle "marquant" de soudage (i.e $T_{max} > A_{c1}$) a été très supérieure à Ac_3
- Une zone à gros grains qui a été réchauffée dans le domaine inter-critique, ICGHAZ.
- Une zone à petits grains, FGHAZ

Les cycles thermiques conduisant à ces microstructures sont décrits schématiquement à la figure 2.28.

Une attaque chimique au nital permet de révéler la ZAT, ses microstructures et leurs géométries. On remarque une structure complexe constituée de gros grains, proches de la zone fondue, une zone inter-critique faite de gros grains entourés par un chapelet de grains plus fins et la zone à petits grains (figure 2.31 présentée un peu plus loin). Il est possible de retrouver l'emplacement de ces microstructures au sein de la ZAT en utilisant le modèle thermique développé par Rykaline [30]. Cet exercice numérique a pu être réalisé, les résultats sont présentés à la figure 2.29. On note une bonne corrélation entre les dimensions mesurées expérimentalement (taille de la ZAT, épaisseur de la zone à petits grains).

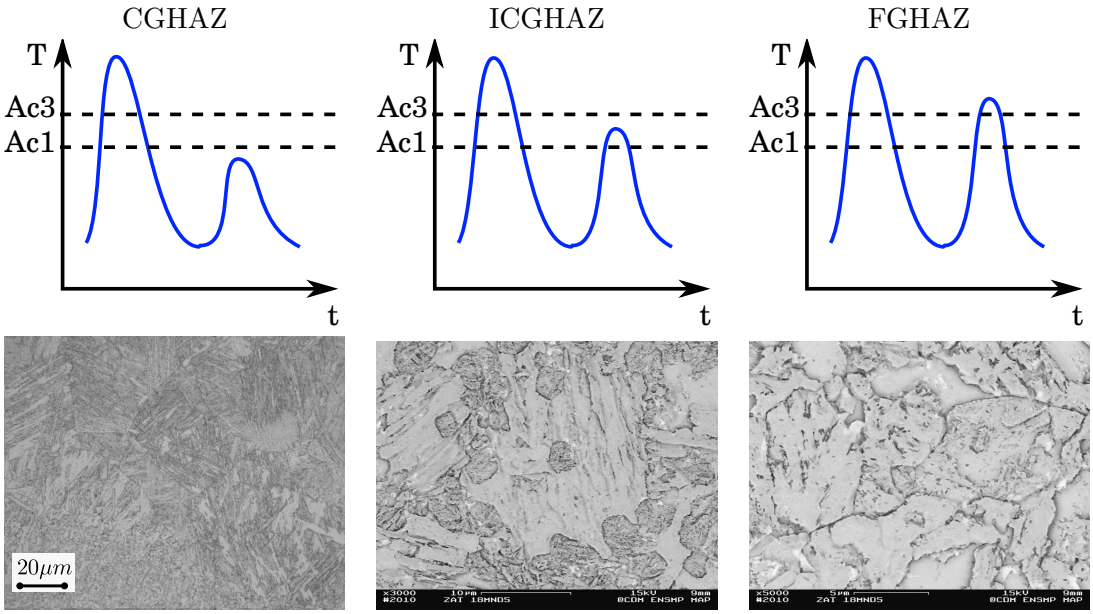


FIGURE 2.28 – Cycles thermiques conduisant aux trois microstructures caractéristiques de la ZAT

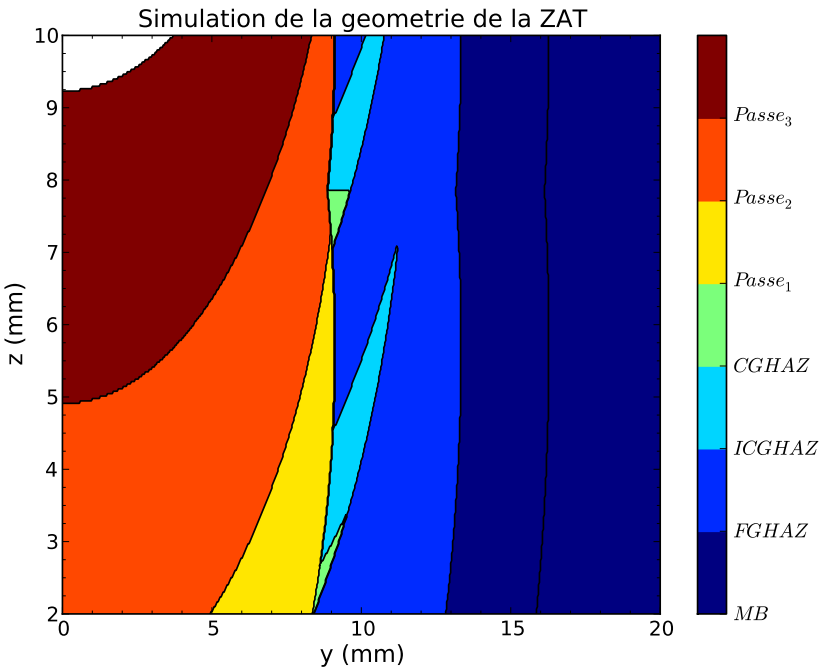


FIGURE 2.29 – Estimation de la géométrie et de l'emplacement des différentes microstructures composant la ZAT. Simulation effectuée en utilisant les paramètres de soudage donnés au tableau 2.4 et le modèle thermique de Rykaline [30].

A cause de leurs histoires thermiques, les zones de la ZAT ont des propriétés mécaniques très différentes, exprimées ici en terme de dureté (figure 2.30). Une filiation dans la direction transverse à la soudure, 'y', (définie à la figure 2.25) montre que la dureté diminue lorsque que l'on se déplace de la zone à gros grains vers le métal de base. Ces résultats

souligne donc l'importance de bien identifier la microstructure testée pendant les essais de rupture.

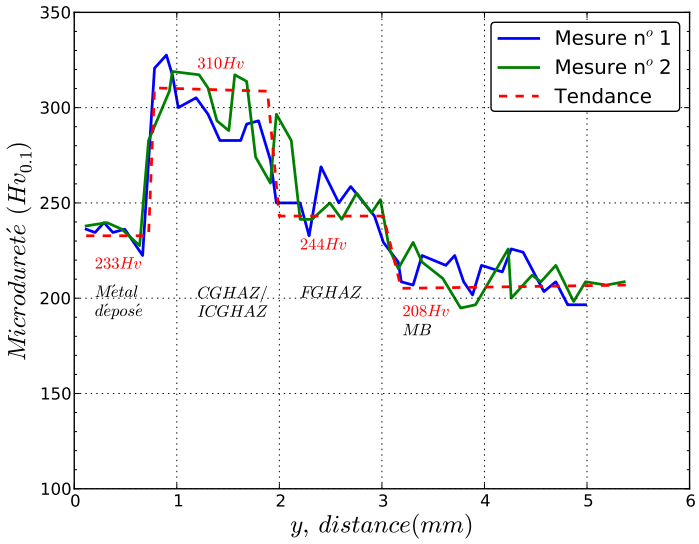


FIGURE 2.30 – Filiations de dureté dans le plan (Travers,Travers Court) dans la direction Travers

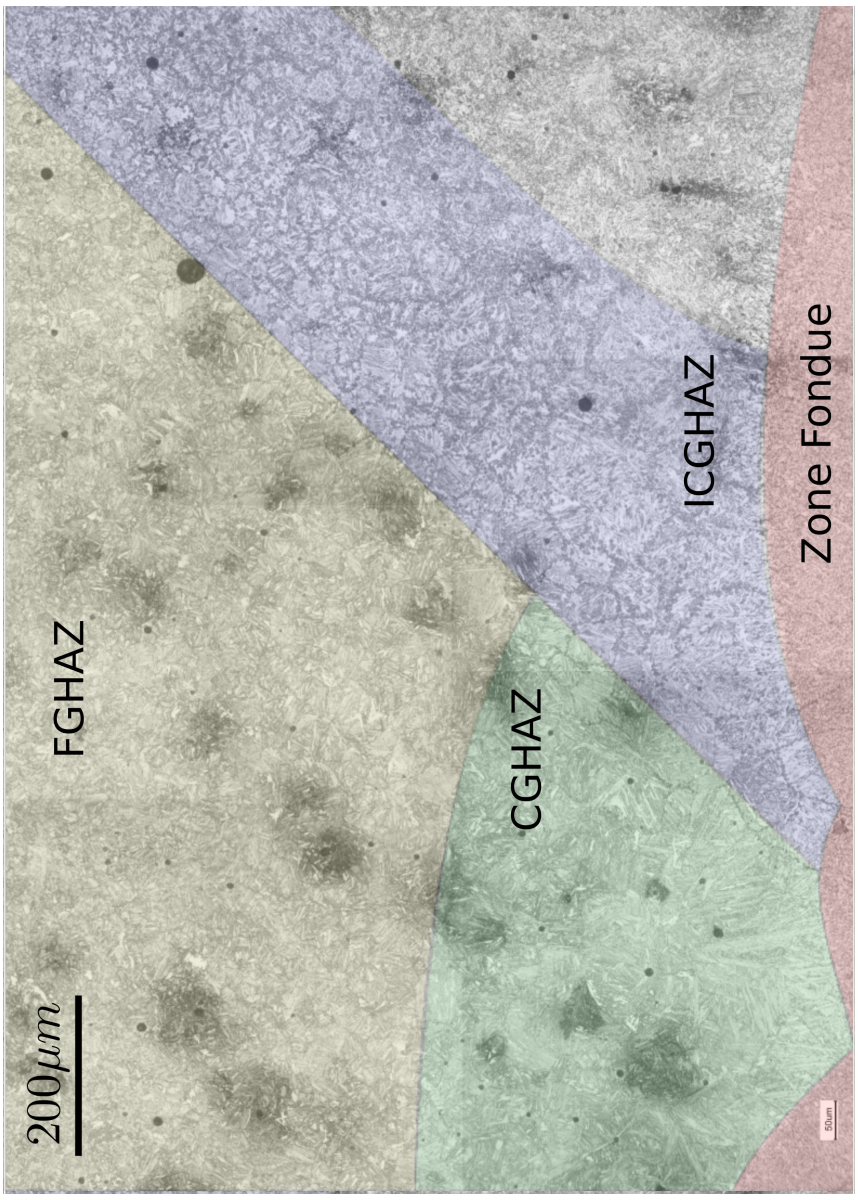


FIGURE 2.31 – Macrographies de la ZAT après attaque au Nital

2.3.2 Effet du soudage sur les micro-ségrégations

L'attaque au Nital de la ZAT, révélatrice du contraste chimique en carbone, ne permet pas de discerner les bandes sombres, caractéristiques des micro-ségrégations que nous avions observées dans le métal base. Les cycles thermiques vus par la ZAT pendant l'opération de soudage semblent donc affecter les micro-ségrégations. En effet les hautes températures vues pendant l'opération de soudage permettent d'activer la diffusion de certains éléments (en particulier le carbone), entraînant une homogénéisation de la composition chimique. Ce constat est corroboré par un calcul couplant diffusion et thermique (les coefficients de diffusion utilisés pour le carbone et le phosphore sont donnés au tableau 2.5). Pour ce faire, nous avons positionné une micro-ségrégation, ayant la composition de l'acier MS, à 1mm de la zone de fusion. Avant que la torche de soudage ne passe, on note un contraste chimique entre cette micro-ségrégation et le métal de base (figure 2.32(a)). Après le passage de la torche, figure 2.32(b), on constate que l'excès de carbone présent dans les micro-ségrégations a en partie diffusé, provoquant une homogénéisation de la concentration en carbone dans la ZAT. Le phosphore, moins 'mobile' que le carbone, ne semble pas diffuser pendant l'opération de soudage et reste dans la micro-ségrégation.

Elément	Coefficient de diffusion (cm^2s^{-1})	Référence
Phosphore	$D_P(T) = 0.25\exp(-200000/(RT))$	[35]
Carbone	$D_C(T) = 0.003\exp(-76000/(RT))$	[36]

TABLE 2.5 – Coefficients de diffusion utilisés pour les calculs de diffusion au cours de l'opération de soudage

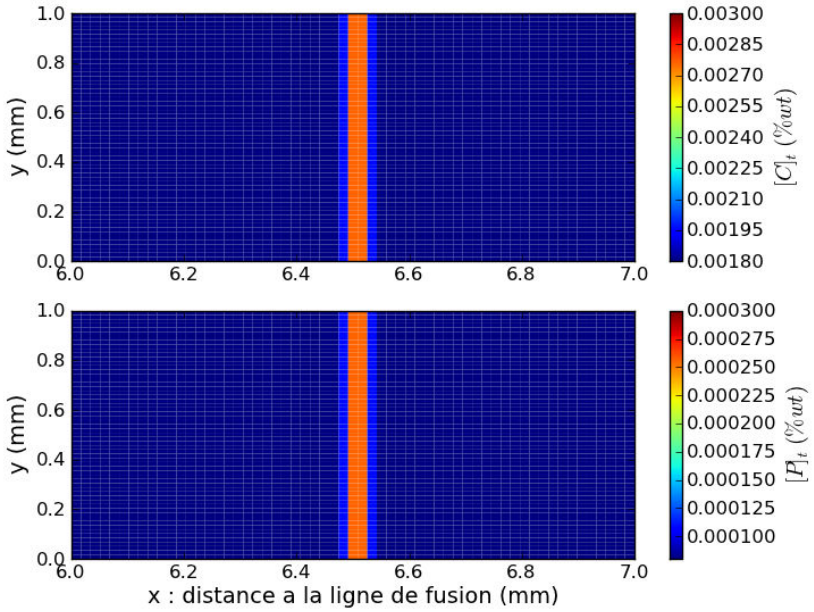
L'appauvrissement en carbone des micro-ségrégations présentes dans la ZAT entraîne une chute de leur limite d'élasticité. Du point de vue de la mécanique de la rupture, la diminution de la limite d'élasticité de ces zones, à l'origine 'plus fragiles' que le métal sain, entraine une amélioration de leurs propriétés à rupture. Ainsi les micro-ségrégations présentes dans la ZAT sont moins néfastes pour la pièce que leurs homologues du métal de base.
Les cycles de soudage ont également un impact sur les inclusions de MnS. En effet, d'après Blondeau et al. [37](pages 124-125), la solubilité des MnS dans l'austénite s'écrit :

$$\begin{array}{lcl} Mn_aS_b & \Leftrightarrow & aMn + bS \\ [\%Mn]^a_{austenite}[\%S]^b_{austenite} & = & exp\left(\frac{-\Delta G_0}{RT}\right) \\ \frac{-\Delta G_0}{RT} & = & 2.93 - 9020/T \end{array}$$

Aussi, pour des températures très supérieures à 900^{o}C, les MnS se dissolvent dans l'austénite et précipitent au cours du refroidissement en de petites inclusions (à cause de la vitesse de refroidissement élevée). L'une d'entre elles a pu être observée sur le faciès de rupture d'une éprouvette Auger, figure 2.33. Or il est connu que les sulfures de manganèse font partie des sites préférentiels d'amorçage de la rupture fragile. La diminution de leur taille rend plus difficile la rupture de l'inclusion et donc l'amorçage de la rupture fragile : c'est le deuxième effet bénéfique du soudage.

En permettant l'homogénéisation du carbone et la diminution de la taille des sulfures de manganèse, l'opération de soudage n'efface pas complètement les micro-ségrégations mais réduit leur impact sur les propriétés à rupture de la ZAT.

(a) Etat initial



(b) Etat après soudage

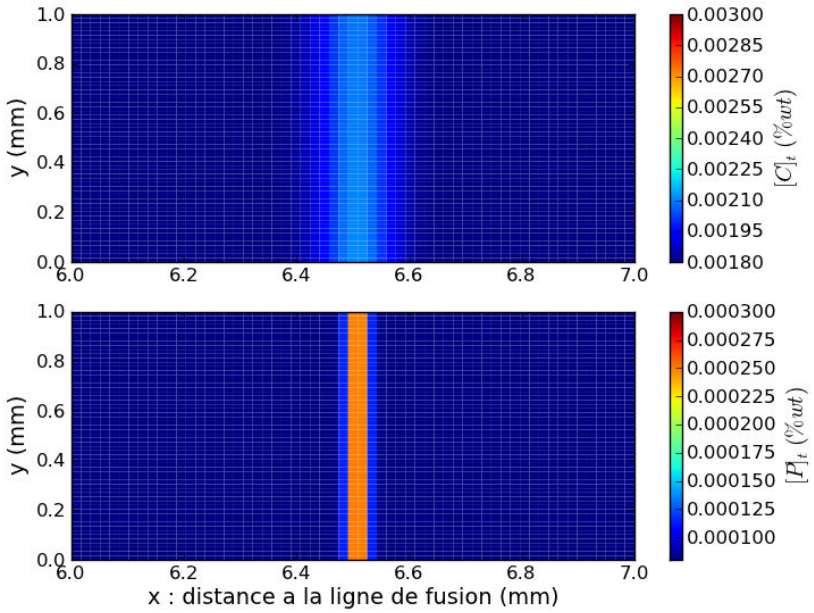


FIGURE 2.32 – Simulation de l'effet des passes de soudage sur la concentration en C et en P dans les micro-ségrégations situées à 1 mm de la ligne de fusion à l'aide du logiciel Python.

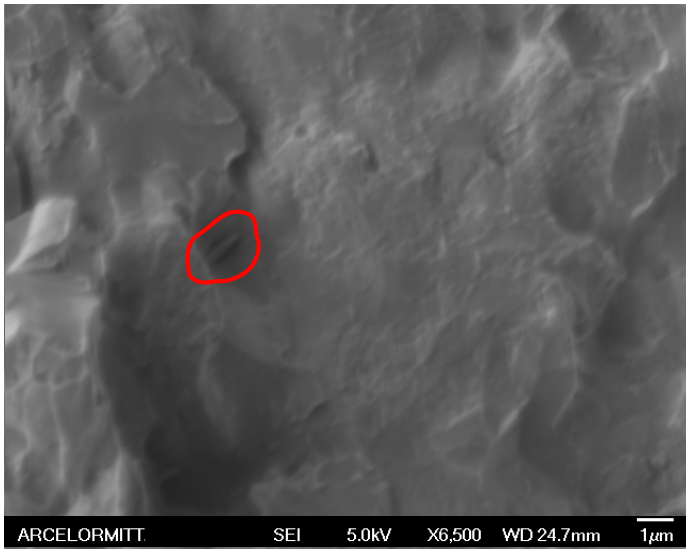


FIGURE 2.33 – Seule zone intergranulaire observée dans une FGHAZ (ici vieillie 5000h à 450^{o}C, faciès observé sur une éprouvette Auger. Illustration de la taille des MnS présents dans la FGHAZ

2.3.3 Propriétés mécaniques de la zone affectée thermiquement à petits grains

Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques de la FGHAZ ont été mesurées en faisant de la corrélation d'images sur des éprouvettes de traction plates. Les deux essais ont été effectués à la température ambiante et donnent deux courbes assez similaires. Sur ces courbes, figure 2.34, on voit que la limite d'élasticité de la FGHAZ est supérieure de ∼10% à celle du métal de base (530MPa contre 480MPa). Faute d'avoir mesuré les propriétés mécaniques de la FGHAZ sur un large domaine de température, nous avons choisi de lui attribuer une limite d'élasticité supérieure de 10% à celle du métal de base dans tout le domaine de température, en conservant le même écrouissage.

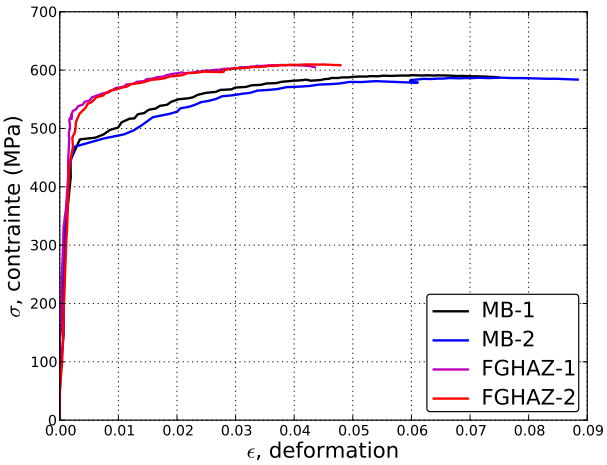


FIGURE 2.34 – Courbes contrainte/déformation établies par corrélation d'images. Essais réalisés à la température ambiante (20^oC).

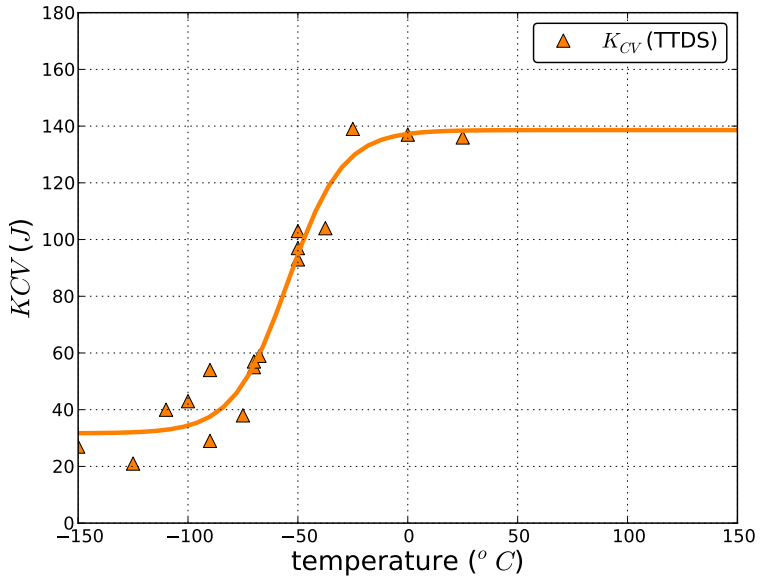
Propriétés à rupture

Pour mesurer les propriétés à rupture de la ZAT, des éprouvettes de résilience et de ténacité ont été usinées. Dans les deux cas, l'entaille a été positionnée à 1 mm de la zone fondue, c'est-à-dire dans la zone à petits grains. Les propriétés à rupture présentées dans cette partie sont donc celles de la FGHAZ : deuxième microstructure de l'étude.

Un dépouillement des résultats identique à celui effectué pour le métal de base conduit aux températures de transition suivantes :

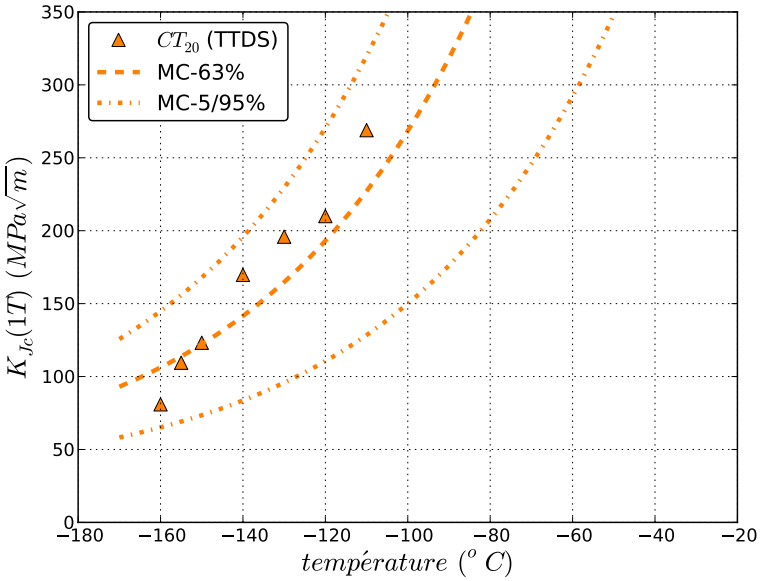
- $T_{trans,KCV}(41J) = -84^o$C
- $T_{trans,K_{IC}}(100MPa\sqrt{m}) = -164^o$C .

Tout comme pour le métal de base, on retrouve un écart entre les températures de transition mesurées à partir d'essais de ténacité et celles déduites des essais de résilience. A l'état initial, les températures de transition mesurées pour la FGHAZ sont inférieures d'environ 40^oC à celles du métal de base, traduisant le fait que la FGHAZ a de meilleures propriétés à rupture que le métal de base. Les faciès de rupture des éprouvettes prélevées en FGHAZ, figures 2.37, indiquent d'ailleurs que l'amorçage se fait toujours par clivage : on ne retrouve pas de traces des micro-ségrégations.



FGHAZ-TTDS	
Y_0	85.1
Y_1	-53.5
T_0	-54.5
T_1	-24.9
$T_{trans}(28J)$	-100 ^{o}C
$T_{trans}(41J)$	-84 ^{o}C
$T_{trans}(56J)$	-70 ^{o}C

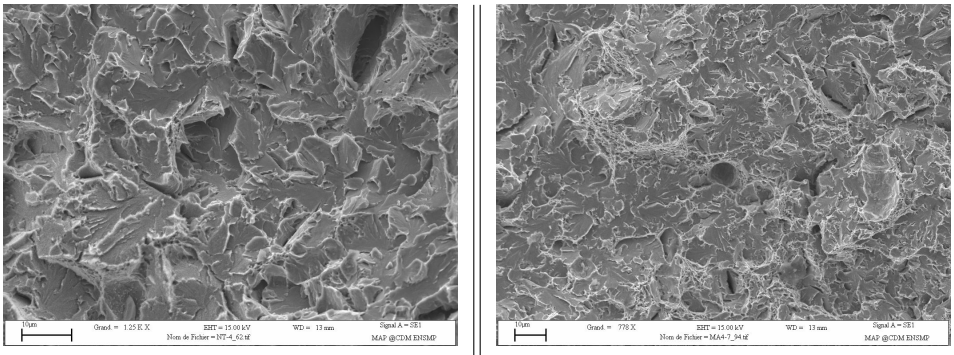
FIGURE 2.35 – Résultats des essais de résilience sur la FGHAZ du joint soudé n^o 6, essais réalisés au centre d'essai d'Areva Gmbh à Erlangen



FGHAZ-TTDS	
CT_{1T}	
K_{min}	$20MPa\sqrt{m}$
$T_0 = T_{trans,K_{Jc}}$	-164^{o}C

FIGURE 2.36 – Résultats des essais de ténacité sur la FGHAZ du joint soudé n^o 6, application du modèle de la 'Master Curve'. Essais réalisés au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines

Le principal problème des éprouvettes prélevées en ZAT provient de la déviation des fissures vers le métal de base (avec ou sans rainures latérales). La figure 2.38 illustre les déviations observées. A cause de ces déviations, on peut se demander si les propriétés mécaniques mesurées sont réellement celles de la FGHAZ ou une combinaison des propriétés de la FGHAZ et du métal de base. Ce problème est abordé numériquement dans le chapitre 5.



(a) (b)

FIGURE 2.37 – Sites d'amorçage en clivage, caractéristiques des faciès de la FGHAZ. Observations effectuées sur les éprouvettes (a) NT4 et (b) MA4-7, tableau 3.10

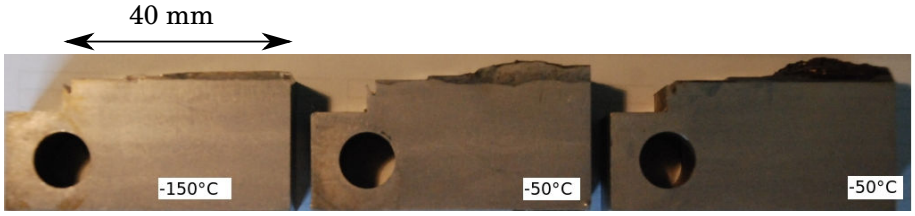


FIGURE 2.38 – Déviation des fissures vers le métal de base

2.4 Résumé

L'étude porte sur deux 'matériaux' ou deux microstructures : le métal de base et la ZAT, zone affectée thermiquement lors de l'opération de soudage.

Le métal de base a une microstructure bainitique et contient des micro-ségrégations, hétérogénéités inhérentes au processus de solidification des lingots. Ces micro-ségrégations concentrent les impuretés (P) et certains éléments d'addition (Mn,Mo,C) ce qui les rend plus dures et plus fragiles que le métal de base 'sain'. L'analyse d'image de surfaces polies attaquées au Nital, montre que ces micro-ségrégations couvrent environ 10% de la surface : le métal de base doit donc être considéré comme un matériau macro-hétérogène. L'observation des faciès de rupture d'éprouvettes de résilience et de ténacité indiquent qu'à basse température, le métal de base 'sain' rompt par clivage alors que les micro-ségrégations présentent de la rupture intergranulaire. Cependant, la faible dispersion des mesures de résilience et de ténacité semble indiquer qu'à l'état initial ces deux modes de rupture ont des contraintes critiques assez proches.

La ZAT est constituée de plusieurs microstructures, typiques du soudage multi-passes. La mesure des propriétés à rupture de la ZAT est effectuée en positionnant l'entaille dans le cas d'éprouvettes de résilience (ou la fissure pour des éprouvette de ténacité) à 1mm de la zone de fusion. Par conséquent, les propriétés mesurées sont celles de la zone à petits grains. Contrairement au métal de base, l'attaque au Nital de la ZAT ne révèle pas de micro-ségrégations. Les cycles thermiques à haute température vus pendant l'opération de soudage permettent en effet d'homogénéiser le carbone et de réduire la taille des sulfures de manganèse. A l'état initial, la zone à petits grains a de meilleures propriétés mécaniques et à rupture que le métal de base, si bien qu'on observe une déviation des fissures vers le métal de base.

3

Effet du vieillissement thermique sur les propriétés à rupture

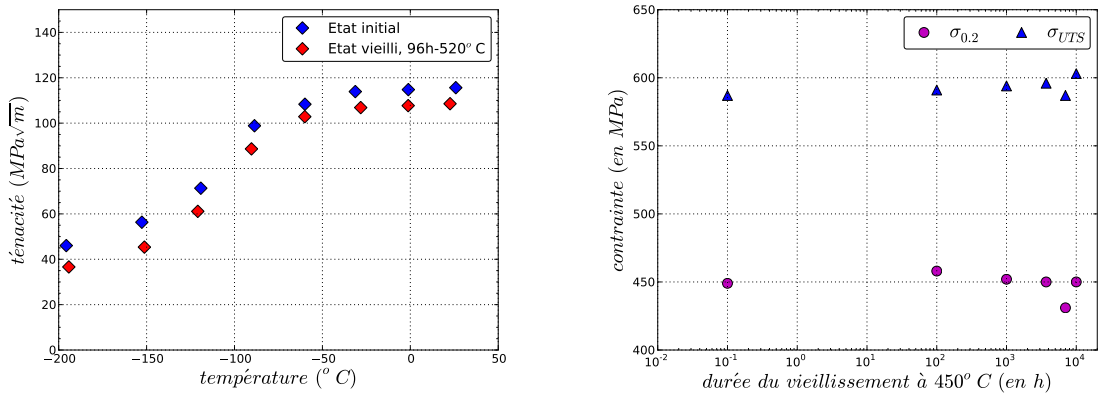
Sommaire

3.1 Introduction 39
3.2 Etat des connaissances sur les effets du vieillissement thermique 42
3.2.1 Facteurs thermodynamiques contrôlant le vieillissement thermique 42
3.2.2 Facteurs métallurgiques influents 46
3.3 Propriétés à rupture du matériau de l'étude 52
3.4 Propriétés à rupture du matériau Areva (programme interne repères J et M/N) 57
3.5 Fractographie 58
3.5.1 Matériau de l'étude 58
3.5.2 Matériau du programme Areva 64
3.6 Synthèse et questions soulevées 72

3.1 Introduction

Si les matériaux utilisés pour fabriquer les générateurs de vapeur ou les pressuriseurs, composants non soumis à l'irradiation, présentent les propriétés à rupture requises lors de leur mise en service, il faut également s'assurer qu'au fil de leur utilisation les propriétés ne vont pas trop s'altérer. Pour les composants du circuit primaire, les conditions d'utilisation se traduisent par un maintien à relativement haute température, entre 300 et 350^{o}C, sur de longues durées (plusieurs dizaines d'années). Ces conditions favorisent l'activation de phénomènes thermodynamiques tels que la diffusion des éléments en solution dans la matrice ou la croissance de certains carbures et peuvent induire une modification des propriétés à rupture du matériau. Islam et al. [38] montrent ainsi qu'un maintien à plus haute température, soit 520 ^{o}C, pendant une courte durée (96 heures) provoque une augmentation de la température de transition ductile/fragile de l'ordre de 20^{o}C, figure 3.1(a).
Parmi les phénomènes thermodynamiques susceptibles d'être activés par le vieillissement thermique, la diffusion d'impuretés semble jouer un rôle prépondérant. En effet, Fukakura et al. [39] et Nakata et al. [40] montrent que le vieillissement thermique n'affecte ni la dureté de l'A533B (cf tab. 3.1) ni les propriétés mécaniques (cf figure 3.1(b)). Or si le vieillissement thermique modifiait la taille des carbures, l'effet se ressentirait au niveau de ces grandeurs mécaniques. Leurs résultats sont confirmés par une étude interne menée par Areva [41], indiquant qu'aucune modification de la taille des carbures n'a été observée après un vieillissement thermique à 'basse température' entre 350 et 400 ^{o}C. Islam et al.

[38] notent, en revanche, que l'augmentation de la température de transition est associée à un changement de mode de rupture. L'amorçage de la rupture fragile évolue d'un mode intragranulaire à l'état non vieilli à un mode intergranulaire à l'état vieilli, figure 3.2. En effet, parmi les éléments susceptibles de diffuser figure le phosphore, élément connu pour abaisser considérablement l'énergie de cohésion des interfaces [42, 43]. Afin de constater la fragilisation des interfaces induite par le vieillissement thermique, Islam et al. [38] réalisent une attaque chimique sélective. Les clichés, figure 3.3, montrent qu'à l'état initial les interfaces sont moins fragilisées qu'à l'état vieilli. Ici la fragilisation est observée qualitativement et se traduit par des interfaces particule/matrice et des joints des grains beaucoup plus 'creusés'. Ces observations préliminaires confortent l'hypothèse selon laquelle la ségrégation aux joints des grains est le facteur du premier ordre responsable du vieillissement thermique.
La cinétique de la fragilisation induite par le vieillissement thermique dépend de nombreux facteurs. Parmi ces facteurs on distingue deux familles, des facteurs d'origine thermodynamique tels que la température de vieillissement et des facteurs métallurgiques. Si la première famille de facteurs parait évidente, puisqu'elle fait appel à des phénomènes de diffusion, la deuxième semble moins intuitive mais joue un rôle tout aussi important. Ce chapitre s'ouvre donc avec une revue bibliographique visant à illustrer le rôle de ces différents facteurs sur la nocivité du vieillissement thermique. Les résultats expérimentaux obtenus au cours de notre étude sont ensuite présentés de manière factuelle et comparés aux résultats obtenus à l'état initial et présentés au chapitre précédent. Une attention particulière est portée à l'examen des surfaces de rupture afin de déterminer, pour chaque éprouvette la nature de l'amorçage de la rupture fragile. Enfin, les questions soulevées par les observations effectuées sont présentées en guise de conclusion et permettent de cerner les paramètres à prendre en compte par le modèle que nous avons développé.



(a) (b)

FIGURE 3.1 – (a) Effet du vieillissement sur la ténacité d' un acier de type $2_{1/4}CrMo$ d'après Islam et al. [38]. (b) Effet de la durée du vieillissement sur les propriétés mécaniques, limite d'élasticité $\sigma_{0.2}$ et résistance à la traction σ_{UTS} ; d'un acier de type A533B. Résultats de Fukakura et al. [39].

Etat	Valeur moyenne	Ecart type
Initial	217	8
400^{o}C/3000h	217	7
400^{o}C/16000h	214	10
450^{o}C/3000h	218	9
450^{o}C/15000h	214	6
500^{o}C/1000h	214	8
500^{o}C/14000h	211	8

TABLE 3.1 – Evolution de la dureté d'un acier de type A533B avec le vieillissement thermique. Résultats de Nakata et al. [40]

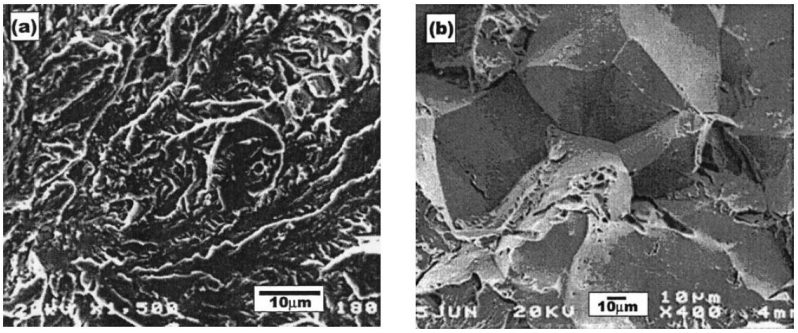


FIGURE 3.2 – Acier $2_{1/4}CrMo$. Effet du vieillissement thermique sur le changement de mode de rupture fragile d'après Islam et al. [38]. (a) Etat initial, (b) Etat vieilli (96h à 520^{o}C)

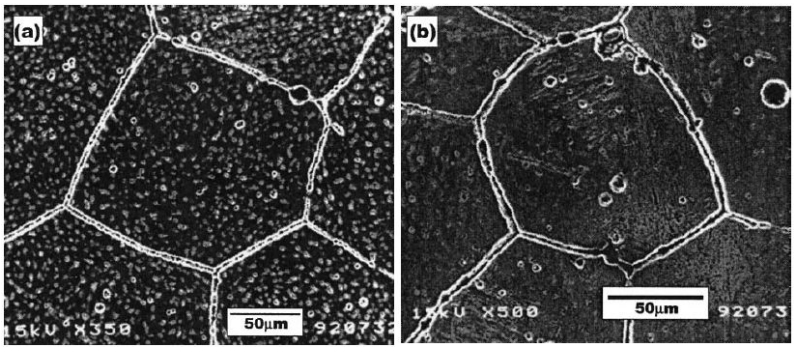


FIGURE 3.3 – Acier $2_{1/4}CrMo$. Mise en évidence de la fragilisation des anciens joints des grains austénitiques et des interfaces carbures/matrice induite par le vieillissement thermique, d'après Islam et al. [38]. (a) Etat initial, (b) Etat vieilli (96h à 520^{o}C)

3.2 Etat des connaissances sur les effets du vieillissement thermique

Il existe principalement deux méthodes pour mesurer quantitativement la fragilisation induite par le vieillissement thermique. La première consiste à mesurer l'évolution des propriétés à rupture. Il s'agit donc d'une méthode indirecte puisque que l'on mesure l'effet du vieillissement sur la 'structure' et non sur la concentration d'éléments aux interfaces. La deuxième méthode permet de mesurer la quantité d'éléments ségrégés aux interfaces ; elle repose sur l'analyse par spectrométrie Auger et fait l'objet du chapitre suivant.
Dans cette partie, les effets du vieillissement sont donc mesurés à partir de la variation des propriétés à rupture, traduite en termes de décalage de courbes de transition ductile/fragile. Il existe une multitude de notations indiquant la température de transition : TT, DBTT, FATT. Elles désignent toute la température de transition ductile fragile mais diffèrent par le critère utilisé pour déterminer cette température de transition (50% de rupture ductile sur le faciès, température pour laquelle une grandeur attachée à la rupture atteint une valeur fixée, soit $K_{Ic} = 100MPa\sqrt{m}$, $K_{CV} = 41J$ etc ...). Les résultats utilisés pour appuyer l'analyse des facteurs influençant le vieillissement thermique sont tirés de la littérature, le critère utilisé pour décrire la température de transition n'est pas toujours rappelé, mais le lecteur pourra le cas échéant se referrer à l'article original. Enfin, n'ayant pas toujours la possibilité de trouver des résultats propres au 18MND5 (ou à l'acier A533B) pour étayer cette partie bibliographique, certains résultats proviennent de l'étude d'autres matériaux. Les résultats présentés ont cependant la caractéristique commune d'avoir été obtenus sur des aciers faiblement alliés, trempés puis revenus.

3.2.1 Facteurs thermodynamiques contrôlant le vieillissement thermique

Outre la concentration en impuretés, les facteurs thermodynamiques susceptibles de jouer sur l'effet du vieillissement thermique sont le couple { température de vieillissement, durée du cycle thermique }. On distingue deux types de vieillissement, les vieillissements dits isothermes qui correspondent à un maintien du matériau à une température constante, et des vieillissements anisothermes correspondant à la fragilisation apparaissant au cours d'un traitement thermique. Le premier type de vieillissement a fait l'objet de très nombreuses études entre les années 70-90. L'effet d'un vieillissement anisotherme est moins connu, bien que son influence sur les propriétés initiales du matériau soit extrêmement importante. L'influence des facteurs thermodynamiques sur le vieillissement thermique est présentée en deux étapes afin de mettre l'accent sur la fragilisation induite par les traitements thermiques anisothermes.

Influence de la teneur en impuretés

Effet de la teneur en impuretés : De nombreuses études mettent en avant l'effet des conditions de vieillissement et de la teneur en impuretés sur la fragilisation induite par le vieillissement isotherme [2, 35, 39, 40, 44–46]. Parmi ces études, celles de Pelli et Forstén [44] et de Nakata et al. [40] portent spécifiquement sur du 18MND5 (A533B). La différence entre les deux aciers provient de la concentration en phosphore : 110ppm pour l'acier de Nakata et al. [40] contre 50ppm pour l'acier de Pelli et Forstén [44]. Les compositions des deux nuances étudiées par ces auteurs sont fournies au tableau 3.2. Sans entrer dans le détail des traitements de vieillissement, on remarque que cette différence entre les teneurs en phosphore joue sur le décalage de la température de transition. Pour

l'acier le plus riche en phosphore, le décalage de la température de transition peut atteindre $+33^oC$, tableau 3.3, alors que pour l'autre acier le décalage de la température de transition est quasiment inexistant (le $+4^oC$ pouvant être attribué à la dispersion des mesures), tableau 3.4. Cet exemple souligne l'importance de la teneur en impuretés sur la fragilisation induite par le vieillissement thermique. Il apparaît en effet qu'en dessous d'un certain seuil d'impureté, ∼50ppm de phosphore, les aciers deviennent insensibles aux phénomènes de vieillissement thermique [44] (cf tableau 3.4). Pour des teneurs supérieures à ce seuil, l'effet n'est pas linéaire puisque l'augmentation de la quantité d'impureté modifie la cinétique du phénomène de ségrégation. A une température donnée, la fragilisation maximale reste la même. En revanche, l'augmentation de la quantité d'impuretés permet d'atteindre cette fragilisation maximale plus rapidement, comme l'indiquent les modèles d'équilibre de Langmuir [47] et McLean et Maradudin [48].

% massique	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
Nakata et al. [40]	0.17	0.29	1.45	0.011	0.017	0.55	0.11	0.50	0.16
Pelli et Forsten [44]	0.18	0.22	1.42	0.005	0.006	0.63	0.18	0.50	0.04

TABLE 3.2 – Composition chimique des aciers de type A533B utilisés par Nakata et al. [40] et Pelli et Forstén [44] pour étudier l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés à rupture.

Matériau	Etat	Critère et Températures de Transition 1/2 Energie du plateau ductile	
		TT	ΔTT
A533B	Initial	-40	
	$400^oC/3000h$	-43	-4
	$450^oC/3000h$	-28	+12
	$450^oC/15000h$	-7	+33
	$500^oC/1000h$	-42	-2

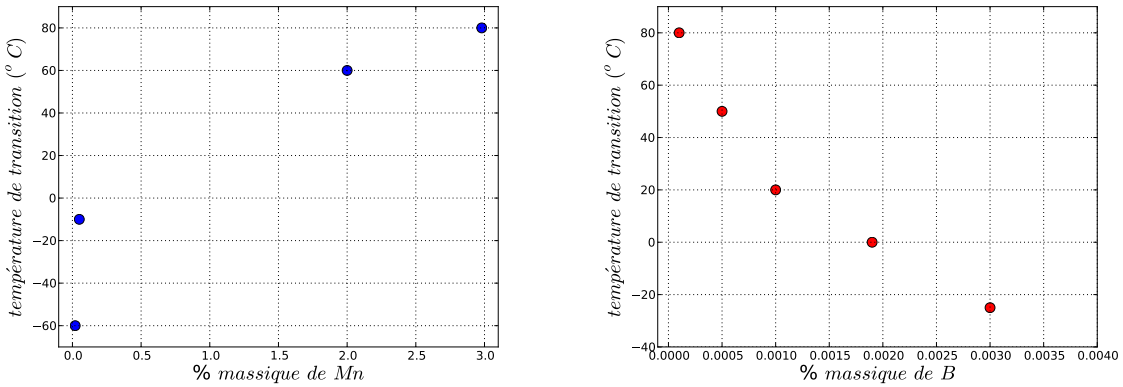
TABLE 3.3 – Influence des conditions de vieillissement sur le décalage des courbes de transition d'un acier de type A533B contenant 100ppm massique de phosphore. Résultats de Nakata et al. [40]. TT : Température de transition, ΔTT : décalage de la température de transition

Matériau	Etat	Critères et Températures de Transition 41J		68J	
		TT	ΔTT	TT	ΔTT
SA533B C1.1	Initial	-23		-9	
	$350^oC/17500h$	-27	-4	-9	0
	$350^oC/43500h$	-19	+4	-10	-1
	$400^oC/8500h$	-24	-1	-12	-3
	$450^oC/8800h$	-19	+4	-7	+2

TABLE 3.4 – Influence des conditions de vieillissement sur le décalage des courbes de transition d'un acier de type A533B contenant 50ppm massique de phosphore. Résultats de Pelli et Forstén [44]. TT : Température de transition, ΔTT : décalage de la température de transition

Effet de l'interaction entre éléments : Pour le développement d'aciers dits 'IF' (pour interstial free) à haute résistance pour l'industrie automobile, les métallurgistes ont recours à l'ajout d'éléments tels que le manganèse ou le phosphore. Si le phosphore est

de loin l'élément le moins cher pour durcir un acier IF, il favorise aussi la fragilisation thermique. Mega et al. [49] montrent en outre que, pour une teneur en phosphore fixée, l'ajout de manganèse augmente la sensibilité à la fragilisation thermique [1] de l'acier, figure 3.4(a). Pour résoudre ce problème, ils montrent que l'ajout de quelques ppm massique de bore suffit à empêcher la ségrégation du phosphore aux interfaces, ce qui se traduit par une diminution de la température de transition, figure 3.4(b). Cet exemple révèle l'importance et la puissance des interactions existant entre certains éléments d'addition et les impuretés puisqu'un simple ajout de 30 ppm de bore permet d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques sans dégrader les propriétés à rupture.



(a) (b)

FIGURE 3.4 – Mise en évidence des interactions entre éléments d'addition et impuretés sur la température de transition d'un acier dit 'IF', résultats de Mega et al. [49]

Fragilisation induite par le fonctionnement des installations : vieillissement isotherme

Le travail considérable réalisé par Druce et al. [50] sur une ZAT simulée d'A533B, contenant 90ppm de phosphore massique, donne les grandes lignes de l'effet des conditions de vieillissement sur la cinétique de la fragilisation, figure 3.5. La comparaison du vieillissement à 450^{o}C avec celui à 350^{o}C (triangles vert et rouge) montre que plus la température de vieillissement isotherme augmente, plus la cinétique de fragilisation est rapide : 100 heures de vieillissement à 450^{o}C induisent un décalage de la température de transition d'environ +50^{o}C alors que le même maintien à 350^{o}C ne provoque aucun décalage. Les résultats indiquent également que la fragilisation maximale atteinte est d'autant plus élevée que la température de vieillissement isotherme est faible : $\Delta DBTT_{max}(400^oC) \sim +150^oC$ alors que $\Delta DBTT_{max}(500^oC) \sim 10^oC$ (comparaison entre les carrés et les triangles inversés blancs). Ces tendances sont confirmées par les travaux de King et Wigmore [51] dont les résultats sont rapportés à la figure 3.6.

Influence du traitement thermique de détensionnement : illustration du vieillissement anisotherme

Dans cette partie, aucun nouveau paramètre contrôlant la fragilisation induite par le vieillissement thermique n'est mis en évidence. L'attention est surtout portée sur la

1. Dans l'article la fragilisation thermique est un vieillissement anisotherme lié à un refroidissement lent du produit

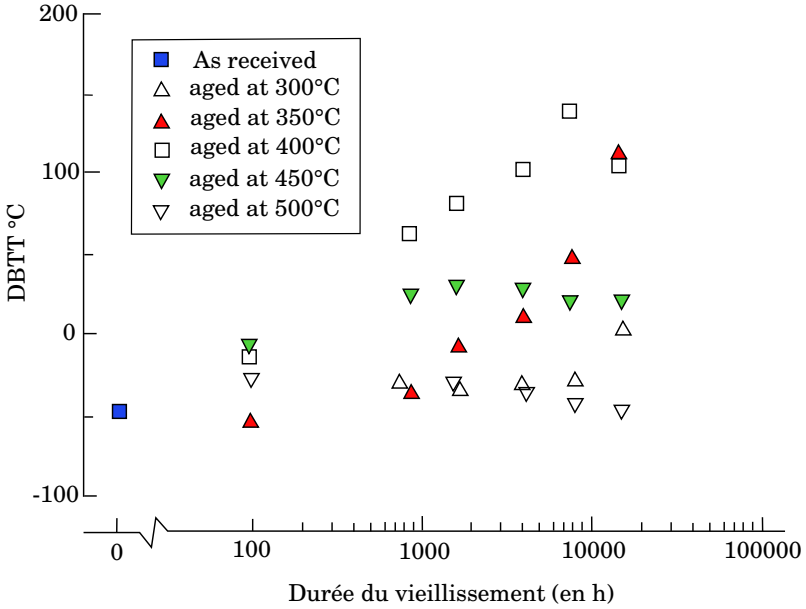


FIGURE 3.5 – Effet de différentes conditions de vieillissement sur la température de transition de d'une ZAT simulée, CGHAZ, en A533B avec une teneur en P de 90 ppm massique, résultats de Druce et al. [50]

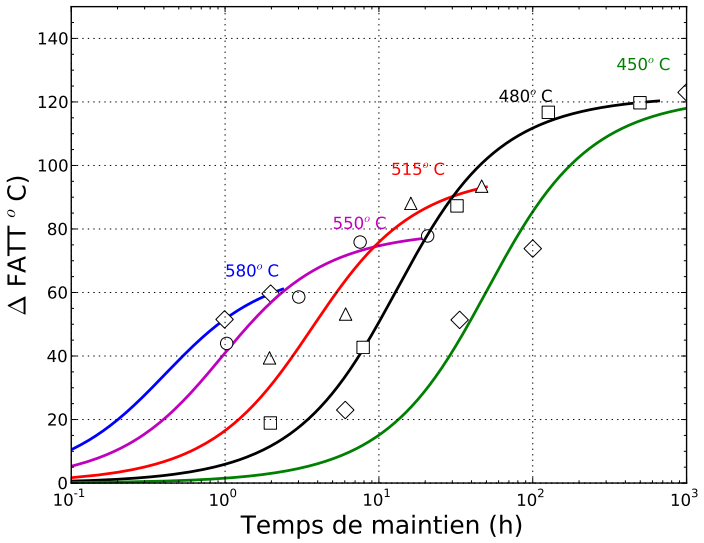


FIGURE 3.6 – Effet de la température de maintien sur le degré de fragilisation d'un acier 3-Pct Cr-Mo utilisé pour la fabrication de rotor de turbine. Résultats de King et Wigmore [51]

fragilisation induite par les traitements thermiques, par exemple le traitement thermique de détensionnement, car leurs impacts ont longtemps été sous estimés. A l'heure où il est question de prolonger la durée d'utilisation des centrales nucléaires, il est important de tenir compte de cette fragilisation car une diminution de la teneur en impuretés aux joints des grains dès le stade de la fabrication du composant se traduit par une extension de la durée d'utilisation d'une dizaine d'années. Dès 1977, Spink [52] s'intéresse à l'effet de

la vitesse de refroidissement, après un revenu à 615-630^{o}C, sur les propriétés à rupture du matériau. Ses résultats, figure 3.7, indiquent que la température de transition diminue fortement avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. L'amélioration peut être importante. A titre d'exemple, un refroidissement à 40^{o}C par heure abaisse la température de transition de plus de 70^{o}C par rapport à des vitesses de refroidissement de 5-10 ^{o}C par heure.

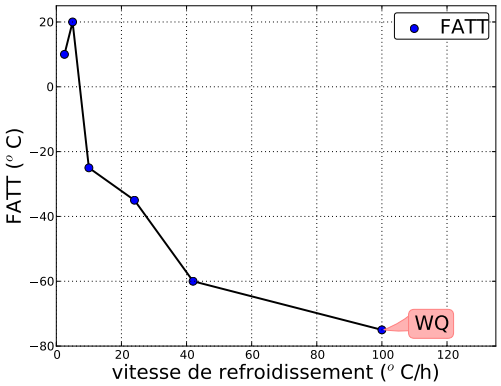


FIGURE 3.7 – Effet de la vitesse de refroidissement sur les propriétés à rupture d'un acier martensitique CrMoV d'après Spink [52]. WQ indique que la vitesse de refroidissement est en fait une trempe à l'eau

Le vieillissement thermique, un phénomène réversible

Ce résultat est connu depuis longtemps, puisque dès le début du 20eme siècle, les métallurgistes se sont aperçus qu'en chauffant un matériau fragilisé à une température légèrement inférieure à A_{c1}, il retrouvait les propriétés à rupture initiales [53, 54]. Parmi les nombreux exemples présents dans la littérature, on peut citer les travaux de Viswanathan [55]. Les résultats montrent qu'un maintien à 650^{o}C pendant une heure suffit pour retrouver les propriétés à rupture initiales, tableau 3.5.

	Unembrittled		Embrittled		Deembrittled		Hardness	Austenite grain
Composition	FATT (^{o}C)	FM	FATT	FM	FATT	FM	R_C	Size ASTM No.
Ni-Cr-C	-107	TX	-96	TX	-107	TX	25.8	~ 6
Ni-Cr-C-P	-57	IX	91	IX	-84	IX	26.2	~ 6

TABLE 3.5 – Influence de la teneur en Phosphore sur la fragilisation induite par le vieillissement thermique. L'acier Ni-Cr-C (5ppm %wtde P), Ni-Cr-C (200ppm %wtde P). Mise en évidence de la réversibilité du phénomène de fragilisation. Résultats de Viswanathan [55]. Les abréviations FM, IX et TX désignent respectivement Fracture Mode, Intergranular Fracture et Cleavage Fracture.

3.2.2 Facteurs métallurgiques influents

Outre les facteurs thermodynamiques, d'autres paramètres sont susceptibles d'influer sur la fragilisation induite par le vieillissement thermique. Dans le cadre de l'étude du vieillissement d'origine purement thermique, ces facteurs sont essentiellement d'ordre métal -lurgique. Cette partie a pour objectif de présenter les paramètres les plus influents, car

une bonne compréhension de leur impact sur la fragilisation d'origine thermique permet d'améliorer les propriétés à rupture du matériau et d'amoindrir l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés à rupture. Dans le cas de vieillissements plus complexes ou l'on retrouve des couplages entre le vieillissement thermique et les phénomènes d'irradiation, vieillissement sous contrainte, corrosion , . . .d'autres paramètres peuvent influer sur la fragilisation thermique. Si il est bon de garder à l'esprit ces différents cas, ils sont hors de propos pour cette étude et ne seront pas pris en compte dans l'analyse qui suit.

Microstructure

Les études réalisées par Viswanathan et Joshi [56] montrent que les microstructures martensitiques sont plus sensibles au vieillissement thermique que les microstructures bainitiques. Cette sensibilité est estimée en comparant l'effet d'un même vieillissement sur deux microstructures ayant subi le même cycle d'austénitisation, le même traitement de revenu, mais un refroidissement après austénitisation différent (de sorte à obtenir soit de la martensite, soit de la bainite). Les décalages de la température de transition mesurés par Viswanathan et Joshi [56] sont rapportés à la figure 3.8. Si l'on omet les premiers points correspondant à une microstructure non revenue, on constate que, pour un même vieillissement, les microstructures martensitiques sont beaucoup plus fragilisées que les microstructures bainitiques.

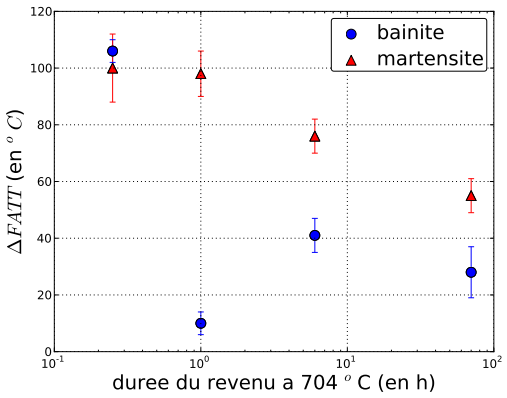


FIGURE 3.8 – Effet du vieillissement thermique en fonction de la microstructure et de la durée de revenu. Résultats de Viswanathan et Joshi [56] sur des aciers Cr-Mo-V

Pour comprendre l'influence de la microstructure sur l'effet du vieillissement thermique, l'utilisation de la mécanique de la rupture s'impose. Comme mentionné dans l'introduction, le vieillissement thermique provoque une diminution de la ténacité des aciers faiblement alliés qui se traduit par un décalage de la température de transition ductile/fragile. L'explication qui est avancée dans la littérature est un changement de mode de rupture fragile, passant d'une rupture fragile par clivage (à l'état non vieilli) à une rupture fragile intergranulaire (à l'état vieilli).

Au regard de la rupture fragile par clivage, les microstructures martensitiques non vieillies ont généralement de meilleures propriétés que les microstructures bainitiques. Les résultats tirés du livre de Bhadeshia [57] et présentés à la figure 3.9(a), montrent qu'à une limite d'élasticité donnée (i.e une température d'essai fixée), la ténacité des microstructures martensitiques est très supérieure à celles des microstructures bainitiques. D'après les travaux de McMahon et Cohen [58], la contrainte critique d'amorçage du clivage, σ_{cliv}^{crit}, varie

en $c_0^{-1/2}$, où c_0 est la taille moyenne des carbures [2]. La meilleure résistance à l'amorçage de fissure de clivage de la martensite, s'explique donc par sa distribution de carbures, plus homogène et plus fine, que celle de la microstructure bainitique, figure 3.9(c). Les contraintes critiques de clivage mesurées expérimentalement sont représentées à la figure 3.9(b).

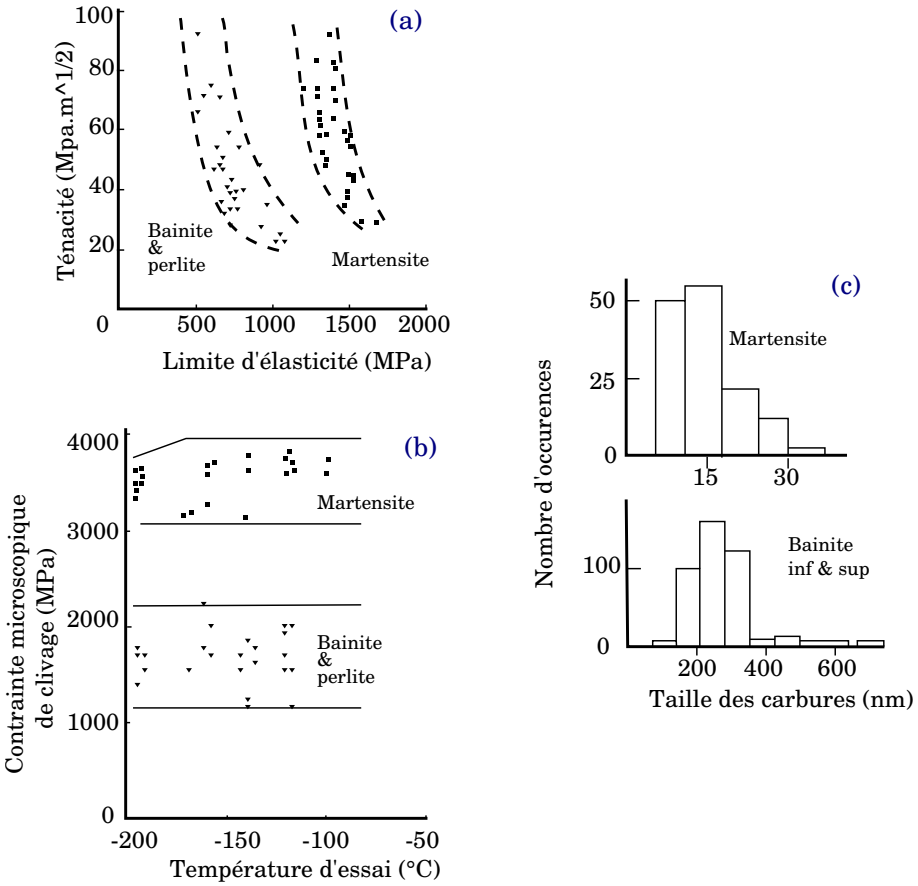


FIGURE 3.9 – (a) Evolution de la ténacité de différentes microstructures en fonction de la limite d'élasticité, d'après Bhadeshia [57]. (b) Variations de la contrainte critique de clivage en fonction de la microstructure et de la température d'essai, d'après Bhadeshia [57]. (c) Distribution de la taille des carbures dans la bainite et la martensite, d'après Bowen et al. [59]

Dans les aciers, la rupture intergranulaire se produit le long des anciens joints des grains austénitiques. De fait pour deux matériaux ayant subi le même traitement d'austénitisation, mais des vitesses de refroidissement différentes de sorte à obtenir une microstructure martensitique ou bainitique, il n'y a aucune différence entre les tailles des anciens grains austénitiques. Il parait également raisonnable de penser que les propriétés de ces anciens joints des grains sont identiques.

Ainsi, la martensite et la bainite ont les mêmes contraintes critiques d'amorçage de la rupture intergranulaire mais des contraintes critiques de clivage différentes. Avant vieillissement, la contrainte critique de clivage est inférieure à la contrainte critique de rupture

2. L'équation complète s'écrit $\sigma_{cliv}^{crit} = \left[\frac{4EG}{\pi(1-\nu^2)c}\right]^{1/2}$ où c est la taille du défaut de Griffith et G le taux de restitution d'énergie en pointe de fissure. En supposant l'existence de micro-fissures de la taille des carbures, la taille du défaut de Griffith, c, peut être remplacée par la taille moyenne des carbures, c_0

intergranulaire, pour la bainite comme pour la martensite : la rupture fragile se produit donc par clivage, cf figure 3.10. Après vieillissement, la contrainte critique d'amorçage de la rupture intergranulaire est fortement abaissée (courbe rouge {inter+fragilisé}) alors que la contrainte critique de clivage est inchangée. La diminution de la contrainte critique d'amorçage de la rupture fragile engendrée par le vieillissement peut être estimée à partir de l'écart entre les courbes noires et rouges de la figure 3.10. On remarque donc que la diminution de la contrainte critique d'amorçage de la rupture fragile est beaucoup plus grande dans le cas d'une microstructure martensitique que dans le cas d'une microstructure bainitique, ce qui se traduit par un décalage de la température de transition plus marqué dans le cas des microstructures martensitiques.

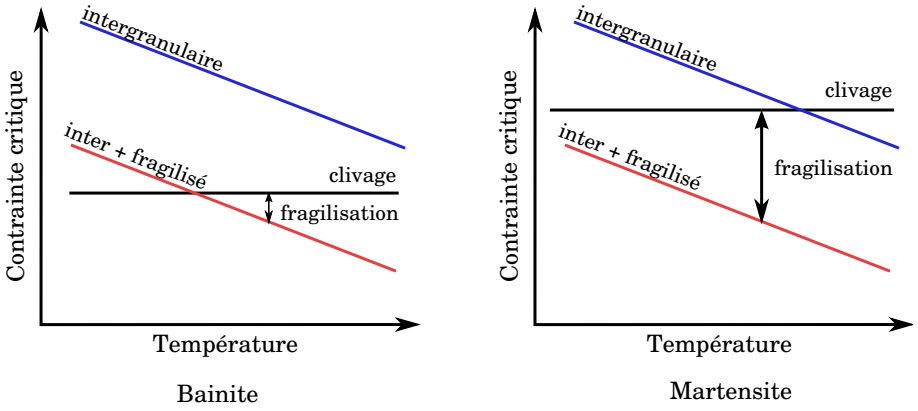
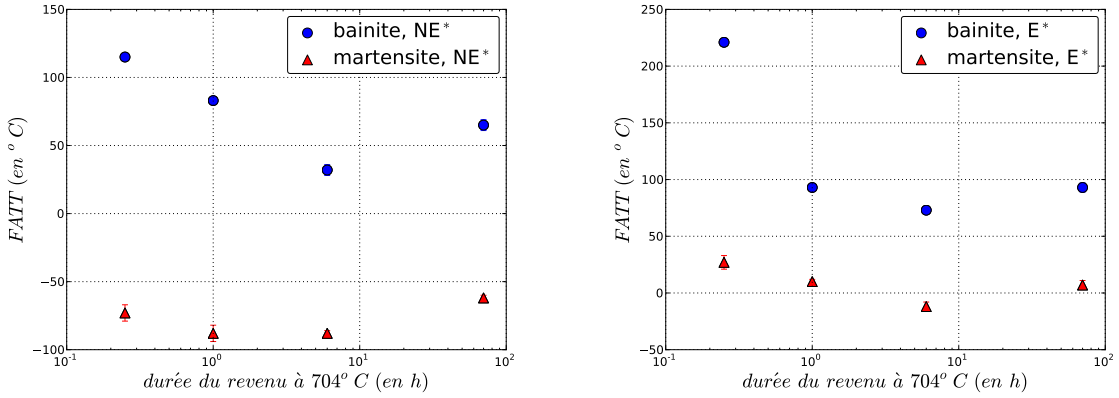


FIGURE 3.10 – Représentation schématique de la variation de la contrainte d'amorçage de la rupture fragile pour la martensite et la bainite.

Pour une condition de vieillissement donnée, si les microstructures martensitiques présentent un décalage de la température de transition beaucoup plus important que les microstructures bainitiques il faut garder à l'esprit que leurs propriétés à rupture sont toujours meilleures.

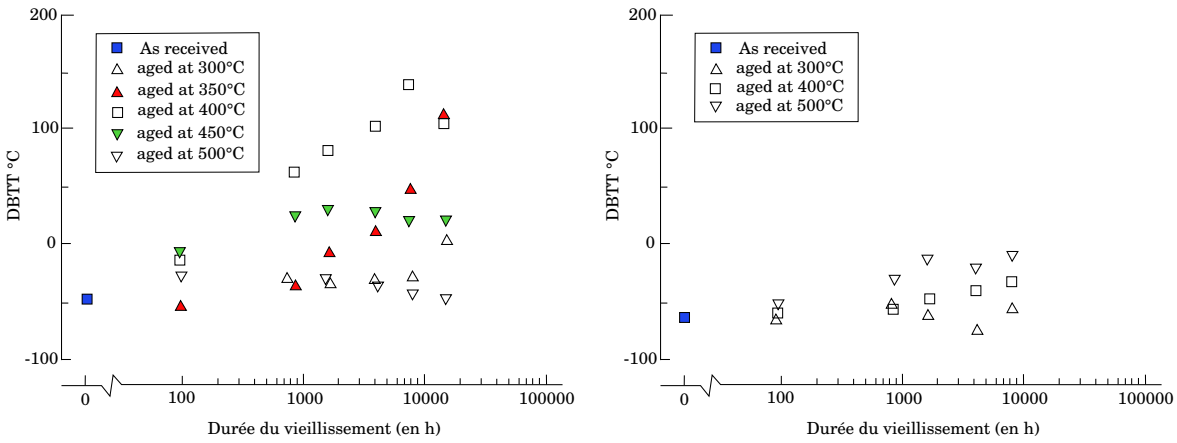


(a) (b)

FIGURE 3.11 – Mesure de la température de transition de deux aciers CrMoV, martensitique ou bainitique, à l'état initial, Non-Embrittled, (a) et à l'état vieilli, Embrittled, (b). Résultats de Viswanathan et Joshi [56]

Taille de grain

Parmi les facteurs métallurgiques influençant la sensibilité des aciers au vieillissement thermique, la taille des anciens grains austénitiques joue un rôle capital [60–62]. Les essais réalisés par Druce et al. [50] sur des ZAT simulées en acier A533B représentatives de la zone à gros grains (CGHAZ, taille de grain austénitique $\sim 90\mu m$) et de la zone à petits à grains (FGHAZ, taille de grain austénitique $< 10\mu m$) montrent que quel que soit le traitement de vieillissement appliqué, la zone à gros grains se fragilise beaucoup plus que la zone à petits grains. Les résultats de Druce et al. [50] présentés aux figures 3.12 (a) et (b) indiquent en outre que pour le vieillissement le plus fragilisant (i.e 400^{o}C-10000h), l'augmentation de la température de transition de la FGHAZ est de l'ordre de 30^{o}C alors que celui de la CGHAZ atteint presque 200^{o}C. Ces résultats sont confortés par les travaux de Khan et Islam [63] sur de l'acier $2_{1/4}Cr1Mo$. Ils montrent qu'un même traitement de vieillissement provoque une augmentation du pourcentage de rupture intergranulaire d'autant plus importante que la taille des anciens grains austénitiques est élevée, figure 3.13(a). Cette fragilisation se traduit par une une diminution de la contrainte critique d'amorçage de la rupture fragile qui est d'autant plus importante que la taille de grain est élevée : un maintien à 520^{o}C pendant 200h d'une microstructure dont les grains austénitiques font 25 μm provoque une baisse de 7% de la contrainte critique d'amorçage de la rupture fragile contre un abaissement de 18% pour une taille de grain de 125μm, figure 3.13(b).



CGHAZ (a) FGHAZ (b)

FIGURE 3.12 – Effet de différentes conditions de vieillissement sur la température de transition de deux ZAT simulées en A533B avec une teneur en P de 90ppm massique (a) CGHAZ, taille de grain 90μm et (b) FGHAZ, taille de grain $< 10\mu m$, résultats de Druce et al. [50]. La figure (a) a déjà été montrée un peu plus tôt dans le chapitre (fig. 3.5), elle est rappelée ici pour faciliter la comparaison avec la figure (b).

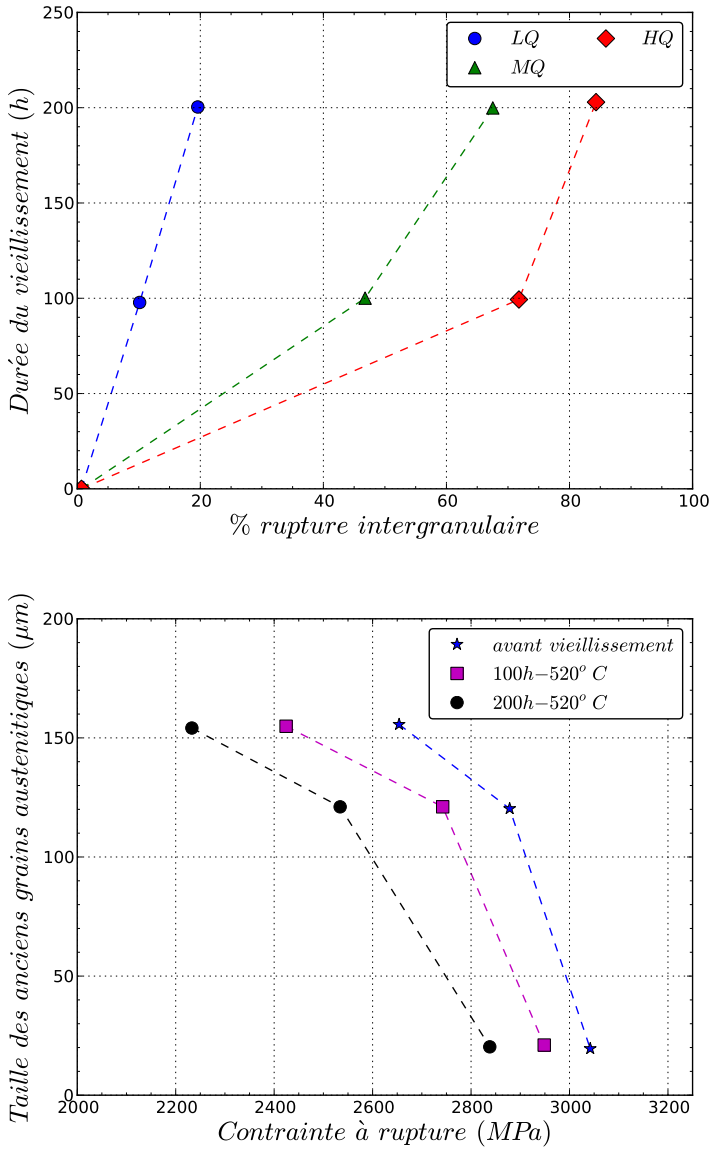


FIGURE 3.13 – Mise en évidence de l'effet de la taille des anciens grains austénitiques sur la sensibilité au vieillissement. Données issues des travaux de Khan et Islam [63] sur un acier de type $2_{1/4}Cr1Mo$. Le groupe HQ correspond à une taille des anciens grains austénitiques de 155 μm, MQ à une taille de 120 μm et LQ à une taille de 20 μm.

3.3 Propriétés à rupture du matériau de l'étude

Tout comme dans la première partie, les propriétés à rupture des matériaux à l'état vieilli, métal de base et zone à petits grains, ont été caractérisées par des mesures de ténacité et des mesures de résilience. Le traitement de vieillissement consiste en un maintien isotherme à 450^{o}C pendant 5000h. Les résultats sont rassemblés au tableau 3.6. Les courbes enveloppes déterminées avec les normes ainsi que les points expérimentaux sont représentés aux figures 3.16 à 3.19. Pour les deux microstructures, le vieillissement induit une modification des propriétés à rupture qui se traduit par une augmentation de la température de transition de 20 à 40 ^{o}C, selon le critère et la méthode d'essai choisis. Les résultats révèlent deux tendances :

1. Pour une même condition de vieillissement, le métal de base est plus sensible que la FGHAZ, ce qui est à rapprocher des résultats issus de la littérature puisque les anciens grains austénitiques de la FGHAZ sont plus petits que ceux du métal de base ($\sim 5\mu m$ pour la FGHAZ contre $\sim 20\mu m$ pour le métal de base).
2. Le décalage de la température de transition mesuré par les essais de résilience est supérieur d'une dizaine de degré à celui mesuré avec des essais de ténacité. Cette dernière remarque est à nuancer car les enveloppes des courbes de ténacité, obtenues en appliquant le protocole défini par la norme ASTM E1921 [18], ne rendent pas compte des points 'bas' cf figures 3.17 et 3.21, qui sont pourtant les points dimensionnants pour le composant.

Résilience

		Etat		
Critère		TTDS	450^{o}C-5000h	ΔT_0 (^{o}C)
28J		-51	-5	46
41J	MB	-35	4	39
56J		-23	12	35
28J		-100	-70	30
41J	FGHAZ	-84	-53	31
56J		-70	-39	31

Ténacité

		Etat		
Critère		TTDS	450^{o}C-5000h	ΔT_0 (^{o}C)
T_0	MB	-124	-91	33
T_0	FGHAZ	-164	-143	21

TABLE 3.6 – Bilan des essais à rupture effectués sur le métal de base et sur la zone à petits grains FGHAZ. Le sigle TTDS signifie traitement thermique de détensionnement et est utilisé pour décrire l'état de réception du matériau.

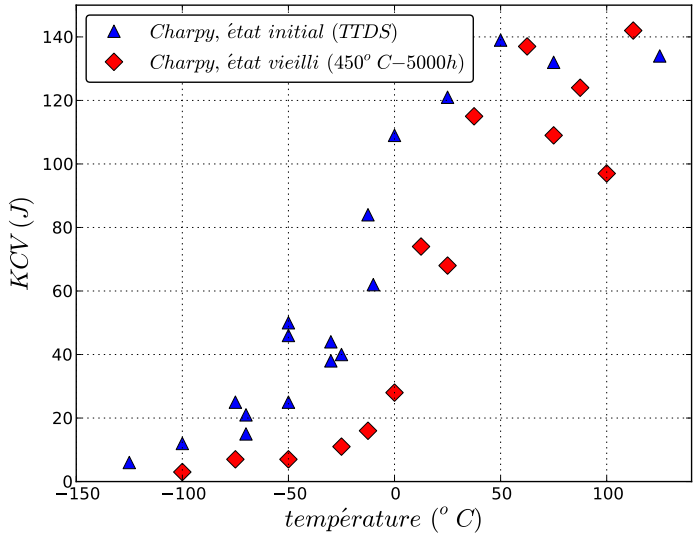


FIGURE 3.14 – Décalage des courbes de résilience du métal de base induit par le vieillissement thermique

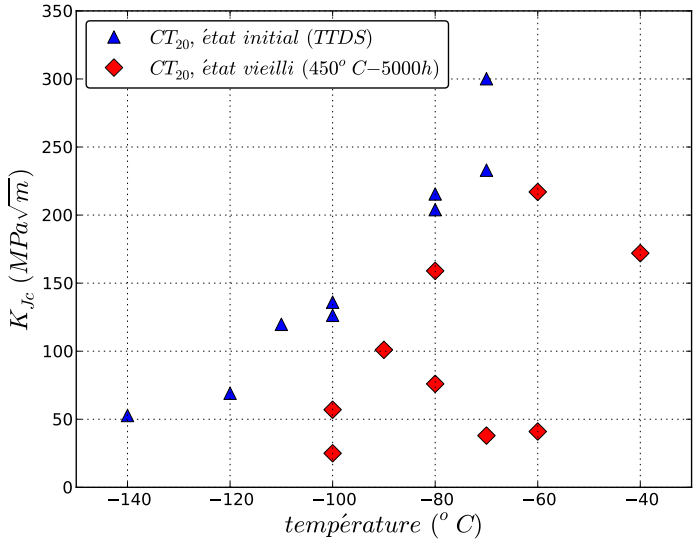
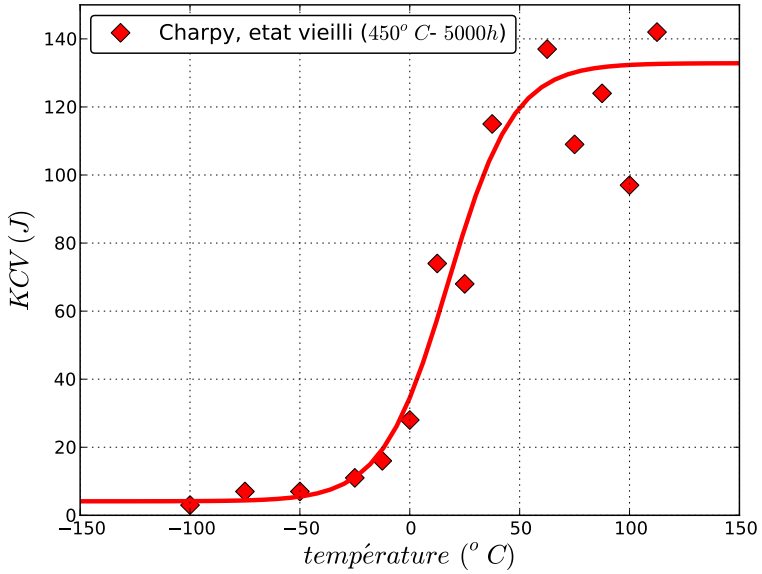
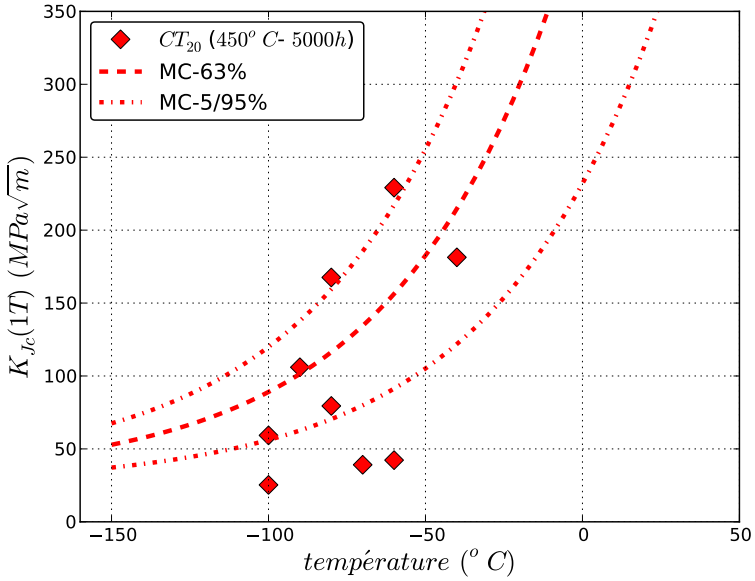


FIGURE 3.15 – Décalage des courbes de ténacité du métal de base induit par le vieillissement thermique



MB-vieilli	
Y_0	68.5
Y_1	64.4
T_0	17.5
T_1	29.8
$T_{trans}(28J)$	-5^{o}C
$T_{trans}(41J)$	4^{o}C
$T_{trans}(56J)$	12^{o}C

FIGURE 3.16 – Résultats des essais de résilience sur le métal de base du joint soudé n^o 8, essais réalisés au centre d'essai d'Areva GmbH à Erlangen



MB-vieilli	
CT_{1T}	
K_{min}	$20MPa\sqrt{m}$
$T_0 = T_{trans,K_{Jc}}$	-91^{o}C

FIGURE 3.17 – Résultats des essais de ténacité sur le métal de base du joint soudé n^o 8, état vieilli, application du modèle de la 'Master Curve'. Essais réalisés au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris

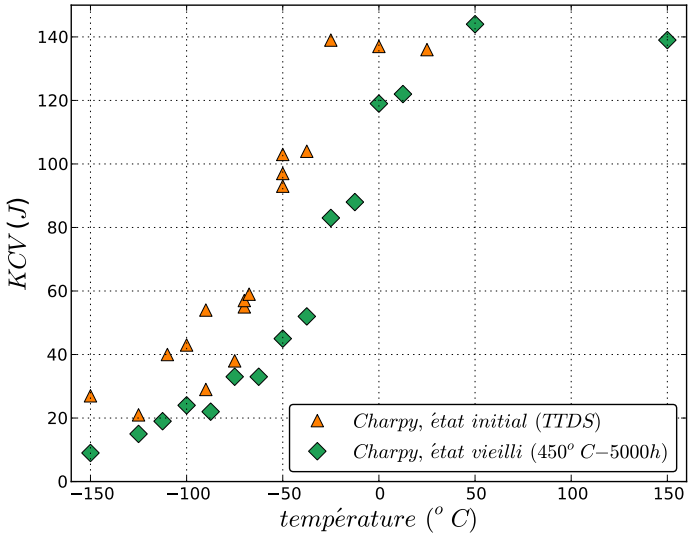


FIGURE 3.18 – Décalage des courbes de résilience de la FGHAZ induit par le vieillissement thermique

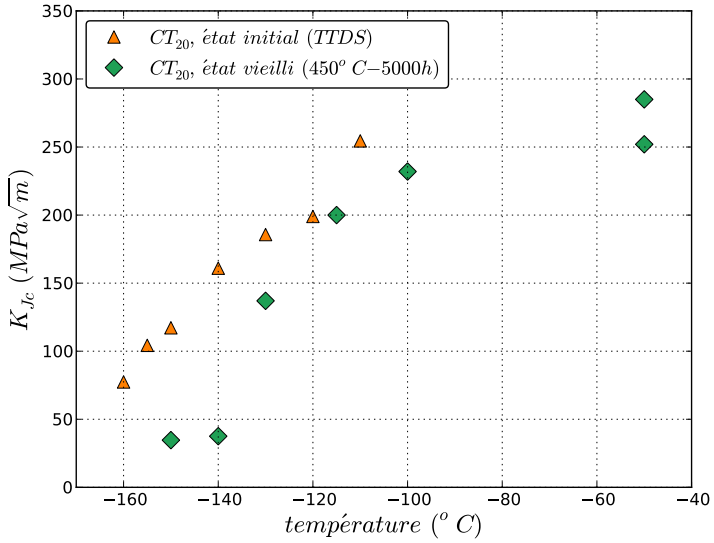
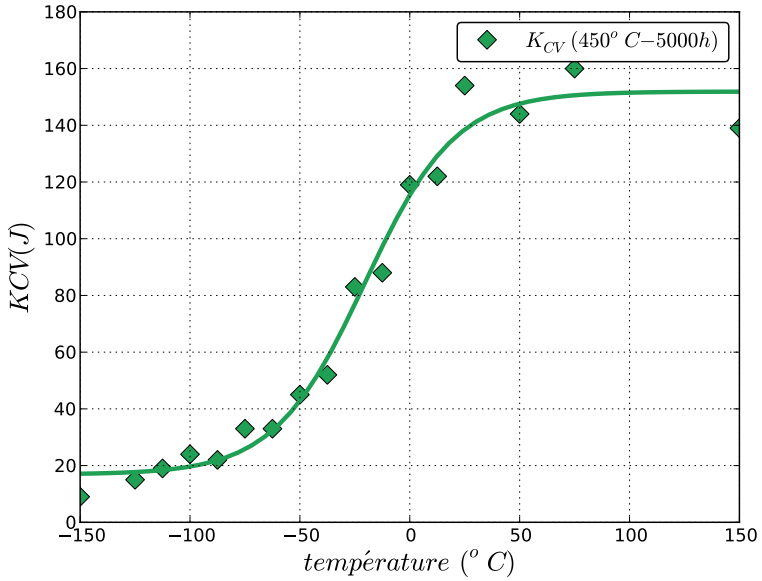
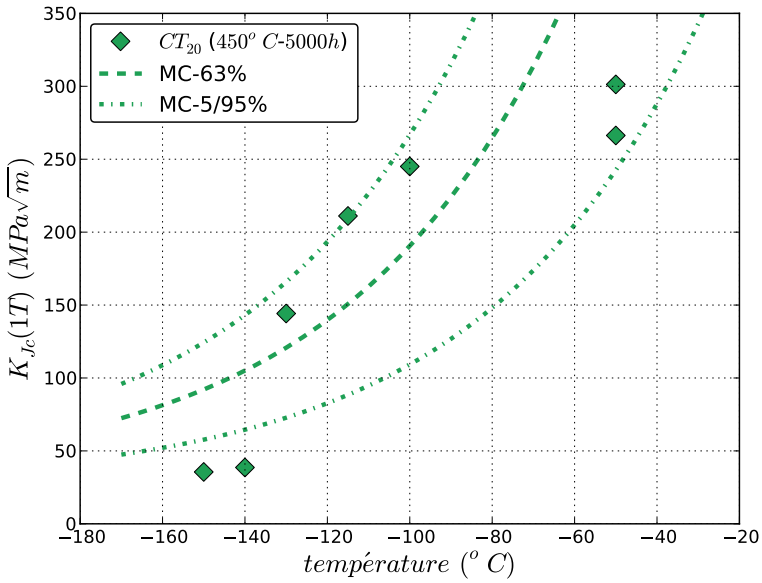


FIGURE 3.19 – Décalage des courbes de ténacité de la FGHAZ induit par le vieillissement thermique



FGHAZ-vieillie	
Y_0	84.4
Y_1	67.5
T_0	-20.4
T_1	41.2
$T_{trans}(28J)$	-70^{o}C
$T_{trans}(41J)$	-53^{o}C
$T_{trans}(56J)$	-39^{o}C

FIGURE 3.20 – Résultats des essais de résilience sur la FGHAZ du joint soudé n^o 8, essais réalisés au centre d'essai d'Areva GmbH à Erlangen



FGHAZ-vieillie	
CT_{1T}	
K_{min}	$20MPa\sqrt{m}$
$T_0 = T_{trans,K_{Jc}}$	-143^{o}C

FIGURE 3.21 – Résultats des essais de ténacité sur la FGHAZ du joint soudé n^o 8, état vieilli, application du modèle de la 'Master Curve'. Essais réalisés au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines

3.4 Propriétés à rupture du matériau Areva (programme interne repères J et M/N)

L'étude du vieillissement thermique des aciers faiblement alliés fait l'objet d'un important programme de R&D chez Areva [41], dont l'objectif est de générer des données expérimentales de fragilisation par mesure de la résilience, en prenant en compte les différentes microstructures existantes (métal de base, métal déposé et zone affectée thermiquement). Une partie de ce programme porte sur un acier de type 18MND5, fabriqué dans les mêmes conditions que celui utilisé pour la thèse et dont la teneur nominale en phosphore est de 60ppm massique. Ce programme est plus riche que le programme de la thèse dans la mesure où deux températures de vieillissement ont été étudiées. Par ailleurs de nombreux essais de résilience ont été effectués en cours de vieillissement afin de déterminer la cinétique de fragilisation au cours d'un vieillissement thermique isotherme. Le matériau est repéré comme étant le coupon J.

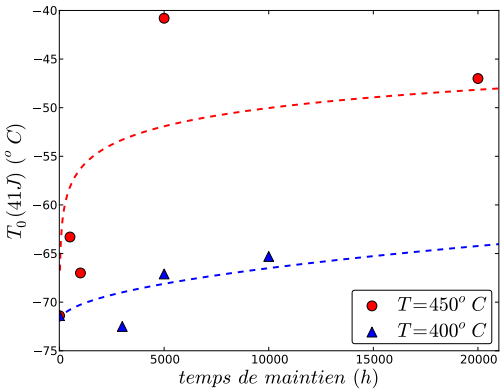


FIGURE 3.22 – Résultats du programme de vieillissement interne mené chez Areva. Températures de transition déterminées à partir d'essais de résilience sur le coupon J.

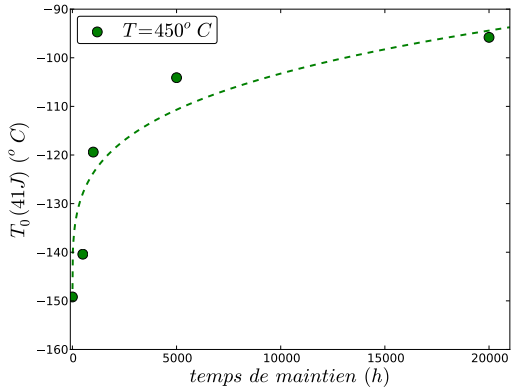


FIGURE 3.23 – Résultats du programme de vieillissement interne mené chez Areva. Températures de transition déterminées à partir d'essais de résilience sur le coupon N/M.

3.5 Fractographie

3.5.1 Matériau de l'étude

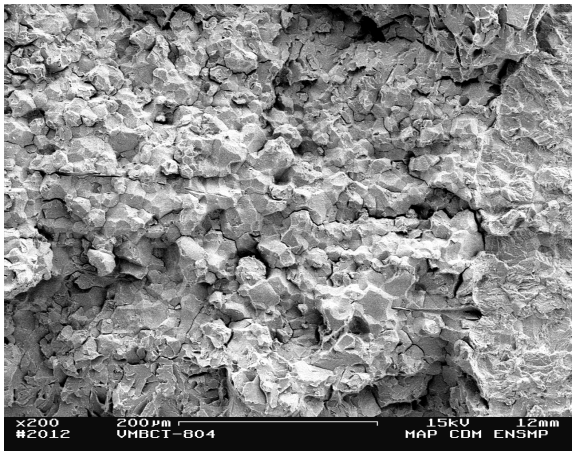
Le métal de base - MB

Pour comprendre l'origine de la dégradation des propriétés à rupture, les faciès de rupture des éprouvettes de ténacité ont été observés systématiquement. Les résultats des observations sont rassemblés au tableau 3.7. Sur tous les faciès de rupture observés, la rupture est mixte : clivage dans le métal « sain », rupture intergranulaire dans les micro-ségrégations. L'amorçage de la rupture est largement intergranulaire, même si il est délicat dans ce cas de figure de savoir qui du clivage ou de l'intergranulaire est apparu le premier. Le décalage de la température de transition peut s'expliquer par le fait qu'à l'état initial les micro-ségrégations semblent moins fragilisées qu'à l'état vieilli, ce qui se traduit sur le faciès de rupture par l'apparition de ductilité autour des inclusions de MnS, figures 3.24(b,d et e).

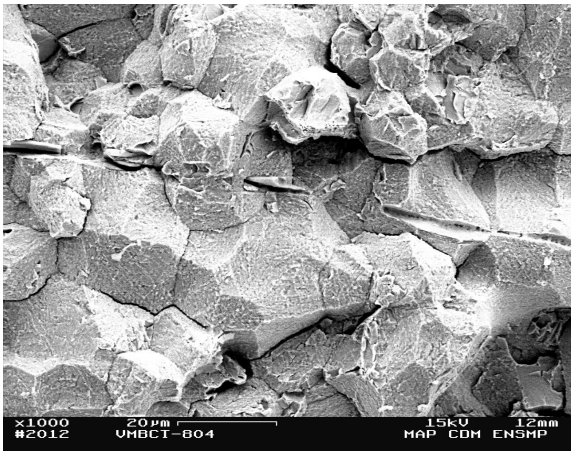
A l'état vieilli, les résultats des essais de ténacité sont extrèmement dispersés : à -80^{o}C il y a un facteur deux entre les deux ténacités mesurées, un facteur 5 à -60^{o}C et pourtant les observations ne révèlent pas de différences flagrantes entre les faciès de rupture. Les clichés présentés en figure 3.24 montrent les faciès de rupture des éprouvettes VMBCT-804 et 809. Pour l'éprouvette VMBCT-804 la rupture intergranulaire s'amorce sur une micro-ségrégation de $\sim 250\mu m$ de large alors que pour l'éprouvette VMBCT-809 la micro-ségrégation ne fait que $\sim 150\mu m$. A cette différence s'ajoute une différence de fragilité qui, là encore, se traduit par l'apparition de ductilité autour des MnS figures 3.24 (a) et (c).

Ce travail comparatif entre l'état initial et l'état vieilli n'a pas pu être mené sur les éprouvettes de résilience car toutes les éprouvettes correspondant à l'état initial ont été longuement trempées dans le nital après rupture (état de réception) entraînant une dégradation des faciès de rupture. Sur les images on ne peut plus distinguer le clivage de la rupture intergranulaire puisque toutes les rivières, caractéristiques de la rupture par clivage et indispensables pour localiser le site d'amorçage, ont été « effacées », figure 3.25. En revanche, l'observation des éprouvettes à l'état vieilli confirme qu'il n'y a aucune différence entre les faciès de rupture des éprouvettes CT et ceux des éprouvettes de résilience 3.26. On peut supposer qu'il en est de même à l'état initial.

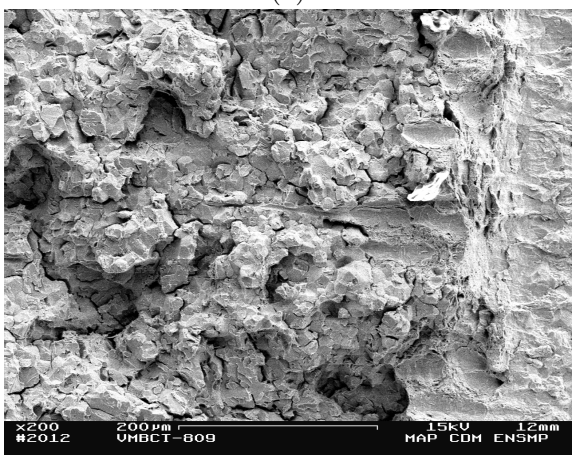
A l'état vieilli, comme à l'état initial, la rupture fragile est mixte avec amorçage intergranulaire dans les micro-ségrégations et rupture par clivage dans le métal 'sain'. La dispersion des mesures de ténacité peut provenir :
- de la densité de micro-ségrégation sur le faciès de rupture
- d'une fragilisation inégale entre les micro-ségrégations



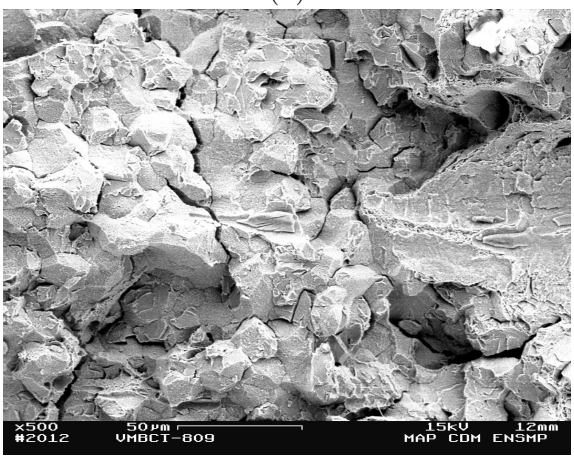
(a)



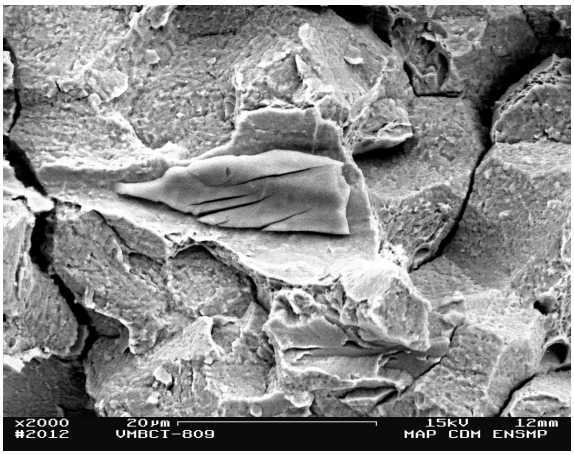
(b)



(c)

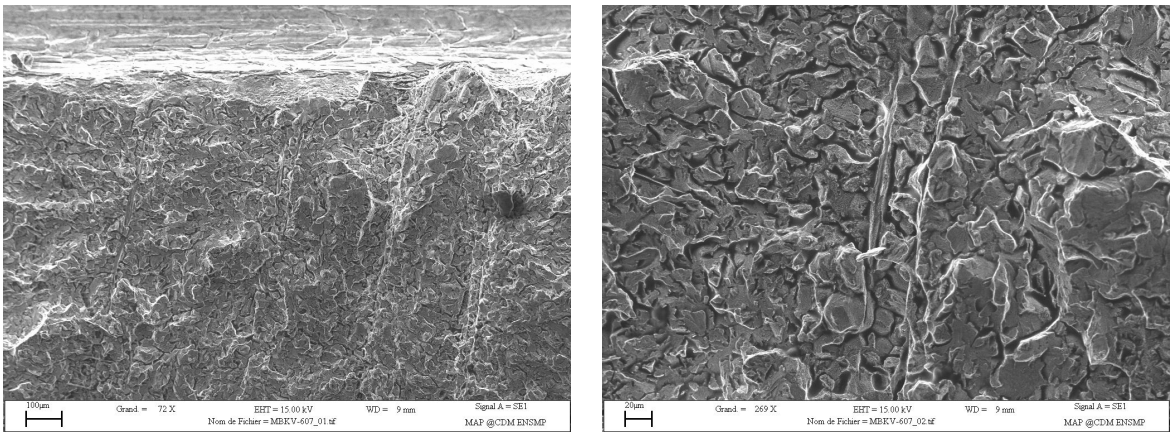


(d)



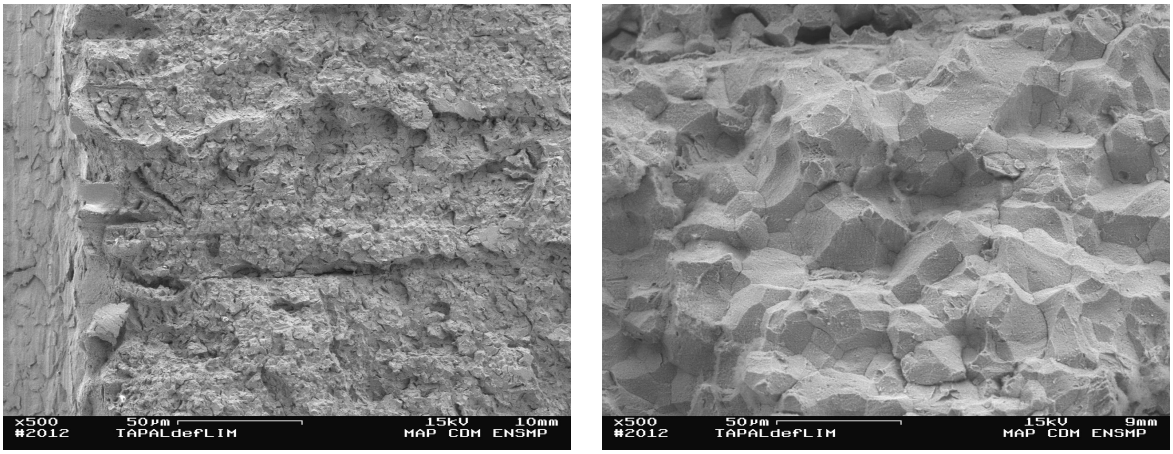
(e)

FIGURE 3.24 – Faciès de rupture représentatif de la rupture des éprouvettes de ténacité à l'état vieilli. (a) et (b) éprouvettes VMBCT-804, (c), (d) et (e) éprouvettes VMBCT-809. Les ténacités et températures d'essais peuvent être lues au tableau 3.7



(a) (b)

FIGURE 3.25 – Faciès de rupture représentatifs des éprouvettes de résilience à l'état initial. L'attaque au nital réalisée au centre d'essai Areva GmbH de Erlangen rend impossible une observation fine des modes de rupture.



(a) (b)

FIGURE 3.26 – Faciès de rupture représentatif de la rupture des éprouvettes de résilience à l'état vieilli. (a) vue macroscopique du site d'amorçage, (b) agrandissement de la zone d'amorçage, observation de rupture intergranulaire dans une micro-ségrégation. Clichés issus de l'observation de l'éprouvette MBKV-803

N^o Ep.	Temp (^{o}C)	K_{JC} ($MPa\sqrt{m}$)	Amorçage		Avancée
			Type	Micro-ségrégation	ductile (μm)
MBCT-607	-140	53	I	✓	~ 0
MBCT-606	-120	69	I	✓	~ 5
MBCT-602	-110	120	I	✓	~ 10
MBCT-603	-100	126	I	✓	~ 25
MBCT-610	-100	136	I	✓	~ 25
MBCT-608	-80	216	I	✓	$\sim 50^*$
MBCT-601	-80	204	I	✓	$\sim 50^*$
MBCT-605	-70	300	I	✓	$\sim 300^*$
MBCT-609	-70	233	I	✓	$\sim 60^*$
VMBCT-802	-100	25	I	✓	< 5
VMBCT-806	-100	57	I	✓	~ 0
VMBCT-807	-90	101	I	✓	~ 10
VMBCT-804	-80	76	I	✓	~ 5
VMBCT-809	-80	159	I	✓	$\sim 40^*$
VMBCT-805	-70	38			
VMBCT-810	-60	41	I	✓	< 5
VMBCT-808	-60	217	I	✓	$\sim 50^*$
VMBCT-803	-40	172	I	✓	~ 60

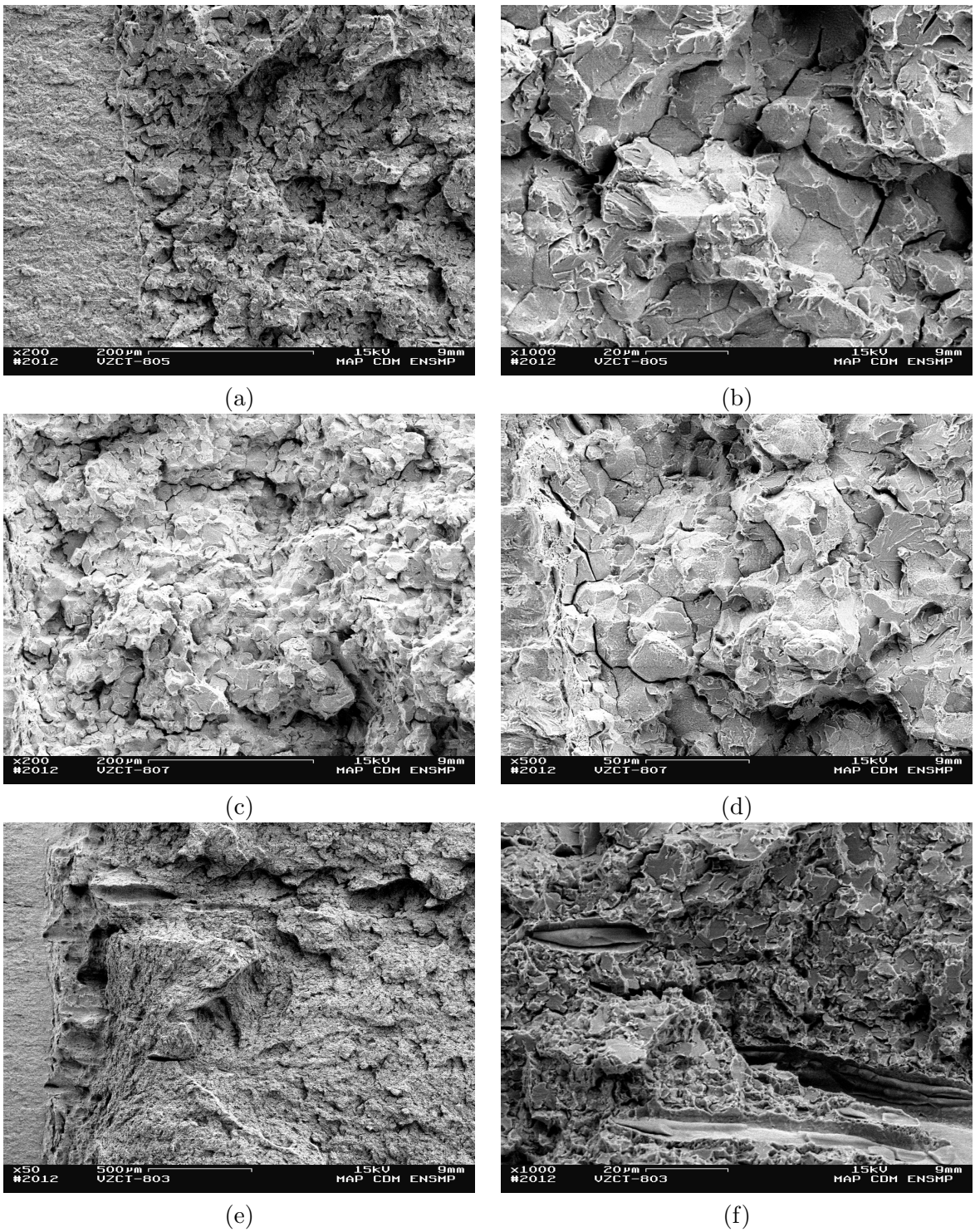
TABLE 3.7 – Bilan des observations des faciès de rupture des éprouvettes de ténacité constituées de métal de base. Les repères MBCT resp. VMBCT correspondent à l'état initial resp. à l'état vieilli. L'amorçage de la rupture se fait toujours de manière intergranulaire dans les micro-ségrégations. Les '*' indiquent que le front d'avancée ductile n'est pas droit et que de la plasticité s'est développée autour des inclusions de sulfure de manganèse.

La zone à petits grains - FGHAZ

L'observation des faciès de rupture des éprouvettes CT 'prélevées' en FGHAZ révèle que l'amorçage de la rupture fragile se déclenche systématiquement dans le métal de base : **les fissures dévient**. Les résultats issus des observations sont rassemblés au tableau 3.8. A cause de la déviation de la fissure, les propriétés à rupture déduites des essais ne sont donc pas représentatives de la FGHAZ. Après déviation de la fissure, on retrouve des surfaces de rupture comparables à celles observées dans le métal de base : rupture intergranulaire dans les micro-ségrégations et rupture par clivage dans le métal de base 'sain' (figures 3.27(a-d)).

N^o Ep.	Temp (^{o}C)	K_{JC} ($MPa\sqrt{m}$)	Amorçage		Avancée ductile (μm)
			Type	Lieu	
ZCT-605	-160	77	C	FGHAZ	~ 20
ZCT-607	-155	99			
ZCT-604	-150	117	C	FGHAZ	~ 20
ZCT-603	-140	161	C	MB	$\sim 150^*$
ZCT-606	-130	186	C	MB	$\sim 200^*$
ZCT-602	-120	199	C	MB	$\sim 200^*$
ZCT-601	-80	255	C	MB	$\sim 300^*$
VZCT-803	-150	35	I	MB	~ 0
VZCT-805	-140	38	I	MB	~ 0
VZCT-807	-130	137	I	MB	$\sim 50 - 100$
VZCT-806	-110	200			
VZCT-804	-100	232	C	MB/FGHAZ	$\sim 300 - 400$
VZCT-802	-50	252	C	MB	~ 300
VZCT-801	-50	285	C	MB	~ 300

TABLE 3.8 – Bilan des observations des faciès de rupture des éprouvettes de ténacité prélevées dans la zone à petits grains. Les repères ZCT et VZCT correspondent respectivement à l'état initial et à l'état vieilli. L'amorçage de la rupture fragile semble se produire préférentiellement dans le métal de base : déviation des fissures vers le matériau le plus fragile. On retrouve alors des faciès de rupture comparables à ceux observés sur le métal de base. Les '*' indiquent que le front d'avancée ductile n'est pas droit et que de la plasticité s'est développée autour d'inclusions de sulfures de manganèse. Enfin, pour l'éprouvette VZCT-804, l'amorçage de la rupture fragile s'est produit à la limite de la FGHAZ et du métal de base, figures 3.27(e-f), d'où l'indication MB/FGHAZ dans la colonne 'lieu d'amorçage'.



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

FIGURE 3.27 –

3.5.2 Matériau du programme Areva

Le métal de base - MB (repère J)

Comme cela a été mentionné précédemment, le vieillissement thermique du matériau Areva se traduit aussi par une augmentation de la température de transition et un abaissement du plateau ductile. Pour comprendre l'origine de cette dégradation des propriétés à rupture, 19 des 36 éprouvettes de résilience du programme ont été observées au microscope électronique à balayage. Le bilan des observations, notamment la nature de l'amorçage de la rupture fragile, est présenté au tableau 3.9. A l'issue des observations, il apparaît qu'à l'état initial comme à l'état vieilli, l'amorçage de la rupture fragile par clivage reste très largement majoritaire : seul un cas d'amorçage intergranulaire a pu être observé à l'état vieilli et a donc peu d'influence sur le tracé de la courbe de transition, figure 3.28. **La détérioration des propriétés à rupture avec le vieillissement thermique ne peut pas être attribuée à un changement de mode de rupture**.
Bien qu'à l'état vieilli l'amorçage de la rupture fragile se fasse essentiellement par clivage on observe, sur tous les faciès observés, des poches de rupture intergranulaires isolées à proximité de sulfures de manganèse (figures 3.29 c et d), véritables marqueurs de la présence d'une micro-ségrégation. Si ces poches de rupture intergranulaire contribuent très peu à la diminution des propriétés à rupture du matériau, elles témoignent néanmoins d'un affaiblissement local des joints des grains ainsi que d'un vieillissement du matériau. Les faciès de rupture caractéristiques, {amorçage par clivage + poches de rupture intergranulaires isolées} et {amorçage intergranulaire}, sont présentés aux figures 3.29 et 3.30
Enfin, les résultats présentés au tableau 3.9 indiquent que le vieillissement thermique induit un décalage de presque 80°C de la température à partir de laquelle la rupture est purement ductile.

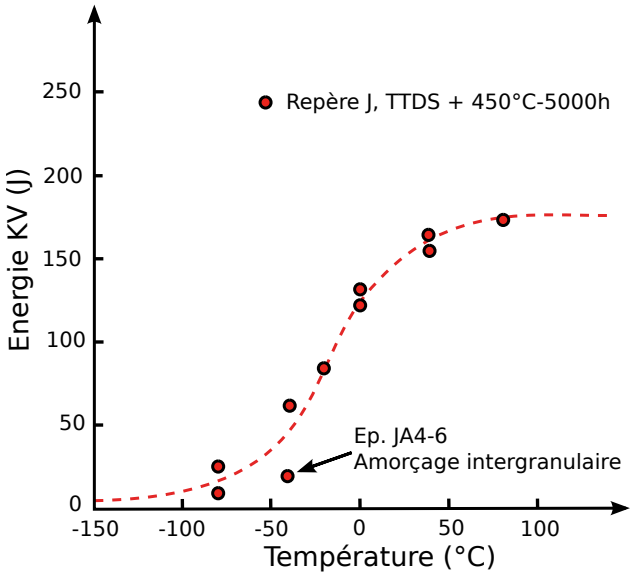


FIGURE 3.28 – Résultats du programme de vieillissement interne mené chez Areva. Courbe de transition obtenue à partir d'éprouvettes vieillies pendant 5000h à 450°C, coupon J. Courbe utilisée pour déterminer les températures de transition de l'état vieilli : on constate que l'éprouvette ayant donné lieu à un amorçage intergranulaire n'affecte pas le tracé de la courbe de transition et par conséquent ne modifie pas les décalages rapportés dans la partie précédente.

N^o Ep.	Temp (^{o}C)	K_{CV} (J)	Amorçage	Poche Inter. Isolée	Avancée ductile (mm)
JT-19	-150	4	C	×	~ 0
JT-20	-150	8			
JT-17	-120	13	C	✓	~ 0
JT-18	-120	8			
JT-15	-80	26	C	✓	~ 0.2
JT-16	-80	43	C	×	~ 0.5
JT-9	-80	25	C	✓	~ 0.2
JT-10	-80	14	-	-	-
JT-11	-70	85			
JT-12	-70	87			
JT-7	-60	119	C	×	~ 2.2
JT-8	-60	99			
JT-23	-60	53	C	✓	~ 0.8
JT-24	-60	76			
JT-3	-40	134			
JT-4	-40	145			
JT-13	-40	133	C	×	~ 2.5
JT-14	-40	54	-	-	-
JT-1	0	163	D		
JT-2	0	163	D		
JT-5	20	182	D		
JT-6	20	190			
JT-21	80	207	D		
JT-22	80	201			
JA4-9	-80	25	C	✓	~ 0.2
JA4-10	-80	9	-	-	-
JA4-5	-40	62	C	✓	~ 0.8
JA4-6	-40	19	I	✓	~ 0.3
JA4-11	-20	84	C	✓	~ 1.3
JA4-12	-20	84			
JA4-1	0	123	C	✓	~ 2.5
JA4-2	0	131			
JA4-3	40	162	C	✓	> 3.5
JA4-4	40	162			
JA4-7	80	174			
JA4-8	80	174	D		

TABLE 3.9 – Bilan des observations des faciès de rupture des éprouvettes de résilience du programme Areva sur le coupon J. L'état JT correspond à l'état initial, l'état JA4 correspond à un vieillissement isotherme à 450^{o}C pendant 5000h. Pour l'amorçage, les lettres C,I et D correspondent respectivement à Clivage, Intergranulaire et Ductile. La colonne poche d'intergranulaire isolée indique si sur le faciès de rupture ont été observées des faciès de rupture intergranulaire, ces poches ne constituent pas le site d'amorçage de la rupture. Enfin, les symboles '-' indiquent que l'éprouvette n'était pas disponible.

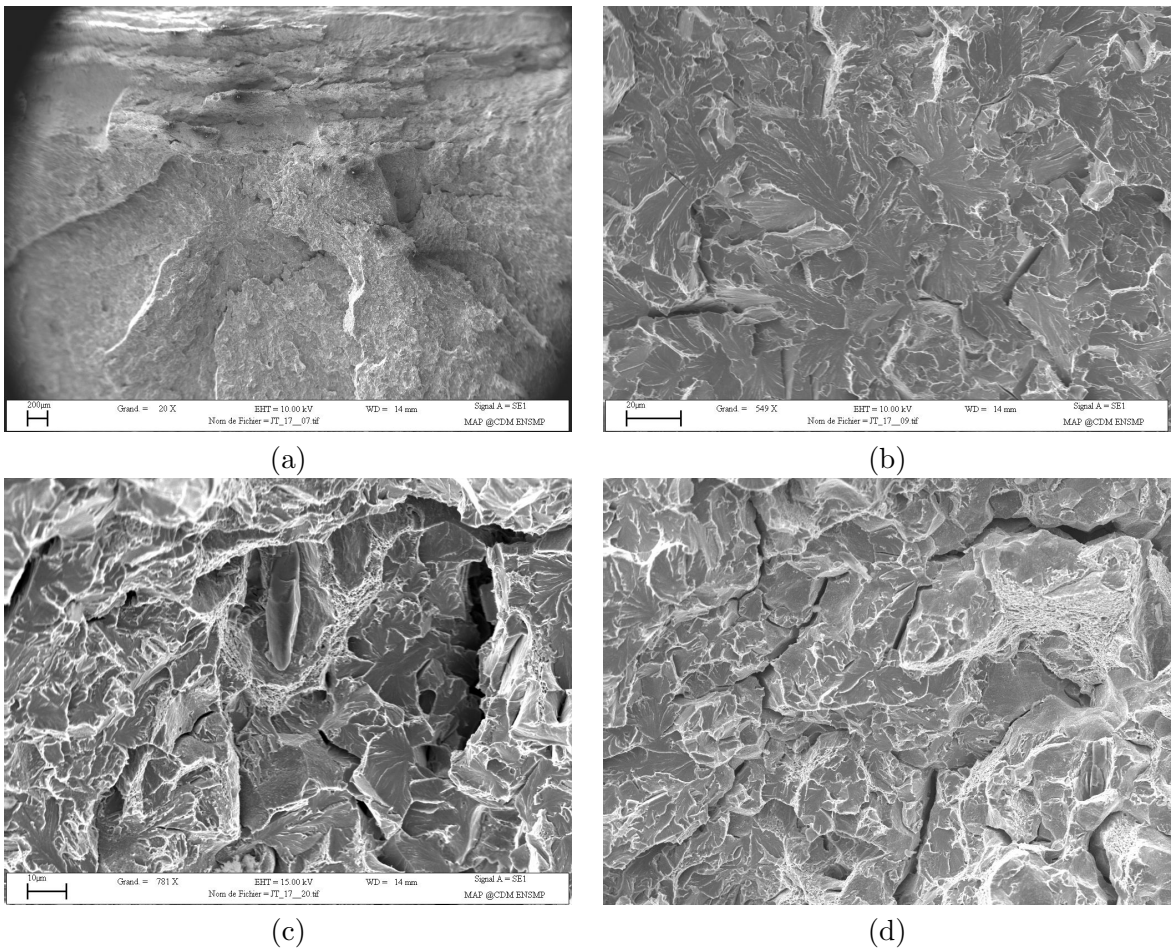
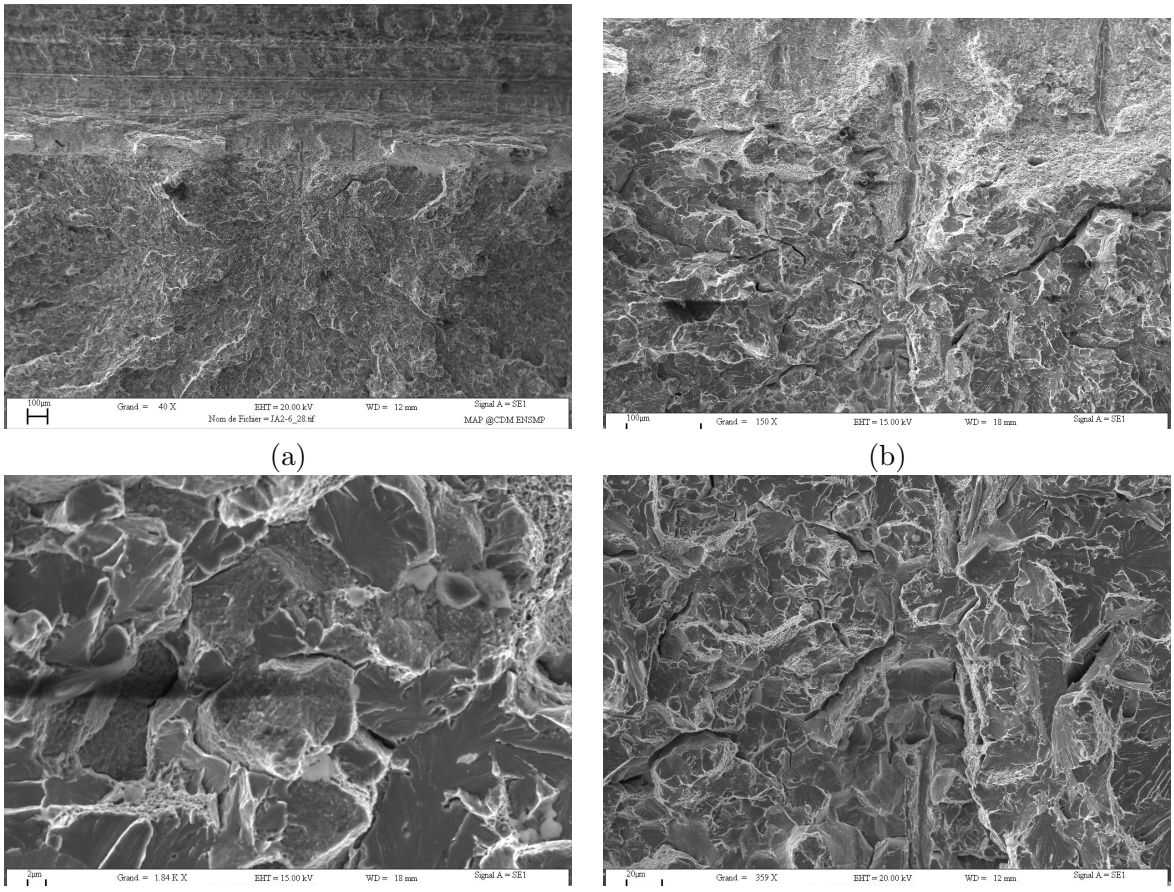


FIGURE 3.29 – Faciès de rupture représentatif d'un amorçage par clivage, images (a) et (b), et des poches de rupture intergranulaire photos (c) et (d). Clichés (a), (b), (c), réalisés au MEB sur l'éprouvette JT17 (-120^{o}C), cliché (d) réalisé sur l'éprouvette JA4-1 (0^{o}C).



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 3.30 – Faciès de rupture représentatif d'un amorçage intergranulaire. Les clichés (a) et (b) permettent de relier la zone d'amorçage à la présence de nid de sulfures de manganèse. Les photos (c) et (d) révèlent la présence de faciès mixte, mais surtout intergranulaire au niveau du site d'amorçage. Clichés réalisés au MEB sur l'éprouvette JA4-6 (-40^{o}C).

La zone à petits grains - FGHAZ (repère M/N)

Les mêmes analyses ont été effectuées sur 28 des 36 éprouvettes de résilience du repère N/M (entaille positionnée dans la FGHAZ, à 1mm de la ligne de fusion). Le bilan des observations est présenté au tableau 3.10. Il se distingue du tableau précédent par l'ajout d'une colonne correspondant au lieu de l'amorçage de la rupture fragile puisque au-delà d'une certaine température, la rupture fragile peut s'amorcer dans le métal de base. Par ailleurs aucune poche de rupture intergranulaire isolée n'a pu être observée dans la zone à petits grains, c'est pourquoi les informations sur la présence de poches de rupture intergranulaire isolées rapportées dans le tableau 3.10 ne font référence qu'au métal de base.
Les observations montrent que :

- L'amorçage de la rupture fragile dans la zone à petits grains est toujours intragranulaire (figure 3.32) : le vieillissement thermique n'induit pas de modification du mode d'amorçage de la rupture fragile.
- La « perte »de ductilité du matériau, c'est à dire l'augmentation de la température à partir de laquelle la rupture est entièrement ductile, est due à la détérioration des propriétés à rupture du métal de base. En effet, après vieillissement, à -40^{o}C les faciès de rupture montrent un amorçage de la rupture fragile, parfois intergranulaire, dans le métal de base (figures 3.33).
- A cause de la déviation des fissures vers le métal de base, les essais effectués au-dessus de -80^{o}C sont difficiles à interpréter car la rupture implique « deux matériaux ».
- Les températures de transition estimées à partir des essais de résilience montrent un décalage de la température de transition plus important que dans le cas du métal de base (+45.1^{o}C pour la FGHAZ pour un vieillissement de 5000h à 450 ^{o}C contre +30.6^{o}C pour le métal de base). Cette observation doit être nuancée car pour chaque série d'essais de résilience il y a très peu de points expérimentaux entre 30 et 100J, i.e donnant une information sur les propriétés à rupture de la FGHAZ et non sur celles d'un matériau mixte, ce qui laisse planer un doute sur la courbure de la courbe de transition. A titre d'exemple, une autre interprétation de la courbe de transition du matériau vieilli à 450^{o}C pendant 5000h est proposée à la figure 3.31. Cette courbe (en bleu) n'est pas très différente de celle trouvée en appliquant la norme (courbe verte) et pourtant elle fournirait des températures de transition inférieures de 15 à 20 ^{o}C à celles données dans le dossier : la FGHAZ ne vieillirait pas plus vite que le métal de base...

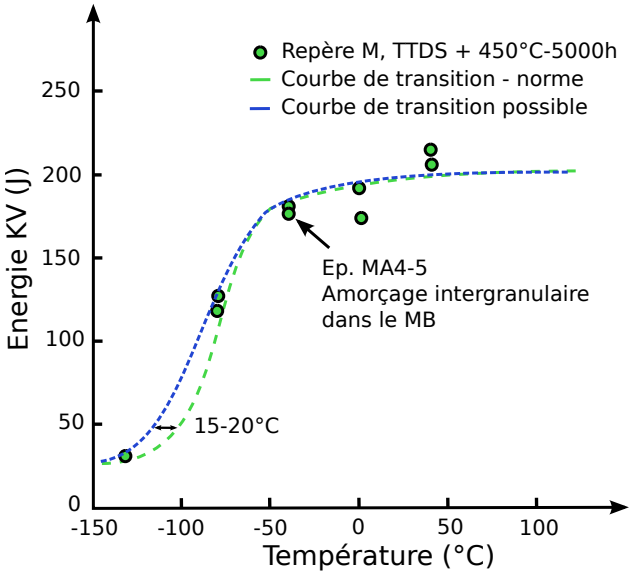
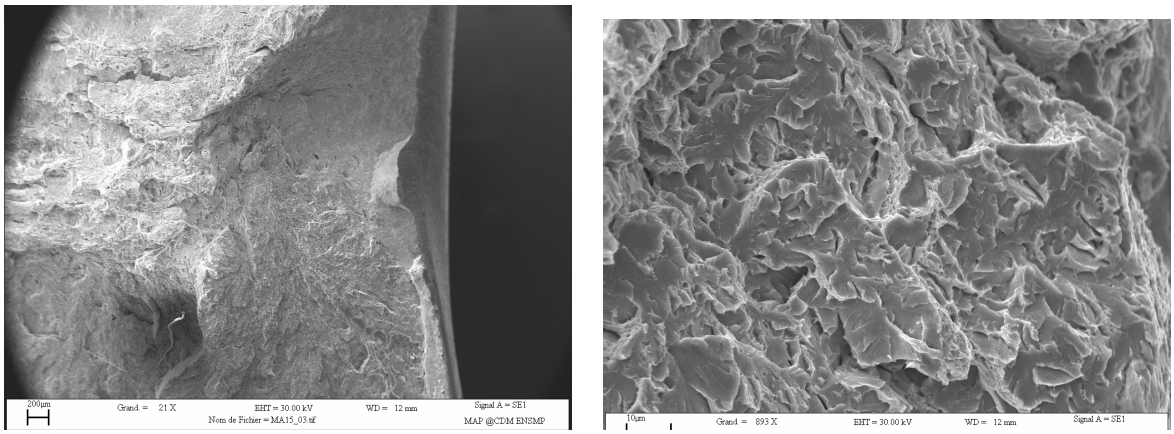


FIGURE 3.31 – Résultats du programme de vieillissement interne mené chez Areva. Courbe de transition obtenue à partir d'éprouvettes vieillies pendant 5000h à 450°C, coupon N/M. Courbe utilisée pour déterminer les températures de transition de l'état vieilli.

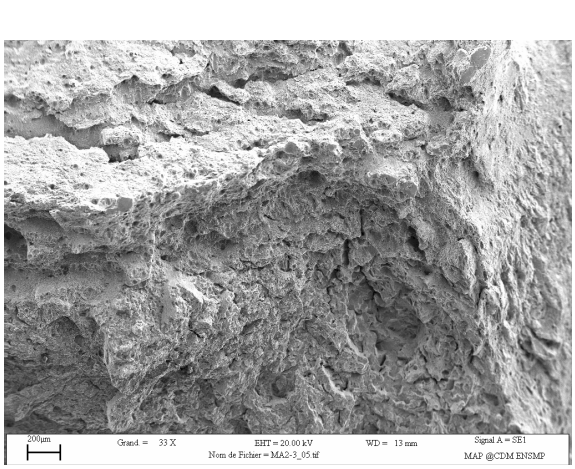


(a) (b)

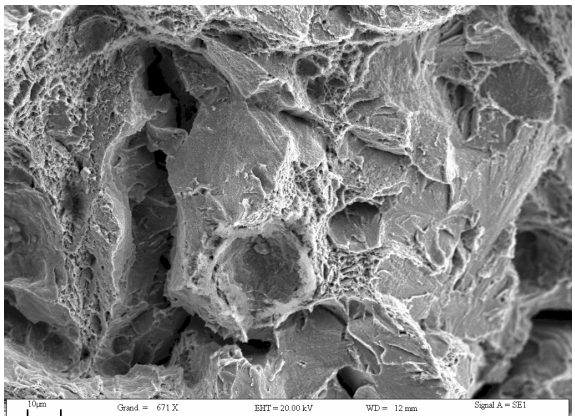
FIGURE 3.32 – Faciès de rupture représentatif d'un amorçage par clivage dans la zone à petits grains. (a) : localisation du site d'amorçage, (b) :vue du site d'amorçage, rupture intragranulaire dans la zone à petits grains. Clichés effectués sur l'éprouvette MA1-5 (-80°C).

N^o Ep.	Temp (^{o}C)	K_{CV} (J)	Amorçage		Poche Inter. Isolée	Avancée
			Lieu	Type	dans le MB	ductile (mm)
NT-9	-140	47				
NT-7	-120	122	FGHAZ	C	×	~ 2.3
NT-8	-120	66	FGHAZ	C	×	~ 1.1
NT-3	-80	138	FGHAZ	C	×	~ 2.8
NT-4	-80	149	MB	C	×	~ 3
NT-5	-40	199		D		
NT-6	-40	219		D		
NT-1	20	209		D		
NT-2	20	219				
MA1-7	-120	67	FGHAZ	C	×	~ 0.8
MA1-8	-120	59	FGHAZ	C	×	~ 0.9
MA1-5	-80	152	FGHAZ	C	×	~ 2.9
MA1-6	-80	116	MB	C	×	~ 1.7
MA1-3	-40	210				
MA1-4	-40	173	MB	C	×	~ 2.9
MA1-9	0	208		D		
MA1-1	20	241				
MA1-2	20	227				
MA2-7	-120	36				
MA2-8	-120	37	FGHAZ	C	✓	~ 0.4
MA2-5	-80	119	MB	C	×	~ 1.8
MA2-6	-80	126	FGHAZ	C	✓	~ 2.5
MA2-3	-40	174	MB	I	✓	~ 3
MA2-4	-40	206		D		
MA2-9	0	203		D		
MA2-1	20	207		D		
MA2-2	20	214		D		
MA4-9	-130	31				
MA4-7	-80	118	FGHAZ	C	×	~ 2.3
MA4-8	-80	129	FGHAZ	C	×	~ 2.7
MA4-5	-40	179	MB	I	✓	> 3
MA4-6	-40	181				
MA4-1	0	174		D		
MA4-2	0	193				
MA4-3	40	214		D		
MA4-4	40	210				

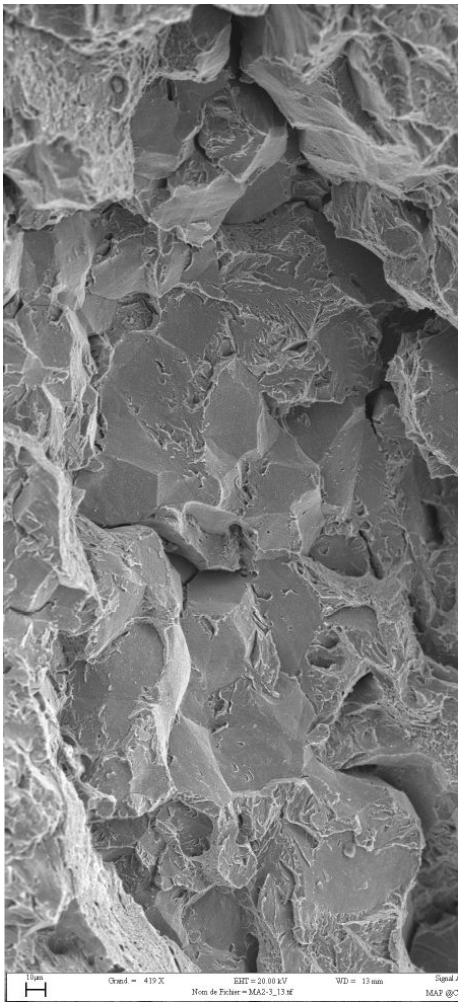
TABLE 3.10 – Bilan des observations des faciès de rupture des éprouvettes de résilience du programme Areva sur le coupon M/N. L'état NT correspond à l'état initial, les états MA1,MA2 et MA4 correspondent à un vieillissement isotherme à 450^{o}C pendant 500h, 1000h et 5000h. Pour l'amorçage, les lettres C,I et D correspondent respectivement à Clivage, Intergranulaire, Ductile. Le lieu d'amorçage indique la zone dans laquelle la rupture fragile s'est amorcée. La colonne poche d'intergranulaire isolée indique si sur la surface de rupture ont été observés des faciès de rupture intergranulaire, ces poches ne constituant pas le site d'amorçage de la rupture.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.33 – Faciès représentatif d'un amorçage intergranulaire dans le métal de base. L'image (a) permet de situer le site d'amorçage de la rupture fragile. Les photos (b) et (c) montrent la présence de rupture intergranulaire au niveau du site d'amorçage, dans le métal de base, identifiable à sa taille de grain. Clichés réalisés sur l'éprouvette MA2-3 (-40^{o}C).

3.6 Synthèse et questions soulevées

Il ressort de l'étude bibliographique et des essais effectués que le vieillissement thermique affecte notablement les propriétés à rupture des aciers faiblement alliés en activant la diffusion d'impuretés fragilisantes aux interfaces particules/matrice ou aux joints des grains. Ainsi, la faculté à estimer la fragilisation induite par le vieillissement thermique repose sur une description précise et sur une modélisation fine de la ségrégation des impuretés aux interfaces. Pour être aussi proche que possible de la réalité, le modèle de ségrégation devra évidemment tenir compte des paramètres thermodynamiques tels que les conditions de vieillissement ou l'interaction entre éléments ségrégeants, mais également de facteurs d'ordre métallurgique, tel que la taille de grain, tant son impact sur la fragilisation est importante (cf figure 3.12).

Métal de base : L'observation détaillée des faciès de rupture, sur le matériau de l'étude comme sur le matériau du programme Areva, révèle que dans chacun des cas le vieillissement thermique n'a pas modifié le mode d'amorçage de la rupture fragile. **Pourtant le matériau vieillit !** Dans le cas du métal de base de l'étude, l'amorçage est systématiquement intergranulaire. Il est clair que la contrainte critique d'amorçage de la rupture intergranulaire diminue au cours du vieillissement thermique puisque celui-ci active la diffusion d'impuretés fragilisant les interfaces. Dans les autres cas, l'amorçage se fait par clivage ce qui a priori n'implique pas les joints des grains. Comment dès lors expliquer la dégradation des propriétés à rupture ? Le vieillissement thermique affecte les propriétés des interfaces, quel rôle jouent donc les joints des grains sur l'amorçage de la rupture fragile ?
Enfin, les résultats du vieillissement du métal de base de l'étude, figure 3.15, montrent une forte dispersion des points expérimentaux, impossible à décrire avec les modèles classiquement utilisés pour prévoir les courbes enveloppes [29, 64]. En effet, sur ces éprouvettes hétérogènes, la rupture est mixte : intergranulaire dans les micro-ségrégations, clivage dans le matériau « sain ». Comment cette bimodalité affecte-t-elle les mesures macroscopiques ?

Zone à petits grains, FGHAZ : Les essais réalisés ne permettent pas de statuer sur l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés à rupture de la zone à petits grains du matériau de l'étude. En effet, l'amorçage de la rupture fragile se produit souvent dans le métal de base. Ainsi les propriétés mesurées ne sont pas représentatives de la zone à petits grains mais d'un multi-matériau {FGHAZ+MB}. La chute des ténacités mesurées au niveau du plateau fragile peut être attribuée au vieillissement des micro-ségrégations présentes dans le métal de base. Afin de mesurer les propriétés à rupture de ces zones, il faudrait envisager un autre sens de prélèvement des éprouvettes : au lieu de faire propager la fissure dans le plan (sens de laminage, travers court) du joint soudé, on pourrait choisir le plan (sens de laminage, sens travers) de sorte à éviter d'avoir des matériaux 'en couches'. Les éprouvettes découlant d'un tel prélèvement sont représentées schématiquement à la figure 3.34.

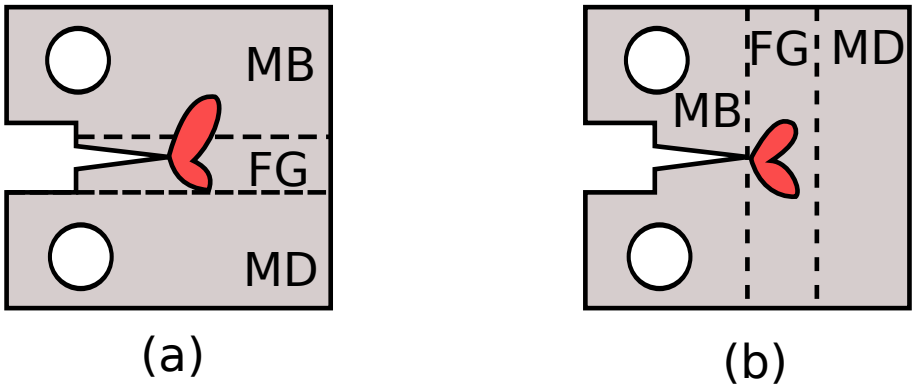


FIGURE 3.34 – Représentation schématique de la position des différentes microstructures dans une éprouvette CT et du développement de la zone plastique lors de la réalisation d'un essai. (a) Configuration actuelle, (b) Configuration proposée afin d'éviter la déviation des fissures dans le métal de base. Notations - MB : métal de base, FG : zone à petits grains, MD : métal déposé lors de l'opération de soudage.

4

Ségrégation intergranulaire

Sommaire

4.1 Introduction . . . 76
4.2 Mesure de la ségrégation aux joints des grains . . . 77
4.2.1 La spectrométrie Auger . . . 78
4.2.2 Exploitation des mesures Auger . . . 79
4.3 Modèles de ségrégation usuels . . . 81
4.3.1 Isothermes de ségrégation de Langmuir . . . 81
4.3.2 Systèmes binaires : Modèle de Mc Lean [1] . . . 82
4.3.3 Systèmes ternaires et plus complexes . . . 83
4.3.4 Cinétique de ségrégation . . . 85
4.4 Confrontation des modèles aux données bibliographiques . . . 88
4.4.1 Travaux de Erhart et Grabke [2] . . . 88
4.4.2 Influence de la taille des anciens grains austénitiques . . . 92
4.5 Mesures de la ségrégation dans l'acier 18MND5 : effet du vieillissement et du traitement thermique de détensionnement 93
4.5.1 Vieillissement isotherme du métal de base et de la FGHAZ . . . 94
4.5.2 Effet du traitement thermique de détensionnement . . . 95
4.5.3 Bilan des mesures Auger . . . 96
4.6 Développement des modèles de ségrégation et calibration des paramètres thermodynamiques . . . 97
4.6.1 Prise en compte de la taille de grain . . . 97
4.6.2 Choix des paramètres à partir de données bibliographiques . . . 101
4.6.3 Application aux résultats de l'étude . . . 102
4.6.4 Définition d'équivalents temps/température . . . 111
4.7 Effet de la composition chimique des joints des grains sur l'énergie de cohésion . . . 113
4.7.1 Modèle de Rice & Wang . . . 113
4.7.2 Applications . . . 117
4.8 Conclusion . . . 118

Ce chapitre comporte deux parties principales. La première partie concerne la ségrégation des impuretés, notamment le phosphore, aux joints des grains lors des cycles thermiques. On traite tout d'abord le cas des systèmes binaires (modèle de Mc Lean [48] plus celui des systèmes plus complexes, comme les alliages ternaires (modèle de Guttmann [65]). Dans ce cas, l'interaction entre le carbone et le phosphore est étudiée particulièrement. On s'intéresse à la détermination de la quantité d'impuretés ségrégées à l'équilibre ainsi qu'à la cinétique de ségrégation. Les modèles sont confrontés aux données de la littérature, ainsi qu'à nos propres résultats. La seconde partie est consacrée à l'effet de la ségrégation sur la cohésion des joints des grains.

4.1 Introduction

Nota En métallurgie, le terme de ségrégation désigne des phénomènes très variés. Dans le cadre des procédés de solidification, il est utilisé pour décrire le gradient de composition chimique existant au sein même du lingot. Dans ce contexte, le terme de ségrégation désigne des entités micrométriques-millimétriques qui apparaissent au cours de la solidification telles que les micro-ségrégations évoquées aux chapitres précédents. Dans le chapitre qui suit, le terme ségrégation réfère à la ségrégation d'interface, c'est-à-dire la migration d'éléments d'addition ou d'impuretés vers les joints de grains (échelle nano/micrométrique).

Depuis près de deux cent ans, pour développer des nuances d'aciers aux propriétés optimisées pour leurs utilisations, les métallurgistes ajoutent des éléments d'addition et doivent composer avec les impuretés présentes dans les coulées. En 1894, Arnold [66] fut le premier à s'intéresser, de manière systématique, à l'effet de ces impuretés sur la qualité de l'acier produit. De son étude se dégage un premier constat : certains éléments (P, S, As) favorisent l'apparition d'une rupture fragile étrangement lisse. En 1900, l'origine de cette fragilisation reste encore floue mais Krupp et Schmitz [54] remarquent déjà que la trempe des aciers permet d'éviter ce phénomène. Mieux, dès 1919 Greaves [53] montre que des aciers initialement fragilisés peuvent être dé-fragilisés et propose un cycle thermique de dé-fragilisation : réchauffage du matériau jusqu'à 600^{o}C suivi d'une trempe eau. A la même période, Philpot [67] montre que la rupture fragile lisse mise en évidence par Arnold [66] n'est autre que de la rupture intergranulaire et qu'elle se déclenche préférentiellement aux anciens joints de grains austénitiques. Avant 1940, de nombreuses propriétés de la ségrégation interfaciale sont donc connues, sans que les auteurs ne sachent précisément ni l'origine de cette ségrégation ni comment la mesurer. Il faut attendre les travaux de McLean et Northcott en 1948 [5] pour que la communauté scientifique comprenne que cette fragilisation est induite par la ségrégation d'éléments aux joints des grains. A partir de ce moment là et, plus tard, avec l'avènement de la spectrométrie Auger, de nombreuses études ont été menées afin de caractériser le pouvoir fragilisant ou durcissant des différents éléments.
A partir de 1980, Seah [68] et Hondros et Seah [69] fournissent une classification des éléments en fonction de leur pouvoir fragilisant. Cette classification, présentée sous forme de graphique est en partie reprise à la figure 4.1 : plus l'enthalpie de sublimation d'un élément est élevée, plus cet élément augmente la cohésion du joint de grain et inversement.

D'un point de vue théorique, McLean [1, 48] propose en 1957 et 1958 une modélisation du mécanisme de ségrégation permettant de prédire l'état d'équilibre et la cinétique d'enrichissement des joints des grains en éléments, pour des systèmes binaires. Ce modèle pionnier a été appliqué avec succès à de nombreux alliages binaires. Cependant les aciers industriels sont plus complexes et ne peuvent se résumer à des systèmes binaires. C'est pourquoi, en 1975, Guttmann [6] étend ce modèle à des systèmes ternaires ou multiples, plus représentatifs de la complexité des aciers, en intégrant l'interaction entre éléments et leurs éventuelles compétitions au niveau des sites de ségrégation. Malgré leur simplicité et des hypothèses parfois réductrices, ces deux modèles sont, encore aujourd'hui, les plus utilisés pour décrire la ségrégation aux interfaces.
Dans le chapitre précédent, l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés à rupture du matériau a été attribué à la ségrégation d'éléments aux joints des grains. Les facteurs thermodynamiques ou métallurgiques influents sur la sensibilité au vieillissement

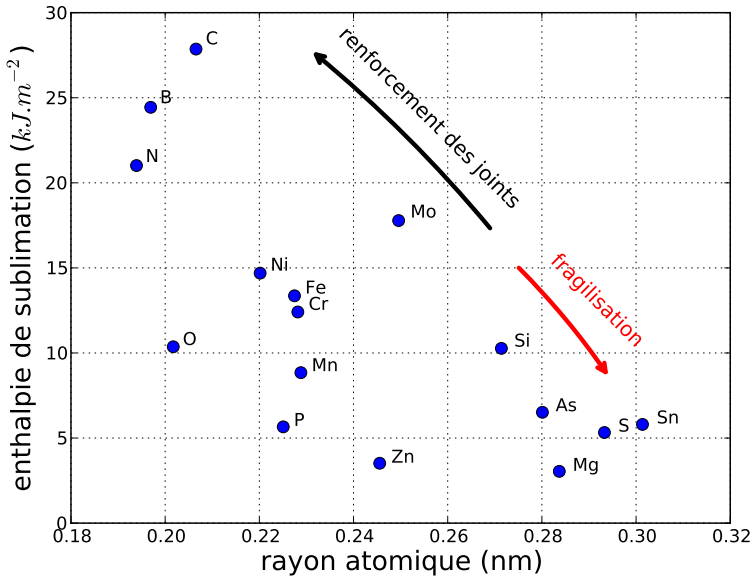


FIGURE 4.1 – Classification des éléments en fonction de leur effet sur la cohésion des joints des grains, d'après Seah [68] et Hondros et Seah [69]

thermique ont été identifiés. L'un des objectifs de ce chapitre est de reprendre ces facteurs et de comprendre comment ils jouent sur la ségrégation aux joints des grains. Après une brève description de la spectrométrie Auger, outil d'analyse essentiel pour quantifier la ségrégation d'éléments aux joints des grains, le chapitre s'articule autour de l'illustration de l'effet du vieillissement sur la chimie du joint de grain en s'appuyant sur les résultats issus de la littérature.
Viennent ensuite les modèles d'équilibre (système binaire / ternaire) qui permettent de prévoir l'état de ségrégation du matériau puis les cinétiques d'approche de ces états d'équilibre. Dans chacun des cas, les limites des modèles sont pointées et leurs extensions à des milieux finis, qui permettent de tenir compte de l'effet de la taille des grains, est proposée. Enfin les résultats obtenus au cours de l'étude sont analysés au regard des différents modèles proposés.
Pour les besoins du chapitre, tous les modèles seront testés et calibrés sur deux familles de matériaux entraînant deux jeux de paramètres. Les aciers ferritiques dit 'IF' (pour interstitial free) et l'acier bainitique 18MND5 (A533B ou A508 -forgé) qui est l'objet de l'étude. Le choix des aciers IF est dû à l'abondance des mesures de ségrégations sur des systèmes pseudo-binaires ou ternaires. Ces données servent à la vérification des tendances prédites par les modèles, quand les données pour le 18MND5 n'ont pu être trouvées. Les modèles sont ensuite appliqués au matériau de l'étude.
Le chapitre se termine par la définition d'un traitement thermique de détensionnement susceptible d'augmenter la durée d'utilisation des centrales.

4.2 Mesure de la ségrégation aux joints des grains

La ségrégation d'éléments aux joints des grains a été mise en évidence au siècle dernier par des mesures électrochimiques (méthode des potentiels appliquée sur une surface de rupture intergranulaire) [5] et par des mesures de spectroscopie sur des morceaux de joint

de grain. Ces observations qualitatives ont mis en lumière l'effet néfaste que pouvaient avoir certains éléments fragilisants (S, P) sur la tenue des joints des grains. Malheureusement, les mesures ne permettaient pas de quantifier précisément la concentration des joints de grains en impuretés, données pourtant essentielles pour comprendre l'effet de la 'chimie' du joint de grain sur ses propriétés 'mécaniques'. C'est pourquoi, depuis près de cinquante ans, des techniques d'analyse de surface sophistiquées ont été développées. Parmi ces outils, on distingue deux catégories : des techniques classiques d'analyse des surfaces (XPS, ISS, RBS, AES, SIMS) et des méthodes microscopiques (sonde atomique, MET). Ces méthodes ont en commun de posséder une excellente résolution spatiale, de permettre l'identification des éléments ségrégés et surtout de fournir une mesure quantitative assez précise de la concentration de chaque élément présent aux joints des grains.

Parmi ces outils, le spectromètre Auger (AES) est de loin le plus répandu pour analyser les concentrations aux joints des grains. Son principe est brièvement décrit dans cette partie, une description plus détaillée pouvant être trouvée dans les livres de Seah et Dench [70] et Briggs et Seah [71].

4.2.1 La spectrométrie Auger

Le spectromètre Auger est un MEB doublé d'un détecteur Auger et souvent d'un fractureur in-situ. Le principe général est assez simple : un faisceau d'électrons d'énergie souvent comprise entre 1 et 10 keV excite les atomes présents en surface de l'échantillon. Lors de leur dés-excitation, ces atomes peuvent émettre soit des rayons X (donnant une information sur la composition moyenne de la zone excitée) soit des électrons Auger (figure 4.2). Ces derniers sont reémis par tous les atomes présents dans le volume sollicité par les électrons incidents, mais seuls quelques uns (ceux émis par les atomes situés à quelques couches atomiques de la surface libre) ont assez d'énergie pour échapper aux interactions et être collectés par le détecteur Auger. De fait les électrons Auger fournissent une information très locale de la composition chimique de la surface observée. Si cette surface est une surface de rupture intergranulaire, les électrons Auger véhiculent l'information sur la concentration des éléments au joint de grain. Chaque électron Auger est caractéristique d'une couche atomique d'un élément. L'énergie mesurée est corrélée au numéro atomique de l'élément, Z, via la relation :

$$E_{wxy} = E_w(Z) - E_x(Z) - E_y(Z) - \mathcal{F} + \mathcal{R} \tag{4.1}$$

où $E_w(Z)$, $E_x(Z)$, $E_z(Z)$ sont les énergies des couches atomiques, w, x et z de l'élément de numéro atomique Z. $\mathcal{F}$ représente une énergie d'interaction et $\mathcal{R}$ une énergie de relaxation. Ces deux termes sont définis en détail dans l'ouvrage de Briggs et Seah [71] (page 95).

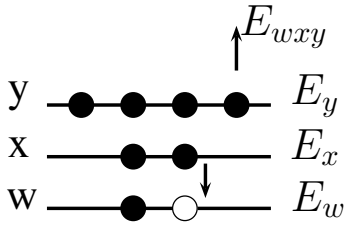
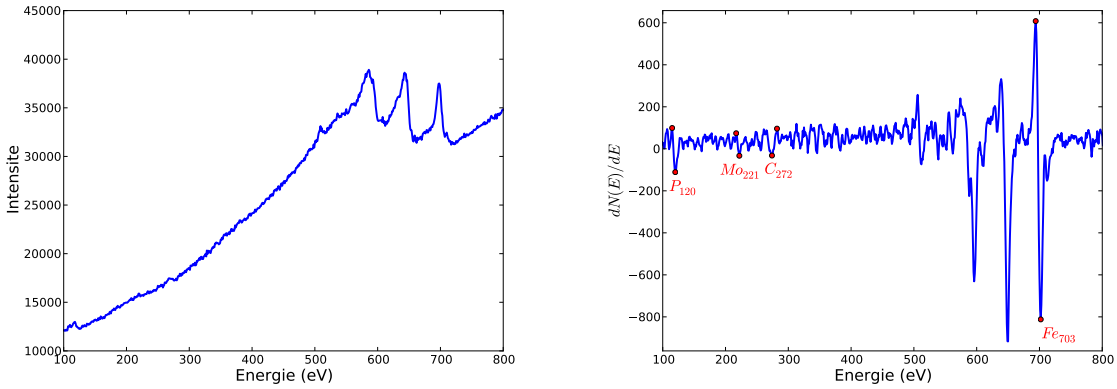


FIGURE 4.2 – Electrons réémis lors de la dé-excitation des atomes proches de la surface

4.2.2 Exploitation des mesures Auger

Le spectromètre Auger fournit un spectre, intensité du signal/énergie de l'électron Auger (cf figure 4.3(a)). La dérivée de ce spectre donne accès au rapport pic/pic entre deux éléments présents à l'interface. Dans le cas d'aciers faiblement alliés, les éléments sont tous comparés au pic du Fer situé à 703eV (cf figure4.3(b)).



(a) (b)

FIGURE 4.3 – (a) Spectre Auger, (b) Spectre dérivé

La conversion de ce pic en concentration d'éléments aux joints des grains donne lieu à de nombreux désaccords dans la littérature : certains auteurs assimilent la mesure pic/pic (en anglais PHR pour 'peak height ratio') à la moitié de la concentration du joint de grain, d'autres auteurs utilisent un facteur correctif [71–73]. De manière générale, en analyse des surfaces, il est 'admis' que, lors de la rupture, le joint de grain, d'épaisseur δ, se casse en son milieu et que les éléments présents dans le joint de grain se répartissent équitablement entre chacune des surfaces libres, d'épaisseur $\delta/2$, nouvellement créées. Le rapport pic/pic corrigé avec la formule ci-dessous fournit la concentration en surface de l'élément qui est aussi, à mon avis, la concentration du joint de grain. En effet, comme cela est mentionné dans le paragraphe précédent, les électrons Auger recueillis par le détecteur proviennent de plusieurs couches atomiques. Ils fournissent donc une information en volume.
Si n_i est le nombre total d'atomes de l'élément i présents dans le joint avant rupture, la mesure pic/pic corrigée donne $C_i \approx (n_i/2)/(S\delta/2) = n_i/S\delta$, si la concentration de l'élément dans la matrice est négligeable, ce qui correspond à la concentration initiale du joint de grain (S est la section du faisceau d'électrons)

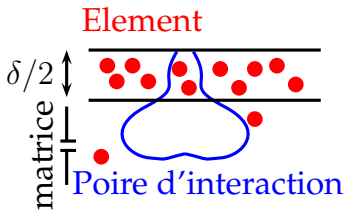


FIGURE 4.4 – Représentation schématique des zones sollicitées par le faisceau d'électrons et de l'information véhiculée par les électrons Auger

Selon la vision de l'auteur, les conversions pic/pic fournissent des résultats assez différents, c'est pourquoi, d'un article à l'autre, les mesures ne sont pas toujours comparables. Ici, l'important n'est pas d'apporter une solution définitive mais de se fixer une méthode d'analyse pour que toutes les concentrations aux joints des grains présentées dans ce document soient calculées en utilisant la même procédure, celle employée par [71–73], même si la méthode diffère de celle utilisée dans l'article original.

Calcul des facteurs correctifs

Si l'effet du libre parcours moyen inélastique (i.m.f.p 'inelastic mean free path') des électrons Auger émis par un élément X, λ_X, est pris en compte dans l'analyse des spectres, le signal émis par l'élément X doit être corrigé d'un facteur k_X^S. Seah et Dench [70], ont montré qu'en première approximation (i.e en négligeant les électrons rétro-diffusés) ce facteur s'écrit :

$$k_X^S = \left[1 - \exp\left(-\frac{e}{\lambda_X cos\theta}\right)\right]^{-1} \tag{4.2}$$

où θ est l'angle d'acceptance du spectromètre Auger, λ_X le i.m.f.p de l'élément X et e l'épaisseur de la zone sondée par les électrons Auger. La concentration à l'interface de l'élément X, C_X^S est ensuite estimée grâce à la relation :

$$C_X^S = k_X^S \frac{I_X^S/I_X^0}{\sum_M I_M^S/I_M^0} - (k_X^S - 1)\frac{I_X^B/I_X^0}{\sum_M I_M^B/I_M^0} \tag{4.3}$$

où I_X^S et I_M^S sont les intensités des signaux Auger, sur une surface libre de l'élément X et du constituant majoritaire M, I_X^B et I_M^B les intensités de ces éléments dans la matrice (Bulk) et I_X^0 et I_M^0 les intensités de référence de l'élément pur. Dans le cas d'un acier faiblement allié, c'est-à-dire quand le Fer est l'élément majoritaire, Guttmann et Dumoulin [73] ont montré que l'équation 4.3 se réécrit simplement :

$$C_X^S = K_X^S \frac{I_X^S}{I_{Fe}^S} - K_X^B \frac{I_X^B}{I_{Fe}^B} \tag{4.4}$$

avec $K_X^S = k_X^S(I_X^0/I_{Fe}^0)^{-1}$ et $K_X^B = (k_X^S - 1)(I_X^0/I_{Fe}^0)^{-1}$ et où I_X^S/I_{Fe}^S I_X^B/I_{Fe}^B sont les PHR de l'élément X et du Fer sur une surface libre et dans la matrice. Les valeurs de k_X^S, K_X^S, K_X^B ont été calculées par Seah et Dench [70], les valeurs des intensités pour les éléments purs, I_X^0 proviennent du *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* [74]. Ces valeurs sont rappelées dans le tableau 4.1, pour les éléments d'intérêt de cette étude (C,P,Mo,Cr).

Element X	Energie (eV)	k_X^S	K_X^S	K_X^B	I_X^0
P	120	2.34	1.13	-	-
C	272	2.92	2.68	-	-
Mo	186	4.14	1.57	1.49	-
Cr	529	3.86	2.84	2.10	-

TABLE 4.1 – Valeurs des coefficients utilisés pour le dépouillement des mesures Auger, pour un électron Auger incident d'énergie 3keV, d'après [65, 70, 74]. Le facteur K_X^B n'est pas donné pour le phosphore et le carbone car en pratique leurs concentrations dans la matrice sont si faibles que $I_C^B/I_{Fe}^B \sim I_P^B/I_{Fe}^B \sim 0$

4.3 Modèles de ségrégation usuels

Après des vieillissements thermiques isothermes, les aciers faiblement alliés révèlent un comportement mécanique ou à rupture différent (bande de Lüders [75–77], décohésion des interfaces particules/matrice, apparition de rupture intergranulaire). Ces modifications du comportement sont attribuées à la ségrégation d'éléments résiduels dans les zones 'perturbées' du réseau (dislocation [78], interface particule/matrice [79] ou joint de grain [35, 39]). Durant le maintien isotherme, les systèmes évoluent vers un état d'équilibre de sorte à minimiser l'énergie interne du système {interface + matrice }.
D'un point de vue thermodynamique, les joints des grains sont définis par rapport au réseau cristallin à l'aide des fonctions d'excès de Gibbs[80], qui traduisent l'augmentation de l'énergie interne du système {réseau cristallin + joint de grain} engendrée par la présence d'un défaut. Dans le cas d'un acier, constitué d'une matrice de fer et d'éléments en solution solide (en insertion ou en substitution dans le réseau), une manière de diminuer l'énergie interne du système consiste à faire migrer ces éléments vers les joints des grains (à condition bien sûr que cette évolution soit thermodynamiquement favorable [81]) : c'est la ségrégation. Dans ce qui suit, le terme ségrégation réfère au changement des concentrations des éléments en solution solide dans le joint de grain et non à la précipitation (la solubilité d'un élément dans le joint de grain est souvent supérieure à celle dans la matrice [82]).
Dans la littérature, deux types de ségrégation sont décrites : la ségrégation dite d'équilibre, qui résulte de l'interaction joints des grains / éléments en solution et la ségrégation dite hors d'équilibre dont l'une des origines est l'interaction entre joints des grains / lacunes / éléments. La ségrégation hors d'équilibre est surtout utilisée pour comprendre la ségrégation induite par l'irradiation, alors que la ségrégation d'équilibre sert à décrire les phénomènes liés au vieillissement thermique. Dans la suite du chapitre, nous nous limitons donc à l'étude de la ségrégation d'équilibre. Les modèles présentés sont de type 'Bulk diffusion' et s'appuient sur les travaux de Langmuir [47, 83].

4.3.1 Isothermes de ségrégation de Langmuir

Soit un système fermé composé d'un élément majoritaire, M formant la matrice, de $\mathcal{N}$ éléments en solution solide et d'un joint de grain (supposé avoir une épaisseur finie). La ségrégation au joint de grain n'est alors qu'une redistribution des éléments en solution entre la matrice et le joint de grain. Pour obtenir la relation liant la quantité d'éléments restant en solution dans la matrice à celle ségrégée au joint de grain, Langmuir suppose qu'à l'équilibre le potentiel chimique des éléments dans le joint est égal à celui dans la matrice, ce qui se traduit, pour chaque élément i, $i \in [1, \mathcal{N}]$ par [84–86] :

$$\Delta G = (\mu_i^{gb} - \mu_i^B) - (\mu_M^{gb} - \mu_M^B) = 0 \tag{4.5}$$

où $\mu_i^{gb,B}$ est le potentiel de l'élément i dans le joint de grain (gb) ou dans la matrice (B). En utilisant la relation liant le potentiel chimique à l'activité, $\mu_i = \mu_i^0 + RTln(a_i)$, cette équation se réécrit :

$$\frac{a_i^{gb}}{a_M^{gb}} = \frac{a_i^B}{a_M^B} exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \tag{4.6}$$

où l'énergie standard molaire de ségrégation, ΔG_i^0

$$\Delta G_i^0 = (\mu_i^0 - \mu_i^{0,gb}) - (\mu_M^0 - \mu_M^{0,gb}) \neq 0 \tag{4.7}$$

est définie comme une combinaison des potentiels chimiques standard de l'élément M dans la 'matrice' et le joint de grain (gb) et des potentiels chimiques standard de l'élément i en solution dans l'élément M, dans la matrice et dans le joint.
L'activité d'un élément i, a_i, s'écrit de manière générale, comme le produit du coefficient d'activité γ_i et de la concentration C_i de l'élément. Avec cette formulation, $C_M = 1 - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} C_i$, l'équation 4.6 se réécrit d'après Lewis et Randall [87] sous la forme :

$$\frac{C_i^{gb,eq}}{1 - \sum_{j=0}^{\mathcal{N}} C_j^{gb,eq}} = \frac{C_i^B}{1 - \sum_{j=0}^{\mathcal{N}} C_j^B} exp\left(-\frac{\overbrace{\Delta G_i^0 + \Delta G_i^E}^{\Delta G_{seg}}}{RT} \right) \tag{4.8}$$

où $\Delta G_i^E = RTln\left(\frac{\gamma_i^{gb}\gamma_M}{\gamma_i\gamma_M^{gb}}\right)$ est l'excès de l'énergie molaire de ségrégation de Gibbs. Ce terme décrit l'écart entre le comportement idéal du système thermodynamique (décrit par ΔG_i^0) et le comportement réel. $\Delta G_i^0 = \Delta H_i^0 - T\Delta S_i^0$ avec ΔH_i^0 et ΔS_i^0 indépendants de la température et de la concentration en impureté de la matrice.

4.3.2 Systèmes binaires : Modèle de Mc Lean [1]

En 1957, Mc Lean [1] aborde le problème différemment, en considérant l'énergie de distorsion du réseau induite par l'atome de soluté. Avant d'entrer dans les détails, il faut avoir à l'esprit que les joints de grains mais aussi les interfaces particules/matrice introduisent des défauts dans la périodicité du réseau cristallin. Ces dés-alignements du réseau cristallin induisent des distorsions des sites atomiques. Il en existe de trois sortes : des sites 'dilatés' ayant un volume plus grand que les sites atomiques de la matrice, des sites 'comprimés' et des sites 'inchangés'. L'idée de Gorsky [88], reprise par Mc Lean [1] est qu'un atome de soluté, de diamètre plus élevé que le 'solvant', en insertion dans le réseau cristallin, provoque une distorsion du réseau plus grande que si il se trouvait dans un site 'dilaté', et parallèlement un atome de soluté plus petit que le solvant s'insèrera plus facilement dans un site déjà 'comprimé'. Mc Lean traduit ce postulat en écrivant l'énergie libre d'un système distordu constitué de $N + n$ sites atomiques occupés par $P + p$ atomes de soluté. Dans ce formalisme N (resp. n) est le nombre de sites atomiques non déformés (resp. distordus favorablement pour le soluté[1]) et P (resp. p) le nombre d'atomes de soluté occupant des sites non déformés (resp. distordu favorablement). Pour effectuer le bilan d'énergie, il introduit également E le supplément d'énergie de distorsion induit par la présence d'un atome de soluté dans un site non déformé et e le supplément d'énergie de distorsion induit par la présence d'un atome de soluté dans un site distordu 'favorablement'. Avec ces notations, l'énergie libre du système s'écrit :

$$F = pe + PE - kT\left[\ln n!N! - \ln (n-p)!p!(N-P)!P!\right] \tag{4.9}$$

Mc Lean utilise ensuite le principe de thermodynamique qui postule que lors d'une transformation isotherme et isobare, tout système évolue vers l'état qui minimise son énergie libre. La concentration de l'interface à l'équilibre, C^{gb}, est donc la valeur du rapport $p/(n-p)$ qui minimise l'équation 4.9. Soit :

1. i.e 'dilatés' si l'atome soluté est plus gros que l'atome de la matrice et 'comprimé' dans le cas inverse

$$\frac{p}{n-p} = \frac{P}{N-P}\exp\left(\frac{E-e}{kT}\right) \tag{4.10}$$

Avec les notations usuelles, l'équation 4.10 se réécrit :

$$C^{gb,eq} = \frac{C^B \exp\left(\Delta G^0/RT\right)}{1 - C^B + C^B \exp\left(\Delta G^0/RT\right)} \overset{C^B \text{ petit}}{\approx} \frac{C^B \exp\left(\Delta G^0/RT\right)}{1 + C^B \exp\left(\Delta G^0/RT\right)} \tag{4.11}$$

avec : $C^{gb,eq}/(1-C^{gb,eq}) = p/(n-p)$ concentration de soluté dans l'interface à l'équilibre

$C^B/(1-C^B) = P/(N-P)$ concentration de soluté dans la 'matrice'

$\Delta G^0 = (E-e)/\mathcal{N}$

Cette approche énergétique a permis à Mc Lean de fournir une description quantitative de l'état d'équilibre vers lequel tend un système binaire ou 'pseudo-binaire'[2]. Le modèle décrit par Mc Lean [48] revient à appliquer l'isotherme de ségrégation de Langmuir (eq. 4.8) à un système binaire, idéal infiniment dilué (i.e avec $a_i = C_i$ et $\Delta G_i^E = 0$). Pour cette raison l'équation 4.11 est souvent appelée isotherme de Langmuir-Mc Lean. Ce modèle a été appliqué avec succès à de nombreux alliages binaires ou pseudo-binaires pour décrire la ségrégation du phosphore, du bore, du carbone ou du manganèse dans une matrice de fer de structure cubique centrée [89–92].

4.3.3 Systèmes ternaires et plus complexes

Les alliages 'réels', notamment les aciers utilisés dans l'industrie nucléaire, sont composés de multiples éléments et ne peuvent plus être considérés comme des systèmes binaires. Zhang et al. [93] montrent par exemple, que dans un acier IF faiblement allié ((wt.%) C=0.028, Mn=1.56, S=0.0054, P=0.016, Nb=0.046 et B=0.00074), la concentration au joint de grain en P baisse quand la température augmente alors que la concentration en S augmente (figure 4.5) : ce qui est contraire aux tendances prévues par le modèle de Mc Lean qui prédit une chute des deux concentrations avec l'augmentation de la température. Zhang et al. expliquent cet écart par rapport au modèle de Mc Lean en invoquant une forte interaction entre le S et le P.
Ce résultat n'est pas un fait isolé, puisque Grabke et Erhart [2] ou encore Guttmann et Dumoulin [65] ont montré que, dans le cas d'alliages 'réels', il peut exister une interaction entre les éléments ségrégeant aux joints de grains, pouvant être 'attractive' (la ségrégation d'un élément entraîne une augmentation de la ségrégation de l'autre élément) ou 'répulsive'. Ces interactions se traduisent par des écarts aux concentrations d'équilibre prévues par le modèle de Mc Lean [48], écarts d'autant plus marqués que les interactions entre éléments sont fortes.

Modèle d'équilibre de Guttmann [6, 94]

Pour tenir compte des interactions entre éléments, Guttmann [65], propose de modifier l'équation d'équilibre écrite par Mc Lean en ajoutant :

– La possibilité d'une compétition au niveau des sites de ségrégation pour les éléments ségrégeant dans des sites de même nature

2. Système avec plus de deux constituants mais suffisamment dilués pour que le comportement soit approché par un comportement idéal $C_i = a_i$ et $\Delta G_i^E = 0$

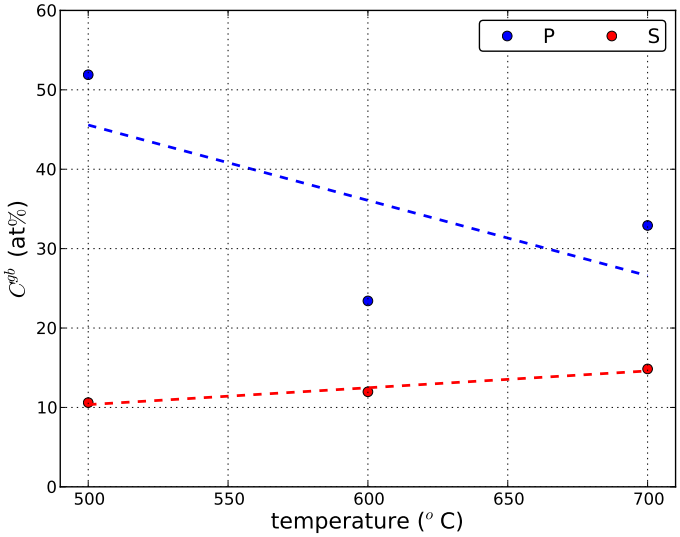


FIGURE 4.5 – Evolution de la concentration d'équilibre au joint de grain en soufre (S) et en phosphore (P) en fonction de la température. Mesures effectuées sur un acier à faible teneur en interstitiels (IF) par Zhang et al. [93]

– La modification de l'énergie libre de ségrégation engendrée par la présence de plusieurs éléments dans le joint de grain, interagissant entre eux

Pour prendre en compte ces modifications, Guttmann [65] utilise les isothermes de ségrégation de Langmuir pour un système non idéal, c'est à dire avec $\Delta G_i^E \neq 0$.

Le modèle d'équilibre développé par Guttmann [65], s'écrit

$$C_i^{gb,eq} = \frac{C_i^0 \exp\left(\Delta G_i/(RT)\right)}{1 + C_i^0 \exp\left(\Delta G_i/(RT)\right) + C_j^0 \exp\left(\Delta G_j/(RT)\right)} \tag{4.12}$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i^0 - T\Delta S_i^0 \underbrace{-2\alpha_{ii} C_i^{gb} + \alpha_{ij} C_j^{gb}}_{\Delta G_i^E} \tag{4.13}$$

où le coefficient α_{ii} (resp. α_{ij}) est le coefficient d'interaction entre deux atomes i (resp. deux atomes i et j) et c^0, le pourcentage de sites atomiques favorablement distordus accessibles pour l'élément.

La prise en compte de la non-idéalité du système introduit deux nouveaux coefficients : α_{ii} et α_{ij}.

Si $\alpha_{ij} > 0$ (resp. $\alpha_{ii} < 0$), l'interaction entre les éléments i et j (resp i et i) est dite 'attractive'. La présence de l'élément i dans le joint de grain va augmenter la ségrégation de l'élément j (resp. i) par rapport à ce qu'elle aurait été dans un système binaire. C'est le cas, par exemple, dans le fer$-\alpha$ pour le couple {P-Ti} [95] ou le couple {Sb-Ti} [73].

Inversement, si $\alpha_{ij} < 0$ (resp. $\alpha_{ii} > 0$),l'interaction entre les éléments i et j (resp i et i) est dite 'répulsive'. La présence de l'élément i dans le joint de grain va diminuer la ségrégation de l'élément j (resp. i) par rapport à ce qu'elle aurait été dans un système binaire. C'est le cas, par exemple, dans le fer$-\alpha$ pour le couple {C-P} [2] ou le couple {B-P} [96].

4.3.4 Cinétique de ségrégation

Les modèles de Mc Lean [48] et Guttmann [65] présentés ci-dessus décrivent l'état d'équilibre. Cependant en thermodynamique il y a un autre paramètre clef : la cinétique d'approche de cet état d'équilibre. Historiquement, le modèle cinétique établi par Mc Lean [48] et applicable au vieillissement isotherme d'un système binaire est la première relation simple à avoir été proposée. Depuis les travaux de Mc Lean [48], d'autres auteurs, dont Militzer et Wieting [97], ont fourni des modèles cinétiques valides dans un cadre plus général (systèmes ternaires, cycles thermiques anisothermes) qui englobent le problème résolu par Mc Lean. Cependant, en raison de sa simplicité d'utilisation, la relation de Mc Lean est toujours largement utilisée. C'est pourquoi, dans cette partie, nous présentons les modèles cinétiques de Mc Lean et de Militzer et Wieting [97] (alors que seul le second est réellement nécessaire).
Ces deux modèles traitent de la cinétique de diffusion en une dimension, pour un milieu semi-infini. Les notations utilisées sont introduites dans les schémas de la figure 4.6.

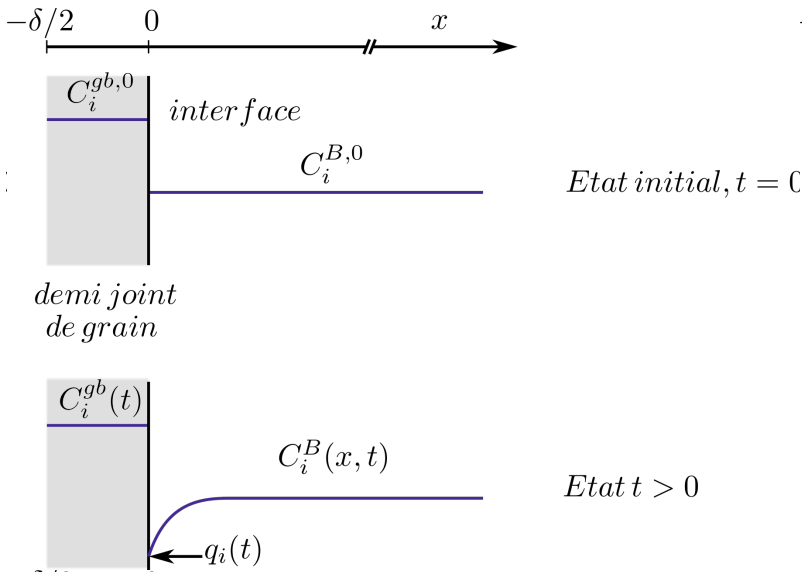


FIGURE 4.6 – Notations utilisées pour décrire la cinétique d'enrichissement des joints des grains.

Maintien isotherme des systèmes binaires

Pour étudier la cinétique de ségrégation à une température T_1, Mc Lean [1] suppose qu'à un temps négatif (i.e avant que le maintien à la température T_1 ne commence) le système était à l'équilibre à une température T_0 (avec $T_0 > T_1$). A l'instant $t < 0$, les concentrations en soluté dans la matrice et dans le joint, $C^{B,0}$ et $C^{gb,0} = C^{gb,eq0}$, sont supposées homogènes. Il suppose ensuite qu'à l'instant $t = 0$ se produit une chute brutale de température entre T_0 température T_1. Cette transition est si rapide qu'aucun phénomène de diffusion n'a le temps de se déclencher, si bien qu'à l'instant initial, la concentration du joint de grain en soluté reste égale à $C^{gb,eq0}$. Pour résoudre le problème de diffusion, Mc Lean introduit deux grandeurs :

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{C^{gb}(t=0)}{C(x\mapsto\infty,t=0)} = \frac{C^{gb,eq0}}{C^{B,0}} \\ \alpha_1 &= \frac{C^{gb}(t)}{q(t)} \end{aligned} \tag{4.14}$$

Pour $t > 0$, le matériau est maintenu à la température T_1, jusqu'à ce que la concentration du joint de grain en soluté atteigne la valeur d'équilibre définie pour la température T_1, $C^{gb,eq1}$, prévue par la relation 4.3.2. Pour décrire l'évolution de la concentration en soluté au joint de grain au cours du temps, $C^{gb}(x,t)$, Mc Lean émet deux hypothèses :

Hyp.1 : Le diamètre du grain est très supérieur à l'épaisseur du joint de grain
Hyp.2 : La concentration en soluté dans le joint de grain est uniforme (i.e $\forall t$, $\partial C^{gb}(x,t)/\partial x = 0$)

Ces hypothèses permettent de réduire le problème de la diffusion d'un grain vers un joint de grain à celui de la diffusion d'éléments depuis un massif semi-infini au travers d'une interface.

Dans ces conditions la diffusion du soluté dans le grain, $C^B(x > 0, t)$, vérifie la loi de diffusion de Fick qui, en uni-dimensionnel, s'écrit :

$$D\frac{\partial^2 C^B(x>0,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial C^B(x>0,t)}{\partial t} \tag{4.15}$$

Sous l'effet du gradient de composition à l'interface avec le joint de grain, la diffusion va s'amorcer et alimenter le grain en soluté. La concentration du soluté dans le joint de grain, $C^{gb}(t)$, va croître au rythme donné par la relation :

$$\frac{\delta}{2}\frac{\partial C^{gb}(t)}{\partial t} = -D\frac{\partial C^B(x=0,t)}{\partial x} \tag{4.16}$$

qui traduit la conservation du flux d'atomes de soluté au travers de l'interface.

Mc Lean résout les équations de la diffusion, 4.15, et de conservation du flux d'atomes, 4.16, en utilisant une transformation de Laplace [3]. L'évolution du profil de concentration proche du joint de grain est alors donnée par :

$$C^B(x \leq 0, t) = C^{B,0} - C^{B,0}(1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_1}) \exp\left(\frac{2x}{\alpha_1\delta} + \frac{4Dt}{\alpha_1^2\delta^2}\right) erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{2\sqrt{Dt}}{\alpha_1\delta}\right) \tag{4.17}$$

En prenant la solution en $x = 0$, il obtient la concentration au niveau de l'interface, $q(t)$, $(q(t) = C^{gb,1}/\alpha_2)$.

3. $\overline{C}(x,t) = \int_0^\infty C(x,t)\exp(-pt)\mathrm{d}t$

La concentration du joint de grain en soluté, s'écrit donc [48] :

$$C^{gb}(t) = C^{gb,eq1} - C^{B,0}(\alpha_1 - \alpha_0)\exp\left(\frac{4Dt}{\alpha_1^2\delta^2}\right) erfc\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{\alpha_1\delta}\right) \tag{4.18}$$

où

$C^{gb}(t)$	est la concentration dans le joint de grain au temps t
$C^{gb,eqO}$	la concentration de soluté au joint de grain à l'équilibre, à la température T_0
$C^{gb,eq1}$	la concentration de soluté au joint de grain à l'équilibre, à la température T_1
$C^{B,0}$	la concentration en soluté dans le grain à l'instant initial
α_0	le ratio, $C^{gb,eq0}/C^{B,0}$
α_1	le ratio, $C^{gb,eq1}/C^{B,0}$
D	le coefficient de diffusion du soluté dans la matrice à la température T_1
t	le temps
δ	l'épaisseur du joint de grain

Cinétique généralisée : Modèle de Militzer et Wieting [97]

Soit un milieu semi infini, contenant $\mathcal{I}$ éléments en solution. A l'instant initial, $t = 0$, la concentration de l'élément i dans le joint de grain est $C_i^{gb,0}$ et celle dans la matrice $C_i^{B,0}$. Contrairement au modèle de Mc Lean, il n'y a pas d'hypothèses sur $C_i^{gb,0}$ et $C_i^{B,0}$, ces valeurs pouvant être quelconques [4]. La seule hypothèse formulée par Militzer et Wieting [97] est qu'à l'instant initial, la concentration de l'élément i dans la matrice est uniforme. Les notations sont présentées à la figure 4.6, où le demi-joint de grain, d'épaisseur $\delta/2$ est situé en $x < 0$, alors que la matrice s'étend le long des $x > 0$.
A l'instant t, le système a évolué et le profil de l'élément i dans la matrice a été modifié. Proche du joint de grain, la matrice s'appauvrit en élément i puisque celui-ci ségrège au joint de grain. La concentration de l'élément i à l'interface, est notée $q_i(t)$ et s'écrit différemment selon le système étudié (système binaire ou ternaire, avec compétition ou non dans les sites de ségrégation). L'équation décrivant $q_i(t)$ est donnée par l'équation 4.19.

Sous ces hypothèses, la résolution du problème de diffusion pour chaque élément i présent en solution dans la matrice fournit les relations [97] :

$$\begin{aligned} C_i^{gb}(t) &= C_i^{gb,0} + 2\frac{C_i^{B,0}}{\sqrt{\pi\delta/2}}\sqrt{\int_0^t D_i(t')dt'} - \frac{1}{\sqrt{\pi\delta/2}}\int_0^t \frac{q_i(t')D_i(t')}{\sqrt{\int_{t'}^t D_i(t'')dt''}}dt' \\ &\text{avec :} \quad D_i(t) = D_i^0\exp\left(-Q_i/RT(t)\right) \\ &\qquad q_i(t) = \frac{C_i^B\exp\left(-\Delta G_i(t)/RT(t)\right)}{1+C_i^B\exp\left(-\Delta G_i(t)/RT(t)\right)} \quad \text{(sans compétition)} \\ &\qquad q_i(t) = \frac{C_i^B\exp\left(-\Delta G_i(t)/RT(t)\right)}{1+\sum_{j\in\mathcal{I}} C_j^B\exp\left(-\Delta G_j(t)/RT(t)\right)} \quad \text{(avec compétition [43])} \end{aligned} \tag{4.19}$$

Cette solution, développée dans un cadre extrêmement général, s'applique aussi bien pour l'étude de la cinétique des systèmes binaires que ternaires, pour des maintiens isothermes

4. En pratique on choisit quand même de prendre $C_i^{gb,0} = C_i^{gb,eq0}$

ou pour des traitements anisothermes. C'est celle que nous utiliserons dans la suite du document. La contrainte pour l'application de ce modèle provient du fait qu'il faut programmer une résolution implicite du problème car $C_i^{gb}(t)$ est à la fois dans le membre de gauche de l'équation 4.19 et dans le membre de droite (caché dans le $\Delta G_i(t)$ du terme $q_i(t)$).

4.4 Confrontation des modèles aux données bibliographiques

4.4.1 Travaux de Erhart et Grabke [2]

Dans le cadre d'une étude extrêmement détaillée des systèmes binaire Fe-P et ternaires Fe-C-P, Fe-Cr-P et Fe-Cr-C-P, Erhart et Grabke [2] ont synthétisé, à partir de Fer de très haute pureté, plusieurs nuances d'un alliage Fe-P, en faisant varier la teneur en phosphore entre 0.0003 et 0.33 %wt. Toutes ces nuances ont subi un vieillissement thermique isotherme suffisamment long pour que l'état d'équilibre soit atteint (les températures de maintien allant de 400 à 800 ^{o}C). Pour chaque nuance et chaque température de vieillissement, des mesures Auger ont été réalisées. Ces données constituent l'une des bases les plus riches pour l'étude de la ségrégation, puisque chaque nuance permet d'appréhender l'un des aspects de la ségrégation aux joints des grains :

Fe-P : lien entre la concentration en phosphore dans la matrice et celle aux joints des grains à l'équilibre, influence de la température sur la concentration d'équilibre aux joints des grains

Fe-C-P : interaction (la compétition) entre la ségrégation du Carbone et celle du Phosphore aux joints des grains

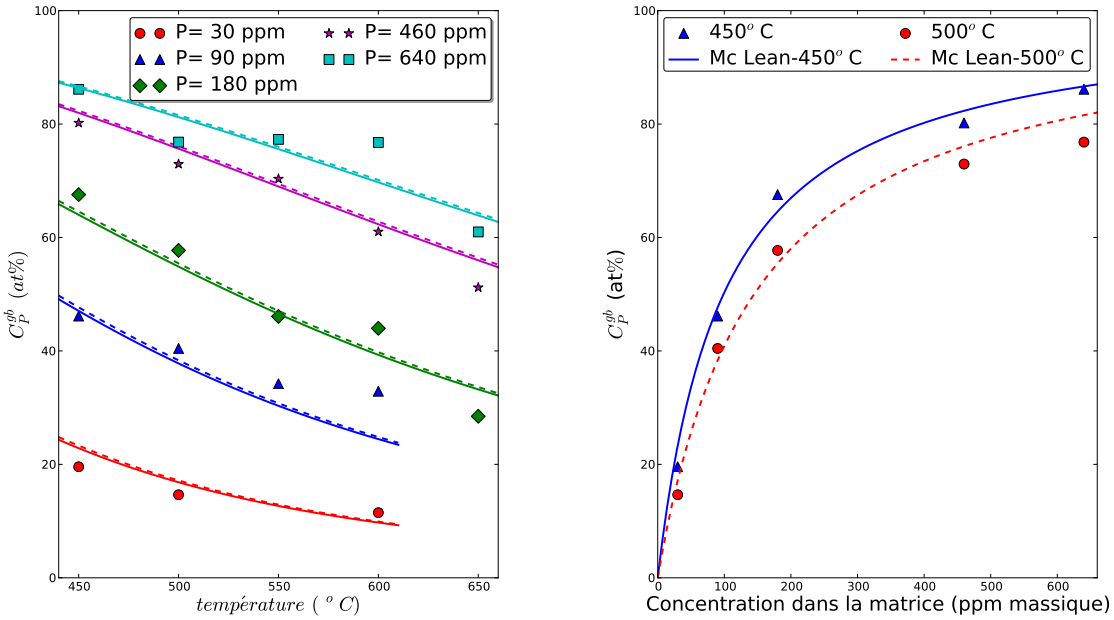
Fe-Cr-P / Fe-C-Cr-P : effet de la solubilité de l'élément sur sa concentration aux joints des grains

Ces données sont utilisées pour vérifier les tendances prédites par les modèles d'équilibre de Mc Lean [1] et de Guttmann [65] et pour en calibrer les paramètres thermodynamiques, en particulier les coefficients d'interaction (α_{PP}, α_{CP} et α_{CC}). Les résultats de Grabke et Erhart [2] ont été réinterprètés en utilisant la méthode de conversion 'PHR/concentration aux joints des grains' décrite dans la première partie du chapitre. Enfin, pour des raisons de clarté, chacun des points mentionné ci-dessus est décrit dans un paragraphe.

Influence de la concentration dans la matrice et de la température de vieillissement

Les résultats des mesures Auger, obtenus par Erhart et Grabke [2] sur l'alliage binaire Fe-P, sont présentés à la figure 4.7. Pour une concentration en phosphore donnée, les mesures indiquent que, plus la température de vieillissement est basse, plus la concentration au joint de grain en phosphore à l'équilibre est élevée. Cette tendance est assez bien décrite par les modèles de Mc Lean en trait plein ($\Delta G_P^0 = \Delta H_P^0 - T\Delta S_P^0$) et par le modèle de Guttmann ($\Delta G_P = \Delta H_P^0 - T\Delta S_P^0 - 2\alpha_{PP}\frac{C_P^{gb}}{c^0}$), traits pointillés. L'ajustement des paramètres thermodynamiques montre que le coefficient d'interaction entre les atomes de phosphore, α_{PP}, est négligeable ($\sim 139 J.mol^{-1}$) : le modèle de Mc Lean [1] suffit donc pour décrire le système binaire Fe-P. Les mesures de Erhart et Grabbke [2] soulignent également l'influence de la concentration en phosphore dans la matrice sur la concentration en phosphore aux joints des grains à l'équilibre. Les résultats présentés en figure 4.7(b) indiquent que l'augmentation de la concentration en P au joint de grain avec l'augmentation de la concentration en P dans la matrice est décrite correctement par le

modèle de Mc Lean.



(a) (b)

FIGURE 4.7 – Système Fe-P : Application du modèle de Mc Lean, equation 4.11, aux essais de Erhart et Grabbke [2] avec $\Delta S_P^0 = -22,64$ $(J.mol^{-1}.K^{-1})$ et $\Delta H_P^0 = 35,5$ $(kJ.mol^{-1})$. La concentration du phosphore dans les alliages binaires Fe-P est donnée en % massique. (a) Courbe originale d'après [2], (b) courbe re-interprétée avec les termes correctifs.

Interaction Carbone-Phosphore

Afin d'étudier l'interaction existant entre le carbone et le phosphore, Grabke et Erhart [2] ont synthétisé des alliages Fe-C-P contenant 0.17% wt de P en faisant varier la teneur en carbone entre 0 et 80 ppm massique. Après un maintien suffisamment long à 600 ^{o} C, afin d'obtenir l'état d'équilibre, les mesures Auger indiquent que, plus la teneur en carbone de l'alliage est élevée, plus la concentration en phosphore aux joints des grains diminue et s'écarte de la concentration prédite par l'équilibre de Mc Lean. Les résultats de Grabke et Erhart [2] sont présentés à la figure 4.8. Ces résultats mettent en évidence l'interaction 'répulsive' C-P. Sur cette figure, les courbes d'équilibre prédites par les modèles de Mc Lean [1] et de Guttmann [65] ont été ajoutées.

Pour les deux éléments, la valeur d'équilibre calculée avec le modèle de Mc Lean [1] est supérieure à la valeur mesurée. En revanche, les concentrations d'équilibre calculées avec le modèle de Guttmann [65], décrivent correctement cette interaction. Les valeurs des coefficients thermodynamiques α_{CC}, α_{CP} et $\Delta G_C^0(T = 600^oC)$ ont été identifiées à partir des mesures expérimentales et sont données dans la légende de la figure 4.8.

Des études, sur des aciers de type $2_{1/4}CrMo$ ou sur des aciers de type $A533B$, ont mis en évidence qu'il existe également des interactions entre le phosphore et d'autres éléments d'addition. Les résultats issus de ces études sont rappelés au tableau 4.2.

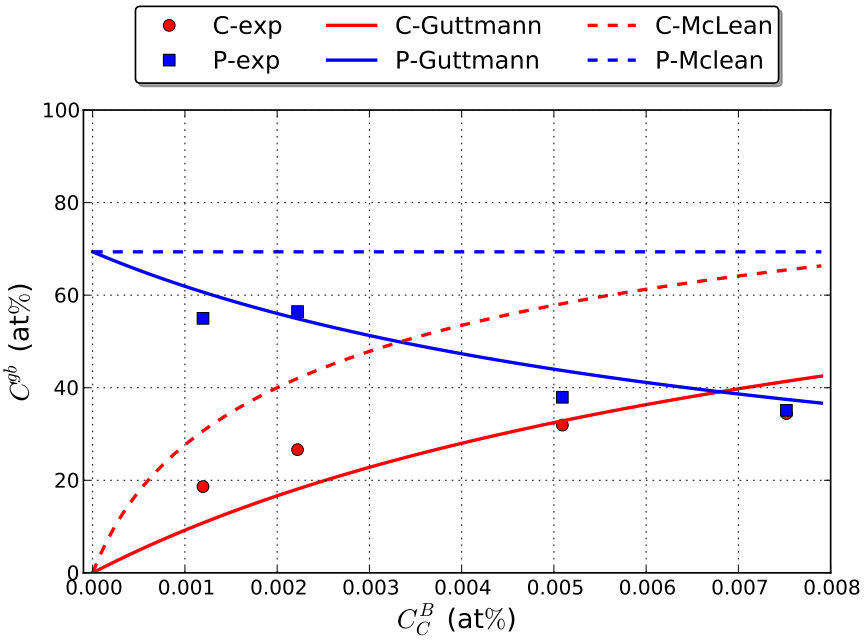


FIGURE 4.8 – Système Fe-C-P : Application des modèles de Mc Lean et de Guttmann aux résultats expérimentaux de Erhart et Grabbke [2]. L'ajustement des coefficients thermodynamiques conduit à $\alpha_{PC} = -4500\, J.mol^{-1}$, $\alpha_{CC} = 4000\, J.mol^{-1}$ et $\Delta G_C^0(T = 600^oC) = -67630\, J.mol^{-1}$

Elément i	Elément j	α_{ij}	Nature de l'interaction
P	C	[-9000,-4500] [43, 98]	Répulsive
	B	- [49]	
	S	[-39250,-26800] [99]	
	Si	$\sim$ -46000 [100]	
	Mn	[5250,10500] [65, 98]	Attractive
	Cr	[1000,2500] [101]	
	Mo	[-6500,37500] [101, 102]	Répulsive ou attractive
	P	[-1100,2250] [43, 65]	selon les auteurs
C	C	$\sim$ 8000 [43]	Répulsive

TABLE 4.2 – Eléments connus pour interagir avec le phosphore au cours de la ségrégation

Cas plus complexes : système Fe-C-Cr-P

Dans les modèles de ségrégation décrits aux paragraphes précédents, il faut bien noter que la concentration de l'élément i dans la matrice, C_i^B, à utiliser n'est pas la concentration nominale mais le minimum de {concentration nominale, solubilité de l'élément i dans la matrice à la température d'intérêt}. Cette remarque met en lumière un autre levier permettant d'agir sur la ségrégation : la solubilité. Erhart et Grabbke [2] montrent, par exemple, que l'ajout de chrome dans un alliage binaire Fe-P ne modifie pas les concentrations en phosphore aux joints des grains à l'équilibre par rapport à celles mesurées sur des alliages binaires Fe-P (figure 4.9). En revanche, l'ajout de chrome dans un alliage ternaire Fe-C-P modifie considérablement les concentrations en phosphore aux joints des grains

par rapport à celles mesurées sur des alliages ternaires Fe-C-P (figure 4.9). A partir des travaux de Benz et al. [103], Shatynski [104] et Keller et al. [105], les auteurs [2] expliquent cette modification de ségrégation en avançant que l'ajout de chrome dans un alliage Fe-C-P entraîne une chute de la solubilité du carbone dans la matrice de fer. Cette chute de solubilité provoque une diminution de la concentration en carbone aux joints des grains ainsi qu'une diminution de l'interaction entre les atomes de phosphore et ceux de carbone. Pour ces raisons, les concentrations en phosphore aux joints des grains mesurées sur un alliage Fe-Cr-C-P tendent à se rapprocher de celles mesurées sur des alliages Fe-P.

L'effet de la solubilité sur la ségrégation d'équilibre soulève également d'autres questions. Par exemple l'ajout de molybdène (0.5% massique) dans les aciers de type 18MND5 a été longtemps motivé par le fait que cet élément diminuait la quantité de phosphore pouvant ségréger aux joints des grains : ainsi le molybdène 'annihilait' l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés à rupture du matériau. Or selon les études de Yu et Mc Mahon [106] le molybdène a un effet bénéfique à court terme puisque qu'il forme avec le phosphore des composés de transition Mo-P, dont la conséquence immédiate est de diminuer la quantité de phosphore en solution solide. Yu et Mc Mahon [106] montrent également qu'au cours de vieillissements isothermes de longues durées, ces composés de transition Mo-P peuvent se décomposer, pour former des carbures de molybdène, thermodynamiquement plus stables. Si ces résultats sont confirmés, les conséquences peuvent être néfastes pour le matériau car la formation de carbures de molybdène diminuerait la concentration de la matrice en carbone et augmenterait celle en phosphore ...

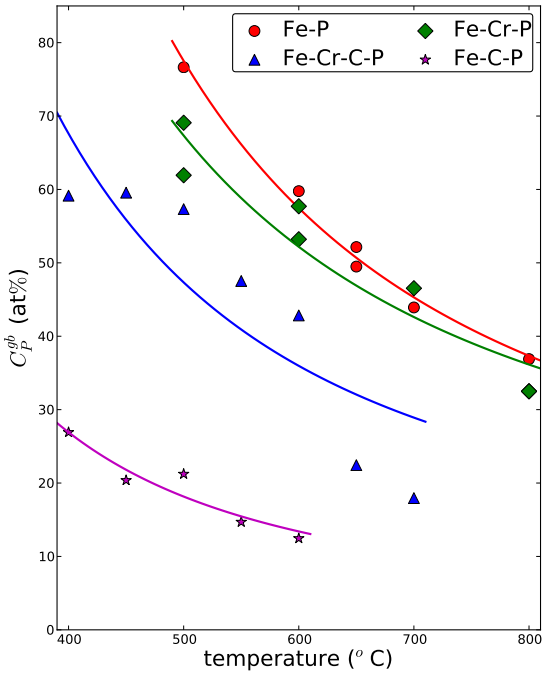


FIGURE 4.9 – Mesures de Erhart et Grabbke [2], les courbes reflètent les tendances observées mais ne résultent pas de l'application des modèles de Mc Lean [1] ou Guttmann [65].

4.4.2 Influence de la taille des anciens grains austénitiques

En 1962, Capus [107] a étudié l'effet de la taille des anciens joints de grains austénitiques sur la sensibilité à la fragilisation intergranulaire par ségrégation d'impuretés. Pour ce faire il utilise trois nuances d'acier : du métal 'sain',0.3%C - 3%Ni, 0.75%Cr (% en poids), et deux nuances ,'P' et 'Sn', 'où ont été ajoutées des impuretés 230ppm de phosphore (resp. 740ppm d'étain). Après un traitement thermique de fragilisation, il constate que quelle que soit la taille de grain austénitique initiale, la nuance 'saine' a les mêmes propriétés à rupture (estimée via la mesure de la température de transition) alors que les nuances 'P' et 'Sn' sont fragilisées (augmentation de la température de transition). Les deux nuances affichent la même tendance : pour un même traitement thermique de fragilisation, l'augmentation de la température de transition est d'autant plus importante que le diamètre de l'ancien grain austénitique est élevé.
Druce et al. [50] rapportent une observation similaire : à partir d'un acier de type A533B, ils simulent deux types de microstructures caractéristiques des zones soudées : la CGHAZ (dite zone à gros grains) et la FGHAZ (dite zone à petits grains). Après des vieillissements isothermes allant jusqu'à 20000h, à des températures supérieures à 300^oC, les mesures Auger montrent que, pour une condition de vieillissement, la concentration en phosphore aux joints de grains est plus élevée pour le matériau constitué de 'gros' grains que pour l'autre. Ils concluent que la zone à gros grains est beaucoup plus sensible au vieillissement thermique (donc à la ségrégation d'impuretés aux joints de grains) que la zone à petits grains. Ces observations sont corroborées par les mesures de Vorlicek et Flewitt [108](tab.5) sur un acier de type $2_{1/4}Cr1Mo$.

4.5 Mesures de la ségrégation dans l'acier 18MND5 : effet du vieillissement et du traitement thermique de détensionnement

Des mesures Auger ont été réalisées sur le matériau de l'étude ainsi que sur le matériau utilisé pour le programme de recherche interne d'Areva. Les analyses ont été effectuées au centre de recherche d'Arcelor-Mittal avec l'aide de S.Cremel, O.Bouaziz et D.Loizon. Le plan des éprouvettes utilisées est fourni à la figure 4.10.

Le programme des essais Auger, états et matériaux observés, est présenté au tableau 4.3. Comme mentionné dans le tableau, nous avons étudié deux types de fragilisation : la fragilisation résultant d'un vieillissement isotherme et celle induite par le traitement thermique de détensionnement [5] car les différences entre les propriétés à rupture du matériau de l'étude et de celui du programme Areva paraissent trop importantes pour être uniquement imputables à la dispersion des mesures des propriétés à rupture. Pour étudier l'influence de la vitesse de refroidissement, nous avons prélevé des éprouvettes dans le matériau de l'étude (joint 6) et simulé cinq traitements thermiques de détensionnement. Ces traitements commencent tous par un maintien isotherme à 615^{o}C pendant 8 heures, suivi de :

TTDS (5) : un refroidissement à 5^{o}C/h jusqu'à 100^{o}C puis refroidissement à l'air libre

TTDS (30) : un refroidissement à 30^{o}C/h jusqu'à 100^{o}C puis refroidissement à l'air libre

TTDS (50) : un refroidissement à 50^{o}C/h jusqu'à 100^{o}C puis refroidissement à l'air libre

TTDS (WQ) : une trempe à l'eau

TTDS (special) : un refroidissement à 100^{o}C/h jusqu'à 400^{o}C suivi d'un refroidissement à 30^{o}C/h jusqu'à 100^{o}C puis refroidissement à l'air libre

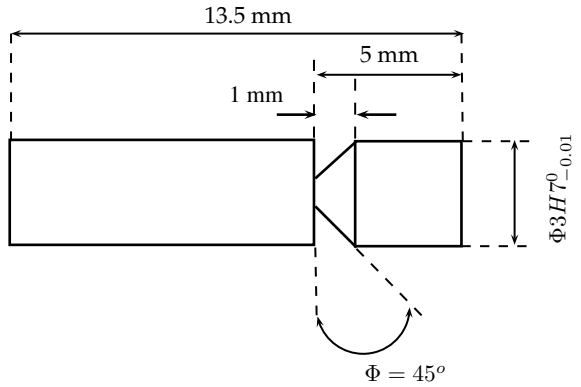


FIGURE 4.10 – Plan des éprouvettes Auger utilisées pour la campagne de mesures

Certains états de ségrégation n'ont pu être mesurés, malgré la multiplication des essais, car l'acquisition d'un spectre Auger est conditionné par la présence de surfaces de rupture intergranulaire sur le faciès de rupture. C'est le cas notamment pour les conditions de vieillissement FGHAZ à l'état de réception, TTDS (50), TTDS (WQ) et TTDS (special) référencées au tableau 4.3.

5. Le traitement thermique de détensionnement est représenté par un maintien pendant 8h à 615^{o}C, suivi d'un refroidissement compris entre 30 et 50^{o}C/h (selon la norme imposée par Areva)

Matériau de l'étude

Microstructure	Repère	Condition de vieillissement
MB	Joint 6	état de réception (après TTDS)
	Joint 8	450^{o}C-5000h
FGHAZ	Joint 6	TTDS
	Joint 8	450^{o}C-5000h
MB	Joint 6	TTDS (5)
	Joint 6	TTDS (30)
	Joint 6	TTDS (50)
	Joint 6	TTDS (WQ)
	Joint 6	TTDS (special)

Matériau du programme interne d'Areva

Microstructure	Repère	Conditions de vieillissement
MB	JT	état de réception (après TTDS)
	JA4	450^{o}C-5000h
	JA6	450^{o}C-20000h
	JB5	400^{o}C-10000h
	JC8	350^{o}C-50000h

TABLE 4.3 – Plan des expériences Auger effectuées au centre de recherche d'Arcelor-Mittal. Outre les vieillissements isothermes, nous avons également étudié l'influence de la vitesse de refroidissement lors du traitement thermique de détensionnement sur l'état de ségrégation du métal de base. Ainsi, les conditions TTDS (X) correspondent à des traitements thermiques de détensionnement au cours desquels, la vitesse de refroidissement est de X^oC/h. Les conditions TTDS (WQ) et TTDS (special) indiquent que le TTDS a été suivi d'une trempe à l'eau (water quench), respectivement d'une vitesse de refroidissement 'spéciale', décrite dans le corps du texte.

4.5.1 Vieillissement isotherme du métal de base et de la FGHAZ

Matériau de l'étude

Les résultats des mesures Auger, sur le métal de base et la FGHAZ du matériau de l'étude sont présentés au tableau 4.4. Le vieillissement isotherme à 450^{o}C pendant 5000h entraîne une augmentation de la concentration en phosphore des joints des grains accompagné d'un appauvrissement en carbone. On remarque également qu'après vieillissement, la concentration en phosphore aux joints des grains dans la FGHAZ est inférieure à celle mesurée dans le métal de base. Ces deux résultats sont conformes aux résultats issus de la bibliographie, présentés précédemment. Il convient également de noter que les surfaces de rupture intergranulaire sur lesquelles ont été effectués les pointés, se situaient toutes dans une micro-ségrégation (localement, la concentration en phosphore est donc supérieure à la composition nominale de l'acier). Malgré de multiples tentatives, aucune surface de rupture intergranulaire n'a été observée dans la FGHAZ à l'état de réception, ce qui explique qu'aucune mesure Auger n'ait pu être effectuée. Il est généralement admis qu'on ne peut observer de la rupture intergranulaire que si la concentration en phosphore aux joints des grains est supérieure à 8-10% [7].

Microstructure	Etat	C_P^{gb}	SD	C_C^{gb}	SD
MB	TTDS	12.5	± 6	37	± 14
	450^{o}C-5000h	23	± 9	28	± 10
FGHAZ	TTDS	-	-	-	-
	450^{o}C-5000h	15	± 5	38	± 18

TABLE 4.4 – Concentrations aux joints des grains exprimées en % atomiques. La colonne 'SD' indique l'écart type.

Matériau Areva

Des mesures similaires ont été effectuées sur le matériau du programme interne d'Areva. Les résultats sont présentés au tableau 4.5. Les tendances sont également en accord avec les données issues de la littérature. On remarque qu'à l'état vieilli (450^{o}C-5000h), la concentration en phosphore aux joints des grains est la même que celle mesurée à l'état initial sur le matériau de l'étude. Les températures de transition, $T_{KCV}(41J)$ de ces deux états sont d'ailleurs du même ordre (-35^{o}C pour le matériau de l'étude à l'état de réception, -40^{o}C pour le matériau Areva vieilli 5000h à 450^{o}C). On remarque également qu'à l'état de réception le matériau du programme Areva est bien moins ségrégé que le matériau de l'étude. Les surfaces de rupture intergranulaire utilisées pour effectuer les mesures Auger étaient des facettes isolées (i.e elles ne se trouvaient pas dans une micro-ségrégation).

Microstructure	Etat	C_P^{gb}	SD	C_C^{gb}	SD
MB	TTDS *	8	± 2	28	± 5
	450^{o}C-5000h	12	± 4	40	± 15
	450^{o}C-20000h	13.5	± 5	30	± 12
	400^{o}C-10000h *	10	± 3	25	± 13
	350^{o}C-50000h	15	± 4	23	± 9

TABLE 4.5 – Concentrations aux joints des grains exprimées en % atomique. Les symboles * indiquent que les mesures ont été effectuées sur un petit 'morceau' de rupture intergranulaire, seule facette trouvée sur le faciès de rupture, et ne sont peut être pas représentatives.

4.5.2 Effet du traitement thermique de détensionnement

Les résultats issus des mesures Auger sur les états TTDS (X) sont présentés au tableau 4.6. Seuls deux états ont donné lieu à de la rupture intergranulaire. Pour les vitesses de refroidissement supérieures à 30^{o}C/h, des sulfures de manganèse ont été observés sur les faciès de rupture, sans pour autant qu'il y ait des traces de rupture intergranulaire (figure 4.12(b)). Pour limiter la fragilisation dès l'état de réception, il semble donc important que le matériau soit refroidi 'rapidement'. Les concentrations en phosphore mesurées pour des refroidissements lents (TTDS(5) et TTDS(30)) sont proches des valeurs mesurées pour le matériau de l'étude à l'état de réception. On pourrait donc imaginer que les différences entre les propriétés à rupture du matériau de l'étude et de celui du programme Areva sont imputables à la vitesse de refroidissement réellement subie par les matériau après le traitement thermique de détensionnement. Les mesures Auger ont été couplées à des essais de résilience. Ces essais de résilience ont été réalisés en partie au CEA (SRMA) et chez AREVA. P. Wildent du SRMA et S.Guyot du centre technique d'AREVA à Saint-Marcel

sont vivement remerciés. L'évolution des énergies à rupture (à une température d'essai de -60^{o}C) avec la vitesse de refroidissement au cours du TTDS a été tracée à la figure 4.11. Sur cette figure a été ajoutée la valeur de la résilience du matériau Areva à -60^{o}C. On se rend compte là encore que si le matériau de l'étude avait subi un TTDS 'normal' ses propriétés à rupture auraient été bien meilleures que celles mesurées, ce qui étaye l'hypothèse d'un traitement TTDS particulier.
Sur la figure 4.11 on remarque également que la résilience tend à passer par un maximum pour une vitesse de refroidissement de 30-50^{o}C/h. L'existence de ce maximum pourrait s'expliquer de la façon suivante. La diminution de la résilience aux faibles vitesses de refroidissement est liée à la co-ségrégation du phosphore et du carbone. A forte vitesse (∼100^{o}C/h), le carbone n'a pas le temps de diffuser aux joints des grains qui se trouvent ainsi moins résistants.

Microstructure	Etat	C_P^{gb}	SD	C_C^{gb}	SD
	TTDS (5)	13	± 4	24	± 11
	TTDS (30)	14	± 3.5	27	± 13.5
MB	TTDS (50)	-	-	-	-
	TTDS (WQ)	-	-	-	-
	TTDS (special)	-	-	-	-

TABLE 4.6 – Concentrations aux joints des grains exprimées en % atomiques. La colonne 'SD' indique l'écart type.

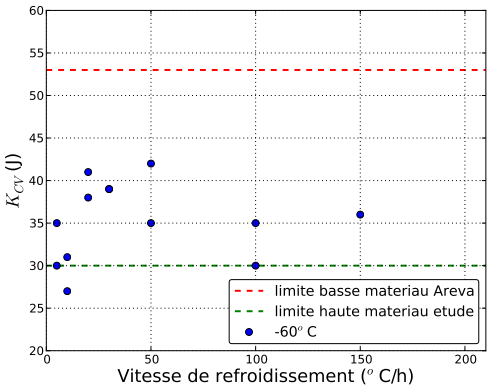
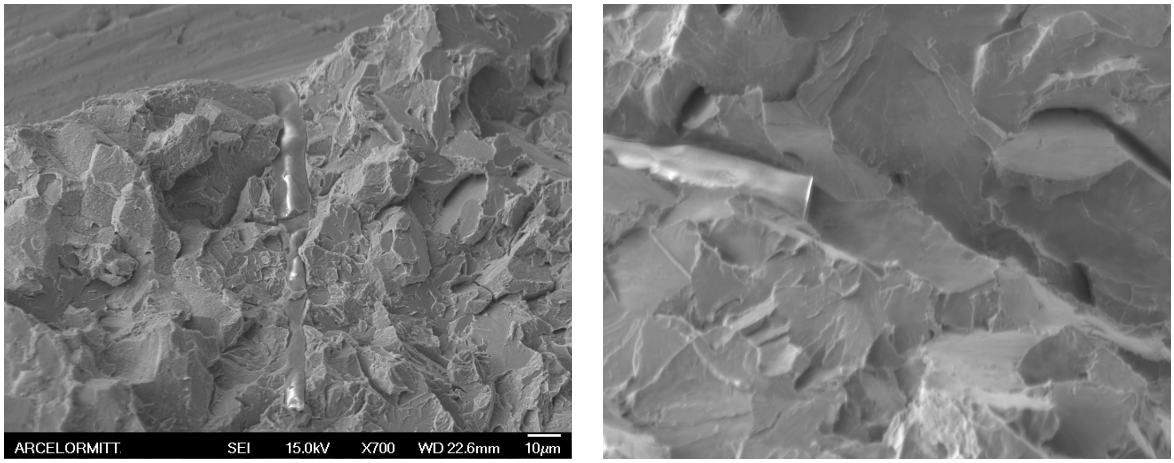


FIGURE 4.11 – Evolution de la résilience du matériau de l'étude à -60^{o}C en fonction de la vitesse de refroidissement appliquée au cours du traitement thermique de détensionnement (TTDS). Le point à 150^{o}C/h correspond à l'état pour lequel une trempe à l'eau a été effectuée.

4.5.3 Bilan des mesures Auger

Le programme expérimental a permis de consolider certains des paramètres ciblés dans l'étude bibliographique. L'interaction entre le carbone et le phosphore est confirmée puisque dans chacun des cas étudié, le vieillissement entraîne une diminution de la concentration des joints des grains en carbone et une augmentation de celle en phosphore. Par ailleurs, la comparaison entre les états vieillis de la FGHAZ et du métal de base montre l'importance qu'a la taille de grain sur le phénomène de ségrégation. Pour un même trai-



(a) (b)

FIGURE 4.12 – (a) Facettes de rupture intergranulaire autour d'un MnS, état TTDS (5). (b) absence de rupture intergranulaire autour des MnS, état TTDS(50).

tement de fragilisation, la concentration en phosphore est deux fois plus faible pour un matériau dont la taille de grain est de l'ordre de $5\mu m$ comparé à un matériau dont la taille de grain est de l'ordre de 20 μm. Enfin, la ségrégation se produisant au cours du traitement thermique de détensionnement ne doit pas être négligée. En effet, en augmentant légèrement cette vitesse de refroidissement on arrive à supprimer la fragilité intergranulaire à l'état dit 'initial' (c'est à dire avant vieillissement thermique).

4.6 Développement des modèles de ségrégation et calibration des paramètres thermodynamiques

4.6.1 Prise en compte de la taille de grain

Les modèles utilisés pour décrire la ségrégation aux joints des grains permettent de tenir compte de l'influence des paramètres thermodynamiques sur la cinétique de ségrégation ainsi que sur l'état d'équilibre. Cependant les résultats issus de la bibliographie et les mesures effectuées dans le cadre de la thèse indiquent que la taille de grain modifie la cinétique de ségrégation. Ainsi, dans cette partie, nous proposons une extension des modèles détaillés dans la partie 3.2.4 à des milieux finis. Afin de rester cohérent avec ce qui a déjà été présenté, nous proposons un modèle pour le problème de Mc Lean [1], applicable au vieillissement isotherme des systèmes binaires, et un modèle plus général, applicable à des systèmes ternaires et des cycles thermiques quelconques. Les notations retenues dans cette partie sont identiques à celles utilisées dans la partie 3.2.4.

Systèmes binaires et maintien isotherme

Soit un grain de taille d. En 1D, les conditions aux limites du problème formulé par Mc Lean [1], détaillé à la partie 3.2.4, se réécrivent :

$$\left| \begin{array}{lcl} q(x=0,t) & = & C^{gb}(t)/\alpha_1 \\ \frac{\partial C^B(x=d/2,t)}{\partial x} & = & 0 \end{array} \right.$$

où la deuxième équation traduit la symétrie du problème de diffusion par rapport au centre

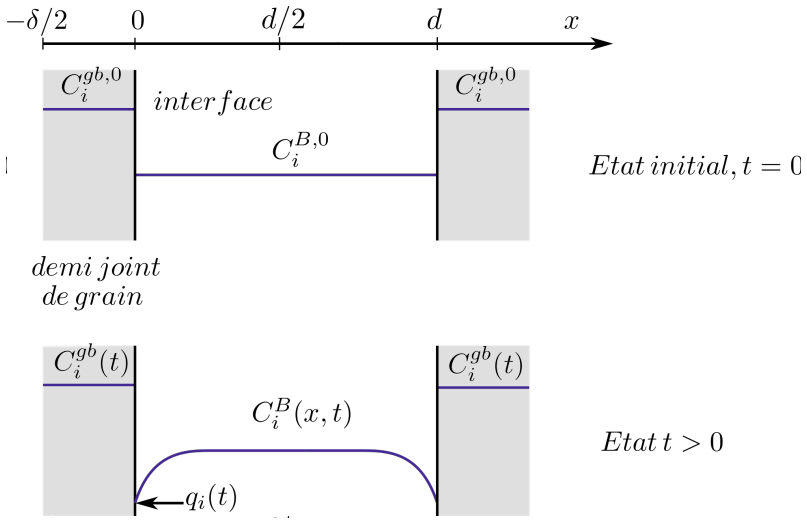


FIGURE 4.13 – Notations utilisées pour écrire les problèmes de diffusion

du grain. Avec ces conditions aux limites, il est aisé de calculer la solution du problème de diffusion dans l'espace de Laplace (dans l'espace de Laplace la variable de temps de l'espace réel, t, devient la variable p [6]).

Dans l'espace de Laplace, la solution du problème de diffusion s'écrit :

$$q(p) = C^{gb,1}(\alpha_1 - \alpha_0)\delta / \left(2D\sqrt{p/D}\frac{exp(-d/(2\sqrt{p/D}))-1}{exp(-d/(2\sqrt{p/D}))+1} - \alpha_1 \delta p \right) + C^{gb,1}/p \quad (4.20)$$

Dans le cas d'un milieu semi-infini, la transformée inverse (c'est à dire le passage de l'espace de Laplace à l'espace réel) peut être déterminée analytiquement. Dans le cas présent, il n'existe pas de fonctions simples pour réécrire la solution du problème. Il faut alors utiliser une méthode numérique de calcul de transformée inverse de Laplace (par exemple l'algorithme de Talbot [109]), pour pouvoir obtenir la solution dans l'espace réel. Enfin, l'application du 'modèle de Mc Lean' nécessite la connaissance des concentrations à l'équilibre aux températures T_0 (température à laquelle le système est supposé à l'équilibre avant que le maintien isotherme ne commence) et T_1 température de maintien isotherme. Pour tenir compte de l'influence de la taille de grain, d, sur la concentration à l'équilibre, Ishida [110] et Joly et al. [111] écrivent la conservation de la quantité d'élément ségrégeant (equation 4.22). D'après Joly et al. [111], la concentration à l'équilibre vérifie alors :

$$C^{gb,eq} = \frac{(1-\delta s) + (\delta s + C_0)exp(\Delta G^0/RT)}{2\delta s\, exp(\Delta G^O/RT)} - \frac{\sqrt{[(\delta s - C_0)exp(\Delta G^0/RT) + (1-\delta s)]^2 + 4C_0(1-\delta s)exp(\Delta G^0/RT)}}{2\delta s\, exp(\Delta G^O/RT)} \quad (4.21)$$

avec $s = 3/d$ et C_0 la teneur en impureté dans le matériau (teneur nominale ou solubilité). Cette relation permet de tenir compte de l'influence de l'ancienne taille de grain austénitique sur la concentration à l'équilibre.

6. Soit $f(t)$ une fonction du domaine réel et $F(p)$ sa transformée de Laplace. La variable de Laplace, p, est alors définie par $F(p) = \int_0^\infty e^{-pt} f(t)\mathrm{d}t$

Le modèle est appliqué au système binaire Fe-P, figure 4.14, pour plusieurs tailles d'anciens grains austénitiques. Les courbes indiquent que pour des tailles de grain suffisamment grandes ($d \leq 20\mu m$), le modèle de Mc Lean [1] donne une bonne estimation de la concentration en phosphore aux joints. En revanche, pour des tailles de grains inférieures, la concentration en phosphore aux joints est très inférieures à celle estimée avec le modèle de Mc Lean [1]. Ce petit modèle permet de comprendre la différence observée entre les états vieillis de la FGHAZ et du métal de base (les points expérimentaux ont été rapportés sur la figure).

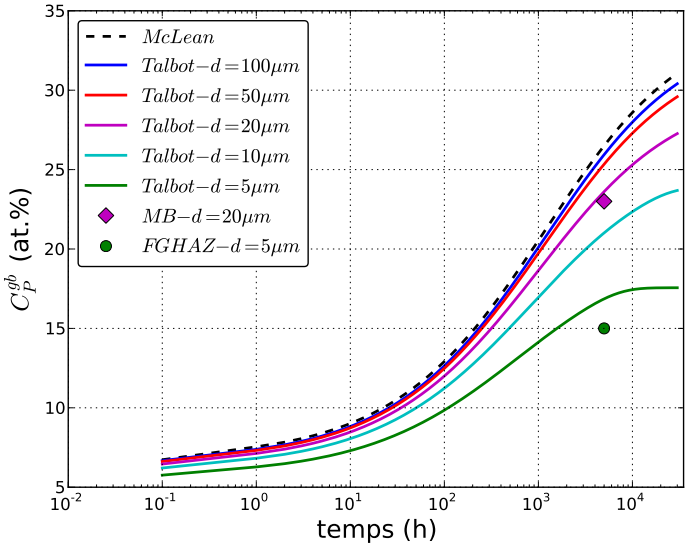


FIGURE 4.14 – Evolution de la cinétique de ségrégation et de la valeur d'équilibre avec le diamètre des anciens grains austénitiques : application de la méthode de Talbot [109] pour calculer la transformée de Laplace inverse. Calculs réalisés à une température de 450^{o}C pour une teneur en phosphore dans la matrice de 100ppm (% massique). Les paramètres thermodynamiques utilisés sont donnés au tableau 4.7.

Extension du modèle de Militzer[97]

Pour tenir compte de la taille de grain dans le modèle de Militzer, la méthode exacte de résolution est de réutiliser la solution du problème de diffusion en 1D-fini proposée par Carlsaw et Jaegger [112] (pages 102-104), puis d'adopter la même démarche que celle proposée par Militzer et Wieting [97] (méthode du temps généralisé) pour étendre la solution aux systèmes ternaires. Cependant, cette méthode est assez lourde à mettre en oeuvre, c'est pourquoi pour tenir compte de la taille de grain, nous avons choisi une méthode approchée plus simple à implémenter.
Ishida [110] puis Joly [111], proposent de tenir compte de la diminution de la quantité d'éléments ségrégeant au cours du vieillissement. Cette remarque est justifiée puisque les impuretés qui fragilisent les joints de grains sont uniquement présentes sous forme de 'traces' (quelques dizaines de ppm massiques). La ségrégation de ces impuretés aux joints modifie considérablement leur concentration dans la matrice, qui représente le réservoir d'éléments ségrégeants. Or dans les modèles de Mc Lean [1] et Guttmann [65], la concentration en impuretés au joint de grain à l'équilibre, ainsi que la cinétique d'approche de cet équilibre sont contrôlées par la quantité d'élément ségrégeant encore présent dans la

matrice (dans la littérature on parle de 'bulk diffusion'). Joly [111] traduit cette limitation en écrivant :

$$C_0 = (1 - \delta s)C^B(t) + \delta s C^{gb}(t) \tag{4.22}$$

où C_0 est la teneur en impureté dans le matériau (teneur nominale ou solubilité), $C^{gb}(t)$ la concentration en impureté au joint de grain à un instant t, $C^B(t)$ la concentration en impureté de la matrice à un instant t et s la surface spécifique du grain qui est définie par Dieter et Bacon [113] comme :

$$s = \frac{3}{d} \tag{4.23}$$

où d est le diamètre moyen du grain.
La méthode approchée consiste alors à remplacer l'équation 4.19 par :

$$\begin{aligned} C_i^{gb}(t) &= C_i^{gb,0} + 2\frac{1}{\sqrt{\pi}\delta/2}\sqrt{\int_0^t \left[C_i^B(t)\right]^2 D_i(t')dt'} - \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta/2}\int_0^t \frac{q_i(t')D_i(t')}{\sqrt{\int_{t'}^t D_i(t'')dt''}}dt' \\ \text{avec :} \quad & D_i(t) = D_i^0 \exp\left(-Q_i/RT(t)\right) \\ & q_i(t) = \frac{C_i^B(t)\exp\left(-\Delta G_i(t)/RT(t)\right)}{1+\sum_{j\in\mathcal{I}} C_j^B(t)\exp\left(-\Delta G_j(t)/RT(t)\right)} \quad \text{(compétition [43])} \\ & q_i(t) = \frac{C_i^B(t)\exp\left(-\Delta G_i(t)/RT(t)\right)}{1+C_i^B(t)\exp\left(-\Delta G_i(t)/RT(t)\right)} \quad \text{(sans compétition)} \end{aligned} \tag{4.24}$$

A titre de comparaison, cette équation est appliquée à un système binaire Fe-P avec les mêmes conditions qu'à la section précédente. La figure 4.15 indique que cette méthode approximative fournit des résultats assez proches de ceux obtenus en appliquant la méthode exacte déduite de la transformation de Laplace inverse de l'équation 4.20.

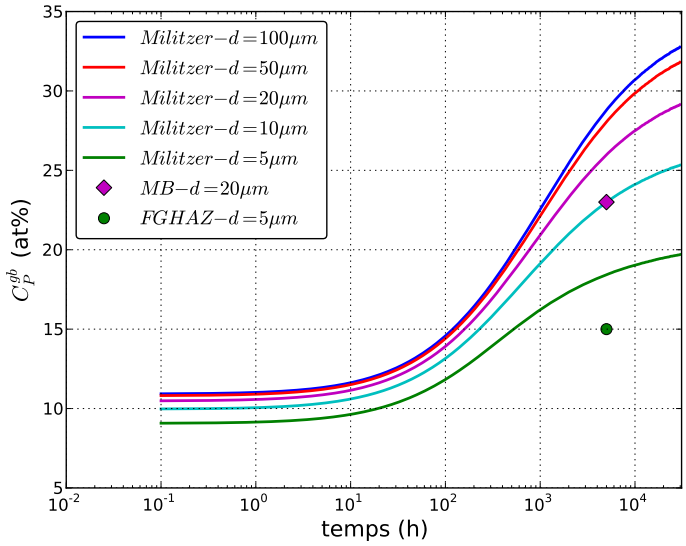


FIGURE 4.15 – Evolution de la cinétique de ségrégation et de la valeur d'équilibre avec le diamètre des anciens grains austénitiques : application de l'équation 4.24. Calculs réalisés pour un système binaire Fe-P à une température de 450°C et pour une teneur en phosphore dans la matrice de 100ppm (% massique). Les paramètres thermodynamiques utilisés sont donnés au tableau 4.7.

4.6.2 Choix des paramètres à partir de données bibliographiques

L'exemple du système Fe-Cr-C-P présenté dans la partie 3.3.1, souligne la complexité que l'on rencontre pour prévoir l'énergie libre de ségrégation d'un élément lorsque les interactions se multiplient. Ainsi, même si cela parait approximatif, pour déterminer les coefficients thermodynamiques de ségrégation d'un élément dans un alliage industriel (où il y a souvent plus de 10 éléments différents : soit à cause d'une addition, soit sous forme de traces), l'identification des paramètres se fait à partir de mesures de concentrations aux joints des grains 'réelles', en réduisant le système à un alliage binaire ou ternaire. C'est pourquoi l'énergie libre de ségrégation du P, déduite d'essais sur de l'acier de type 18MND5 ou de type A533B, diffère de celle mesurée sur l'alliage binaire $Fe - P$ étudié par Erhart et Grabbke [2].
La base de données établie par Nakata et al. [40] est utilisée pour effectuer l'identification des paramètres thermodynamiques. Le matériau étudié est un acier de type A533B contenant 110ppm massique de phosphore. En l'absence d'information, on admet que cet acier est parfaitement homogène, c'est à dire qu'il ne renferme pas de micro-ségrégations. La taille des anciens grains austénitiques est de l'ordre de 15-20μm, la correction liée à la taille de grain n'est donc pas nécessaire. D'après un calcul effectué sur Thermocalc par F.Roch (AREVA), la solubilité du phosphore dans ce type d'acier est de l'ordre de 110ppm massique. La solubilité du carbone est faible, nous fixons arbitrairement cette valeur à 20ppm. Les points expérimentaux ainsi que les courbes 'ajustées', en considérant que $C_C^B = 20$ppm massique et $C_P^B = 110$ ppm massique, sont présentées aux figures 4.16.

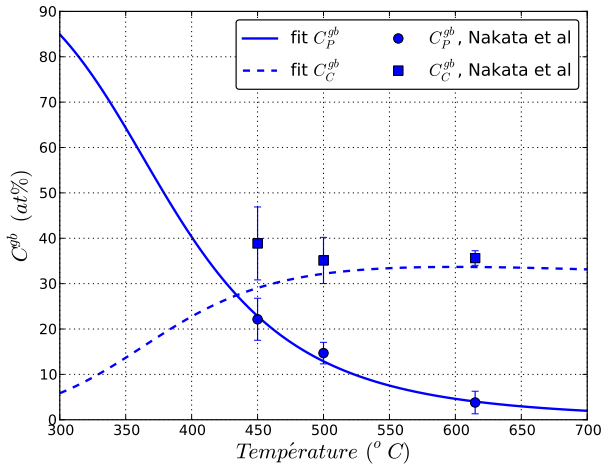


FIGURE 4.16 – Ajustement des paramètres thermodynamiques du modèle de Guttmann [65] à partir des données expérimentales de Nakata et al. [40].

Les valeurs des paramètres thermodynamiques issues de l'identification et utilisées par la suite pour décrire l'**A533B** (18MND5) sont [7] :

Modèle de McLean

$\Delta G_C^0(T) = \quad 9030 + 65.12T \ J$
$\Delta G_P^0(T) = \quad 65273 - 23.69T \ J$

Modèle de Guttmann

$\Delta G_C^{seg} = \quad 9030 + 65.12T - 2\alpha_{CC} * C_C^{gb}/c^0 + \alpha_{CP} * C_P^{gb}/c^0 \ J$
$\Delta G_P^{seg} = \quad 65273 - 23.69T - 2\alpha_{PP} * C_P^{gb}/c^0 + \alpha_{CP} * C_C^{gb}/c^0 \ J$
$\alpha_{PP} = \quad 139 \ J.mol^{-1}$
$\alpha_{CC} = \quad 4000 \ J.mol^{-1}$
$\alpha_{CP} = \quad -4500 \ J.mol^{-1}$

Coefficients de diffusion, ($cm.s^{-2}$)

$D_P(T) = \quad 0.25\exp(-200000/(RT)) \ cm^2 s^{-1}$ [35]
$D_C(T) = \quad 0.003\exp(-76000/(RT)) \ cm^2 s^{-1}$ [36]

TABLE 4.7 – Paramètres thermodynamiques du 18MND5 identifiés à partir de la bibliographie.

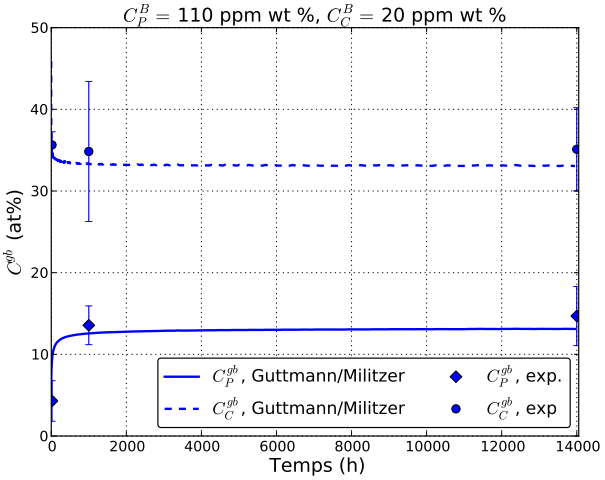
Remarque : *Ces valeurs, définies à partir d'états supposés à l'équilibre, sont utilisées pour décrire le vieillissement de l'A533B à des températures où aucune mesure de ségrégation n'a été effectuée, car pour des températures inférieures à 450°C les temps de maintien sont extrêmement longs (plusieurs dizaines d'années avant d'atteindre l'équilibre). Faute de mieux, nous supposerons que l'extrapolation de ces valeurs aux basses températures est correcte.*

A titre d'exemple, le modèle de Guttmann [65] couplé à la cinétique de Militzer et Wieting [97] est appliqué aux essais de Nakata et al. [40]. Pour tenir compte de 'l'histoire' du matériau, nous avons choisi comme concentration initiale aux joints des grains ($C_C^{gb,0}$ et $C_P^{gb,0}$) les valeurs calculées après un cycle thermique de détensionnement (615°C pendant 8 heures, puis refroidissement à 30°C/h jusqu'à 20°C suivi d'un réchauffage de 20°C jusqu'à la température de vieillissement isotherme à 30°C/h). Les résultats issus de ces calculs sont présentés aux figures 4.17a-c. Dans les domaines de températures où les paramètres ont pu être calibrés, on remarque que les courbes simulées sont cohérentes avec les mesures expérimentales. En revanche, à 400°C, les modèles s'écartent des données expérimentales. A 'basse' température, les cinétiques de ségrégation semblent être trop rapides, peut-être faudrait-il ajuster les coefficients de diffusion. Faute de données expérimentales supplémentaires dans la littérature, nous avons choisi de conserver les coefficients de diffusion établis par Vatter et al. [35].

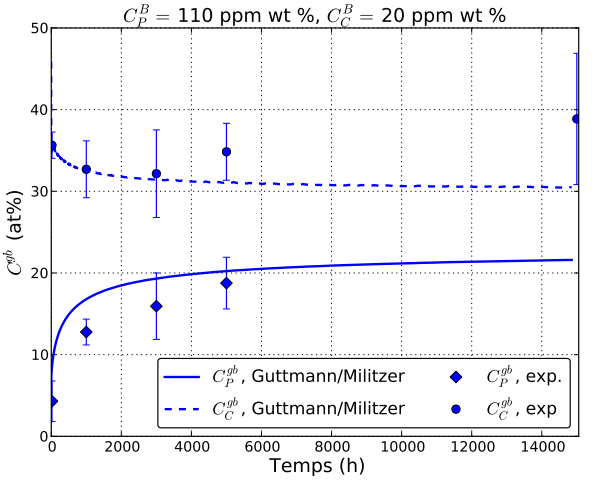
4.6.3 Application aux résultats de l'étude

Le modèle de Guttmann [6] couplé à la cinétique de Militzer et Wieting [97] a été appliqué au métal de base des matériaux de la thèse (figure 4.20) et du programme interne d'Areva (figures 4.21a-c). Les conditions initiales ($C_C^{gb,0}$ et $C_P^{gb,0}$) ont été déterminées selon deux protocoles :

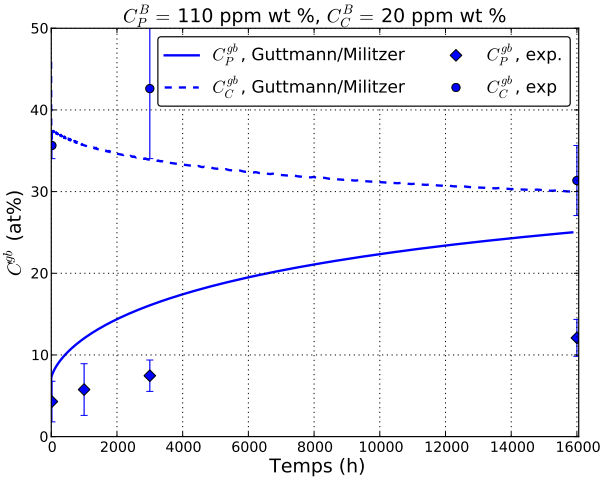
7. valeurs données en $J.mol^{-1}$



(a) T=500^{o}C



(b) T=450^{o}C

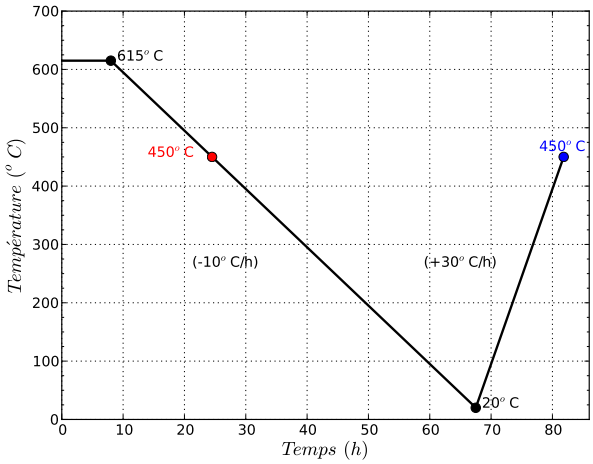


(c) T=400^{o}C

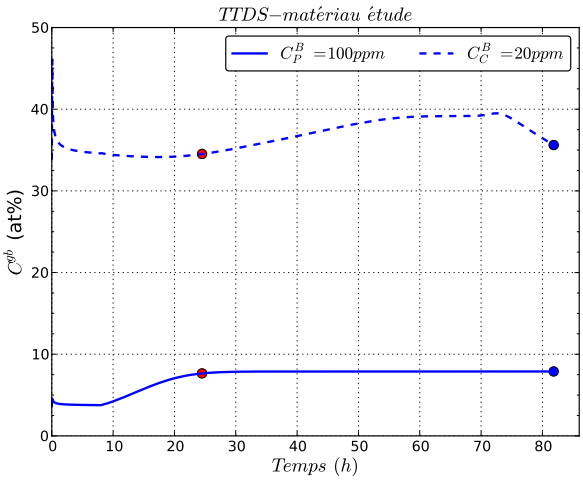
FIGURE 4.17 – Application du modèle de Guttmann [6] aux essais de Nakata et al. [40] sur de l'acier de type A533B

- Pour le matériau de la thèse : 615^{o}C pendant 8 heures, refroidissement à 10^{o}C/h jusqu'à 20^{o}C suivi d'un réchauffage à 30^{o}C/h jusqu'à la température de maintien isotherme (figure 4.18).
- Pour le matériau de la thèse : 615^{o}C pendant 8 heures, refroidissement à 30^{o}C/h jusqu'à 20^{o}C suivi d'un réchauffage à 30^{o}C/h jusqu'à la température de maintien isotherme (figure 4.19).

Les cycles thermiques de détensionnement ainsi que la ségrégation induite par ces traitements sont présentés aux figures 4.18 et 4.19. Les points bleu et rouge indiquent que le cycle de température vu entre ces deux points n'affecte pas les concentrations en phosphore et en carbone aux joints des grains. Le traitement de détensionnement peut donc être modélisé plus simplement par un maintien à 615^{o}C pendant 8 heures, suivi d'un refroidissement jusqu'à la température de vieillissement isotherme. A l'issue du traitement thermique de détensionnement, la concentration en phosphore aux joints des grains est quasiment deux fois plus grande que la concentration à l'équilibre à 615^{o}C prédite par le modèle de Guttmann [65].

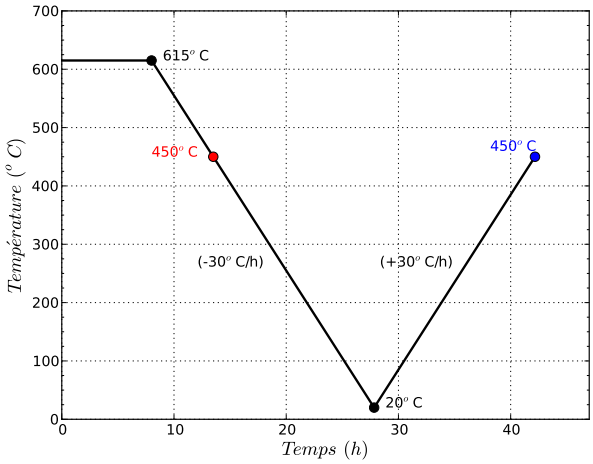


(a)

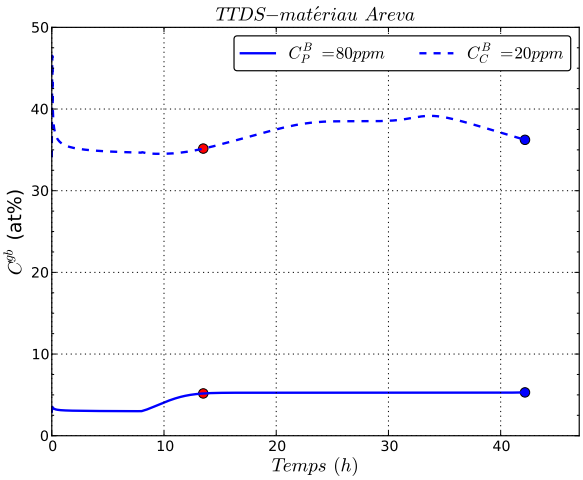


(b)

FIGURE 4.18 – (a) Traitement thermique de détensionnement vu par le matériau de l'étude. (b) Ségrégation aux joints des grains pendant le traitement thermique de détensionnement pour le matériau de l'étude.



(a)



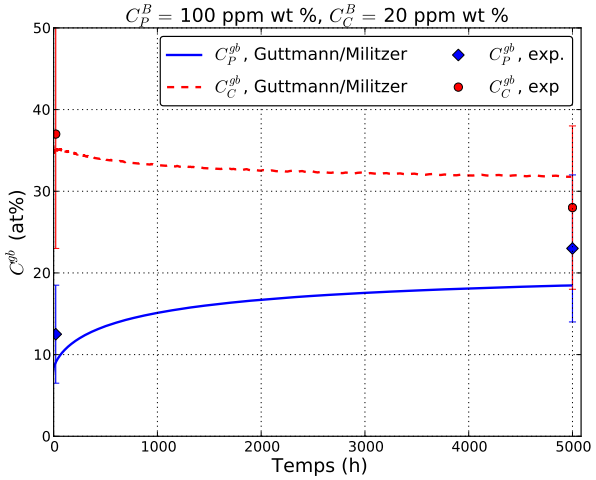
(b)

FIGURE 4.19 – (a) Traitement thermique de détensionnement vu par le matériau du programme interne Areva. (b) Ségrégation aux joints des grains pendant le traitement thermique de détensionnement pour le matériau du programme interne Areva.

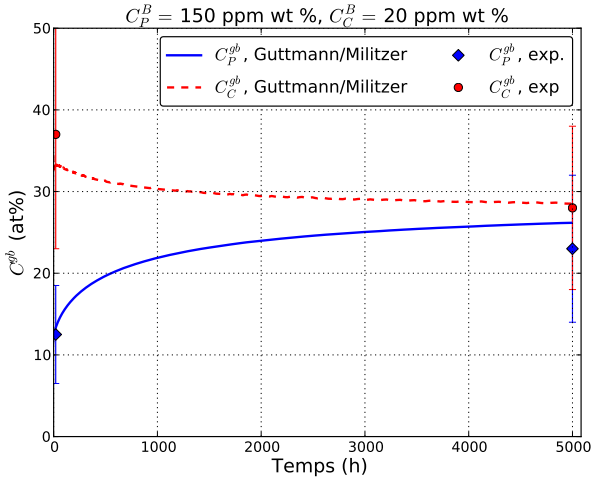
Le modèle de 'Guttmann/Militzer' est utilisé pour décrire la ségrégation du phosphore et du carbone dans le matériau de l'étude. Comme cela est indiqué dans la partie 3.4.1, les mesures Auger dans le matériau de l'étude ont été effectuées sur les facettes intergranulaires des micro-ségrégations. Cependant, la concentration locale en phosphore dans les micro-ségrégations n'est pas connue avec exactitude (au chapitre 1, la traversée à la microsonde indique que $150 < C_P^B < 200$ ppm massique). Nous avons donc appliqué le modèle pour trois valeurs de C_P^B différentes englobant cette teneur en phosphore figures 4.20(a-c). L'application donne des résultats satisfaisants, en particulier pour $C_P^B = 150$ ppm massique figure 4.20(b).

Le modèle de 'Guttmann/Militzer' a également été appliqué au matériau du programme Areva, avec les paramètres thermodynamiques donnés au tableau 4.7. Cette fois, les facettes intergranulaires ont été observées dans le métal de base (i.e pas dans des micro-ségrégations). L'application du modèle de ségrégation avec la teneur nominale en phosphore, $C_P^B = 80$ppm massique permet de décrire correctement les mesures expérimentales.

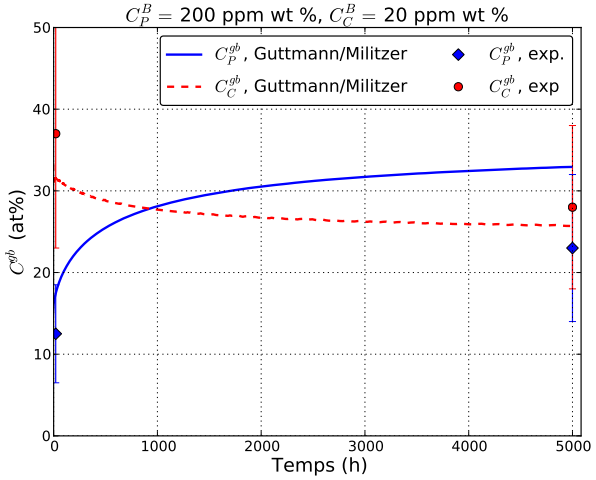
Les courbes obtenues à 400^{o}C prédisent une ségrégation plus importante que celle effectivement mesurée. Ce constat est à nuancer, car la seule facette intergranulaire observée sur l'état 400^{o}C-5000h n'est peut être pas représentative de l'état de ségrégation du matériau. Enfin, le modèle a été appliqué pour décrire l'état de ségrégation du matériau de l'étude à l'issue du traitement thermique de détensionnement. Le cycle thermique simulé est constitué d'un maintien à 615^{o}C pendant 8 heures suivi d'un refroidissement jusqu'à 20^{o}C. Différentes vitesses de refroidissement ont été simulées et, ici encore, plusieurs concentrations en phosphore ont été étudiées, afin de décrire le mieux possible les résultats obtenus dans les micro-ségrégations. L'ensemble des courbes est présenté à la figure 4.22. Même si les données expérimentales sont trop limitées pour permettre une comparaison satisfaisante entre les calculs et les mesures, il semble que les résultats expérimentaux sont en meilleur accord avec les calculs effectués avec une teneur nominale en phosphore 'enrichie' ($C_P^B = 150ppm$ %wt) par rapport à la teneur moyenne en cet élément.



(a) $C_P^B = 100$ ppm wt%

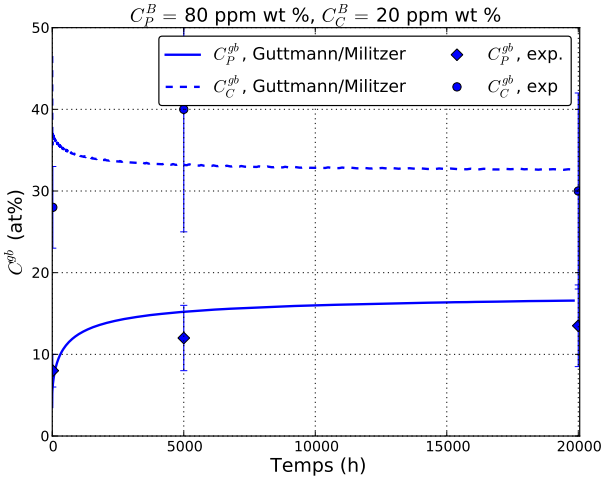


(b) $C_P^B = 150$ ppm wt%

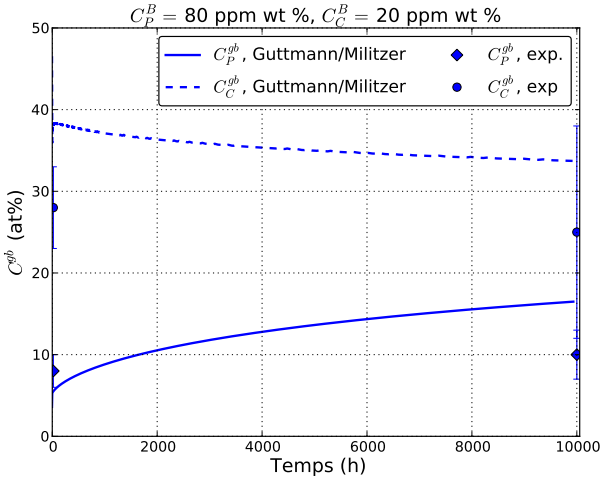


(c) $C_P^B = 200$ ppm wt%

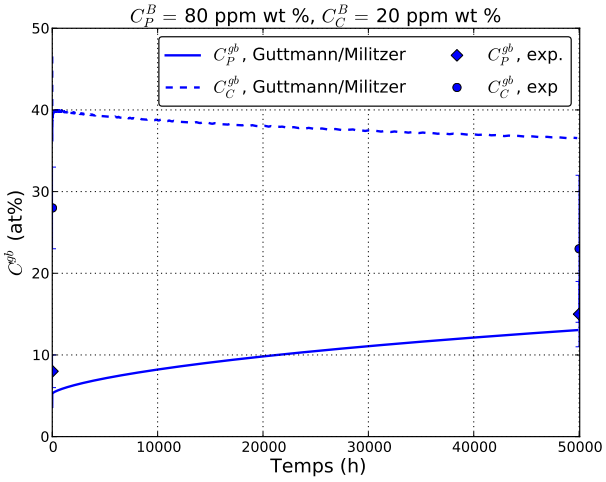
FIGURE 4.20 – Application du modèle de Guttmann/Militzer [6, 97] au matériau de la thèse, pour un vieillissement à 450^{o}C, pour différentes concentrations en phosphore (a) $C_P^B = 100$ ppm wt%, (b) $C_P^B = 150$ ppm wt%, (c) $C_P^B = 200$ ppm wt% .



(a) T=450^{o}C



(b) T=400^{o}C



(c) T=350^{o}C

FIGURE 4.21 – Application du modèle de Guttmann/Militzer [6, 97] au matériau du programme interne d'Areva.

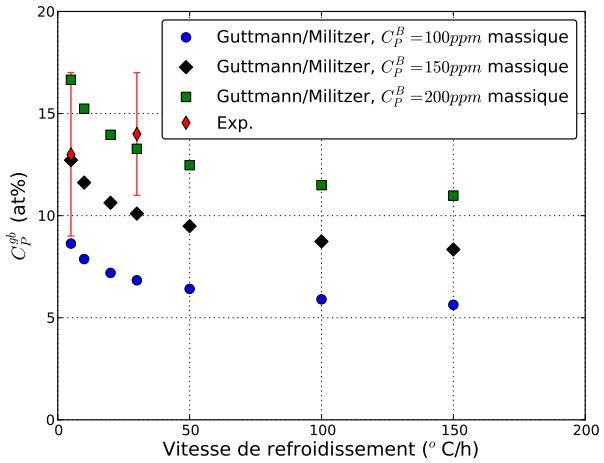
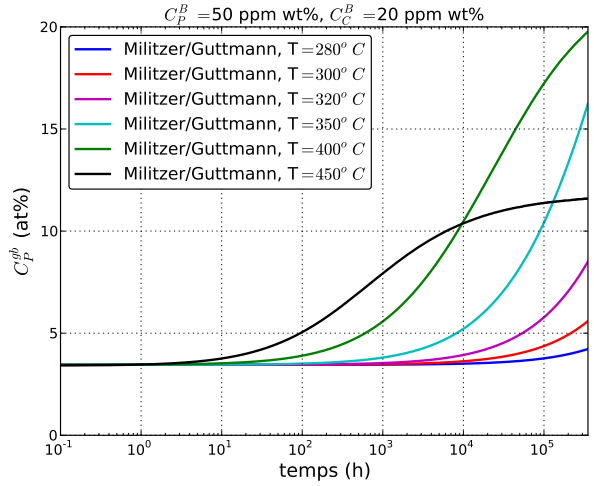


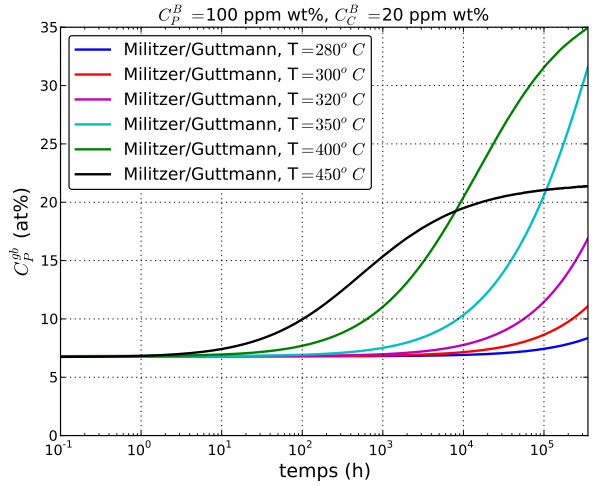
FIGURE 4.22 – Application du modèle de Guttmann/Militzer [6, 97] au matériau de la thèse. Calcul de la concentration en phosphore aux joints des grains après le traitement thermique de détensionnement.

4.6.4 Définition d'équivalents temps/température

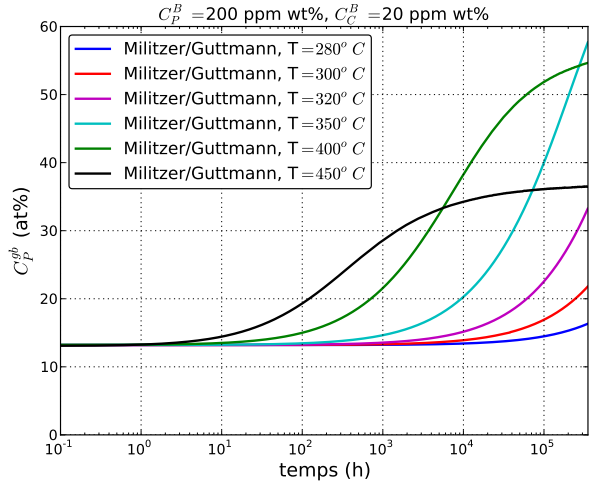
Afin d'estimer l'effet du vieillissement thermique à 280-300^{o}C sur les propriétés à rupture du matériau, il est pratique d'effectuer des vieillissements accélérés permettant d'aboutir plus rapidement aux concentrations en phosphore que l'on obtiendrait pour des vieillissements de 10-20 ans à 280^{o}C. Nous avons donc appliqué le modèle dit Guttmann/Militzer à plusieurs températures de vieillissement (figure 4.23) pour une durée de vieillissement égale à 40 ans (350400 heures). Ces courbes ont été tracées en choisissant C_P^B = 100ppm massique, C_C^B = 20ppm massique, $C_P^{gb,0}$ et $C_C^{gb,0}$ les concentrations aux joints résultant d'un refroidissement à 30^{o}C/h entre 615^{o}C et 20^{o}C. Les paramètres thermodynamiques sont ceux identifiés à partir des essais de Nakata et al. [40] et présentés dans le tableau 4.7. Les courbes correspondant au carbone n'ont pas été tracées pour ne pas alourdir la figure, mais les calculs tiennent compte de l'interaction carbone-phosphore. On constate qu'à la plus faible température (280^{o}C), c'est à dire celle approchant la température de fonctionnement de la cuve, le vieillissement thermique est faible même après 40 ans et pour des teneurs nominales en phosphore élevées. En revanche, comme attendu, les teneurs calculées en phosphore ségrégé durant le refroidissement après le traitement thermique de détensionnement dépendent largement de la teneur nominale de l'acier.
Aux températures plus élevées (350^{o}C), plus représentatives de la température de fonctionnement du pressuriseur, le vieillissement thermique commence à apparaître de façon significative entre 1000 et 10000 heures (soit une année). L'effet est d'autant plus marqué que la teneur nominale en phosphore est élevée. Les traitements thermiques de vieillissement accéléré pendant quelques milliers d'heures permettent d'atteindre l'état d'équilibre à cette température, ce qui permet d'estimer l'état de fragilisation d'un matériau soumis à un vieillissement thermique à plus basse température pendant des dizaines d'années. Il est également à noter que, avec une concentration de 50ppm % wt en phosphore, un vieillissement à 450^{o}C permet tout juste d'atteindre la concentration en phosphore aux joints des grains à partir de laquelle on peut déclencher de la rupture intergranulaire (seuil proche de 10% [7]) alors que ce seuil est atteint dès 100 heures de vieillissement pour un acier contenant 100ppm % wt de phosphore.



(a) $C_B^P = 50$ ppm wt%



(a) $C_B^P = 100$ ppm wt%



(a) $C_B^P = 200$ ppm wt%

FIGURE 4.23 – Evolution de la concentration en phosphore aux joints des grains en fonction de la température de vieillissement. Utilisation du modèle Guttmann/Militzer [6, 97] avec $C_P^B = 100$ppm massique et $C_C^B = 20$ppm massique. Les paramètres thermodynamiques utilisés sont ceux donnés dans le tableau 4.7.

4.7 Effet de la composition chimique des joints des grains sur l'énergie de cohésion

On a vu que la ségrégation du phosphore aux joints des grains provoque un changement de mode de rupture fragile, du clivage vers de la rupture intergranulaire. Le phosphore entraîne donc une fragilisation des joints des grains. Rice et Wang [114] ont développé un modèle permettant d'estimer la fragilisation induite par une certaine quantité de phosphore présente aux joints des grains. Ce modèle fait l'objet de cette partie. Une application du modèle est tentée pour essayer de prévoir la fragilisation induite par le traitement de vieillissement utilisé dans l'étude (450^{o}C-5000h).

4.7.1 Modèle de Rice & Wang

La décohésion des interfaces est un processus complexe qui implique l'étude de la propagation d'une fissure chargée pouvant interagir avec les dislocations émises par la matrice. Une description complète de ce phénomène requiert des calculs ab-initio, à l'échelle mésoscopique qui sont, pour l'instant, hors de portée. Par conséquent, à l'heure actuelle, ce problème ne peut être qu'approché :

- Soit par des calculs ab-initio sur des volumes restreints [115, 116] qui sont ensuite extrapolés à un volume mésoscopique
- Soit par une approche énergétique, plus globale, couplant la mécanique de la rupture et la thermodynamique [114, 117–121].

Seule la deuxième approche est présentée dans la partie qui suit.
Le cadre de l'approche thermodynamique a été posé par Rice et Wang [114] et Anderson et al. [120]. Ces auteurs présupposent l'existence d'une fissure infiniment aiguë dans l'interface et s'intéressent aux conditions et aux modes de propagation de cette fissure (i.e la compétition entre propagation ductile et rupture fragile). Le critère utilisé pour savoir si la fissure se propage de manière ductile ou fragile est basé sur la comparaison des taux de restitution d'énergie en pointe de fissure : G_{cliv} et G_{dislo}. Si $G_{cliv} < G_{dislo}$, la fissure reste infiniment aiguë et se propage de manière fragile, dans le cas contraire, la fissure s'émousse et se propage d'une manière 'plus' ductile.
Vu la difficulté pour établir une formule générale pour G_{dislo}, intégrant à la fois l'effet de la composition chimique sur le franchissement de l'interface par les dislocations et le rôle des éléments ségrégeants sur l'inhibition ou l'accentuation de la germination des dislocations [122], nous considérerons dans la suite uniquement G_{cliv}, en supposant que la fissure se propage de manière fragile dans l'interface.

Approche mécanique

Dans le cadre de la rupture fragile, parfaitement élastique, en négligeant les effets de piégeage du réseau et l'énergie dissipée par émission de phonons, G_{cliv} représente le travail réversible nécessaire pour transformer une interface 'de surface' A en deux surfaces libres de surface A. Dans ces conditions, le taux de restitution d'énergie, G_{cliv}, s'écrit simplement :

$$G_{cliv} = 2\gamma_{int} \tag{4.25}$$

où $2\gamma_{int}$ représente l'énergie de cohésion de l'interface.
Afin de relier, l'énergie de cohésion d'interface à une grandeur interne, Rice & Wang [114] modélisent le problème par deux blocs élastiques liés par une interface. Ils attribuent à

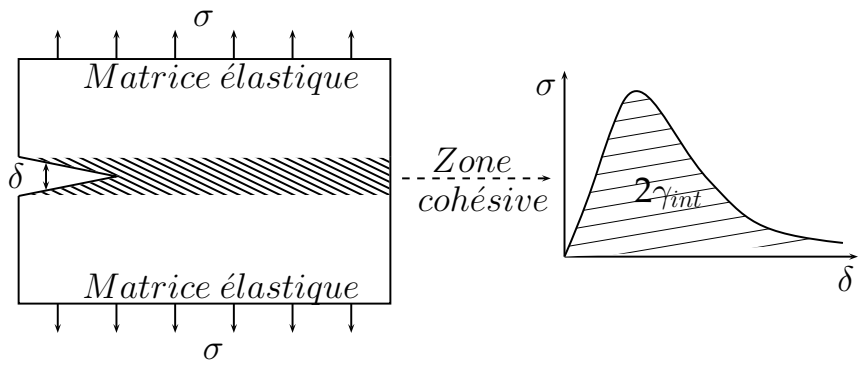


FIGURE 4.24 – Problème modélisé par Rice & Wang

cette interface une loi de comportement de type zone cohésive, telle que l'aire sous la courbe σ vs δ soit égale à $2\gamma_{int}$ (figure 4.24). Sous cette hypothèse, le taux de restitution en pointe de fissure, estimé par la méthode $J-$intégrale, s'écrit

$$G = \int_0^\infty \sigma(\delta)\mathrm{d}\delta = 2\gamma_{int} \tag{4.26}$$

ce qui est en accord avec le modèle proposé par Griffith [123] puisqu'il existe une contrainte critique pour amorcer la rupture fragile de l'interface et donc le clivage.

Approche thermodynamique de l'interface

L'interface est maintenant considérée comme étant un système thermodynamique à l'équilibre, ce qui n'implique pas forcément que la concentration en impureté le long de l'interface soit égale à celle dans la matrice (cf [48]). Anderson et al. [120] définissent les grandeurs thermodynamiques propres à l'interface relativement à celles de la matrice en utilisant une méthode différentielle (fonctions d'excès).
Le modèle qui suit repose sur deux hypothèses fortes :

- Sous l'effet d'une contrainte σ, perpendiculaire à l'interface, l'interface se déforme uniformément
- Il existe un potentiel chimique tel que l'équilibre entre les deux systèmes thermodynamiques schématisés à la figure 4.25 est possible

La modélisation de l'interface ainsi que les grandeurs d'intérêt sont définies à la figure 4.25. C^{gb} est l'excès de concentration en impureté dans l'interface, δ l'excès d'ouverture de l'interface sous l'effet d'une contrainte σ et μ^{gb} le potentiel chimique associé à l'impureté couvrant le joint de grain.
Avec les notations utilisées, pour un changement d'état isotherme et réversible, l'excès d'entropie et d'énergie interne par unité de surface s'écrivent :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \sigma\mathrm{d}\delta + \mu^{gb}\mathrm{d}C^{gb} \tag{4.27}$$

soit,

$$\sigma\mathrm{d}\delta = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - \mu^{gb}\mathrm{d}C^{gb} \tag{4.28}$$

Couplage des deux approches

Au cours de sa propagation dans l'interface, la fissure fragile modifie progressivement le système thermodynamique en transformant une interface en deux surfaces libres. A l'heure

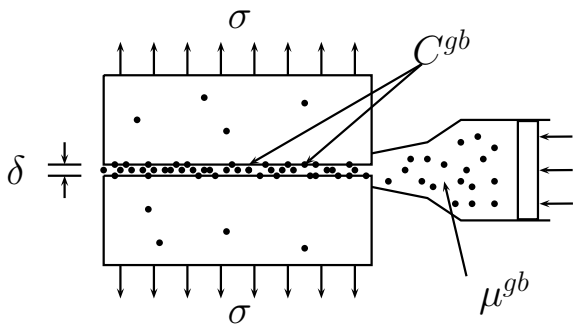


FIGURE 4.25 – Représentation schématique de la modélisation thermodynamique de l'interface tel que l'ont traité Rice et Wang [114]. μ^{gb} est le potentiel chimique assurant l'équilibre entre le système de droite et l'interface, où la concentration en impureté est C^{gb}.

actuelle, aucun modèle ne permet de prévoir l'évolution du profil de la concentration en impureté lors de la 'transformation' interface-surface libre. Pour résoudre ce problème, Seah [124] puis Hirth et Rice [118] ont imaginé deux cas limites :

- La fissure se propage lentement par rapport à la vitesse de diffusion des atomes. Dans ce cas les concentrations en impureté à l'interface et aux surfaces libres vérifient en permanence les isothermes d'équilibre d'adsorption : la fissuration se fait à potentiel chimique constant.
- La fissure se propage très rapidement et l'impureté n'a pas le temps de diffuser. Dans ce cas la fissuration se fait à concentration en impureté constante : les impuretés initialement présentes dans l'interface se répartissent sur chacune des surfaces libres.

Dans les deux cas, les impuretés sont supposées se répartir 'également' entre les deux surfaces libres. Ces deux cas sont représentés schématiquement à la figure 4.26 (les indices b (resp. s) dénotent les grandeurs relatives aux interfaces, 'boundaries' (resp. surfaces)).

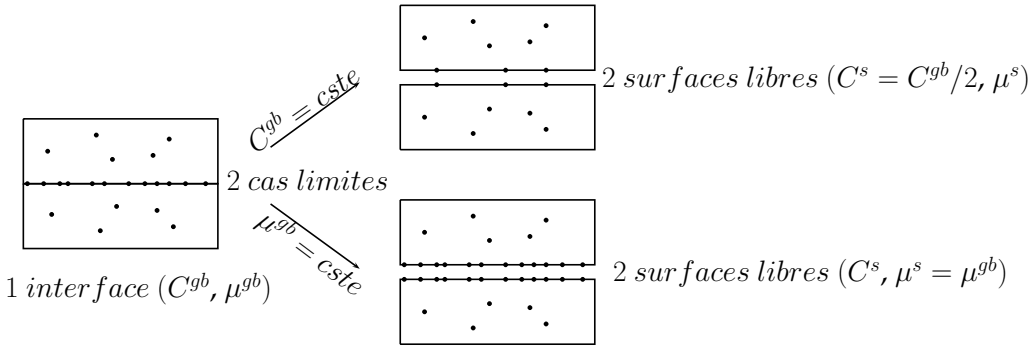


FIGURE 4.26 – Représentation schématique des deux cas limites imaginés par Seah puis Rice & Hirth, où les exposants '^{s}' font référence à une surface libre et les exposants '^{gb}' au joint de grain (ou de manière plus générale à l'interface).

En intégrant l'équation 4.28 entre l'état initial (interface non déformée) et l'état final (création de deux surfaces libres), Hirth et Rice [118] obtiennent les relations liant l'énergie de cohésion au taux de ségrégation, qui dépendent du cas limite considéré.

Cas $\mu^{gb} = cste$ En introduisant la transformée de Legendre de la fonction de Helmholtz, $\gamma = f - \mu C$, Anderson et al. [120] réécrivent l'équation 4.28, pour une transformation

isotherme :

$$\sigma \mathrm{d}\delta = \mathrm{d}\gamma \tag{4.29}$$

puis en intégrant entre l'état initial et l'état final :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sigma(\delta)\mathrm{d}\delta = 2\gamma_{int} &= \gamma(\delta=\infty,\mu^s,T) - \gamma(\delta=0,\mu^{gb},T) \\ &= (2\gamma_{int})_0 - \int_{-\infty}^{\mu^s} \left[2C^s(\mu') - C^{gb}(\mu')\right] \mathrm{d}\mu' \end{aligned} \tag{4.30}$$

où $(2\gamma_{int})_0 = 2\gamma_s - \gamma_{jdg}$ (γ_s est l'énergie surfacique dans la matrice et γ_{jdg} l'énergie surfacique du joint de grain). Hirth et Lothe [125] donnent $\gamma_s = 1.95\mathrm{J.m}^{-2}$ et $\gamma_{jdg} = 0.78\mathrm{J.m}^{-2}$ pour le Fer.
Pour une décohésion isotherme à potentiel chimique constant, l'équation s'écrit

$$\boxed{\begin{array}{l} (2\gamma_{int})_{\mu=cst} = (2\gamma_{int})_0 - RT\left[2C^{s,0}\ln\frac{1+(\lambda-1)C^{gb}}{1-C^{gb}} - C^{gb,0}\ln\frac{1}{1-C^{gb}}\right] \\ \text{avec : } \lambda = \exp\left(\frac{\Delta G^{gb} - \Delta G^s}{RT}\right) \end{array}} \tag{4.31}$$

Cas $C^{gb} = cste$ En introduisant la fonction de Helmholtz, $f = U - TS$, l'équation 4.28 se réécrit, dans le cas d'une transformation isotherme :

$$\sigma \mathrm{d}\delta = \mathrm{d}f \tag{4.32}$$

puis en intégrant entre l'état initial et l'état final :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sigma(\delta)\mathrm{d}\delta = 2\gamma_{int} &= f(\delta=\infty,C^s,T) - f(\delta=0,C^{gb},T) \\ &= (2\gamma_{int})_0 - \int_0^{C^s} \left[\mu^{gb}(C') - \mu^s(C'/2)\right] \mathrm{d}C' \end{aligned} \tag{4.33}$$

où $(2\gamma_{int})_0$ est l'énergie de décohésion d'une interface sans impureté et μ^{gb}, μ^s sont les potentiels chimiques définis par Langmuir [47, 83] et McLean [48] :

$$\boxed{\begin{array}{l} \mu^{gb}(C^{gb}) = \Delta H^{gb} - T\Delta S^{gb,0} + RT\ln C^{gb}/(1-C^{gb}) \\ \mu^s(C^s) = \Delta H^s - T\Delta S^{s,0} + RT\ln C^s/(1-C^s) \end{array}} \tag{4.34}$$

L'intégrande de l'équation 4.33 s'écrit donc :

$$\mu^{gb}(C) - \mu^s(C/2) = (\Delta G^{gb,0} - \Delta G^{s,0}) + RT\ln\frac{2-C}{1-C} \tag{4.35}$$

Pour des taux de couverture usuels, de 0 à 75% des sites disponibles occupés par l'impureté, et en supposant que $C^{gb,0} \approx C^{s,0}$, le dernier terme varie entre 0.7 et $1.6RT$. A 300K, $RT \approx 2.5kJ.mol^{-1}$ alors que $(\Delta G^{gb,0} - \Delta G^{s,0}) \approx 40kJ.mol^{-1}$. Rice et Wang [114] proposent donc de négliger le dernier terme de l'intégrande et aboutissent à la relation, pour une décohésion isotherme à composition constante :

$$(2\gamma_{int})_{C^{gb}=cste} = (2\gamma_{int})_0 - (\Delta G^{gb} - \Delta G^s)C^{gb}C^{gb,0} \tag{4.36}$$

Extension au cas de la ségrégation de plusieurs impuretés Dans le cadre de la ségrégation de $\mathcal{J}$ éléments sur l'interface, Hondros & Seah [69] ont proposé une extension des relations μ vs Γ. Le potentiel chimique du i^{eme} élément est défini par :

$$\mu_i^{gb/s}(C_1^{gb/s}, C_2^{gb/s}, \dots) = \Delta G_i^{gb/s,0} + RT \ln \frac{C_i^{gb/s}}{1 - \sum_{j=1}^{\mathcal{J}} C_j^{gb/s}} \tag{4.37}$$

où $C^{gb/s,0}$ est le nombre total de sites disponibles dans le joint de grain (resp. sur la surface libre). Cette relation décrit la compétition existant entre les différents éléments pour ségréger sur les sites disponibles mais ne tient pas compte des éventuelles interactions entre ces éléments (phénomènes de co-ségrégation). Sous ces hypothèses, l'équation simplifiée décrivant l'énergie de cohésion de l'interface dans le cas d'une séparation à concentration constante, l'équation 4.36, se réécrit :

$$2\gamma_{int} = (2\gamma_{int})_0 - \sum_{i=0}^{\mathcal{J}} (\Delta G_i^{gb,0} - \Delta G_i^{s,0}) C_i^{gb} C^{gb,0} \tag{4.38}$$

4.7.2 Applications

Calcul de $C^{gb/s,0}$ et $(2\gamma_{int})_0$. Afin d'estimer $C^{gb/s,0}$ Rice et Wang [114] formulent deux hypothèses :

- les nombres de sites disponibles dans le joint et sur la surface libre sont sensiblement égaux (i.e $C^{gb,0} \approx C^{s,0}$)
- le joint de grain ou la surface libre sont modélisés par une grille cubique de sites disponibles de paramètre b où $b \approx 2.5 \times 10^{-10}$ m (diamètre d'un atome de Fer).

Avec ces hypothèses, le nombre total de sites disponibles s'écrit donc $C^{gb/s,0} = 1/b^2 = 2.65 \times 10^{-5}$ mol.m^{-2}.
L'énergie d'interface est définie par la relation $(2\gamma_{int})_0 = 2\gamma_s - \gamma_{jdg}$ (γ_s est l'énergie surfacique dans la matrice et γ_{jdg} l'énergie surfacique du joint de grain). Hirth et Lothe [125] prennent $\gamma_s = 1.95$J.m^{-2} et $\gamma_{jdg} = 0.78$J.m^{-2} pour le Fer.

Mesures expérimentales de $(\Delta G^{gb,0} - \Delta G^{s,0})$. Le tableau 4.8 regroupe quelques données expérimentales disponibles pour le phosphore.

Impureté	Lieu de ségrégation	$-\Delta H$	$\Delta S^0 \times 1K$	Référence
P	surface	75	0.01-0.03 [114]	Grabke [102]
	joint de grain	34	0.022	Grabke [102, 126]
	joint de grain	32	0.022	Guttmann et al. [65]
	joint de grain	21	0.037	Hänsel & Grabke [42]

TABLE 4.8 – Energies données en $kJ.mol^{-1}$

Evolution de l'énergie d'interface avec le taux de couverture. En utilisant les grandeurs définies ci-dessus, il est possible d'estimer l'évolution de l'énergie de cohésion du joint de grain, $2\gamma_{int}/(2\gamma_{int})_0$ en fonction de sa concentration en phosphore, C_P^{gb}. Les résultats sont présentés à la figure 4.27. Cette figure indique que la condition de décohésion

à potentiel chimique constant est beaucoup plus pénalisante que celle à composition chimique constante. On remarque également que pour une concentration en phosphore aux joints des grains de 20% at, l'énergie de cohésion du joint est diminuée de 10-65%.

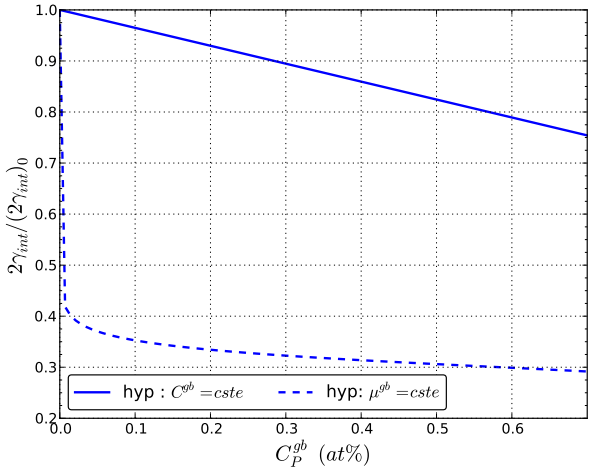


FIGURE 4.27 – Tracé des modèles 4.34 et 4.31 avec $\Delta G^{gb,0} = 34000 - 22T$ J.mol^{-1} et $\Delta G^{s,0} = 75000 - 20T$ J.mol^{-1}

4.8 Conclusion

Ce chapitre a permis de comprendre l'origine de la fragilisation induite par le vieillissement thermique. En effet, l'utilisation d'un composant à une température relativement élevée entraîne l'activation de la diffusion des éléments présents en solution solide vers les joints des grains. Ainsi, au fil du vieillissement, les joints des grains s'enrichissent en éléments d'addition et en impuretés. Cette variation de la composition chimique des joints des grains provoque une modification de leur énergie de cohésion. Dans le cas de la ségrégation du phosphore, élément fragilisant, le vieillissement induit une diminution de l'énergie des joints des grains qui facilite l'apparition de rupture intergranulaire. Ces observations ont été utilisées pour calibrer des modèles thermodynamiques, utilisés à des fins predictives afin d'anticiper l'impact d'une condition de vieillissement sur la fragilisation des joints des grains.

L'objectif du chapitre suivant est de relier cette fragilisation des joints des grains à une donnée 'macroscopique', plus facilement mesurable, la contrainte à rupture.

Notations

$a_i^{gb/B}$	activité de l'élément i dans le joint de grain(gb) ou dans la matrice(B)
c^0	fraction des sites favorablement distordus disponible pour l'élément
d	taille de grain
s	surface spécifique du grain ($s = 3/d$)
k_X^S	facteur de correction appliqué aux mesures Auger pour l'élément X
$C_X^{gb/B/S}$	concentration au joint de grain(gb), dans la matrice(B) ou en surface (S) de l'élément X
$C_X^{gb,eq}$	concentration au joint de grain à l'équilibre de l'élément X
D_X	coefficient de diffusion de l'élément X
E_x	énergie de la couche atomique x
I_X^0	intensité de référence de l'élément X pur
$I_X^{S/B}$	intensité de l'élément X en surface ou dans la matrice
Z	numéro atomique
$\alpha_{1,2}$	coefficients de Mc Lean (cf eqs. 4.14, 4.18)
α_{ij}	coefficients d'intéraction entre un atome de i et un atome de j (cf eq. 4.13)
δ	épaisseur du joint de grain
γ_i	coefficient d'activité de l'élément i
$\mu_i^{gb,B}$	potentiel chimique de l'élément i au joint de grain ou dans la matrice
ΔG_i^0	énergie libre standard molaire de l'élément i
ΔH_i^0	enthalpie standard molaire de l'élément i
ΔS_i^0	entropie libre standard molaire de l'élément i
ΔG_i^E	excès d'énergie libre de Gibbs pour l'élément i

5

Influence de la ségrégation sur les contraintes critiques à rupture à l'échelle des grains

Sommaire

5.1 Description des mécanismes de la rupture fragile 121
5.1.1 Phase de germination 122
5.1.2 Propagation et franchissement des barrières micro-structurales . 127
5.1.3 Mécanisme contrôlant la rupture fragile 134
5.2 Rôle des joints des grains dans la rupture par clivage 134
5.2.1 Observations et mesures 134
5.2.2 Modélisation 137
5.3 Effet du vieillissement thermique sur les contraintes critiques à rupture 145
5.3.1 Cas de la rupture par clivage 145
5.3.2 Cas de la rupture intergranulaire 147
5.4 conclusions 148

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le vieillissement thermique permettait d'activer la ségrégation d'éléments aux joints des grains, ségrégation qui se traduit par un enrichissement des joints en phosphore et un appauvrissement en carbone. L'application des modèles thermodynamiques proposés par Rice et Wang [114] et par Anderson et al. [120], montre que ces phénomènes de co-ségrégation provoquent une fragilisation des joints des grains (baisse de leur énergie de cohésion). A l'échelle macroscopique, cette fragilisation se traduit par un décalage des courbes de transition ductile fragile, résultant de la modification des propriétés à rupture du matériau au cours du vieillissement thermique. L'objectif de ce chapitre est d'essayer de relier l'évolution des propriétés à rupture à la fragilisation des interfaces. Si ce phénomène est bien connu pour la rupture intergranulaire, il reste assez méconnu dans le cas de la rupture par clivage. Le chapitre s'ouvre avec une description des mécanismes élémentaires de la rupture fragile. A l'issue de cette partie bibliographique, nous proposons des observations et un modèle décrivant l'interaction entre une fissure de clivage et un joint désorienté (un joint de grain ou un joint de paquet). Enfin ces modèles seront appliqués pour estimer l'impact de la ségrégation sur la dégradation des propriétés à rupture.

5.1 Description des mécanismes de la rupture fragile

La rupture fragile est un mode de rupture brutal : à partir du moment où la rupture est amorcée, la fissure se propage dans l'éprouvette à une vitesse de l'ordre de 1000 $m.s^{-1}$. Par conséquent la chronologie des événements menant à la rupture finale et leurs contributions

respectives à la rupture complète sont difficiles à déterminer. Un grand nombre de modèles théoriques ou semi-empiriques décrivant la rupture fragile existent dans la littérature. En dépit de leurs différences, tous ces modèles s'accordent à décrire la rupture fragile comme une succession de phénomènes élémentaires, souvent regroupés dans ce qu'on appelle des modèles 'multi-barrières' :

1. La rupture d'une particule fragile de seconde phase introduit une micro-fissure dynamique et aiguë
2. Cette micro-fissure franchit l'interface entre la particule et la matrice environnante
3. La fissure se propage dans la matrice
4. La fissure franchit les obstacles micro-structuraux (joints des grains, joints des paquets bainitiques)

La rupture fragile ne peut se produire que si ces quatre étapes sont accomplies, les modèles différent alors par l'importance accordée à chacun de ces événements. De manière plus générale, l'étape 1 correspond à la phase dite de germination, les étapes 2 à 4 à la phase dite de propagation. Afin de mettre en évidence l'influence des joints sur le mécanisme de rupture fragile, chacune de ces étapes élémentaires est décrite dans cette partie.
Avant de rentrer dans les détails, il faut se remémorer qu'un critère de rupture nécessite la réalisation de deux conditions :

Condition nécessaire : Localement la contrainte doit dépasser une contrainte critique, fonction du matériau et de sa micro-structure.

Condition suffisante : L'énergie stockée doit être supérieure ou égale à l'énergie dissipée nécessaire pour rompre le matériau

La rupture ne peut se produire que si ces deux conditions sont remplies.

5.1.1 Phase de germination

Dans un cristal parfait, la rupture par clivage résulte de la séparation de deux plans cristallins par rupture des liaisons inter-atomiques. L'énergie surfacique de rupture, 2γ, se calcule en intégrant la courbe contrainte/déplacement entre la distance initiale entre les plans atomiques, b_0 et l'infini.

$$2\gamma = \int_{b_0}^{\infty} \sigma(\delta)\mathrm{d}\delta \tag{5.1}$$

Avec certaines hypothèses simplificatrices, la contrainte critique théorique de rupture fragile, σ_c^{th} s'écrit, [123, 127] :

$$\sigma_c^{th} = \left[\frac{E\gamma}{b_0}\right]^{1/2} \tag{5.2}$$

où E est le module de Young et γ l'énergie de surface ($\gamma = \gamma_c$ dans le cas d'une rupture fragile purement élastique). L'application de ce modèle aux aciers de structure cubique centrée, i.e qui clivent selon les plans $\{100\}$, conduit à une contrainte critique de clivage de l'ordre de $E_{\{100\}}/3$, valeur très largement supérieure aux valeurs mesurées expérimentalement ($\sim$ 1500-2500MPa). La naissance du clivage nécessite donc un mécanisme de concentrations de contraintes.

Contrainte critique d'amorçage : étude des empilements de dislocations

Sous l'effet d'un chargement, les sources de dislocations présentes dans un cristal s'activent et provoquent la mise en mouvement des dislocations mobiles situées dans les plans cristallins de faible indice, soumis à une forte composante de cisaillement. Au cours de leur déplacement, les dislocations mobiles peuvent être freinées ou bloquées par des barrières micro-structurales (joint de grain, particule de seconde phase, ...) provoquant un empilement de dislocations. L'idée introduite par Zener [128] est que cet empilement de dislocations entraîne la formation d'une micro-fissure. Le mécanisme proposé par Zener [128] est représenté schématiquement à la figure 5.1.

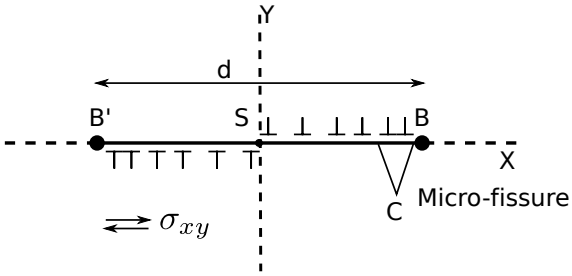


FIGURE 5.1 – Germination d'une micro-fissure par le mécanisme d'empilement de dislocations, sous l'effet d'une contrainte de cisaillement homogène σ_{xy}. La source de type Frank-Read, S, produit des boucles de dislocations qui sont bloquées et s'empilent sur les barrières micro-structurales situées sur le plan de glissement en B et B'. La concentration des contraintes en B (ou B') produit une micro-fissure, BC [129]

Suivant les développements de Zener, Stroh [130] propose d'écrire la contrainte d'ouverture en pointe de fissure comme :

$$\sigma_{\theta\theta} = (\sigma_{xy} - \sigma^0_{xy})\sqrt{\frac{d}{4r}} \tag{5.3}$$

où r est distance entre le point d'intérêt et la pointe de fissure et σ^0_{xy} la contrainte interne de frottement du réseau. Cette équation traduit une condition nécessaire pour que la rupture puisse se produire, mais pas suffisante car elle ne fait pas intervenir le bilan énergétique.

Dans le cas d'aciers faiblement alliés, McMahon et Cohen [58] , Bouchet et al. [131], Tanguy et Pineau [132] ont montré que la rupture fragile se propage à partir de micro-fissures amorcées sur des particules fragiles de seconde phase (carbures, sulfures de manganèse, nitrures de titane, ...). L'amplification des contraintes résulte alors des incompatibilités de déformations entre ces particules et la matrice. Cette amplification des contraintes en tête d'empilement peut provoquer : la rupture de la particule fragile de seconde phase, figure 5.2(a) ou, dans le cas d'une interface particule/matrice faible, la décohésion de l'interface figure 5.2(b).

Les modèles de rupture fragile proposés par Smith et Barnby [133] ou par Stroh [130] considèrent cette étape de germination comme critique vis à vis de la rupture fragile. Plus de détails sur ces modèles peuvent être trouvés dans le livre de Lawn et Wilshaw [129] ou les articles de Thompson et Knott [127] ou Pineau et Tanguy [132].

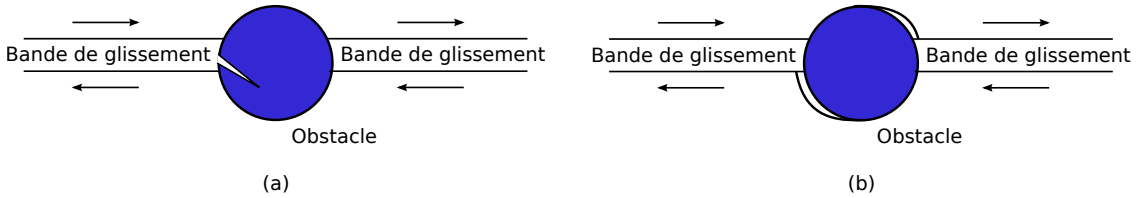


FIGURE 5.2 – Amorçage d'une micro-fissure sur une particule de seconde phase (a) fragile, (b) faible énergie de cohésion de l'interface

Energie dissipée lors de la rupture d'une inclusion ou de sa décohésion : étude des incompatibilités de déformations

Soit une inclusion ellipsoïdale, de diamètre $c = a$ et de hauteur h, présente dans un volume de matière. Le schéma présentant le problème étudié est présenté à la figure 5.3(a). Afin de faciliter et simplifier l'écriture du critère de rupture, nous pouvons introduire un jeu de notations :

$$\begin{array}{lcl} f & = & \frac{2}{3}\frac{c^2 h}{R^3} \\ k & = & \frac{c}{h} \ll 1 \\ \lambda & = & \frac{k^2}{2\alpha} - \frac{2}{3} + \frac{2}{3\alpha} \\ \alpha & = & \frac{3}{2}k^2(2L-1) \\ L & = & ln\left(\frac{2-k}{k}\right) \end{array} \tag{5.4}$$

Le critère de rupture de l'inclusion doit satisfaire deux conditions :

C1 La rupture doit être "énergétiquement" possible, c'est-à-dire que l'énergie stockée dans le volume de matière sollicité doit être supérieure ou égale à l'énergie nécessaire pour créer une surface libre dans l'inclusion (i.e pour rompre l'inclusion)

C2 La contrainte dans l'inclusion doit atteindre un niveau minimum pour provoquer la rupture

Avec les notations présentées ci-dessus, la condition ***C1*** s'écrit :

$$\frac{3}{4}\gamma_s \frac{f}{h} \leq \epsilon_{eq}\Sigma_{eq} \tag{5.5}$$

où γ_s est l'énergie surfacique de l'inclusion et ϵ_{eq}, Σ_{eq} représentent la déformation et contrainte équivalente dans la matrice.

Pour écrire la condition ***C2***, deux hypothèses supplémentaires sont nécessaires :

- La particule a un comportement purement élastique
- La matrice environnante a un comportement élasto-plastique avec un écrouissage linéaire. La loi de comportement associée à la matrice est représentée schématiquement à la figure 5.3(b), où on a fait figurer la limite d'élasticité, σ_0, le module de Young, E et le module tangent E_p.

Sous ces deux hypothèses, Berveiller et Zaoui [134] ont montré que les contraintes principales dans la matrice, Σ_i, sont reliées aux contraintes principales dans l'inclusion, σ_i, par la relation :

$$\sigma_i = \Sigma_i + \frac{2}{3}E_p(S_{ij}^{-1} - \delta_{ij}\epsilon_j^p) \tag{5.6}$$

où E_p est le module tangent, S_{ij} le tenseur est le tenseur d'Eshelby [135]S, δ_{ij} le symbole de Kronecker et ϵ_j^p la déformation plastique. En supposant $\Sigma_1 \ll \sigma_1$, Pineau [136] a montré que la contrainte critique de rupture dans l'inclusion s'écrit :

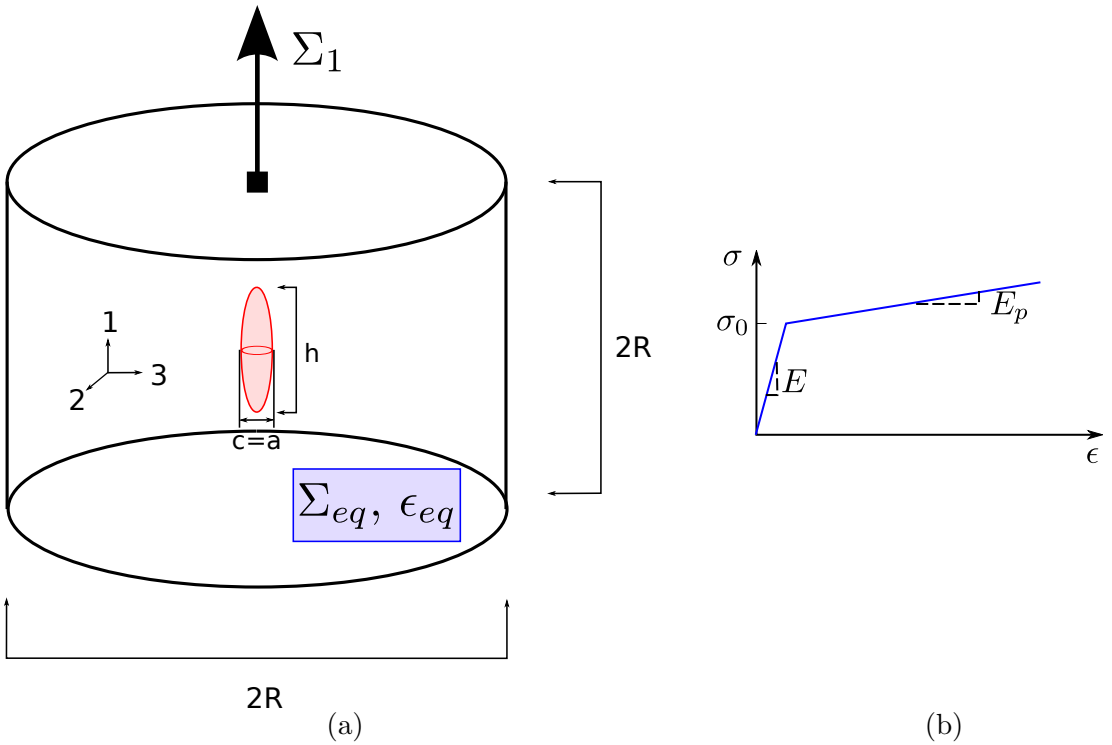
$$\frac{\sigma_{c,1}}{\sigma_0} = \left[1 + \frac{\lambda}{T + 2/3}\right]\frac{\Sigma_1}{\sigma_0} - \lambda \tag{5.7}$$

soit :

$$\Sigma_1 = \frac{T + 2/3}{T + 2/3 + \lambda}(\sigma_{c,1} + \lambda\sigma_0) \tag{5.8}$$

où T est le taux de triaxialité des contraintes. Pineau [136] montre ensuite que l'énergie dissipée dans le volume, $\Sigma_{eq}\epsilon_{eq}$, s'écrit :

$$\Sigma_{eq}\epsilon_{eq} = \frac{\sigma_0^2}{E_p}\left[\frac{\sigma_{c,1}/\sigma_0 + \lambda}{T + 2/3 + \lambda} - 1\right]\left[\frac{\sigma_{c,1}/\sigma_0 + \lambda}{T + 2/3 + \lambda}\right] \tag{5.9}$$



(a) (b)

FIGURE 5.3 – (a) Schéma décrivant le problème abordé, (b) loi de comportement de la matrice, d'après [136]

Les résultats prédits par ce modèle, présentés aux figures 5.5 et 5.4, sont cohérents avec les calculs éléments finis réalisés par Kroon et Faleskog [137]. L'application de ce modèle montre que :

Figure 5.4 : Pour une limite d'élasticité fixée, plus la particule est allongée dans la direction de l'axe de traction, moins il y a d'énergie dissipée sous forme plastique dans la matrice. Les inclusions allongées sont donc plus néfastes vis à vis de l'amorçage d'une micro-fissure. Ce résultat à d'ailleurs été observé par Echeverria et Rodriguez-Ibabe [138].

Figure 5.5 : Pour une taille et une densité de particules fixes, l'énergie dissipée sous forme plastique dans la matrice augmente quand la limite d'élasticité diminue. A 'haute température', les micro-fissures amorcées sur les particules fragiles pourraient s'émousser et donc s'arrêter dans la matrice. Cette observation justifierait le changement de l'événement gouvernant la rupture fragile avec l'augmentation de la température.

Ce modèle montre ainsi que l'énergie dissipée par plasticité pour amorcer une micro-fissure peut être bien plus grande que l'énergie correspondant à

la création d'une surface libre dans la particule (facteur 10^2-10^3 en fonction du taux de triaxialité et de la géométrie de l'inclusion). La part d'énergie dissipée par plasticité diminue quand la température diminue (i.e quand la limite d'élasticté augmente).

Enfin une même approche permettrait d'étudier l'énergie dissipée par plasticité lors de l'amorçage d'une micro-fissure par décohésion d'interface. Des calculs similaires ont d'ailleurs été effectués par Beremin [139]. Leurs résultats montrent que dans un acier de type 16MND5, la contrainte de décohésion des sulfures de manganèse est de l'ordre de 810 MPa alors que la contrainte à rupture de l'inclusion est de 1120 MPa.

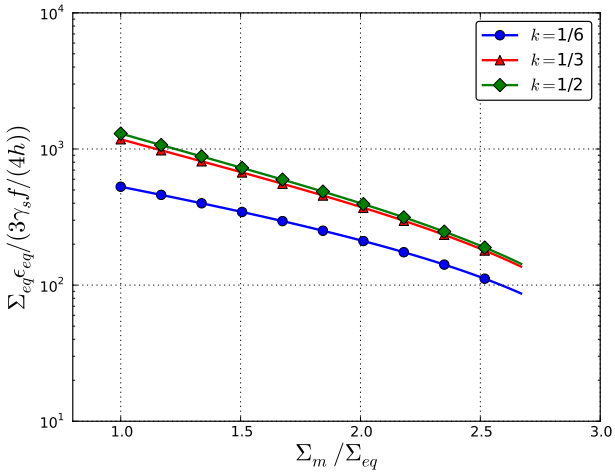


FIGURE 5.4 – Evolution de l'énergie dissipée par déformation plastique pour atteindre la rupture d'une inclusion en fonction de la forme de la particule. Paramètres utilisés : $f = 0.10$, $E_p = 2000MPa$, $\sigma_{c,1} = 2000MPa$, $\gamma_S = 2J/m^2$, $h = 1\mu m$ et $\sigma_0 = 500MPa$

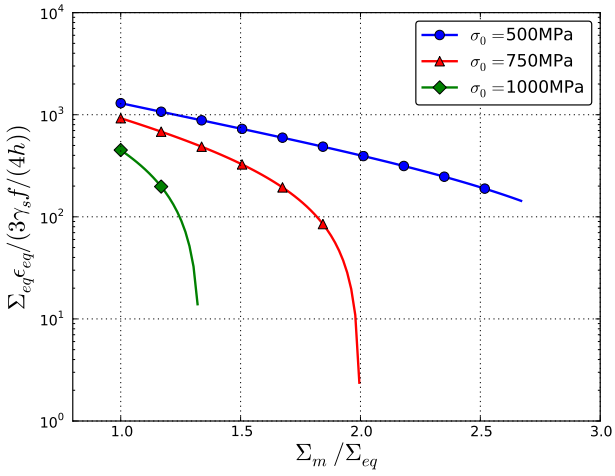


FIGURE 5.5 – Evolution de l'énergie dissipée par déformation plastique pour atteindre la rupture d'une inclusion en fonction de la limite d'élasticité. Paramètres utilisés : $f = 0.10$, $E_p = 2000MPa$, $\sigma_{c,1} = 2000MPa$, $\gamma_S = 2J/m^2$, $h = 1\mu m$ et $k = 1/2$

5.1.2 Propagation et franchissement des barrières micro-structurales

Dans cette section, les micro-fissures sont supposées être amorcées et nous nous intéressons à leur propagation dans un polycristal, ce qui implique le franchissement de barrières micro-structurales. La propagation peut être décrite par un mécanisme séquentiel présentant trois 'obstacles' :

1. Le franchissement de l'interface particule/matrice (dans le cas de la rupture par clivage, le terme matrice désigne la ferrite ; dans le cas de la rupture intergranulaire il désigne le joint de grain)
2. La propagation de la micro-fissure dans la matrice
3. Dans le cas de la rupture par clivage, le franchissement des joints des grains

Les modèles utilisés pour décrire l'interaction entre chacun de ces obstacles et la micro-fissure de clivage sont présentés successivement. Leur influence relative sur le phase de propagation est également discutée.

Franchissement de l'interface particule/matrice

Un problème récurrent en mécanique de la rupture des matériaux hétérogènes est de savoir si une fissure amorcée dans l'une des phases est capable de se propager dans l'autre phase ou si au contraire cette fissure va bifurquer et se propager dans l'interface entre les deux phases. He et Hutchinson [140] ont modélisé ce problème dans le cas d'une fissure présente à l'interface entre deux matériaux élastiques. Pour une fissure quasi-statique, ils établissent un critère explicite permettant de déterminer, en fonction des propriétés des deux matériaux, si la fissure bifurque ou non. En déformation plane, l'écart entre les propriétés des deux matériaux est défini par les paramètres de Dundurs [141], α et β, définis par :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\tau_{inclusion}(1-\nu_{mat})-\tau_{mat}(1-\nu_{inclusion})}{\tau_{inclusion}(1-\nu_{mat})+\tau_{mat}(1-\nu_{inclusion})} \\ \beta &= \frac{\tau_{inclusion}(1-2\nu_{mat})-\tau_{mat}(1-2\nu_{inclusion})}{\tau_{inclusion}(1-\nu_{mat})+\tau_{mat}(1-\nu_{inclusion})} \end{aligned} \tag{5.10}$$

où $\tau_{inclusion/mat}$ et $\nu_{inclusion/mat}$ sont respectivement le module de cisaillement et le coefficient de Poisson de l'inclusion (resp. de la matrice). Dans le cas de l'interface entre un carbure et la matrice, on a $\nu_{inclusion} \sim \nu_{mat}$ et $\tau_{inclusion} \sim \tau_{mat}$ [142, 143] soit $\alpha \approx \beta \approx 0$. Dans ces conditions le critère de He et Hutchinson [140] permet d'établir la courbe présentée en figure 5.6, courbe retracée à partir de l'article original. Pour des conditions de chargement fixées, la fissure se propage dans l'interface tant que le paramètre Z reste inférieur à une valeur critique notée Z_{max} [1]. Pour des valeurs de Z inférieures à Z_{max}, la fissure peut donc dévier et se propager dans l'interface (cas 1). Au delà de Z_{max}, la fissure franchit l'interface et se propage dans la matrice (cas 2). Or dans les aciers, l'interface est souvent plus tenace que les plans $< 100 >$ de la ferrite. Dans le cadre du franchissement de l'interface particule/matrice, la zone d'intérêt est donc la partie du graphique où $G_{matrice,C}/G_{interface,C} < 1$. Les résultats de He et Hutchinson indiquent donc que la micro-fissure amorcée sur la particule fragile ne dévie pas dans l'interface particule/matrice. Ces résultats sont confirmés par les simulations éléments finis réalisés par Arata et Needleman [144], Siegmung et al. [145] ou encore Kroon et Faleskog [146]. Ces trois études ont pour problématique commune l'étude du chemin de fissuration en fonction du rapport entre les énergies de surface de l'interface et de la matrice, $\gamma_{interf}/\gamma_{mat}$. Le point de départ de ces simulations est une

1. Le paramètre Z est défini par la relation $Z = tan^{-1}(K_2/K_1)$ où K_1 et K_2 sont respectivement les parties réelles et imaginaires du facteur d'intensité des contraintes en pointe de la fissure.

micro-fissure, initialement présente dans la particule, qui croit et se propage rapidement vers une interface. L'enjeu est donc de savoir si la fissure va traverser ou non l'interface. Les lois de comportement utilisées diffèrent peu et toutes les simulations sont effectuées en dynamique en utilisant des zones cohésives. L'une des conclusions qui ressort de ces trois études est que tant que l'interface est suffisamment résistante ($0.25 \leq \gamma_{interf}/\gamma_{mat}$) la fissure franchit l'interface. Ainsi pour les aciers faiblement alliés, comme le 18MND5, le franchissement de l'interface particule/matrice par la micro-fissure ne semble pas être un événement bloquant vis à vis de la phase de propagation.

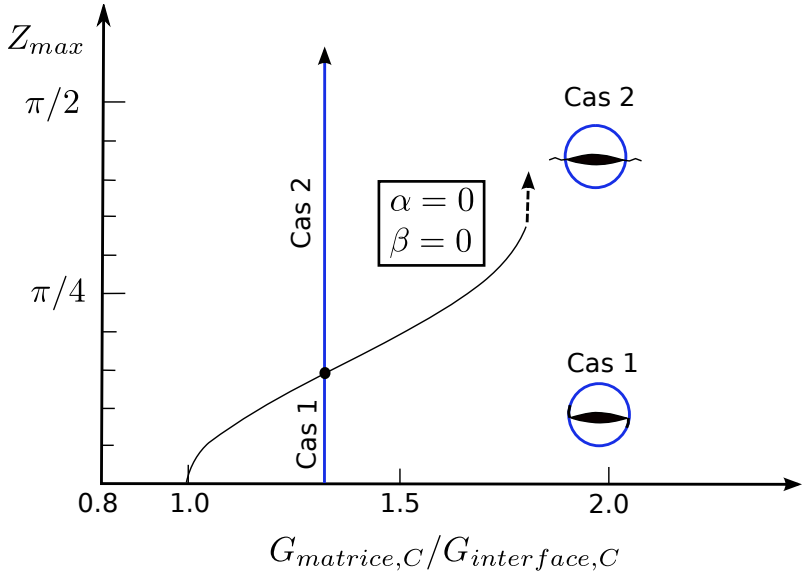
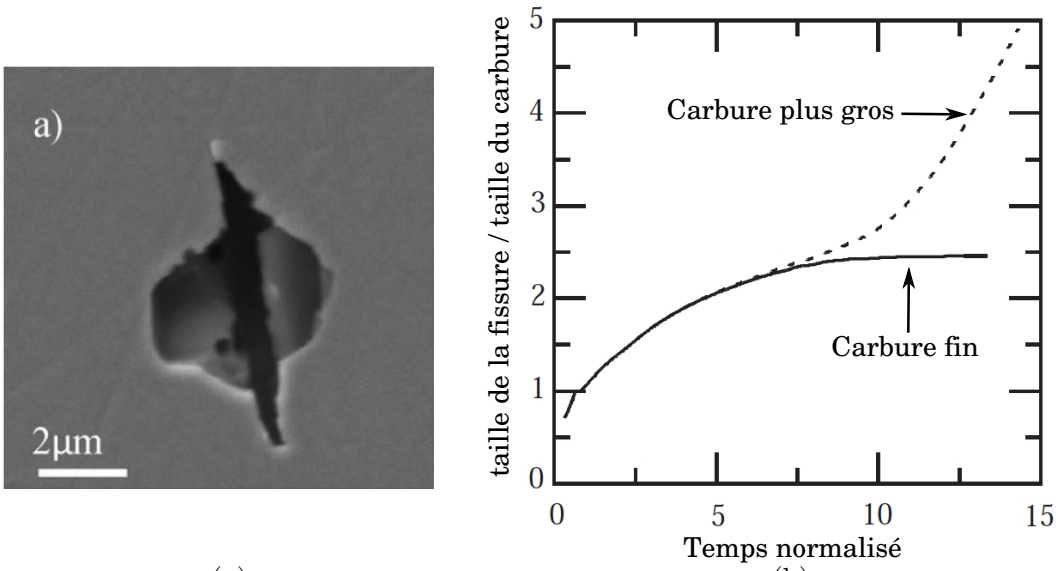


FIGURE 5.6 – Etude du franchissement d'une interface par une fissure par Hutchinson et He [140]

Extension de la fissure à la matrice environnante

La seconde étape de la phase de propagation est l'extension de la fissure dans la matrice environnante (ferrite dans le cas d'une rupture intragranulaire, joint de grain dans le cas d'une rupture intergranulaire). Si le franchissement de l'interface particule/matrice ne semble pas être une étape bloquante, la croissance de la fissure dans la matrice est beaucoup plus délicate. A titre d'exemple, le cliché MEB présenté à la figure 5.7(a), issu des travaux de Tanguy et Pineau [132], montre une micro-fissure amorcée sur une particule fragile qui s'est arrêtée dans la matrice. En effet, si l'on considère l'événement dans son intégralité, la force motrice de la croissance de la fissure est l'énergie élastique libérée au cours de la rupture de la particule fragile. Si la particule est trop fine, ou si la déformation plastique dans la matrice engendrée par les incompatibilités de déformations est trop élevée, la fissure peut être arrêtée par la matrice faute d'avoir suffisamment d'énergie. La figure 5.7(b) issue du travail de Kroon et Faleskog [137], illustre l'influence de la taille de la particule rompue sur la criticité de la micro-fissure amorcée : dans le cas d'une petite particule, la fissure franchit l'interface et s'arrête dans la matrice alors que pour une particule plus grosse la fissure se propage dans la matrice.
A l'heure actuelle, la description de ce mécanisme complexe n'est envisageable que par des simulations éléments finis puisqu'aucun modèle analytique ne permet d'associer une contrainte critique de rupture à cette succession d'événements. Une description simplifiée de ce phénomène a néanmoins été proposée par Griffith [123] en 1921. Ce modèle définit les



(a) (b)

FIGURE 5.7 – (a) Micro-fissure amorcée sur un MnS dans du 16MND5. Image tirée de Tanguy et Pineau[132]. (b)Influence de la taille du carbure sur la criticité de la micro-fissure amorcée. Simulations réalisées par Kroon et Faleskog [137]

conditions de propagation d'un défaut préexistant de longueur $2a$ au travers de l'épaisseur d'un massif élastique infini. En déformations planes, pour propager le défaut, la contrainte appliquée, σ_{app} doit être supérieure à la contrainte de Griffith, σ^G, définie par :

$$\sigma^G = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a(1-\nu^2)}} \tag{5.11}$$

où E est le module de Young du matériau, γ le travail idéal de rupture, a la demi-longueur du défaut et ν le coefficient de Poisson. Dans un milieu purement élastique le travail idéal de rupture est égal à l'énergie nécessaire pour créer deux surfaces libres, soit $\gamma = 2\gamma_s$.
Pour tenir compte du caractère déformable du matériau (i.e de la plasticité), McClintock et Irwin proposent [147], suite aux travaux de Orowan [148, 149] et Cottrell et al. [150], d'écrire ce travail idéal à rupture comme la somme deux termes : $\gamma = 2\gamma_s + \gamma_p$ où γ_p traduit la dissipation d'énergie par plasticité en pointe de fissure. Les travaux de Jokl et al. [151] montrent que pour des aciers doux (i.e $\gamma_s/(\tau b) < 0.025$) le terme γ_p est quasiment proportionnel au terme γ_s (figure 5.8, $\gamma_p \approx 5\gamma_s$).

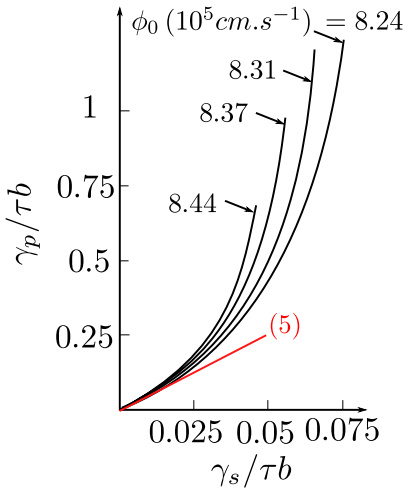


FIGURE 5.8 – Evolution de l'énergie de surface 'plastique' avec l'énergie de surface théorique, figure ré-éditée à partir de la figure 6(a) de l'article de Jokl et al. [151]. τ est le module de cisaillement et b le vecteur de Burgers et ϕ_0 la vitesse de déformation. La courbe rouge a été ajoutée et correspond à la droite $\gamma_p = 5\gamma_s$

Franchissement des joints des grains

Enfin, dans le cas de la rupture par clivage, la dernière étape de la phase de propagation est le franchissement des joints des grains. En 1959, Hahn [152] fut le premier à observer l'arrêt de fissures de clivage sur des joints de grains. Deux de ses micrographies sont présentées à la figure 5.9. En 1969, Gell et Smith [153] multiplient ces observations et établissent une corrélation entre la désorientation du joint de grain et sa propension à arrêter les fissures de clivage. Leurs résultats, présentés à la figure 5.10, indiquent qu'au delà d'une désorientation d'environ 20^o, l'influence des joints des grains sur la propagation des fissures de clivage n'est plus négligeable puisqu'ils observent de nombreuses fissures arrêtées. Plus récemment, les analyses de surfaces polies sur des essais interrompus couplées à des mesures EBSD, ont permis à Lambert-Perlade et al. [154] de mettre en évidence que les fissures de clivage pouvaient également être arrêtées par des joints de paquets bainitiques fortement désorientés. Des observations similaires ont été rapportées par Bouyne et al. [155] dans du $2_{1/4}CrMo$. Afin de quantifier l'influence de ces joints désorientés sur la ténacité d'un polycristal, Qiao et Argon [156] ont réalisé des mesures de ténacité sur des bicristaux de Fe-Si. Leurs résultats montrent que la ténacité de l'ensemble {grain + joint de grain } croit quand l'angle de twist du joint de grain augmente. Pour les désorientations les plus élevées, cette augmentation atteint +60% (figures 5.12 a et b). La contribution des joints des grains à la ténacité d'un polycristal n'est donc pas négligeable. Or peu de modèles permettent de relier ces deux grandeurs. Le modèle le plus récent a été développé par Qiao et Argon [156, 157] à partir d'une analyse micromécanique. Il permet de prédire l'augmentation de la ténacité liée à la présence d'un joint désorienté, de paramètres ($tilt$,$twist$) par rapport à celle d'un joint de grain non désorienté ($tilt = 0^o$,$twist = 0^o$) :

$$\frac{\Delta K_{Ic\{matrice+jdg\}}(tilt, twist)}{K_{Ic\{matrice+jdg\}(0^o,0^o)}} = \sqrt{\frac{sin(twist) + cos(twist)}{(cos(tilt))^2} + C\frac{sin(twist)cos(twist)}{cos(tilt)}} - 1 \tag{5.12}$$

où C est une constante qui dépend du matériau et qui est utilisée comme variable d'ajustement ($C \sim 0.25$ pour les bicristaux de Fe-Si d'après [157]). Nous allons par la suite, tenter de développer un modèle original ne comportant pas de variable d'ajustement.

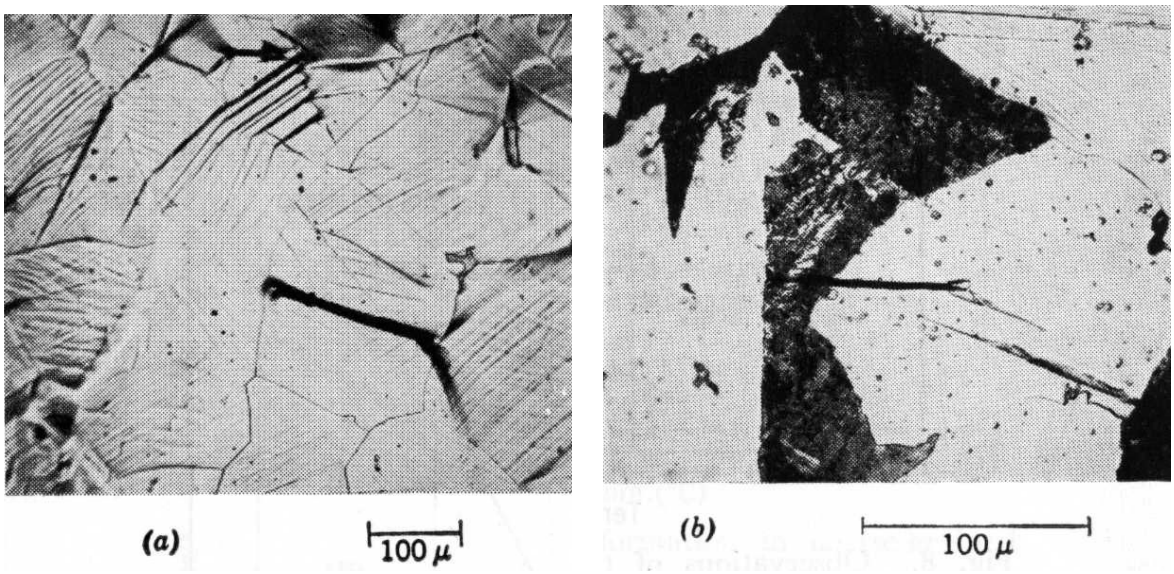


FIGURE 5.9 – Observations de fissures arrêtées aux joints des grains rapportées par Hahn et al. [152]

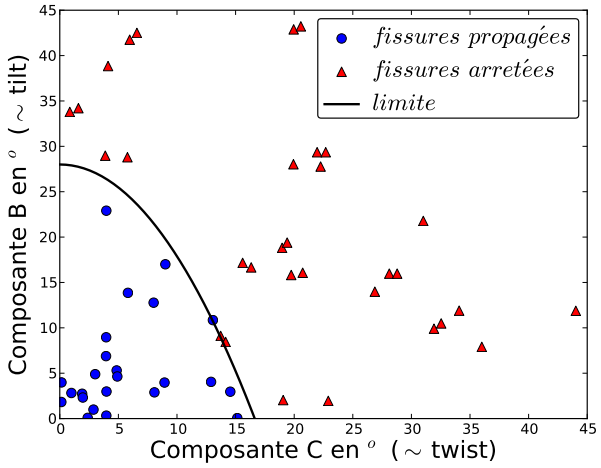


FIGURE 5.10 – Influence des composantes B et C (cf article [153]) sur l'arrêt de fissures de clivage. Résultats d'après Gell et Smith [153]

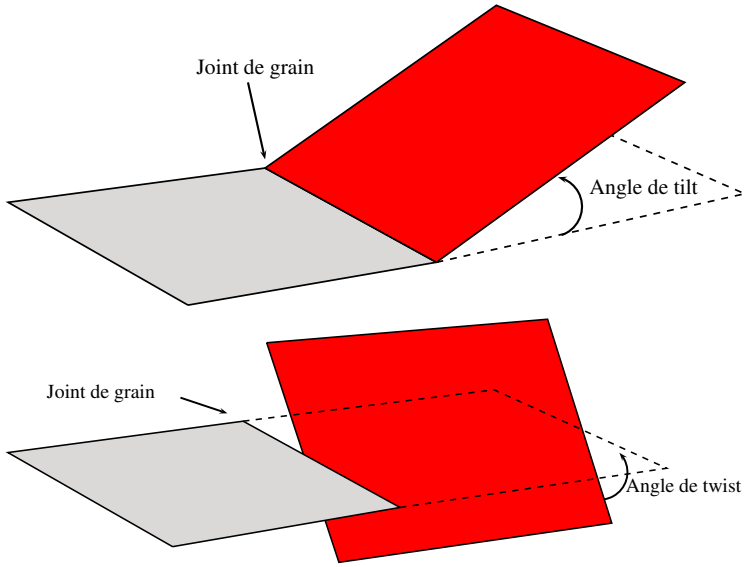
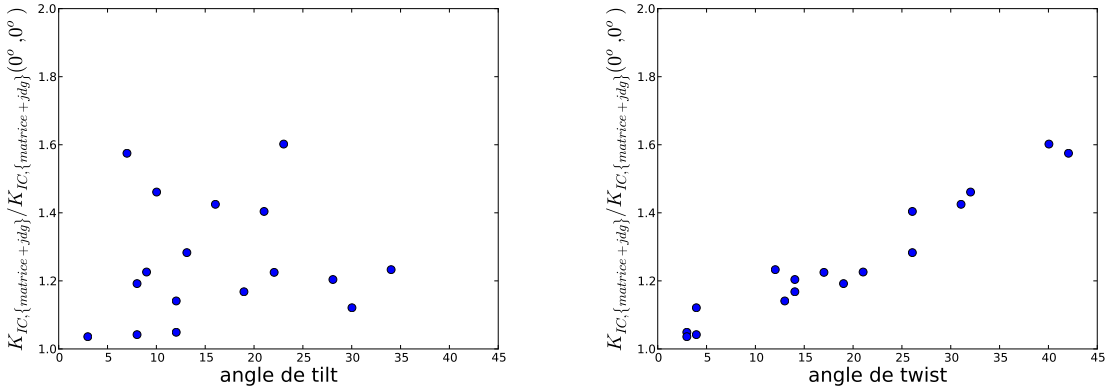


FIGURE 5.11 – Représentation schématique des deux angles utilisés pour décrire la désorientation d'un joint de grain sur un faciès de rupture. La composante liée à l'azimut est négligée.



(a) (b)

FIGURE 5.12 – Influence de la désorientation d'un joint de grain sur la ténacité d'un bicristal de fer-silicium : (a) influence de l'angle de tilt, (b) influence de l'angle de twist. Résultats de Qiao et Argon [157]

5.1.3 Mécanisme contrôlant la rupture fragile

Les quatre étapes décrites dans les parties précédentes contribuent toutes à la description de la rupture fragile. Cependant, en fonction de la température d'essai et de la géométrie de l'éprouvette (éprouvette entaillée ou fissurée) l'une de ces étapes est prépondérante et contrôle le déclenchement de la rupture fragile. Les observations de Yu et al. [158] indiquent qu'à très basse température ($T < -160^oC$) la rupture fragile des aciers faiblement alliés est contrôlée par la phase d'amorçage, i.e la germination des micro-fissures, alors qu'à des températures plus élevées elle est contrôlée par la phase de propagation. Ces observations sont confortées par les résultats de l'étude de Lambert-Perlade [11] et Lambert-Perlade et al. [154] sur des analyses de faciès de rupture sur des essais interrompus : pour des températures inférieures à -170^{o}C la rupture fragile est contrôlée par l'amorçage alors qu'à des températures plus élevées l'analyse des faciès a révélé que la phase de germination avait eu lieu, sans pour autant entraîner la ruine de l'éprouvette, ce qui suggère un mécanisme contrôlé par la propagation. Lambert-Perlade et al. [154] montrent également que les fissures arrêtées ont été bloquées par des joints de paquets bainitique de forte désorientation (figure 5.13) révélant ainsi l'influence de la dernière étape, le franchissement des joints, sur la phase de propagation. Des résultats similaires ont été rapportés par Bouyne [159] et Bouyne et al. [155].
Ces résultats permettent de conclure que dans le cadre des essais réalisés au cours de notre étude ($T_{essai} > -160^oC$), le mécanisme de clivage est contrôlé par la phase de propagation et notamment par le franchissement des joints.
Si la rupture par clivage est contrôlée par le franchissement des joints, comment expliquer la diminution de la contrainte critique de clivage avec le vieillissement thermique ? (alors que l'énergie de cohésion du joint n'intervient pas dans le modèle proposé par Qiao et Argon [156, 157])

5.2 Rôle des joints des grains dans la rupture par clivage

Lorsque une fissure traverse un joint, le plan de propagation de la fissure est modifié par rapport à son plan de propagation initial, cf figure 5.14(a). Selon la configuration énergétique la plus favorable, le franchissement du joint peut s'accompagner d'une 'accommodation géométrique' (permettant de diminuer l'énergie nécessaire à la propagation) qui produit une segmentation de la fissure (figure 5.14(b)).
Cette segmentation laisse des marques périodiques sur le faciès de rupture appelées toits d'usine, selon la terminologie introduite par Hourlier et Pineau [160, 161]. Ces faciès ont pu être observés sur les faciès de rupture des éprouvettes utilisées au cours de la thèse, figure 5.15, et témoignent d'une interaction entre la fissure et le joint. Dans cette partie, nous proposons d'étudier ces faciès et leur périodicité afin d'essayer de comprendre et d'estimer la contribution des joints dans le mécanisme de rupture par clivage.

5.2.1 Observations et mesures

Afin de voir si la désorientation du joint avait une influence sur la segmentation de la fissure, nous avons développé un logiciel qui, à partir de clichés MEB de la même zone pris en stéréo, permet de mesurer les angles de tilt et de twist associés au joint que traverse la fissure. Ce logiciel a permis d'analyser les images présentées ci-après, figure 5.16
Nous avons multiplié les observations, en notant, pour chaque franchissement de joint, sa désorientation et le nombre de segmentations de la fissure. Les résultats tirés de l'observation de faciès de rupture à l'état non vieilli (TTDS) sont présentés aux figures 5.17(a) &

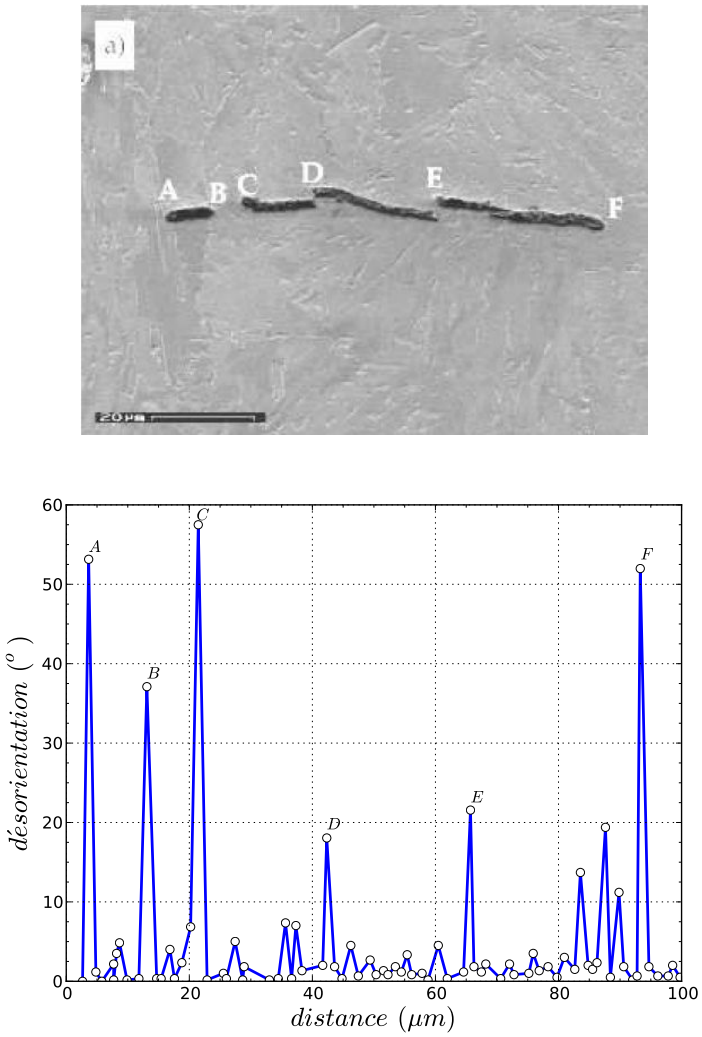
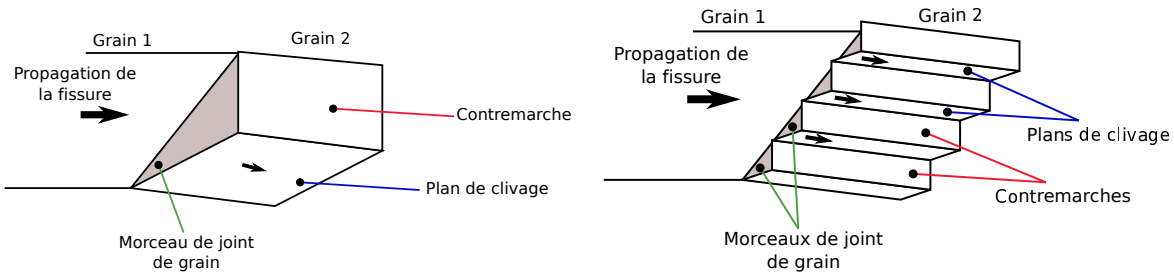


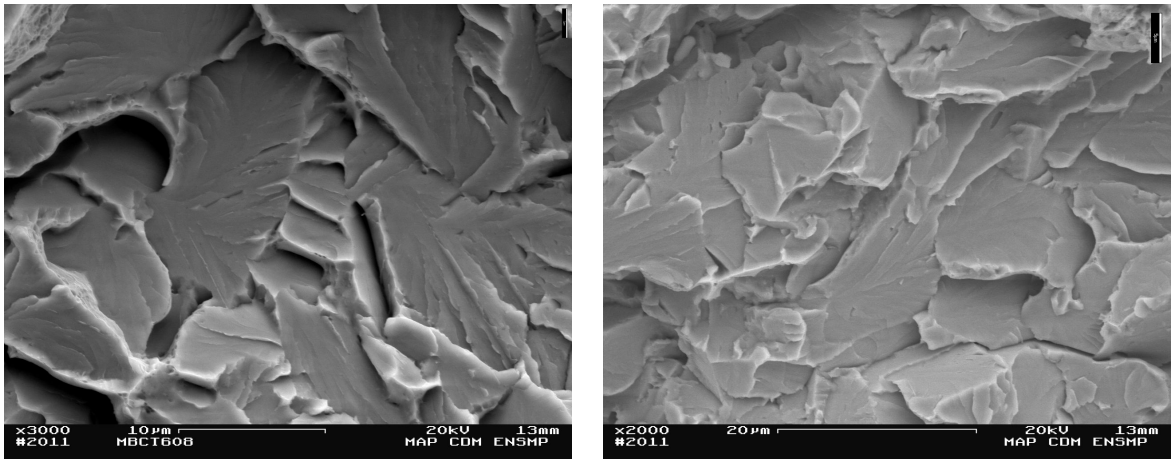
FIGURE 5.13 – Observation et mesure de la désorientation aux pointes des fissures de clivage arrêtées. Mesures et observations effectuées par Lambert-Perlade et al. [154]



(a) (b)

FIGURE 5.14 – Franchissement d'un joint désorienté par une fissure. (a) Cas où la fissure franchit le joint sans se segmenter, (b) cas où elle se segmente quatre fois

(b). On remarque que le nombre de segmentations du front n'est pas sensible à l'angle de tilt (figure 5.17(a)), mais qu'il existe une corrélation entre ce nombre de segmentations et l'angle de twist (figure 5.17(b)). Lorsque l'angle de twist augmente, la fissure a tendance à se segmenter davantage pour franchir le joint.



(a) (b)

FIGURE 5.15 – Franchissement d'un joint désorienté par une fissure, clichés MEB pris sur éprouvette CT rompue à basse température

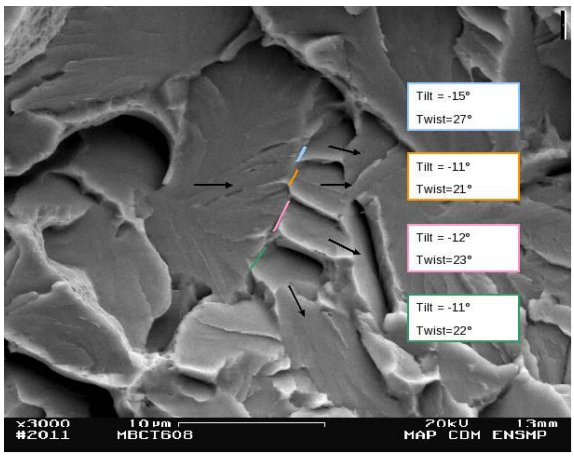
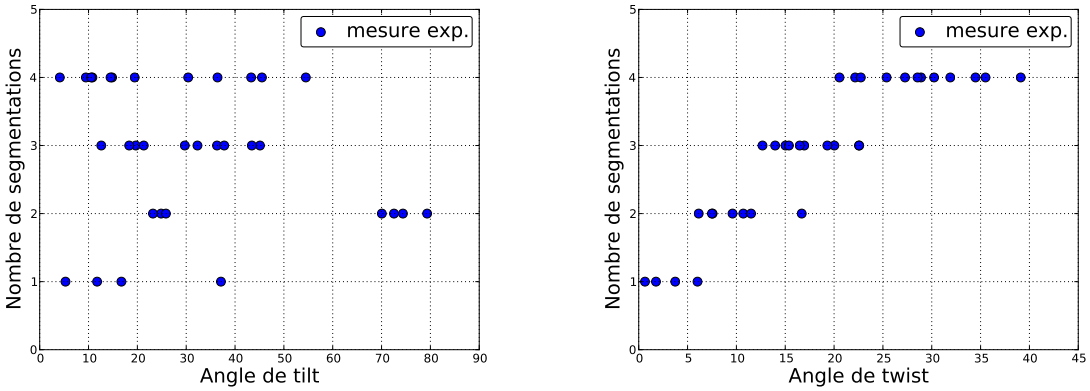


FIGURE 5.16 – Mesure de la désorientation entre deux plans de clivage

Nota Cette corrélation entre la désorientation du joint et le nombre de segmentations n'a pas été mentionnée par Qiao et Argon [156, 157]. Cependant, les figures 12(a) à 12(c) de leur article [157] montrent que le nombre de points de passage de la fissure (appelé "break-through points" dans l'article) augmente considérablement lorsque l'angle de twist croit. Les observations que nous rapportons sont donc qualitativement en accord avec les observations effectuées par Qiao et Argon [156, 157].

Nous avons alors effectué les mêmes mesures sur l'état vieilli (450^{o}C-5000h). Les microstructures ainsi que les désorientations entre grain (ou paquets) ne sont pas modifiées par le vieillissement thermique. La différence entre ces deux états provient uniquement de l'énergie de cohésion des joints (à l'état vieilli les joints sont plus fragiles qu'à l'état initial). Les résultats, présentés à la figure 5.18, indiquent que le vieillissement a entrainé une diminution du nombre de segmentations nécessaires pour franchir un obstacle. Ces observations soulèvent donc la question de l'influence de ces marches sur la rupture par clivage. Une diminution du nombre de segmentations entraînerait-elle une diminution de la contrainte critique à rupture ? Où intervient l'énergie de cohésion dans le mécanisme de franchissement des joints ?



(a) (b)

FIGURE 5.17 – Evolution du nombre de divisions du front de fissure au franchissement d'un joint de grain en fonction (a) de l'angle de tilt, (b) de l'angle de twist

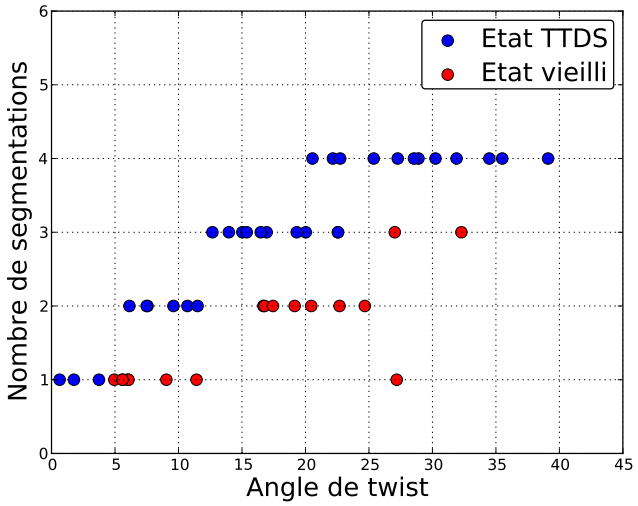


FIGURE 5.18 – Influence du vieillissement thermique sur le nombre de divisions du front de fissure au franchissement d'un joint de grain en fonction de sa composante de twist

5.2.2 Modélisation

Pour modéliser ce phénomène de franchissement des joints, nous proposons le scénario, représenté schématiquement à la figure 5.19.

Etape 1 : Une fissure de clivage se propage dans le grain 1 sous l'effet d'une contrainte normale, σ, croissante. Cette fissure rencontre alors un joint et se bloque dessus.

Etape 2 : La contrainte appliquée continue d'augmenter, le champ de contrainte en avant de la fissure est tel que des micro-fissures s'amorcent sur des particules fragiles situées dans le grain 2. La contrainte continue d'augmenter et les micro-fissures s'accroissent dans le grain 2

Etape 3 : La contrainte à rupture est atteinte, les micro-fissures cassent le joint et coalescent avec la fissure principale, provoquant une fissure dont le front est perturbé

Etape 4 : A chargement constant, la fissure 'déformée' se propage dans le grain 2 en conservant son front perturbé : la rupture fragile est déclenchée

L'analyse de ce problème mécanique est traitée en faisant un bilan énergétique, à la manière de ce qu'ont proposé Lin et al. [162] pour modéliser la propagation de fissures sous l'effet d'un chargement mixte (mode I+III). Dans le modèle que nous proposons, les étapes critiques sont les étapes 3 & 4. Nous proposons donc de calculer l'énergie dissipée lors de ces étapes et de la comparer à l'énergie motrice (i.e disponible). L'écriture du modèle va donc s'articuler autour de trois parties : le calcul de l'énergie dissipée, le calcul de l'énergie motrice et l'optimisation, afin de déterminer la configuration optimale.

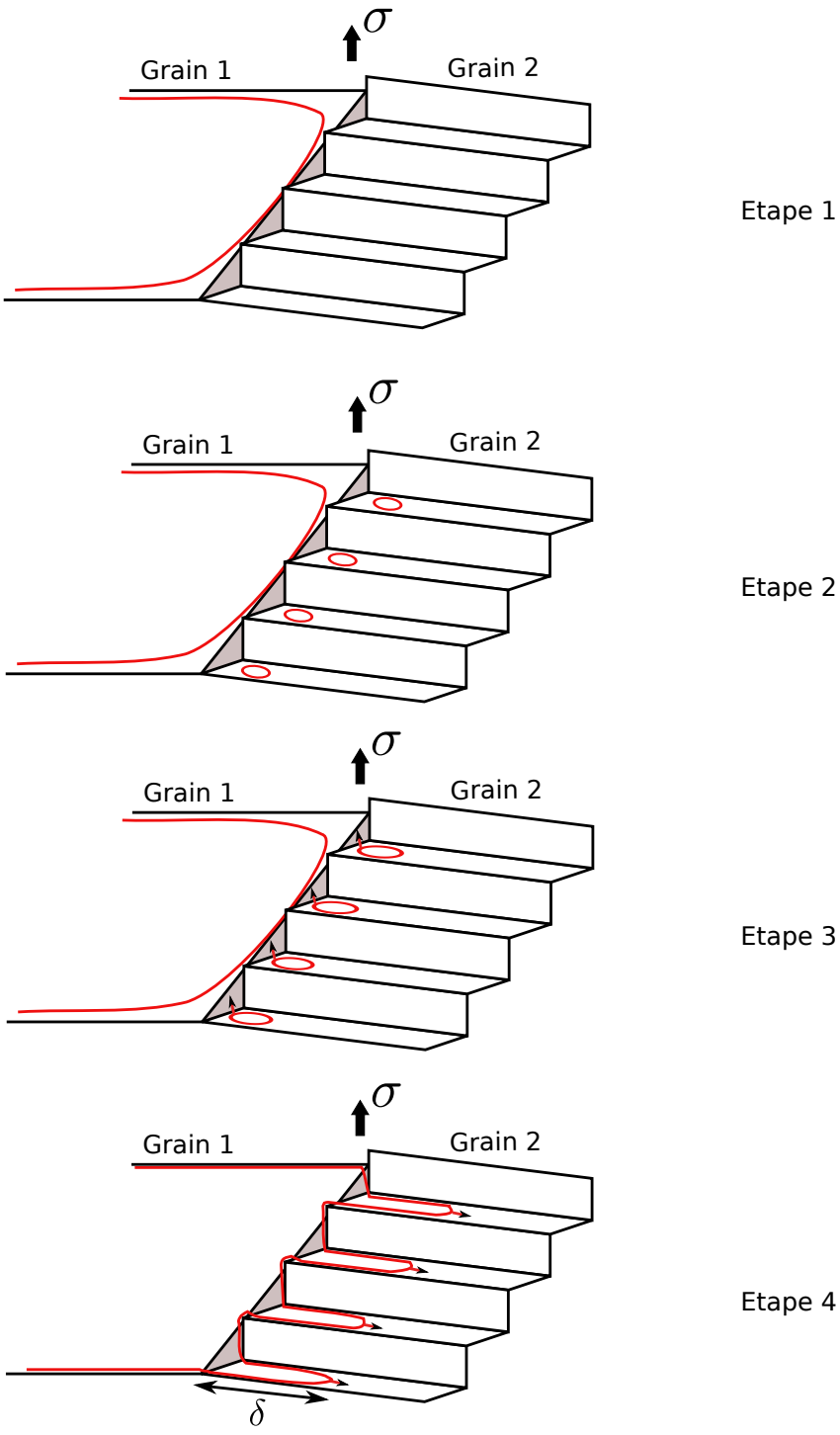


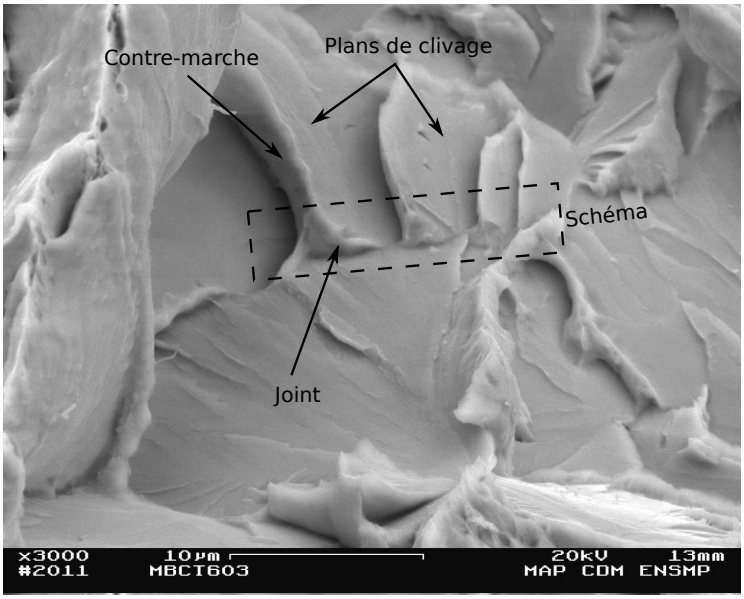
FIGURE 5.19 – Mécanisme proposé pour décrire le franchissement d'un joint de grain par une fissure de clivage

Calcul de l'énergie dissipée

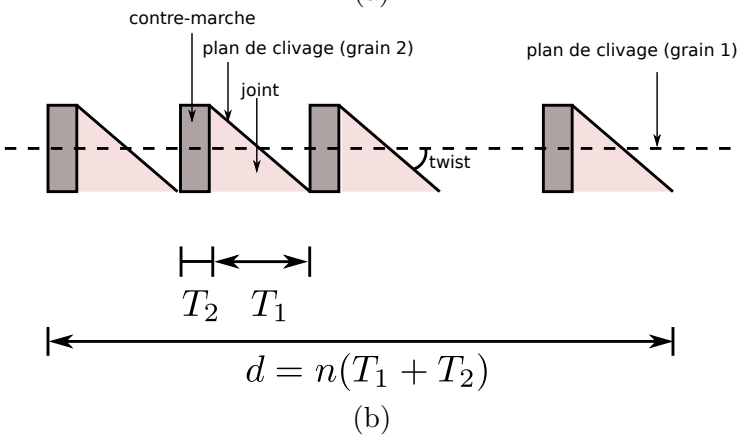
Comme cela a été montré schématiquement aux figures 5.14(a)&(b), le franchissement d'un joint implique la création de trois types de surfaces :

- le grain 2 qui clive selon les plans (100)
- les 'contremarches' qui permettent de relier les différents plans de clivage du grain 2 ensemble
- le joint de grain

Ces surfaces sont visibles sur le cliché MEB présenté en figure 5.20(a) que l'on représente schématiquement à la figure 5.20(b) en introduisant les distances caractéristiques T_1, pas de la segmentation, T_2, largeur de la contre-marche et d la taille du grain.



(a)



(b)

FIGURE 5.20 – Introduction des notations

Supposons que les grains soient carrés (d'aire d^2) et que la fissure se segmente en n fissures pour franchir le joint. Avec les notations introduites, on a :

$$d = nT_1 + nT_2 \tag{5.13}$$

L'énergie nécessaire pour cliver le grain 2 selon les plans $< 100 >$ s'écrit :

$$E_{clivage} = n\frac{d.T_1}{cos(twist)}\gamma_c \tag{5.14}$$

où γ_c est l'énergie de surface. Des considérations géométriques similaires permettent d'écrire l'énergie dissipée pour rompre le joint comme :

$$E_{joint} = n\frac{(T_1)^2 tan(twist)}{2}\gamma_{jdg} \tag{5.15}$$

où γ_{gb} est l'énergie de cohésion du joint (en $J.m^{-2}$). L'énergie dissipée pour créer n segmentations est alors la somme des énergies précédentes :

$$E_{dissipée}(n) = E_{clivage} + E_{joint} \tag{5.16}$$

Faute d'informations sur le mode de rupture de la 'contre-marche', nous résumons son rôle à un 'pincement' de la fissure. Ce 'pincement' permet à la fissure de se propager en conservant un front perturbé. Ainsi il apparait que lorsque le nombre de segmentations augmente, l'énergie dissipée diminue. Si l'on utilisait un critère uniquement basé sur la diminution de l'énergie dissipée, la configuration optimale serait une division infinie du front de fissure. C'est pourquoi il convient également de tenir compte de l'énergie motrice.

Calcul de l'énergie disponible

D'après le scénario que nous proposons, l'énergie motrice provient de l'énergie disponible dans les plans de clivage du grain 2, le long du front de fissure perturbé. Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé les travaux de Rice [163], qui permettent d'estimer la variation du facteur d'intensité des contraintes le long du front d'une fissure distordu. Pour une fissure plane, semi-infinie, Rice montre que le facteur d'intensité des contraintes en tout point d'abscisse x s'écrit :

$$K(x) = K^0(x, a(x)) + \frac{1}{2\pi}PV\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{K^0(x', a(x))[a(x') - a(x)]}{(x' - x)^2}\mathrm{d}x' \tag{5.17}$$

où $a(x)$ est la fonction décrivant le front de fissure perturbé, $K^0(x, a(x))$ le facteur d'intensité des contraintes au point d'abscisse x pour une fissure dont le front n'est pas distordu et PV désigne l'intégrale en valeur principale au sens de Cauchy.
Afin d'appliquer ces résultats au problème étudié, nous supposons qu'au franchissement du grain la fissure reste plane (cela revient à supposer que les angles de tilt et de twist sont nuls) [2]. Nous avons choisi de décrire le front de fissure par une fonction de la forme :

Si $x \in [-d/2, d/2]$:
– Si $\exists k \in \mathcal{N}$ tel que $x \in [\frac{-d}{2} + k(T_1 + T_2), \frac{-d}{2} + (k+1)T_1 + kT_2)]$ alors on pose $X = x + \frac{d-T_1}{2} - k(T_1 + T_2)$ et $a(x) = \frac{d}{2} + \delta\left[1 - sin\left(\frac{\pi X}{T_1}\right)\right]^{2m}$
– sinon $a(x) = d/2$
Si $x \notin [-d/2, d/2]$: $a(x) = d/2$

2. La correction du facteur d'intensité des contraintes liée au changement de plan de propagation de la fissure est prise en compte plus loin en s'inspirant des travaux de Hourlier et Pineau [160]

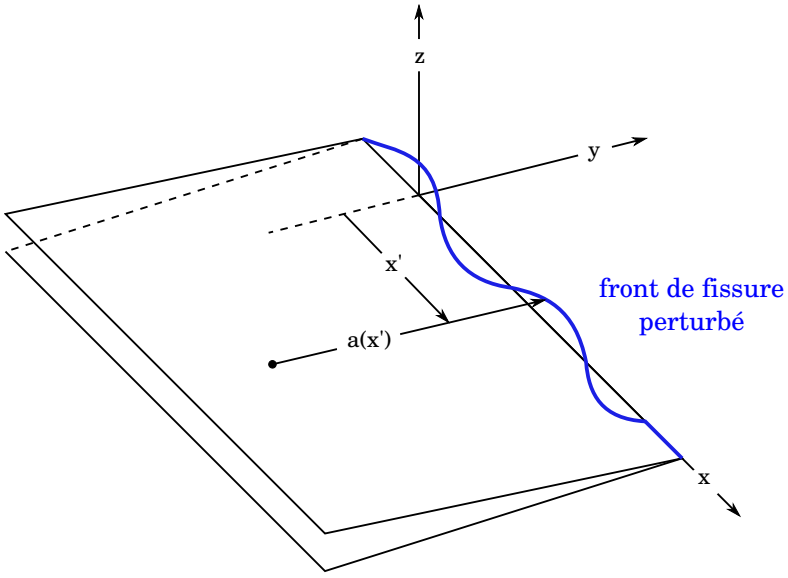
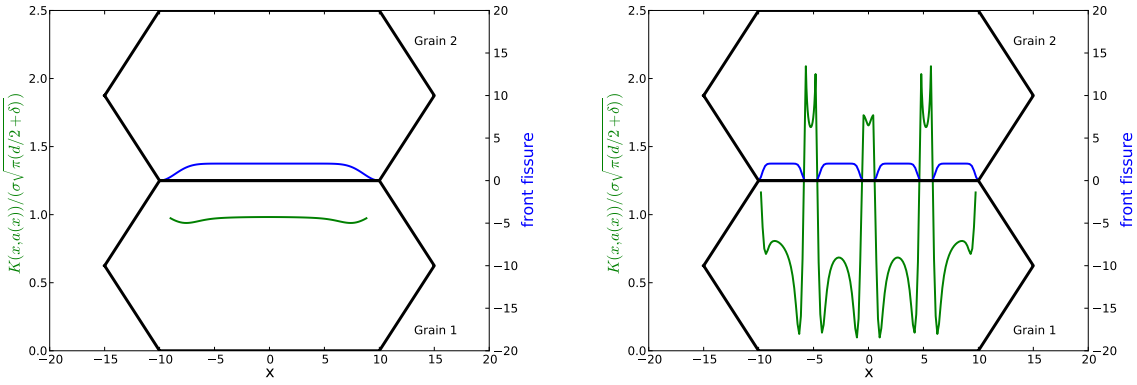


FIGURE 5.21 – Notations utilisées par Rice [163] pour décrire la variation du facteur d'intensité des contraintes à la pointe d'une fissure dont le front est distordu.

où d est la taille de grain, δ la perturbation du front, T_1 et T_2 les grandeurs décrivant la périodicité de la segmentation et m un exposant arbitraire qui permet de moduler la forme du front. Les grandeurs T_1, T_2, d et δ sont aussi représentées aux schémas 5.19 et 5.20(b). Nous avons également choisi, pour des raisons de simplicité, de prendre $K^0(x, a(x)) = \sigma\sqrt{\pi a(x)}$. Les figures 5.22(a) et (b) donnent l'évolution du facteur d'intensité des contraintes le long du front de fissure pour deux segmentations différentes.

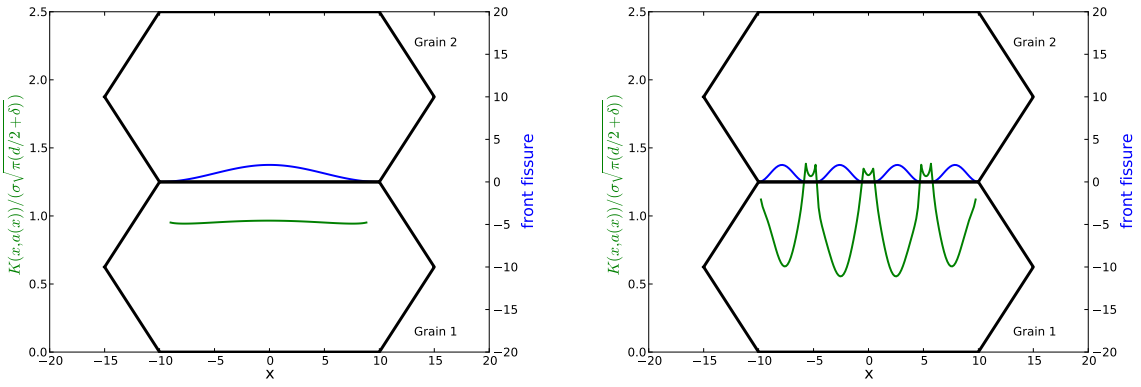


(a) (b)

FIGURE 5.22 – Application du modèle d'interaction entre fissures de Rice [163] à une fissure se segmentant (a) une seule fois (b) quatre fois. Paramètres utilisés, $\delta = 2$, $d = 20$, $T_2 = 1$ en μm et $m = 10$

Ces figures indiquent que sur la partie la plus avancée de la fissure, le facteur d'intensité des contraintes est inférieur à celui obtenu pour une fissure circulaire de rayon $d/2 + \delta$. Inversement, il est plus élevé au niveau des parties les plus en retrait. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le nombre de segmentations du front de fissure est important. On remarque également que le facteur d'intensité des contraintes n'est pas constant sur les

parties les plus en avant, car le calcul tient compte de la géométrie du front au voisinage du point d'intérêt. Par exemple, en modifiant la forme du front de fissure (i.e en jouant sur le paramètre m) les courbes de la figure 5.22 deviennent celles de la figure 5.23.



(a) (b)

FIGURE 5.23 – Application du modèle d'interaction entre fissures de Rice [163] à une fissure se segmentant (a) une seule fois (b) quatre fois. Paramètres utilisés, $\delta = 2$, $d = 20$, $T_2 = 1$ en μm et $m = 1$

Pour limiter la dépendance à la géométrie du front de fissure et tenir compte uniquement de l'interaction entre les parties distordues, nous avons décidé d'attribuer à chaque partie avancée du front de fissure une valeur unique : celle en son centre. Ainsi une étude paramétrique montre que pour $m > 20$, le facteur d'intensité des contraintes ainsi calculé devient peu sensible au choix du coefficient m, cf figure 5.24.

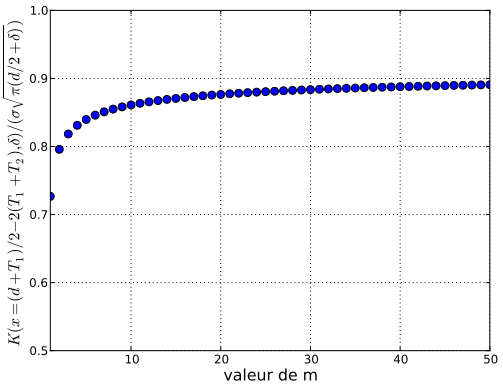


FIGURE 5.24 – Evolution du facteur d'intensité des contraintes au milieu de la partie la plus avancée de la fissure en fonction du paramètre m. Paramètres utilisés, $\delta = 2$, $d = 20$, $T_2 = 0.1$ en μm (on a choisit $T_2 = 0.1$ car cette valeur est réutilisée par la suite)

L'énergie motrice est ensuite calculée à partir du taux de restitution d'énergie en pointe de fissure :

$$E^{disponible}(\sigma, n) = \int_{d+\delta}^{2d} G_{linéaire}(a, \sigma, n) \mathrm{d}a \tag{5.18}$$

où $G_{linéaire}$ est défini par la relation

$$G_{linéaire}(a,\sigma,n) = n\frac{T_1}{cos(twist)}\frac{\sigma^2 K(I,a/2+\delta)^2}{E}(1-\nu^2)[cos^3(tilt/2)(cos^2(twist)+2\nu sin^2(twist))]^2 \tag{5.19}$$

où le facteur entre crochets permet de tenir compte de l'orientation de la facette [164]. L'énergie disponible diminue quand le nombre de segmentations augmente. Enfin, d'après la formule proposée par Rice [163], on obtient avec les hypothèses choisies,

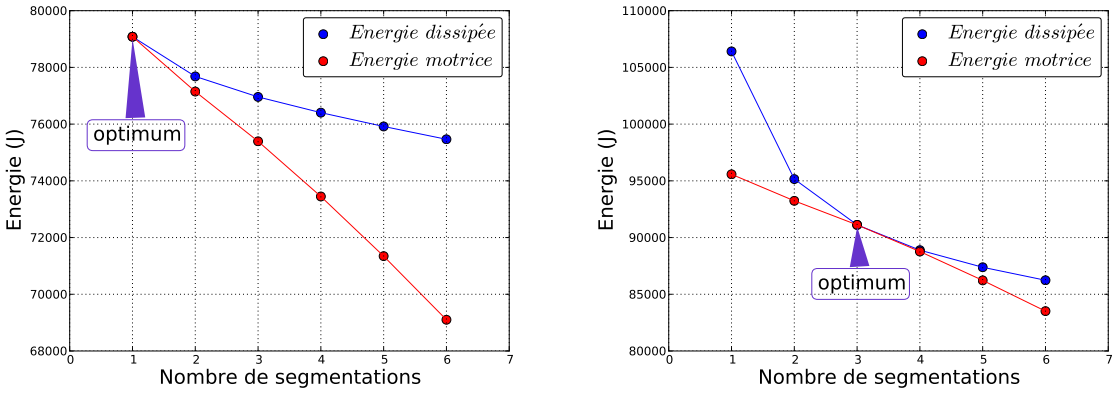
$$K(I,a/2+\delta) = \sqrt{\pi(a/2+\delta)}\left[1+\frac{1}{2\pi}PV\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{a(x')-a(x)}{(x'-x)^2}\mathrm{d}x'\right] \tag{5.20}$$

Détermination de la configuration optimale

Pour des angles de tilt et de twist fixés, on calcule, pour $n \in [1,10]$, la contrainte σ qui vérifie l'équation

$$E^{disponible}(\sigma,n) = E^{dissipee}(n) \tag{5.21}$$

La configuration optimale est alors définie par le couple (n,σ) tel que la contrainte σ qui vérifie l'équation 5.21 est la plus faible. En pratique quand le nombre de segmentations augmente, l'énergie dissipée, $E_{dissipée}$, diminue car la surface de joint de grain à rompre diminue alors que la surface à cliver reste constante. Quand le nombre de segmentations augmente, l'interaction entre les différents 'bras' de la fissure augmente donc l'énergie motrice diminue. Ces tendances sont illustrées par les figures 5.25(a-b). Sur la figure 5.25(a) on voit que l'énergie dissipée diminue peu, comparativement à la figure 5.25(b), quand le nombre de segmentations augmente. Ceci s'explique par le fait que pour un angle de twist de 2.5^o, la surface de joint de grain à rompre est faible comparée à celle à casser pour un angle de twist de 25^o. Sa contribution à l'énergie dissipée totale est donc faible et la segmentation ne produit pas d'effet significatif sur cette grandeur.



(a) (b)

FIGURE 5.25 – Illustration de l'optimisation effectuée pour deux angles de twist différents. (a) tilt=0 et twist=2.5 ; (b) tilt=0 et twist=25. Paramètres utilisés, $\delta = 0.75$, $d = 20$, $T_2 = 0.1$ en μm et $m = 20$

5.3 Effet du vieillissement thermique sur les contraintes critiques à rupture

Dans cette partie, les différents modèles présentés sont appliqués afin d'évaluer l'effet du vieillissement thermique (i.e de la diminution de l'énergie de cohésion des interfaces) sur les contraintes critiques à rupture.

5.3.1 Cas de la rupture par clivage

Le modèle de franchissement des joints présenté dans la partie précédente a été appliqué pour décrire les mesures expérimentales liant l'évolution du nombre de segmentations du front de fissure à l'angle de twist. Pour l'application du modèle, nous avons choisi de prendre $T_2 = 0.1\mu m$ et $\delta = 0.75\mu m$. Ces choix résultent de l'analyse des clichés MEB. Le modèle proposé par Pineau [136], présenté dans l'étude bibliographique, permet d'estimer l'énergie de surface effective $\gamma_c \sim 200 J.m^{-2}$. Nous avons ensuite cherché à décrire les résultats obtenus à l'état initial et à l'état vieilli en jouant uniquement sur l'énergie de cohésion du joint. La confrontation des modèles avec les résultats expérimentaux est présentée à la figure 5.26. La diminution du nombre de segmentations du front de fissure entre les deux états peut donc être décrite en abaissant l'énergie de cohésion du joint de 56%.

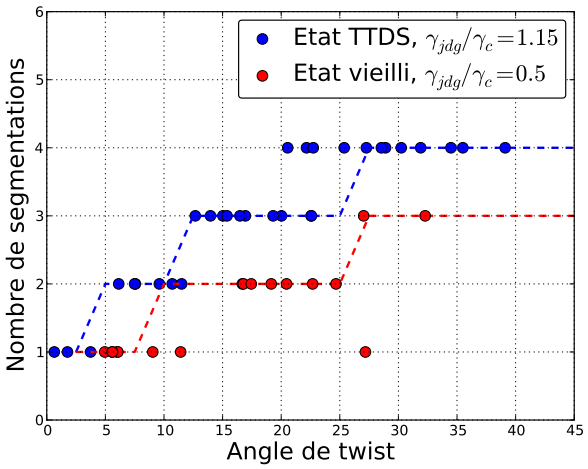
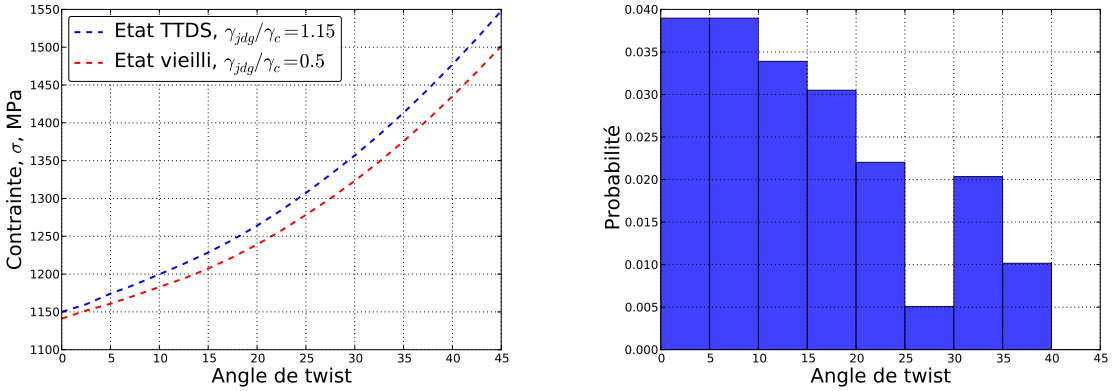


FIGURE 5.26 – Application du modèle de franchissement des joints aux mesures expérimentales. Paramètres $d = 20\mu m$, $T_2 = 0.1\mu m$, $\delta = 0.75\mu m$ et $m = 20$

La diminution du nombre de segmentations avec le vieillissement se traduit par une diminution de la contrainte à rupture, figure 5.27(a). Afin de quantifier la diminution moyenne de la contrainte critique à rupture engendrée par le vieillissement, nous avons mesuré les désorientations moyennes que rencontre une fissure qui se propage dans le 18MND5. Les résultats sont présentés à la figure 5.27(b). En pondérant la contrainte critique calculée pour chaque configuration par la probabilité de rencontrer un joint ayant cette désorientation, nous avons trouvé que le vieillissement thermique provoquait une diminution de l'ordre de 2.5% de la contrainte critique de clivage. Cette variation peut sembler extrêmement faible, mais nous verrons dans le chapitre suivant qu'un telle variation suffit à expliquer un décalage de la courbe de transition de 15^{o}C.



(a) (b)

FIGURE 5.27 – (a) Estimation de la contrainte nécessaire pour franchir un joint désorienté, paramètres $d = 20\mu m$, $T_2 = 0.1\mu m$, $\delta = 0.5\mu m$ et $m = 20$. (b) Histogramme des désorientations moyennes observées dans le 18MND5

D'autre part, le modèle de franchissement de joint que nous proposons, pourrait permettre de justifier la différence mesurée entre les propriétés à rupture du $2_{1/4}CrMo$ et du 18MND5. En effet, le même travail (mesure de la désorientation moyenne des joints franchis par une fissure) a été réalisé sur le $2_{1/4}CrMo$ étudié dans la thèse de Bouyne [159]. Les résultats, figure 5.28, montre que la distribution des désorientations est différente de celle observée dans le 18MND5. Pour un état de fragilisation identique, la contrainte critique à rupture moyenne du $2_{1/4}CrMo$ serait de l'ordre de 5% plus élevée que celle du 18MND5, ce qui pourrait justifier les 25-35^{o}C de décalage des courbes de transition observés entre ces deux matériaux.

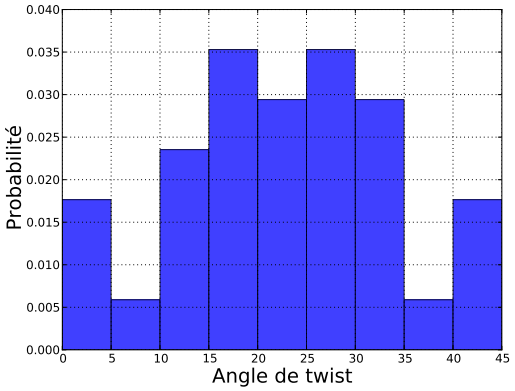


FIGURE 5.28 – Histogrammes des désorientations moyennes observées sur le $2_{1/4}Cr1Mo$ (b)

Limites du modèle et perspectives

Tel qu'il est écrit, le modèle s'applique à des grains 'pseudo-carrés'. Or le nombre de segmentations semble aussi dépendre du facteur de forme du grain. A titre d'exemple, nous avons observé un grand nombre de segmentations sur des joints de paquets baini-

tiques fortement allongés (cf figure 5.29). Pour décrire convenablement cet effet, il faudrait introduire un facteur de forme, longueur/largeur du grain, dans le modèle proposé.

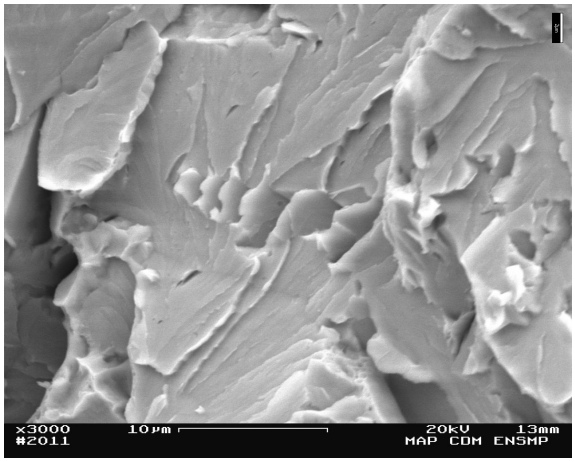


FIGURE 5.29 – Observation d'un grand nombre de segmentations du front de fissure à la traversée d'un joint de paquet bainitique

D'autre part, les contraintes calculées en utilisant le modèle sont un peu faibles par rapport aux contraintes critiques habituellement mesurées ($\sigma_c \sim 1500 - 2500MPa$). Pour améliorer cette estimation des contraintes à rupture, il faudrait essayer de tenir compte des 'contre-marches'. Soit deux fissures non coplanaires, perpendiculaires à l'axe de traction. Mc Clintock [165] propose un modèle permettant de calculer l'énergie dissipée pour cisailler le ligament séparant ces deux fissures. Pour un matériau parfaitement élastique sollicité en déformation plane et en négligeant la contribution du mode III par rapport à celle du mode II, Mc Clintock [165] montre que l'énergie dissipée pour cisailler le ligament s'écrit :

$$E^{dispo}_{contre-marche} = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} \frac{dh_0^2}{2(1+a_c)} \tag{5.22}$$

où d est la taille de grain, les autres notations sont représentées schématiquement à la figure 5.30.
Ainsi, parmi les problèmes théoriques à traiter il reste à calculer l'énergie disponible en pointe des fissures (en tenant compte des effets d'écrantage) afin de pouvoir effectuer un bilan énergétique et adopter une démarche similaire à celle proposée. Au niveau expérimental, il serait bon de consolider les observations effectuées au cours de cette thèse et d'envisager des découpes au FIB dans l'objectif de connaitre le mécanisme de raccord entre les différents plans de clivage et d'estimer le recouvrement entre ces plans.

5.3.2 Cas de la rupture intergranulaire

D'après l'étude bibliograhique, pour la gamme de températures explorée au cours des essais, la rupture fragile intergranulaire est contrôlée par la propagation de la fissure dans le joint de grain. Ainsi la contrainte critique à rupture, calculée avec le modèle de Griffith [123], varie comme la racine carrée de l'énergie de cohésion du joint de grain. Le vieillissement thermique entraine une diminution de l'énergie de cohésion du grain, qui se traduit donc par un abaissement de la contrainte critique de rupture intergranulaire. Théoriquement, il est donc possible de prévoir l'abaissement de la contrainte critique de rupture intergranulaire engendré par un vieillissement thermique en couplant les modèles décrits précédemment :

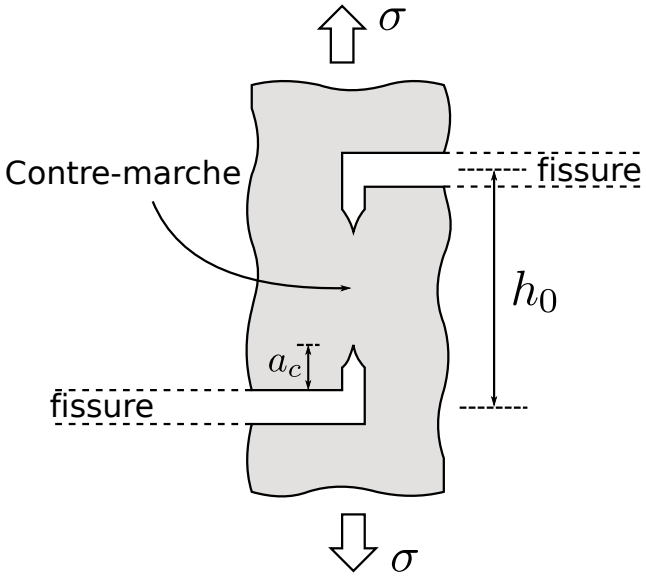


FIGURE 5.30 – Notations utilisées par McClintock [165] pour décrire la déchirure en mode II (mode III négligé) d'un « joint »ou d'une « contre-marche ».

1. Modèle de ségrégation d'équilibre de Mc Lean ou de Guttmann couplé au modèle cinétique de Militzer et al. [97] : Cinétique d'enrichissement des joints des grains en impuretés
2. Modèle thermo-mécanique de Rice et Wang [114] : Effet de la teneur en impuretés aux joints des grains sur l'énergie de cohésion
3. Modèle de Griffith [123] : Influence de l'énergie de cohésion sur la contrainte critique de rupture intergranulaire

Le couplage de ces trois modèles permettrait d'estimer la chute de la contrainte de rupture intergranulaire au cours du vieillissement. En pratique, ce couplage est difficile à réaliser puisque peu de données thermodynamiques existent pour décrire l'énergie libre de ségrégation du Phosphore ou du Carbone sur une surface libre, à basse température. De fait, pour estimer l'abaissement de la contrainte critique induit par le vieillissement thermique, nous avons utilisé les résultats expérimentaux issus de la thèse de Naudin [7]. Dans le cadre de sa thèse, Naudin a étudié l'influence de la teneur en phosphore aux joints des grains sur la contrainte critique de rupture intergranulaire des veines sombres (l'équivalent des zones ségrégées observées dans le 18MND5 mais pour l'acier de cuve 16MND5). Ces résultats sont présentés à la figure 5.31, et indiquent, qu'au delà d'une concentration en phosphore de l'ordre de 10%, la contrainte critique de rupture intergranulaire diminue avec l'augmentation de la concentration en phosphore aux joints des grains. En couplant les résultats présentés à la figure 5.31(b) aux mesures Auger présentés au chapitre précédent ($C_P^{gb} = 13\%$ à l'état initial dans les zones ségrégées et $C_P^{gb} = 24\%$ à l'état vieilli), on constate que la contrainte critique de rupture intergranulaire est abaissée de 15% par un vieillissement thermique isotherme à 450^{o}C pendant 5000h.

5.4 conclusions

L'objectif de ce chapitre a été de montrer comment le vieillissement thermique, via l'abaissement de l'énergie de cohésion des joints de grains, pouvait entraîner une diminution

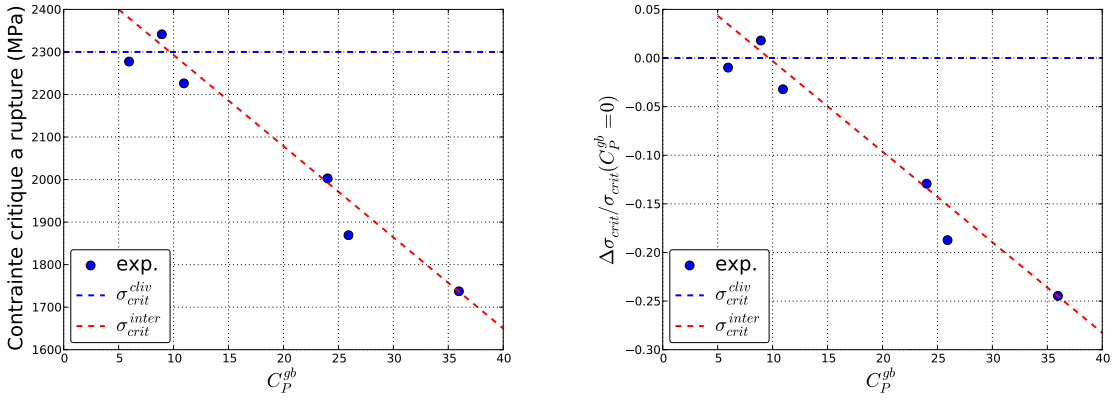


FIGURE 5.31 – (a) Evolution de la contrainte critique de rupture intergranulaire avec la concentration en P aux joints des grains. (b) Variation relative de la contrainte critique à rupture en fonction de la concentration en P aux joints des grains. Résultats expérimentaux de Naudin [7] et Naudin et al. [166].

des contraintes critiques à rupture.

Dans le cas de la rupture intergranulaire, qui correspond à une rupture fragile contrôlée par la propagation, le lien entre vieillissement et contrainte à rupture est immédiat. La confrontation des mesures Auger aux résultats issus de la thèse de Naudin, indique que, dans le cas de l'acier étudié au cours de la thèse, un vieillissement thermique à 450^{o}C pendant 5000h engendre une diminution de la contrainte critique de rupture intergranulaire de l'ordre de 15%. Cette diminution est comparable à celle qui a pu être établie lors de l'étude de la ségrégation du phosphore aux joints des grains (chapitre 4 tableau 4.4 et figure 4.27)

Un modèle plus ambitieux, i.e couplant plusieurs modèles pré-éxistants, pourrait être envisagé afin de prévoir la cinétique de la diminution de cette contrainte critique en fonction de la température et du temps de vieillissement. Cependant, l'application d'un tel modèle nécessiterait une meilleure connaissance des paramètres thermodynamiques associés à la ségrégation.

La rupture fragile par clivage est également impactée par la fragilisation des joints des grains. En effet, les joints des grains interagissent avec la fissure de clivage et provoquent une segmentation du front de fissure. Cette segmentation est 'coûteuse' en énergie et contribue de manière significative à la résistance à la propagation de fissures du matériau. Cependant nous avons mis en évidence que cette segmentation dépendait de l'état de fragilisation des joints des grains : plus les joints sont résistants, plus la segmentation du front de fissure est élevée. Ainsi, nous avons proposé un modèle permettant d'estimer l'abaissement de la contrainte critique de clivage induite par le vieillissement à partir de l'observation du nombre de segmentations. L'application du modèle montre qu'un vieillissement thermique à 450^{o}C pendant 5000h engendre une diminution de la contrainte critique de clivage de l'ordre de 2.5%.

Notations

	Paramètres mécaniques
b	Vecteur de Burgers
E	Module de Young
τ	Module de cisaillement
G	Taux de restitution d'énergie en pointe de fissure
K_{Ic}	Ténacité
$K_{Ic,mat}$	Ténacité de la matrice
$K_{Ic,mat+jdg}$	Ténacité de la matrice et d'un joint de grain
	Energies surfaciques
γ	Energie de surface
γ_{interf}	Energie de surface d'une interface
γ_{mat}	Energie de surface de la matrice (férrite)
γ_{jdg}	Energie de surface du joint de grain
γ_c	Energie de surface des plans de clivage
γ_{eff}	Energie de surface effective
Paramètres de franchissement du joint de grain par la fissure de clivage	
tilt, *twist*	angles permettant de définir la désorientation du joint de grain
	Paramètres inclusionnaires
a, c, h	géométrie de l'inclusion
f	fraction volumique inclusionnaire

6

Ténacité et prévision des courbes de transition : Effet des hétérogénéités à l'échelle de la structure

Sommaire

6.1 Introduction 152
6.2 Modélisation de la ténacité dans les matériaux homogènes . . 152
6.2.1 Modèle RKR 152
6.2.2 Modèles probabilistes 156
6.2.3 Applications 161
6.2.4 Conclusions partielles 165
6.3 Modélisation de la ténacité des matériaux macro-hétérogènes 165
6.3.1 Matériaux en 'bandes' 165
6.3.2 Applications du modèle Beremin bimodal 170
6.4 Vers une modélisation de la ténacité des joints soudés 175
6.4.1 Introduction à la rupture des matériaux en 'strates' 175
6.4.2 Vers la détermination du chemin de fissuration 178
6.5 Conclusion 180

Les chapitres précédents ont permis de quantifier la modification des contraintes à rupture induite par le vieillissement thermique. Or ces grandeurs ne sont pas directement exploitables pour décrire les courbes de transition ductile/fragile. L'objectif de ce chapitre est de présenter les modèles permettant de relier les contraintes à rupture au décalage des courbes de transition. Ces modèles, initialement développés pour des matériaux homogènes sont étendus au cas de matériaux macro-hétérogènes. La validation des modèles est effectuée en comparant les courbes prédites aux mesures de ténacité réalisées au cours de cette étude.

6.1 Introduction

D'un point de vue ingénieur, la résistance d'un matériau à la propagation d'une fissure est mesurée à l'aide de la ténacité. Cette grandeur est ensuite utilisée pour établir des critères, tels que la température de transition, qui permettent de définir le domaine d'utilisation du matériau. Le développement de l'approche locale de la rupture à partir des années 1980 a permis d'établir un lien entre ténacité et contrainte à rupture locale pour un matériau macroscopiquement homogène. En introduisant une notion de probabilité, l'approche locale a également permis d'apporter une explication à la dispersion inhérente à ces essais, via la connaissance de paramètres métallurgiques locaux. Le chapitre s'ouvre donc avec la description des modèles statistiques les plus couramment employés.

A basse température, les résultats de ténacité effectués sur le matériau de l'étude indiquent une forte dispersion. Cette dispersion a été attribuée à la compétition entre deux modes de rupture, la rupture fragile par clivage pour le métal de base 'sain' et la rupture intergranulaire dans les micro-ségrégations. Afin de décrire ces résultats, nous proposons un modèle probabiliste bimodal, permettant de décrire la ténacité d'un matériau 'macro-hétérogène' c'est à dire présentant une compétition entre deux modes de rupture.

Enfin, la déviation des fissures dans les ZAT, de la zone à petits grains vers le métal de base, est étudiée par simulation éléments finis. Une tentative de prédiction du chemin de fissuration 'le plus probable' est abordée pour un cas simple.

6.2 Modélisation de la ténacité dans les matériaux homogènes

Les modèles de rupture, pseudo-macroscopiques présentés dans cette section visent à relier la ténacité du matériau, grandeur facilement mesurable, à la contrainte critique à rupture. Ces modèles font partie de ce qui est communément appelé, l'approche locale de la rupture. Pour une revue complète de ces modèles, le lecteur peut consulter l'article de Pineau [167]

6.2.1 Modèle RKR

Dès 1973, Ritchie, Knott et Rice [168] proposent de relier la ténacité du matériau à un critère de rupture local, intégrant les mécanismes élémentaires présentés au chapitre 5. Ils supposent que la rupture fragile se produit lorsque la contrainte d'ouverture en pointe de fissure atteint une valeur critique, σ_c, sur une distance caractéristique, l_c.

Pour un matériau dont la loi de comportement suit une loi puissance,

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^N \tag{6.1}$$

l'utilisation du champ HRR [169, 170] pour décrire les contraintes en pointe de fissure, permet, dans le cas d'une plasticité confinée et en conditions de déformations planes, d'exprimer analytiquement l'évolution de la ténacité avec la température [171] [1] :

1. Les relations fournies ne sont pas exactement celles de l'article original car un erratum 'Correction to Met. Trans. A, 1979, vol. 10A' a été publié par les auteurs en 1980.

Modèle RKR [168, 171] :

$$K_{Ic} = \beta^{-\frac{N+1}{2}} l_c^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\sigma_c^{\frac{N+1}{2}}}{\sigma_0^{\frac{N-1}{2}}} \right] \tag{6.2}$$

avec :

$$\beta = \quad f(N) \left[\frac{1-\nu^2}{I_N} \right]^{\frac{1}{N+1}}$$

où σ_0 est la contrainte d'écoulement et dépend fortement de la température, I_N et $f(N)$ deux paramètres mécaniques définis par Hutchinson[170] et Shih[172] dont certaines valeurs sont fournies par Ritchie et al. [171] (tableau 6.1). l_c est la distance caractéristique sur laquelle la contrainte doit être supérieure à la contrainte critique σ_c.

D'un point de vue physique, Ritchie et al. [168] corrèlent cette distance caractéristique à la taille de grain : pour un acier doux, l_c est de l'ordre de deux fois la taille des grains ferritiques [168] ; pour un acier ayant une microstructure bainitique revenue l_c vaut 2 à 4 fois la taille des anciens grains austénitiques [171].

N	I_N	$f(N)$	β
3	5.51	1.94	1.23
5	5.02	2.22	1.66
9	4.60	2.46	2.09

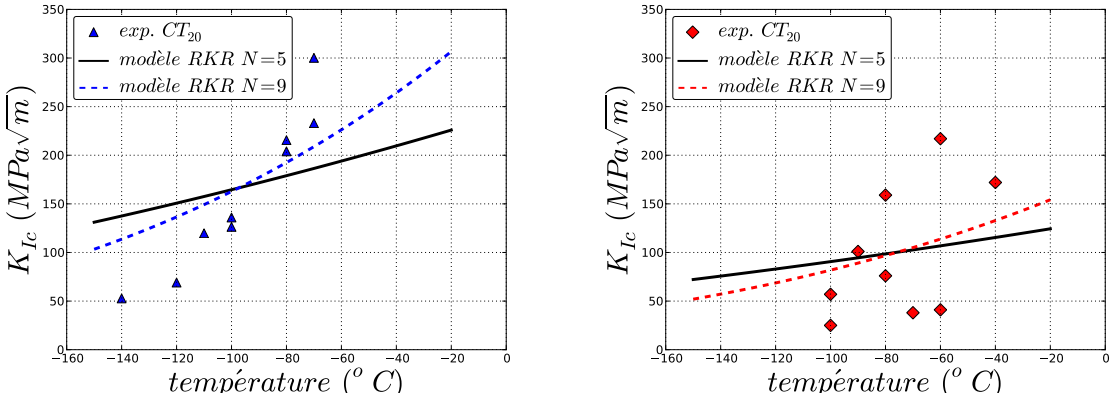
TABLE 6.1 – Valeurs des coefficients utilisés dans le modèle RKR [168, 171]. Ces valeurs ont été tabulées par les auteurs dans l'erratum de l'article [171] publié en 1980. Ces valeurs ont été établies pour $\nu = 0.33$ et $\epsilon_0 = 0.0025$.

A titre d'exemple, le modèle RKR est appliqué aux essais de ténacité réalisés sur le métal de base, à l'état initial et à l'état vieilli (450^{o}C-5000h). Pour le matériau de l'étude, le coefficient N, identifié au chapitre 2 vaut $N = 1/0.13 \sim 6$. Les coefficients I_N et $f(N)$ n'étant pas fournis pour cette valeur, nous avons appliqué le modèle pour deux valeurs du coefficient N encadrant la valeur d'intérêt. Les courbes obtenues sont présentées aux figures 6.1(a) et (b). Dans chaque cas, la contrainte critique de rupture, σ_c a été ajustée afin de décrire au mieux les mesures. Les paramètres utilisés et ceux identifiés sont présentés au tableau 6.2. Les figures 6.1(a) et (b) montrent que le modèle RKR prédit un effet de la température sur les mesures de ténacité. Pour les deux valeurs de N, l'effet du vieillissement se traduit par une diminution de la contrainte critique de rupture, ce dont rend compte le modèle. En revanche, le modèle présente plusieurs limitations :

- La forme de la courbe de transition n'est pas bien décrite.
- Le modèle ne rend pas compte de la dispersion des mesures expérimentales.

Paramètres	$N = 5$		$N = 9$	
	TTDS	Vieilli	TTDS	Vieilli
l_c	$2 \times 20\mu m$			
σ_c (MPa)	3620	2967	2770	2414

TABLE 6.2 – Paramètres identifiés pour décrire les mesures de ténacité du métal de base avec le modèle RKR.



(a) MB, état initial (b) MB, état vieilli

FIGURE 6.1 – Application du modèle RKR [168, 171] aux mesures de ténacité effectuées sur le métal de base, à l'état initial (a) et à l'état vieilli (b).

Amélioration du modèle RKR

En 1976, Curry et Knott [173] démontrent que la distance caractéristique du modèle RKR ne doit pas être corrélée à la taille de grain (figure 6.2(a)) mais à la distribution des carbures ainsi qu'à leurs tailles. Ils montrent ainsi que pour une taille de grain fixée, à une température d'essai donnée, la ténacité du matériau croit quand la distance interparticule diminue. Les résultats à -196^{o}C, ainsi que les prévisions de ténacité issues du modèle de Curry et Knott [174], sont rapportés à la figure 6.2(b). Le modèle de Curry et Knott permet d'écrire qu'à une température donnée, la limite d'élasticité et la ténacité sont liées par la relation :

$$K_{Ic}{\sigma_0}^{\frac{N-1}{2}} = {\sigma_c}^{\frac{N+1}{2}} \beta^{-\frac{N-1}{2}} l_c^{1/2} = cste \tag{6.3}$$

Ce travail pionnier a permis l'introduction de la notion de statistique dans les modèles de rupture fragile. Cependant, à l'instar du modèle RKR, il ne rend pas compte de l'effet d'échelle (plus l'épaisseur de l'éprouvette est élevée, plus la ténacité mesurée est faible, figure 6.3) ni de la dispersion des mesures expérimentales, inhérente au mode de rupture fragile.

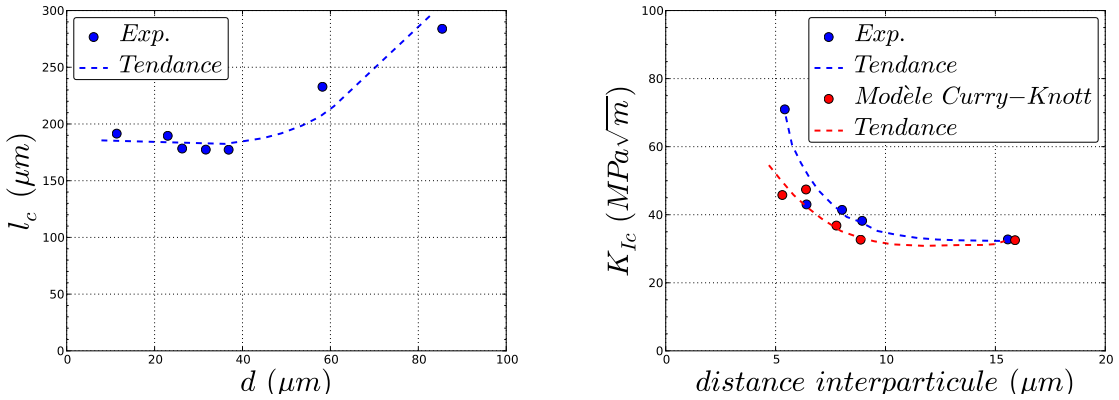


FIGURE 6.2 – (a) : Evolution de la distance caractéristique, l_c, du modèle RKR [168] en fonction de la taille de grain. Mesures effectuées par Curry et Knott [173] sur un acier ferritique à forte teneur en azote. (b) : Evolution de la ténacité à -196^{o}C en fonction de la distance interparticule. Mesures effectuées par Curry et Knott [174] sur un acier faiblement allié de type En16.

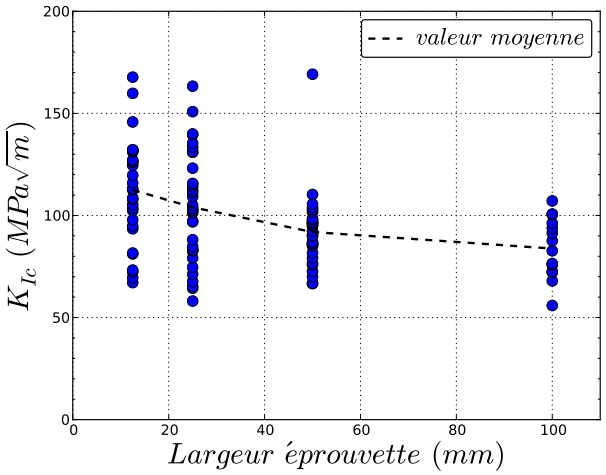


FIGURE 6.3 – Effet d'échelle : Mise en évidence de l'influence de la largeur de l'éprouvette sur la valeur de la ténacité mesurée. Les résultats sont issus d'essais réalisés par l'ESIS sur des éprouvettes de type CT à -91^{o}C [175], prélevées dans un acier pour cuve de REP.

6.2.2 Modèles probabilistes

Afin de décrire l'effet d'échelle et la dispersion des mesures de ténacité, des modèles statistiques ont été développés à partir des années 1980. Parmi ces modèles, les plus couramment utilisés sont ceux de Beremin [64] [2](utilisé dans la norme ISO [177]) et de Wallin, Saario et Törrönen [29] (utilisé dans la norme ASTME1921 [18]). Ces deux modèles reposent sur la théorie du maillon le plus faible et la statistique de Weibull [178, 179].

Théorie du maillon le plus faible et Loi de Weibull

La théorie du maillon le plus faible, repose sur quelques hypothèses fondamentales :
- Le solide, de volume V, est représenté comme l'assemblage de $\mathcal{N}$ volumes élémentaires représentatifs,V_0, statistiquement indépendants.
- La rupture de l'un des volumes V_0 entraîne la rupture de l'ensemble du solide.

Lorsque l'hypothèse du maillon le plus faible est adaptée, on considère que sous l'effet d'une contrainte macroscopique σ, chaque volume élémentaire numéro i est soumis à un état de contrainte homogène décrit par σ_i, où σ_i est la plus grande contrainte principale. Il est donc possible d'associer à chaque volume élémentaire, une probabilité de rupture élémentaire fonction de l'état de contrainte local $p_0(\sigma_i)$. La probabilité de survie (i.e de non rupture) du volume élémentaire est alors $1-p_0(\sigma_i)$. L'hypothèse d'indépendance entre chaque volume élémentaire, permet d'écrire la probabilité de survie du volume V, $1-P_r(\sigma)$, comme le produit des probabilités de survie de chacun des volumes élémentaires, soit :

$$Pr(\sigma) = 1 - \prod_{i=1}^{\mathcal{N}} (1 - p_0(\sigma_i)) \tag{6.4}$$

En 1951, Weibull [179] propose de décrire $p_0(\sigma)$ par une fonction de répartition empirique telle que :

$$p_0(\sigma_i) = 1 - exp\left[\left(-\frac{<\sigma_i - \sigma_{seuil}>}{\sigma_u}\right)^m\right] \tag{6.5}$$

$$\begin{array}{lll} \text{avec} & <\sigma - \sigma_{seuil}> = \sigma - \sigma_{seuil} & \text{si } \sigma \geq \sigma_{seuil} \\ & <\sigma - \sigma_{seuil}> = 0 & \text{si } \sigma \leq \sigma_{seuil} \end{array}$$

Dans cette expression, σ_{seuil} représente une contrainte seuil en dessous de laquelle la probabilité de rupture du volume élémentaire est nulle ; σ_u est une contrainte de normalisation et m le module de Weibull. En pratique, l'exposant m traduit la dispersion des défauts susceptibles d'amorcer la rupture fragile et σ_u peut être assimilée à la contrainte critique de rupture d'un volume élémentaire V_0.
A l'aide de cette fonction de répartition, Weibull montre que l'équation 6.4 se réécrit :

$$P_r(\sigma) = 1 - exp\left[-\int_V \left(\frac{<\sigma - \sigma_{seuil}>}{\sigma_u}\right)^m \frac{\mathrm{d}V}{V_0}\right] \tag{6.6}$$

qui est le point de départ des modèles de Beremin [64] et Wallin, Saario et Törrönen [29] présentés ci-dessous. Ces deux modèles se distinguent essentiellement par la définition physique de la probabilité de rupture d'un volume élémentaire, $p_0(\sigma)$, et par la description de la 'process zone' (i.e le volume situé proche de la pointe de fissure d'où peuvent se propager les micro-fissures responsables de la rupture brutale de l'éprouvette).

2. Le modèle de Beremin a été introduit pour la première fois en 1981 par Pineau [176]

Modèle de Beremin

Le groupe de recherche Beremin [64] a adapté l'approche de Weibull aux aciers faiblement alliés, dont la rupture fragile est contrôlée par la propagation d'une micro-fissure. En plus des hypothèses inhérentes à la théorie du maillon le plus faible, les auteurs supposent que :

H_1 Les hétérogénéités de déformations ou microstructurales conduisent à l'existence de micro-fissures dès l'apparition de la plasticité. Ces micro-fissures n'existent que dans la zone plastique [180].

H_2 La propagation instable d'une micro-fissure obéit à un critère de type contrainte critique. Cette valeur de la contrainte critique, σ_c, est corrélée à la taille du défaut, l, par le critère de Griffith $\sigma_c \propto l^{-1/2}$ (équation 5.11). De fait, seuls les défauts les plus grands sont impliqués dans la rupture. Les auteurs traduisent cette limitation en introduisant une longueur critique de micro-fissure, l_0^c en dessous de laquelle le défaut est jugé inopérant.

H_3 La 'process zone', de volume V, soumise à un champ de contrainte hétérogène, peut être découpée en $\mathcal{N}$ volumes élémentaires représentatifs, V_0, soumis à un champ de contrainte homogène. Dans chaque volume élémentaire, ce champ de contrainte est décrit par la contrainte principale maximale, σ_I.

H_4 Dans un volume élémentaire, la probabilité de trouver une micro-fissure de longueur comprise entre l_0 et $l_0 + \mathrm{d}l_0$, $P(l_0)$, est donnée par la relation 6.7 où α et β sont des constantes du matériau.

$$P(l_0)\mathrm{d}l_0 = \frac{\alpha}{l_0^\beta}\mathrm{d}l_0 \tag{6.7}$$

Avec ces hypothèses, la probabilité de rupture d'un volume élémentaire V_0 s'écrit :

$$p(\sigma) = \int_{l_0^c}^{\infty} P(l_0)\mathrm{d}l_0 \tag{6.8}$$

soit,

$$p(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_u}\right)^m \tag{6.9}$$

où $m = 2\beta - 2$ et $\sigma_u = \left(\frac{m}{2\alpha}\right)^{1/m} \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)}}$ (d'après la relation donnant la contrainte critique de Griffith en déformation planes). Tant que l'énergie de surface, γ, est indépendante de la température, σ_u peut être considérée comme constante.
En couplant les équations 6.4, 6.9 et une analyse du champ de contrainte en pointe de fissure, les auteurs aboutissent à la relation donnant la probabilité de rupture de l'éprouvette, soit :

$$P_r = 1 - exp\left[\left(\frac{\sigma_w}{\sigma_u}\right)^m\right] \tag{6.10}$$

où σ_w est la contrainte de Weibull. En plasticité confinée et en déformations planes, cette contrainte s'exprime sous la forme :

$$\sigma_w = \left(\frac{K_{Ic}^4 B \sigma_0^{m-4} C_m}{V_0}\right)^{1/m} \tag{6.11}$$

où K_{Ic} est le facteur d'intensité des contraintes critique en pointe de fissure, σ_0 la limite d'écoulement, B la largeur de l'éprouvette, V_0 le volume élémentaire représentatif et C_m

une constante mécanique qui dépend du matériau et m l'exposant de Weibull. En pratique, V_0 est pris égal à $(50\mu m)^3$, de sorte que ce volume est suffisamment grand pour englober une dizaine de grains et suffisamment petit pour que le champ de contrainte soit quasi-homogène. Les coefficients C_m ainsi que les détails des calculs permettant de passer des équations 6.4 et 6.9 aux équations 6.10 et 6.11 sont fournis dans la publication mise en annexe[3] (Annexe D).

Classiquement, le modèle de Beremin [64] est présenté sous la forme :

$$ln\left(\frac{1}{1-P_r}\right) = \frac{K_{Ic}^4 B \sigma_0^{m-4} C_m}{\sigma_u^m V_0} \tag{6.12}$$

L'équation 6.12 met en évidence plusieurs aspects fondamentaux de la rupture fragile :

- **Effet de la température d'essai :** Pour une probabilité à rupture et une épaisseur d'éprouvette fixées, $K_{Ic}^4 \sigma_0^{m-4} = cste$. Une augmentation de la température d'essai se traduit par une augmentation de la ténacité
- **Effet d'échelle :** Pour une probabilité à rupture et une température d'essai fixées, $K_{Ic}^4 B = cste$. Une augmentation de l'épaisseur de l'éprouvette entraîne donc une diminution de la ténacité (en accord avec les résultats présentés à la figure 6.3)
- **La dispersion des mesures :** $\frac{K_{Ic}(P_r=0.95)}{K_{Ic}(P_r=0.05)} \sim 2.76$

D'autres formes que loi de Weibull peuvent être obtenues si on adopte des expressions différentes pour la loi de distribution des défauts (équation 6.7). Ainsi en partant d'une loi de forme exponentielle et non puissance, on parvient à une loi de Gumble donnant la distribution des défauts et la probabilité de rupture [181]. Ainsi, contrairement à ce qui est souvent affirmé, la théorie de Beremin [64] ne conduit pas nécessairement à la loi de Weibull.

Extension du modèle de Beremin à la rupture intergranulaire

Suite aux travaux de Kanditis et al. [182], qui ont mis en évidence que la rupture intergranulaire pouvait également être décrite par une loi de Weibull, Yahya et al. [183] ont multiplié les essais et se sont intéressés à la rupture intergranulaire d'un acier de type 16MND5, utilisé pour la fabrication de cuves de centrales nucléaires. Le matériau, dont la composition est fournie au tableau 6.3, a subi un traitement de fragilisation accéléré de type 'step-cooling' (en français refroidissement étagé) afin de promouvoir l'apparition de rupture intergranulaire. Les auteurs rapportent que l'observation des faciès de rupture des éprouvettes rompues à basse température, révèle une rupture purement intergranulaire. Les propriétés à rupture du matériau vieilli ont été mesurées à partir d'essais sur éprouvettes fissurées de type CT_{20} et sur des éprouvettes entaillées (éprouvettes axisymétriques et éprouvettes Charpy).

% wt	C	Mn	Ni	Mo	Cr	Si	P	S	Cu
	0.16	1.33	0.72	0.49	0.23	0.22	0.01	0.0036	0.005

TABLE 6.3 – Composition de l'acier de type 16MND5 étudié par Yahya et al. [183]

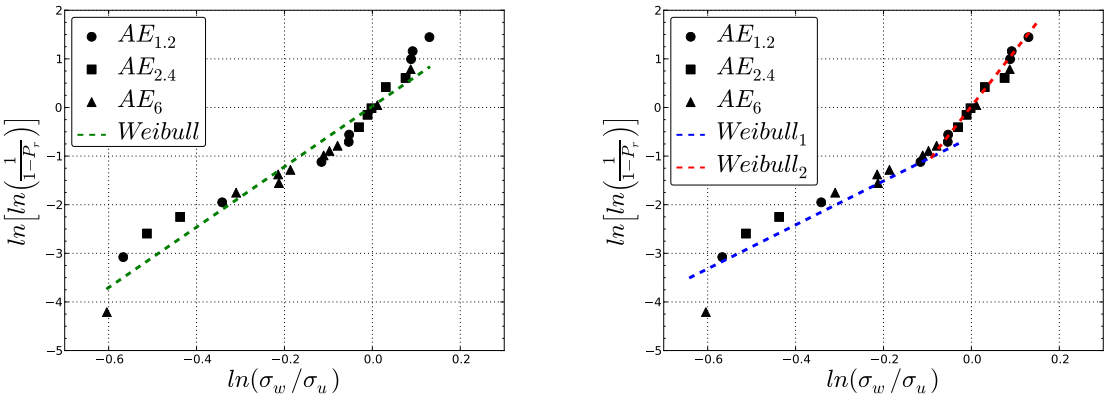
Un traitement statistique des résultats obtenus sur les éprouvettes axisymétriques entaillées [183] (graphes de Weibull), montre que les points expérimentaux se décomposent en deux populations, décrites chacune par une loi de Weibull (figure 6.4). Cette double loi

3. Dans l'annexe, on montre en particulier la variation du coefficient C_m avec le coefficient d'écrouissage n.

de Weibull, traduit en réalité une compétition entre deux types d'amorçage de la rupture intergranulaire :

- Lorsque la contrainte à rupture est faible (typiquement inférieure ou égale à la limite d'élasticité), les auteurs observent que l'amorçage de la rupture intergranulaire est gouverné par la décohésion des interfaces entre les sulfures de manganèse et la matrice ('$Weibull_1$'). D'après les auteurs, ce type d'amorçage peut se produire en l'absence de déformation plastique importante [183].
- Pour des contraintes à rupture plus élevées, Yahya et al. [183] observent que l'amorçage de la rupture intergranulaire se produit sur des micro-défauts tels que les carbures ('$Weibull_2$')

La double répartition de Weibull correspond alors à la compétition entre ces deux types d'amorçage.



(a) (b)

FIGURE 6.4 – Dépouillement statistique des essais effectués par Yahya et al. [183]. (a) Analyse des résultats avec une loi de Weibull simple. (b) Mise en évidence de la double population de points (b), où, σ_w est la contrainte de Weibull, σ_u la contrainte de normalisation et P_r la probabilité cumulée à rupture, calculée à partir de l'estimateur de Bergmann [184].

Dans le cadre de la théorie du maillon le plus faible, Yahya et al. [183] proposent alors d'écrire la probabilité de rupture cumulée de l'éprouvette comme :

$$P_r = 1 - (1 - P_{r1})(1 - P_{r2}) \tag{6.13}$$

où P_{r1} (resp. P_{r2}) est la probabilité de rupture associée à un amorçage par décohésion de l'interface MnS/matrice (resp. l'amorçage sur les micro-défauts), chacune de ces probabilités s'écrivant comme dans l'équation 6.12.

Yahya et al. [183] montrent que l'équation 6.13, se réécrit sous la forme :

$$P_r = 1 - exp\left[-\int_V \left(\frac{\sigma_I}{\sigma_{u1}}\right)^{m_1} \frac{\mathrm{d}V}{V_0} - \int_{V_p} \left(\frac{\sigma_I}{\sigma_{u2}}\right)^{m_2} \frac{\mathrm{d}V}{V_0}\right] \tag{6.14}$$

où σ_I est la contrainte maximale principale, V le volume de l'éprouvette, V_p le volume plastique, (m_1, σ_{u1}) et (m_2, σ_{u2}) les paramètres décrivant chacune des populations.

Note : *Les auteurs [183] ajoutent cependant qu'une telle compétition n'a pu être observée*

que sur les éprouvettes entaillées. Dans le cas d'éprouvettes fissurées, ils n'ont observé qu'un seul type d'amorçage : l'amorçage à partir de micro-défauts.

Modèle de Wallin, Saario et Törrönen (WST)

Le modèle WST [29] décrit également le cas d'une rupture par clivage contrôlée par la propagation de micro-fissures. Selon les auteurs, la ténacité du matériau, K_{Ic}, est contrôlée par la distribution des carbures en pointe de fissure. A une distance X de la pointe de fissure, Wallin et al.[29] définissent la taille critique d'un carbure susceptible d'amorcer la rupture fragile, r_0 à partir du modèle de Griffith [123] soit :

$$r_0(X) = \frac{\pi E(\gamma_s + \gamma_p)}{2(1-\nu^2)\sigma_{yy}^2(X)} \tag{6.15}$$

La probabilité de rupture de l'éprouvette s'écrit alors :

$$P_r = 1 - \prod_{X=0}^{X_p} \left[1 - p(r > r_0(X))\right]^{N_a.B.dX.F} \tag{6.16}$$

où F est la fraction de carbures prenant part au processus de rupture, N_a la densité surfacique de carbures, $p(r > r_0(X))$ la probabilité qu'à une distance X de la pointe de fissure un carbure ait une taille supérieure à $r_0(X)$ et X_p la longueur de la zone plastique.

La ténacité est alors donnée par la relation :

$$K_{Ic} = \sum_{i=0}^{\infty} K_{1,i}\left[P_r(K_{1,i}) - P_r(K_{1,i-1})\right] \tag{6.17}$$

Approche de la 'Master Curve'

Cette approche, développée par Wallin [185, 186] s'appuie sur une modélisation statistique de la rupture fragile décrivant la dispersion des mesures de ténacité par la relation [187] :

$$P_r = 1 - exp\left(-\left[\frac{K_{Ic} - K_{min}}{K_0 - K_{min}}\right]^4\right) \tag{6.18}$$

où P_r est la probabilité cumulée de rupture, K_{Ic} le facteur d'intensité des contraintes critique, K_{min} une limite sous laquelle la ténacité d'un acier faiblement allié ne peut pas descendre et K_0 un facteur d'intensité des contraintes de normalisation, dépendant de la largeur de l'éprouvette et de la température d'essai, qui correspond à une probabilité de rupture cumulée de 63.2%.

Pour deux éprouvettes d'épaisseurs B_1 et B_2, testées dans les mêmes conditions, ce modèle prédit un effet d'échelle de la forme :

$$K_{B_2} = K_{min} + \left[K_{B_1} - K_{min}\right]\left(\frac{B_1}{B_2}\right)^{1/4} \tag{6.19}$$

Pour les aciers de structure, Wallin postule une courbe maîtresse permettant de décrire l'évolution de la ténacité d'une éprouvette de 25mm d'épaisseur avec la température :

$$K_0 = 31 + 77\,exp(0.019[T - T_0]) \tag{6.20}$$

où T_0 est la température de transition (^{o}C). Cette température de transition est définie comme celle à laquelle la ténacité moyenne d'une éprouvette de CT_{25} est de $100MPa\sqrt{m}$.

6.2.3 Applications

Les modèles de Beremin [64] et de la 'Master Curve' [185] ont été appliqués aux résultats de ténacité obtenus dans le cadre de cette étude (et déjà présentés aux chapitres 2 et 3). Les paramètres utilisés ont été calculés en suivant la méthodologie décrite dans la norme ASTM [18] pour le modèle de la 'Master Curve' et celle proposée dans la publication insérée à l'annexe D pour le modèle de Beremin. Les valeurs des paramètres utilisés sont données au tableau 6.4, les courbes obtenues sont présentées aux figures 6.5 pour le métal de base et 6.6 pour la FGHAZ.
Dans l'ensemble, ces deux modèles fournissent une description de la forme des courbes de transition en bon accord avec les mesures. L'introduction d'un intervalle de confiance (probabilités de rupture comprises entre 5 et 95%) permet également de tenir compte de la dispersion des mesures de ténacité pour trois des quatre états (MB et FGHAZ à l'état initial et la FGHAZ après vieillissement). En revanche, la dispersion prévue par les modèles est insuffisante pour décrire les mesures sur le métal de base à l'état vieilli.
A l'origine, ces modèles ont été développés pour décrire la rupture fragile d'un matériau macroscopiquement homogène, i.e présentant un unique mode de rupture fragile. Dans le cas du métal de base, la rupture est bimodale (clivage et intergranulaire) dès l'état initial (cf chapitre 3). Si ces modèles décrivent très mal la dispersion et la courbe de transition du métal de base à l'état vieilli, on peut néanmoins se demander pourquoi ils prédisent des résultats satisfaisants à l'état initial ?
Dans le cadre de la théorie du maillon le plus faible, la rupture fragile d'une éprouvette présentant une rupture bimodale résulte d'une compétition entre ces modes de rupture.
A l'état initial, les micro-ségrégations (rupture intergranulaire) sont peu ségrégées ; les résultats des mesures Auger (chapitre 4) indiquent que la concentration en phosphore aux joints des grains est de l'ordre de 12.5% atomique. Cette concentration est proche de la concentration 'critique en phosphore' identifiée par Naudin [7] (∼10% atomique), valeur à partir de laquelle la rupture d'un matériau homogène bascule du clivage à l'intergranulaire. On peut donc imaginer qu'à l'état initial, les contraintes critiques associées à chacun des modes de rupture (clivage et intergranulaire) sont très proches. Du point de vue de la théorie du maillon le plus faible, les deux modes de rupture sont donc équivalents, ce qui expliquerait la faible dispersion des mesures de ténacité et les bonnes prédictions issues des modèles de Beremin [64] et de la 'Master Curve' [185].
En revanche, le vieillissement thermique affecte de manière inégale les contraintes critiques à rupture du clivage et de la rupture intergranulaire (chapitre 5). La rupture résulte alors d'une compétition 'réelle' entre le clivage et la rupture intergranulaire puisque les contraintes critiques associées aux deux modes de rupture sont différentes. La ténacité de l'éprouvette devient alors très sensible à la quantité de micro-ségrégations présentes dans la 'process zone', ce qui conduit à une dispersion élevée des mesures (facteur cinq entre les deux essais réalisés à -60^{o}C) .
Les modèles fournissent une description assez satisfaisante des mesures de ténacité sur la FGHAZ (figure 6.6). Cependant, comme cela a été mentionné aux chapitres 2 et 3, les

fissures dévient du plan de propagation médian pour se propager dans le métal de base. On peut alors s'interroger sur les propriétés à rupture réellement mesurées. La rupture des matériaux 'en strates' (tels que la ZAT) est discutée dans la dernière partie de ce chapitre, où les bases d'un modèle probabiliste et directionnel sont introduites.

Modèle de Beremin

Paramètres	Métal de base		FGHAZ	
	TTDS	Vieilli	TTDS	Vieilli
V_0	$(50\mu m)^3$			
m	30			
σ_u (MPa)	3127	2923	3361	3225

'Master Curve'

Paramètres	Métal de base		FGHAZ	
	TTDS	Vieilli	TTDS	Vieilli
K_{min} $(MPa\sqrt{m})$	20			
T_0 (^{o}C)	-124	-91	-164	-143

TABLE 6.4 – Paramètres identifiés pour décrire les mesures de ténacité.

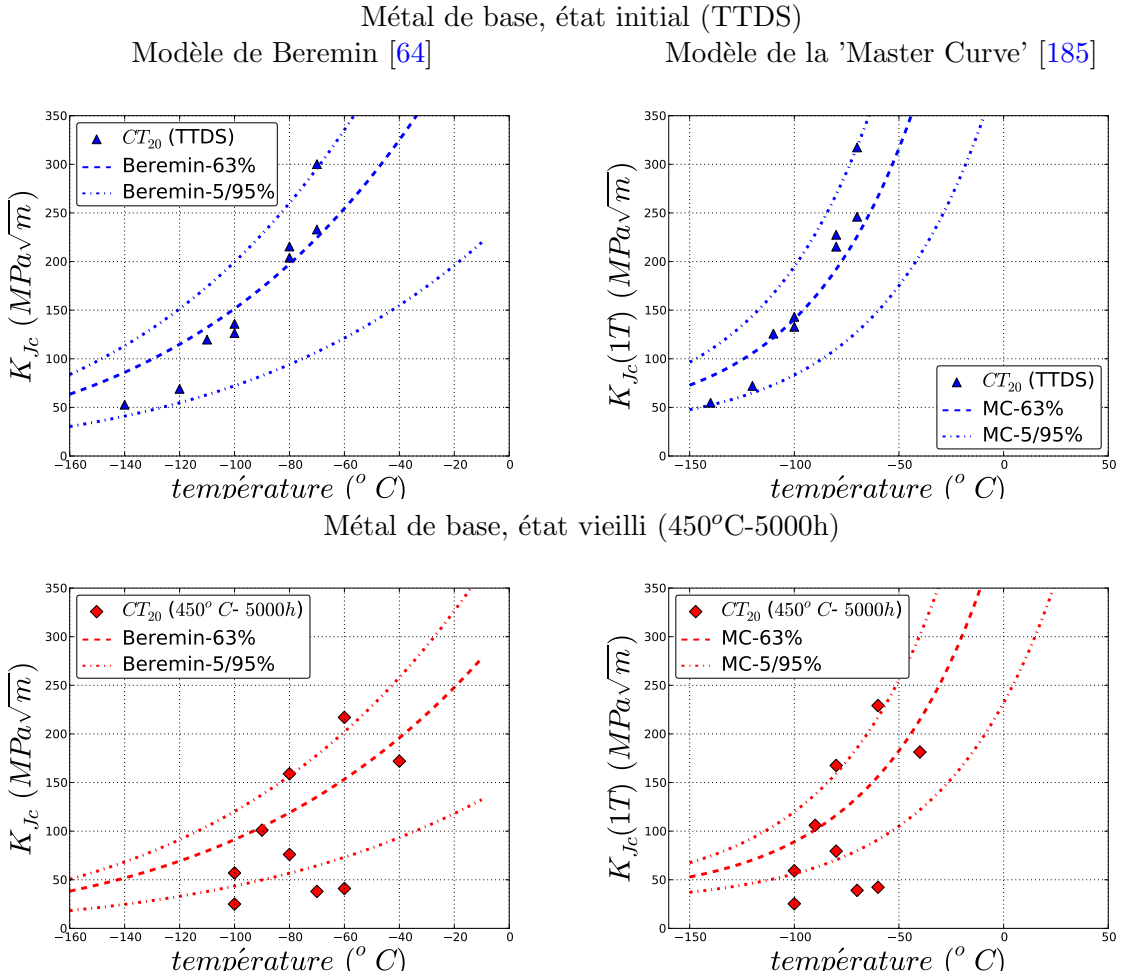


FIGURE 6.5 – Application des modèles de Beremin [64] et de la 'Master Curve' [185] aux essais de ténacité réalisés dans le métal de base. Les paramètres utilisés et déduits de ces modèles sont donnés au tableau 6.4

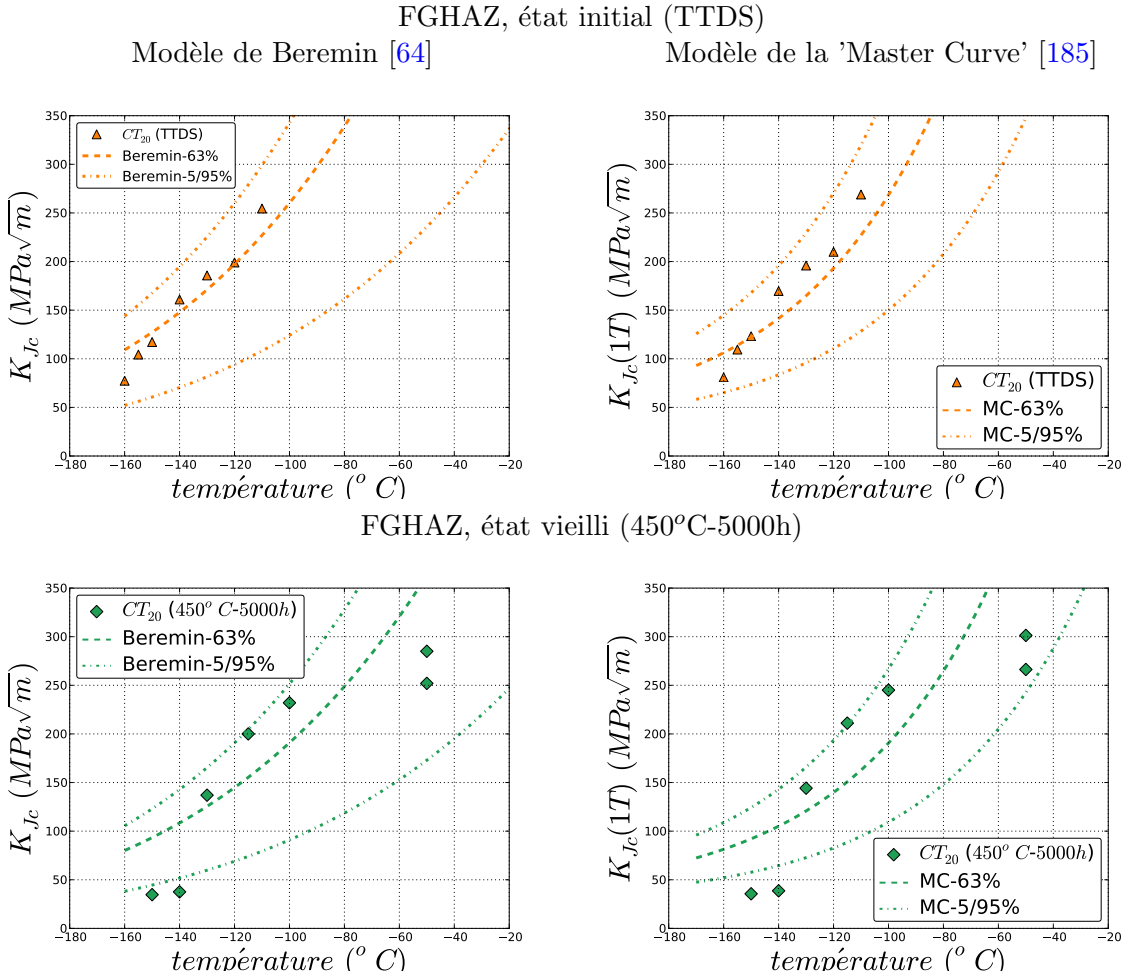


FIGURE 6.6 – Application des modèles de Beremin [64] et de la 'Master Curve' [185] aux essais de ténacité réalisés dans la zone à petits grains (FGHAZ). Les paramètres utilisés et déduits de ces modèles sont donnés au tableau 6.4

6.2.4 Conclusions partielles

A l'échelle 'macroscopique', la rupture fragile est caractérisée par plusieurs phénomènes :
- L'effet de température, c'est à dire l'augmentation de la ténacité avec l'élévation de la température d'essai
- L'effet d'échelle : plus la largeur de l'éprouvette est grande, plus la ténacité mesurée est faible
- La dispersion des mesures

Beremin [64], Wallin [185] et d'autres ont proposé une modélisation probabiliste de la rupture fragile, permettant de décrire ces phénomènes caractéristiques. Ces modèles ont été appliqués avec succès à la description de la rupture fragile de matériaux homogènes ou macroscopiquement homogènes (i.e se comportant comme si il n'y avait qu'un seul mode de rupture).

Dans le cadre de l'étude, nous avons été confronté à des matériaux macro-hétérogènes (micro-ségrégations et métal de base 'sain') présentant deux modes de rupture aux propriétés distinctes (rupture intergranulaire et clivage). Ces hétérogénéités conduisent à des valeurs de ténacité relativement faibles et introduisent une forte dispersion dans les mesures expérimentales. Les modèles de Beremin et de la 'Master Curve', dans leurs versions actuelles, ne permettent pas de décrire la rupture de tels matériaux. Dans la partie suivante (6.3), nous proposons donc une extension de l'un de ces modèles au cas de la rupture fragile bimodale.

Enfin, la déviation des fissures hors de la FGHAZ, conduit à s'interroger sur les propriétés réellement mesurées. Nous proposons donc d'introduire un modèle de rupture local, de type 'Beremin directionnel' afin de prévoir ces déviations. Ce point est abordé dans la dernière partie (6.4).

6.3 Modélisation de la ténacité des matériaux macro-hétérogènes

Les micro-ségrégations présentes dans le métal de base et fragilisées par le traitement de vieillissement introduisent un abaissement des propriétés à rupture du matériau et induisent une forte dispersion des mesures expérimentales. Comme indiqué au chapitre 2, ces microségrégations sont distribuées aléatoirement dans le matériau, ce qui fait que d'une éprouvette à l'autre la quantité de micro-ségrégations varie. L'objet de cette partie est d'étendre le modèle de Beremin [64] à la description de la rupture fragile de matériaux macro-hétérogènes afin de rendre compte de la dispersion rencontrée.

La résolution du problème général est assez lourde, puisqu'elle implique deux types de probabilité : la probabilité à rupture de l'éprouvette ainsi que la probabilité de rencontrer un micro-ségrégation dans la 'process zone' et l'étude de l'interaction mécanique entre ces matériaux (métal de base/micro-ségrégation).

Nous proposons donc de commencer par la description complète d'un cas simplifié avant de généraliser la relation obtenue. Cette partie s'inspire très largement de l'article fourni dans l'annexe E.

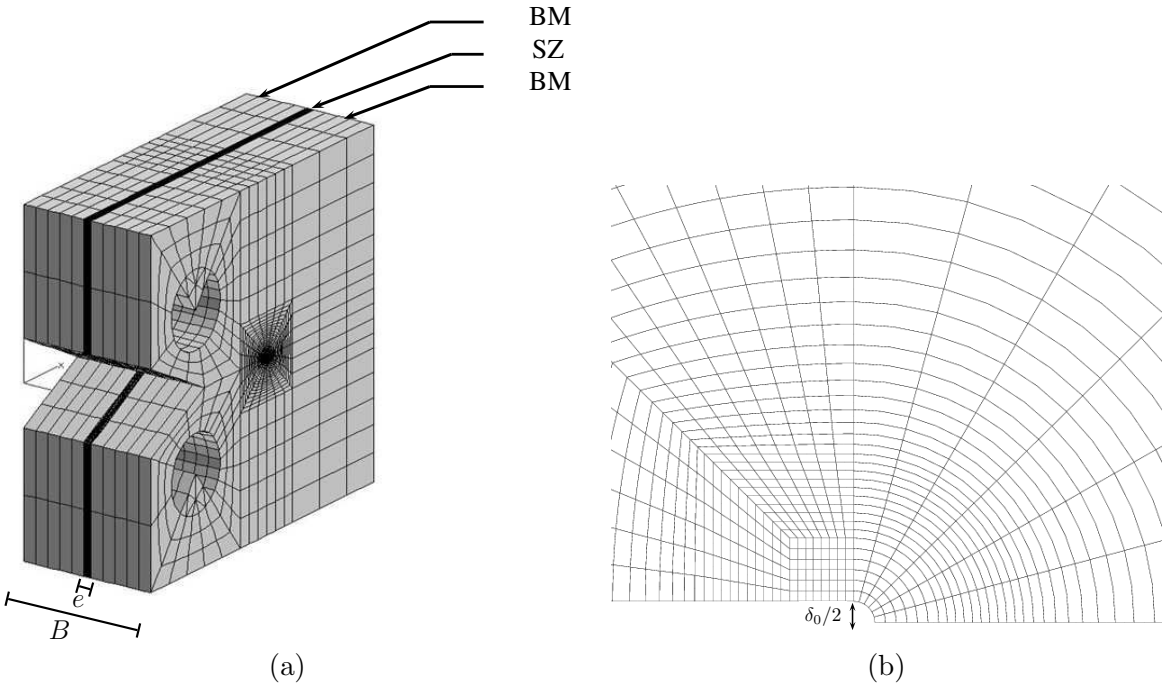
6.3.1 Matériaux en 'bandes'

Soit une éprouvette CT, d'épaisseur totale B, constituée d'un matériau macro-hétérogène. Dans cette partie, le matériau macro-hétérogène est composé d'une seule micro-ségrégation

(notée SZ par la suite[4]), d'épaisseur e, entourée de métal de base 'sain' (noté BM[5]). L'objet de cette partie est de répondre aux deux questions suivantes :

- Pour un chargement macroscopique donné, quels sont les chargements mécaniques effectivement ressentis par les deux matériaux ?
- Connaissant la probabilité de rupture de chacun des deux matériaux, comment écrire la probabilité de rupture de l'ensemble ?

Approche mécanique : Afin d'étudier l'interaction mécanique existant entre les deux matériaux, nous avons réalisé des calculs éléments finis sur une éprouvette CT 'sandwich' à l'aide du logiciel Zebulon. L'éprouvette utilisée lors des calculs, représentée à la figure 6.7, est une éprouvette CT_{20} classique avec $B = 20mm$ et $a_0/W = 0.5$ où a_0 est la longueur initiale de la fissure. Conformément aux recommandations de McMeeking [188], un émoussement initial, $\delta_0 = 6\mu m$, a été introduit pour décrire la fissure de fatigue (figure 6.7(b)).



(a) (b)

FIGURE 6.7 – (a) Maillage de l'éprouvette CT utilisé pour effectuer les calculs éléments finis. (b) Maillage de la pointe de fissure et émoussement initial δ_0

Chacun des matériaux est décrit par une loi de comportement simple de type :

$$\begin{cases} \epsilon = \sigma/E & \text{partie élastique } (\epsilon < \epsilon_0) \\ \\ \epsilon_p = \epsilon_0 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{1/n} - \frac{\sigma}{E} & \text{partie plastique } (\epsilon > \epsilon_0) \end{cases} \tag{6.21}$$

où E est le module de Young, ϵ_p la déformation plastique, ϵ_0 et σ_0 des constantes caractéristiques du matériau. Les modules de Young des deux matériaux sont ceux identifiés par Naudin [7], soit E^{SZ} =235GPa et E^{BM} =215GPa, les coefficients d'écrouissage sont identiques, les limites d'élasticité vérifient $\sigma_0^{SZ}/\sigma_0^{BM}$ =130%.

4. SZ : Segregated Zone
5. BM : Base Metal

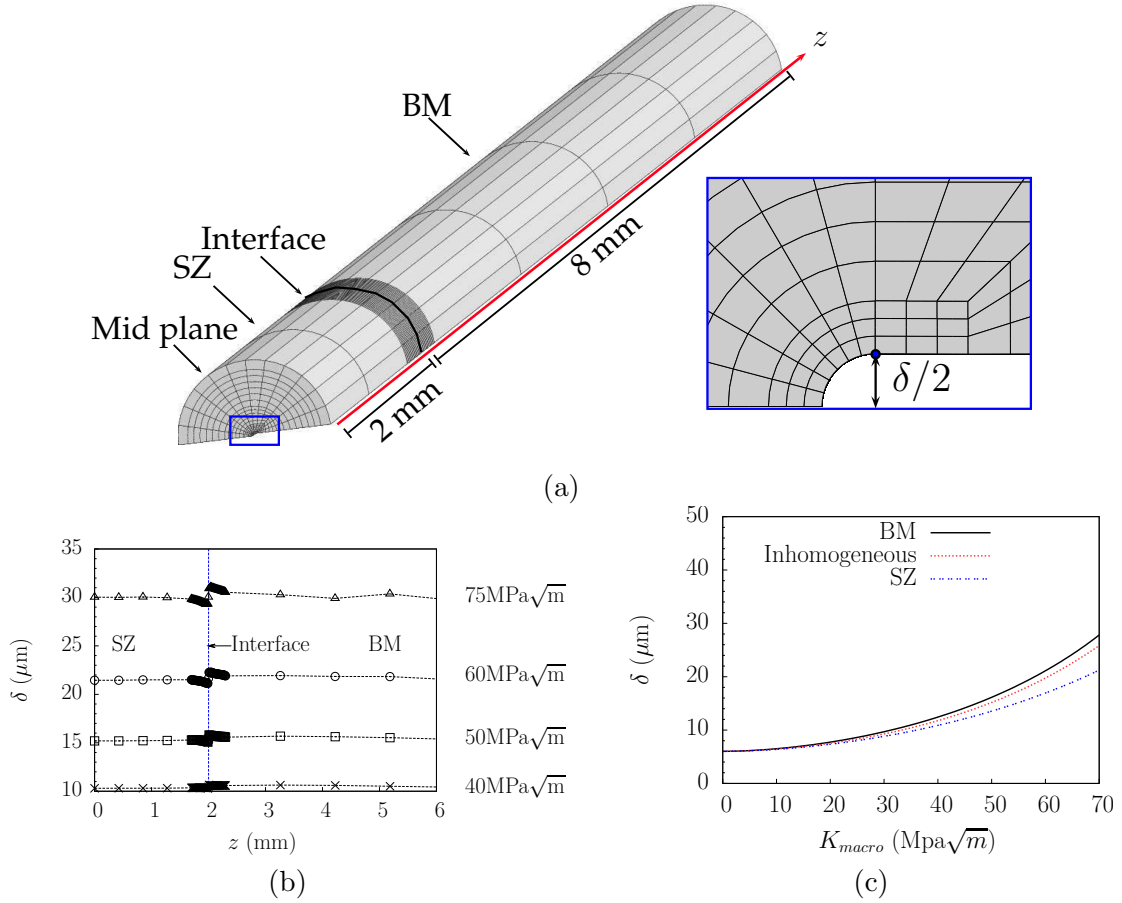


FIGURE 6.8 – (a) Vue de la 'process zone' et introduction des notations utilisées ; (b) Evolution du CTOD le long du front de fissure d'une éprouvette macro-hétérogène (l'axe z est représenté à la figure (a)) ; (c) Evolution du CTOD avec le chargement macroscopique dans le plan de symétrie de l'éprouvette. Comparaison des valeurs mesurées dans l'éprouvette macro-hétérogène avec les valeurs mesurées pour des éprouvettes homogènes constituées de matériau 'SZ' puis 'BM'.

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de zone ségrégée insérée dans l'éprouvette sur la réponse mécanique, nous avons effectué des simulations en faisant varier le paramètre e, $e \in [600, 800, 1000, 1400, 1800, 3000, 4000\mu m]$. Les simulations ont alors mis en évidence que le CTOD (i.e l'ouverture de la pointe de fissure) reste sensiblement constant le long de l'épaisseur de l'éprouvette. A titre d'exemple, la figure 6.8(b) montre l'évolution du CTOD depuis le plan de symétrie de l'éprouvette jusqu'à la surface libre pour divers chargements macroscopiques à une température d'essai de -100^{o}C ($K_{macro} \leq 80MPa\sqrt{m}$).

La valeur du CTOD mesurée dans le plan de symétrie d'une éprouvette macro-hétérogène (courbe rouge sur la figure 6.8(c)) a ensuite été comparée aux valeurs mesurées sur des éprouvettes homogènes constituées uniquement de matériau 'BM' (courbe noire) puis uniquement de matériau 'SZ' (courbe en pointillés). Cette comparaison révèle que tant que le chargement est relativement faible ou que l'épaisseur de la tranche de zone ségrégée est faible, l'éprouvette macro-hétérogène se comporte comme une éprouvette homogène constituée de matériau 'BM'. Deux conclusions se dégagent :

– Dans une éprouvette macro-hétérogène, la matrice est quasiment insensible à la présence de la tranche de zone ségrégée.

– Le CTOD dans la zone ségrégée est imposé par le CTOD de la matrice

Ces deux remarques peuvent se réécrire mathématiquement. L'insensibilité de la matrice à la présence de zone ségrégée conduit à $K_{macro} = K_{BM}$ où K_{BM} est le facteur d'intensité des contraintes dans la matrice et K_{macro} le facteur d'intensité des contraintes calculé sur l'ensemble de l'éprouvette à partir de la norme ASTM E1820 [189]. L'hypothèse 'd'iso-CTOD' s'écrit $CTOD_{BM} = CTOD_{SZ}$, soit en utilisant la relation proposée par Levy et al. [190] $CTOD = 0.6K^2/(\sigma_0 E)$:

$$K_{SZ} = \left(\frac{\sigma_0^{SZ} E_{SZ}}{\sigma_0^{BM} E_{BM}}\right)^{1/2} K_{BM} = \left(\frac{\sigma_0^{SZ} E_{SZ}}{\sigma_0^{BM} E_{BM}}\right)^{1/2} K_{macro} \tag{6.22}$$

Cette équation indique que pour un chargement macroscopique fixé, la déformation de la matrice provoque une 'surcharge' dans la zone ségrégée comparé au cas où ce même chargement serait appliqué à une éprouvette homogène constituée du matériau représentatif de la zone ségrégée (SZ).

Un calcul simple de mécanique linéaire, montre que ces deux hypothèses restent valables tant que la fraction linéique de zone ségrégée, $\rho = e/B$ vérifie la relation :

$$\sqrt{((1-\rho)E_{BM} + \rho E_{SZ})\left(\frac{1-\rho}{E_{BM}} + \frac{\rho\sigma_0^{SZ}}{E_{BM}\sigma_0^{BM}}\right)} \leq 1.05 \tag{6.23}$$

Approche statistique : Dans le cadre de la théorie du maillon le plus faible, la probabilité de survie de l'éprouvette macro-hétérogène est égale au produit des probabilités de survie de chacun des matériaux. Soit $P_r^{BM}(B-e)$ la probabilité de rupture cumulée de la matrice, d'épaisseur $B-e$, et $P_r^{SZ}(e)$ la probabilité de rupture cumulée de la zone ségrégée d'épaisseur e. La probabilité de rupture de l'éprouvette d'épaisseur B, P_r, s'écrit alors :

$$P_r = 1 - (1 - P_r^{BM}(B-e))(1 - P_r^{SZ}(e)) \tag{6.24}$$

Les matériaux BM et SZ étant supposés homogènes, les probabilités cumulées de rupture, $P_r^{BM}(B-e)$ et $P_r^{SZ}(e)$, peuvent se réécrire en utilisant l'équation du modèle de Beremin, équation 6.12 :

$$\begin{aligned} P_r^{BM}(B-e) &= 1 - \exp\left(-\frac{(B-e)K_{BM}^4(\sigma_0^{BM})^{m_{BM}-4}C_{m_{BM}}}{V_0\,(\sigma_u^{BM})^{m_{BM}}}\right) \\ P_r^{SZ}(e) &= 1 - \exp\left(-\frac{eK_{SZ}^4(\sigma_0^{SZ})^{m_{SZ}-4}C_{m_{SZ}}}{V_0\,(\sigma_u^{SZ})^{m_{SZ}}}\right) \end{aligned} \tag{6.25}$$

soit, en utilisant les relations issues de l'analyse mécanique :

$$P_r = 1 - \exp\left(-\frac{(B-e)K^4(\sigma_0^{BM})^{m_{BM}-4}C_{m_{BM}}}{V_0\,(\sigma_u^{BM})^{m_{BM}}} - \frac{e(E_{SZ}\sigma_0^{SZ}/E_{BM}\sigma_0^{BM})^2K^4(\sigma_0^{SZ})^{m_{SZ}-4}C_{m_{SZ}}}{V_0\,(\sigma_u^{SZ})^{m_{SZ}}}\right) \tag{6.26}$$

où $K = K_{macro}$ est le chargement 'macroscopique'. Cette relation décrit la probabilité de rupture cumulée d'une éprouvette macro-hétérogène constituée d'une tranche d'épaisseur e de zone ségrégée entourée de la matrice (matériau BM) d'épaisseur $B-e$.

Généralisation du problème : Dans les paragraphes précédents, nous étions sûrs que le front de fissure de l'éprouvette interceptait une zone ségrégée d'épaisseur e. Or lors du prélèvement d'un lot d'éprouvettes dans un matériau hétérogène, comme celui étudié au cours de cette thèse, la quantité de zone ségrégée interceptant le front de fissure varie d'une éprouvette à l'autre. Pour décrire cette distribution, nous proposons d'introduire les notations suivantes :

- soit P_i la probabilité que la longueur totale de zone ségrégée interceptant le front de fissure soit égale à $i \times e$ mm.
- soit $P_r(i)$ la probabilité de rupture d'une éprouvette d'épaisseur B dont le front de fissure intercepte exactement $i \times e$ mm de zone ségrégée

D'après l'équation 6.25, $P_r(i)$ s'écrit :

$$P_r(i) = 1 - \exp\left(-\frac{(B-ie)K^4(\sigma_0^{BM})^{m_{BM}-4}C_{m_{BM}}}{V_0\,(\sigma_u^{BM})^{m_{BM}}} - \frac{ie(E_{SZ}\sigma_0^{SZ}/E_{BM}\sigma_0^{BM})^2K^4(\sigma_0^{SZ})^{m_{SZ}-4}C_{m_{SZ}}}{V_0\,(\sigma_u^{SZ})^{m_{SZ}}} \right) \tag{6.27}$$

La probabilité de rupture cumulée des éprouvettes prélevées dans le coupon hétérogène s'écrit alors :

$$P_r = \sum_{i=0}^{B/e} P_i P_r(i) \tag{6.28}$$

En pratique, la probabilité P_i peut être décrite soit par des lois de types Binomiale, Gauss ou Poisson, soit par une distribution mesurée expérimentalement.

Cas particulier d'une distribution de Poisson : Dans le cas particulier où P_i suit une distribution de Poisson de moyenne et de variance λ :

$$P_i = \frac{\lambda^i e^{-\lambda}}{i!} \tag{6.29}$$

Afin de simplifier les calculs on peut écrire l'équation 6.27 sous la forme :

$$P_r(i) = 1 - \exp\left(-u(B-ie)K^4 - v(ie)K^4\right) \tag{6.30}$$

avec u et v définis par :

$$u = \frac{C^{BM}_{m_{BM},n_{BM}}(\sigma_0^{BM})^{m_{BM}-4}}{V_0(\sigma_u^{BM})^{m_{BM}}} \tag{6.31}$$

$$v = \frac{E_{SZ}^2 C^{SZ}_{m_{SZ},n_{SZ}}(\sigma_0^{SZ})^{m_{SZ}-2}}{V_0 E_{BM}^2(\sigma_0^{BM})^2(\sigma_u^{SZ})^{m_{SZ}}} \tag{6.32}$$

La probabilité cumulée de rupture, P_r s'écrit alors :

$$\begin{aligned} P_r &= \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\lambda)\frac{\lambda^i}{i!}\left(1 - \exp\left(-u(B-ie)K^4 - v(ie)K^4\right)\right) \\ &= 1 - \exp(-\lambda)\exp(-uBK^4)\sum_{i=0}^{\infty}\frac{\lambda^i}{i!}\exp(-i(v-u)eK^4) \end{aligned} \tag{6.33}$$

qui peut s'exprimer sous une forme analytique simple :

$$\begin{aligned} P_r &= 1 - \exp\left(\lambda\exp(-(v-u)eK^4) - \lambda - K^4Bu\right) \\ &= 1 - \exp(-K^4Bu)\exp\left(\lambda\exp(-(v-u)eK^4) - \lambda\right) \end{aligned} \tag{6.34}$$

L'expression analytique, équation 6.34, montre que dans le cas de matériaux macro-hétérogènes, la loi d'échelle en 'K^4B' n'est plus vérifiée et qu'il faut tenir compte d'un terme correctif, fonction de l'écart existant entre les propriétés mécaniques et à rupture des deux matériaux.

6.3.2 Applications du modèle Beremin bimodal

Dispersion des mesures de ténacité observée en quart-épaisseur d'une virole de cuve [7]

Le modèle de Beremin 'bimodale', équations 6.27 et 6.28, présentées dans la partie précédente a été appliqué avec succès aux résultats de Naudin [7]. Le modèle permet entre autre de rendre compte de la dispersion anormalement élevée des mesures de ténacité d'éprouvettes prélevées au quart épaisseur d'une virole. En effet, cette partie de la virole est connue pour contenir des veines sombres (qui sont des méso-ségrégations, de taille plus grande que les micro-ségrégations observées dans cette thèse). Dans le paragraphe qui suit, nous nous contenterons de présenter les résultats essentiels de cette application, mais tous les détails peuvent être trouvés dans l'article fourni en annexe E.

Afin de d'évaluer l'effet des macro-hétérogénéités sur les mesures de ténacité, Naudin [7] a réalisé des essais de ténacité sur des éprouvettes CT_{25} homogènes, constituées de métal de base 'sain' dans un cas, de matériau représentatif des veines sombres dans l'autre. Ces mesures servent d'état de référence et permettent de calibrer les paramètres de Beremin du matériau 'sain' (noté BM) et des veines sombres (notées SZ). Les paramètres identifiés à partir des essais sur matériaux homogènes sont présentés au tableau 6.5. L'application du modèle de Beremin 'standard' aux essais sur éprouvettes homogènes est présentée aux figures 6.9(a-b). Dans chacun des cas on constate que le modèle de Beremin permet de décrire correctement les mesures de ténacité effectuées sur les matériaux homogènes. En revanche, dans les deux cas, le modèle de Beremin ne permet pas de décrire la ténacité des éprouvettes macro-hétérogènes.

	BM	**SZ**
E (GPa)	215	235
σ_u (MPa)	2766	2691
m	24	28
V_0	$(50\ \mu m)^3$	
B	$25mm$	

TABLE 6.5 – Paramètres du modèle de Beremin, identifiés sur les matériaux homogènes 'BM' (représentatif du comportement du métal de base de l'acier de cuve) et 'SZ' (représentatif du comportement des veines sombres) [7].

A partir des paramètres de Beremin calibrés au paragraphe précédent et en utilisant les probabilités expérimentales (P_i) qu'une veine sombre intercepte le front de fissure, identifiées par Naudin, nous avons appliqué le modèle de Beremin bimodal. Les résultats sont présentés à la figure 6.10. La description des mesures de ténacité du matériau macro-hétérogène est satisfaisante, le modèle permet également de décrire la grande dispersion observée dans les mesures. Cette dispersion est telle que $K_{Ic}(P_r = 0.95)/K_{Ic}(P_r = 0.05) \sim 5$, soit une valeur beaucoup plus grande que celle trouvée pour un matériau homogène (2.75).

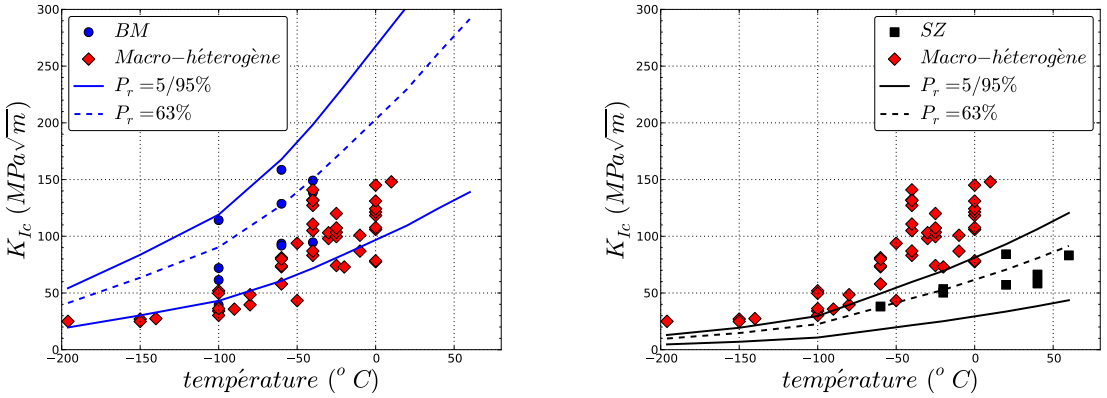


FIGURE 6.9 – Application du modèle de Beremin aux matériaux homogènes 'BM' (a) et 'SZ' (b) [7].

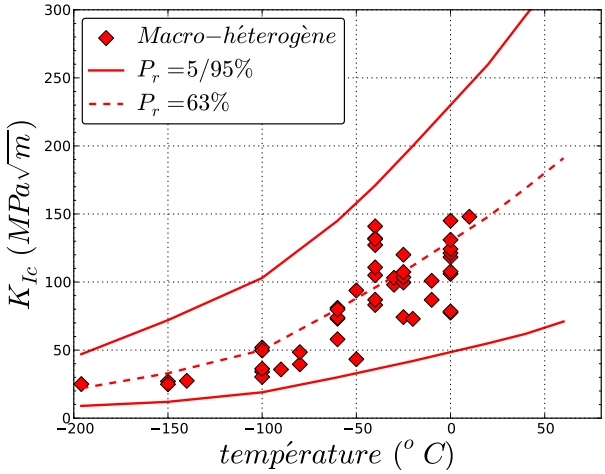


FIGURE 6.10 – Application du modèle de Beremin bimodal aux mesures de ténacité sur les éprouvettes macro-hétérogènes.

Dispersion induite par le vieillissement des micro-ségrégations

Calcul de P_i : Dans le cas de l'étude, les micro-ségrégations sont 'fines' et très nombreuses comparées aux veines sombres étudiées par Naudin [7]. Il est alors compliqué de mesurer éprouvette par éprouvette la longueur cumulée de micro-ségrégations interceptant le front de fissure. Afin de déterminer la loi de distribution de P_i, la probabilité que exactement $i \times e$ mm de micro-ségrégations interceptent le front de fissure (où $e = 50\mu m$ est une valeur utilisée pour définir l'incrément de taille), nous avons utilisé une méthode de tirage aléatoire de type Monte-Carlo. Les tirages aléatoires ont été effectués en postulant certaines hypothèses :

- Chaque micro-ségrégation peut être décrite par un rectangle, dont la longueur est deux fois plus grande que la largeur (cf figure 2.23).
- La direction associée à la longueur du rectangle représentant une micro-ségrégation est perpendiculaire au front de fissure (cohérent avec les observations expérimentales).
- La distribution des longueurs des micro-ségrégations, suit la distribution mesurée

par analyse d'image (courbe bleue de la figure 2.23).
- Conformément aux résultats obtenus par analyse d'image, la fraction surfacique de micro-ségrégation est de 10%.
- Deux micro-ségrégations ne peuvent pas se chevaucher (au mieux elles se trouvent accolées)

A l'aide de ces hypothèses, nous avons réalisé des tirages de type Monte-Carlo en générant, avec le programme python, des distributions aléatoires de micro-ségrégations sur un faciès de 20×20 mm^2 (surface non rompue d'une éprouvette CT après pré-fissuration). A titre d'exemple, deux des distributions sont présentées à la figure 6.11 : le fond bleu représente le matériau 'sain' (MB), les rectangles rouges les micro-ségrégations (SZ) et le trait vert matérialise le front de fissure. Pour obtenir la loi de distribution des P_i, il suffit alors de multiplier les tirages, en mesurant à chaque tirage la longueur cumulée de micro-ségrégations interceptant le front de fissure. L'histogramme des distributions de P_i, obtenu par cette méthode, est présenté à la figure 6.12. On voit que la distribution obtenue pour la loi P_i ne peut pas être décrite par une loi de type Poisson, car la probabilité qu'il n'y ait aucune (ou très peu de micro-ségrégations) interceptant le front de fissure n'est pas négligeable.

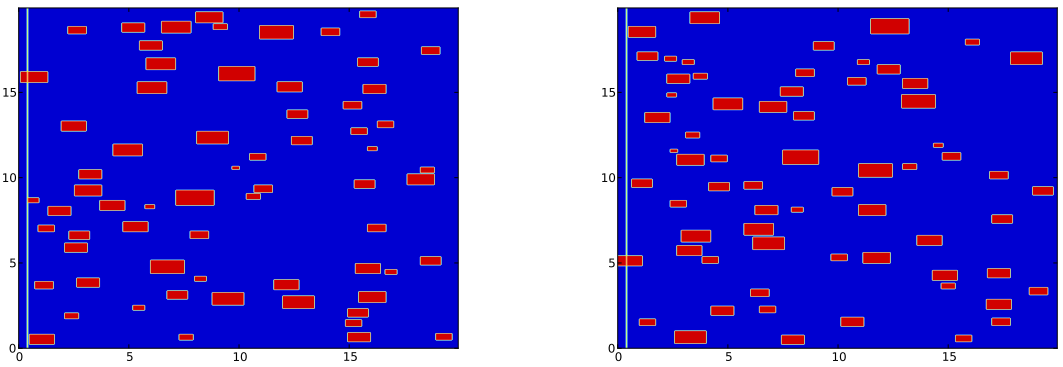


FIGURE 6.11 – Distribution des micro-ségrégations dans une éprouvette CT$_{20}$, de surface utile 20×20 mm^2, obtenue par une méthode de tirage aléatoire de type Monte-Carlo.

Détermination des paramètres du modèle de Beremin Les propriétés mécaniques du métal de base 'sain' sont données au chapitre 2. Pour décrire les micro-ségrégations, nous avons choisi de prendre les propriétés mécaniques du matériau synthétique caractérisées par Naudin [7] et présentées au chapitre 2. On suppose qu'à l'état initial, les propriétés à rupture des micro-ségrégations sont identiques à celles du matériau 'SZ' présenté au paragraphe précédent. L'exposant de Weibull du métal de base a été identifié à l'aide d'une régression linéaire, sa contrainte critique (σ_u^{MB}) a été ajustée de sorte à décrire correctement les mesures de ténacité à l'état initial (figure 6.13). Les paramètres sont fournis au tableau 6.6.

Le vieillissement thermique n'affecte que les contraintes critiques, σ_u^{MB} et σ_u^{SZ} (chapitres 3 et 5). Il a été montré au chapitre 5 que le vieillissement thermique à 450^{o}C pendant 5000h entraîne une diminution de 2.5% de la contrainte critique de clivage, σ_u^{MB}, et de 15% la contrainte critique de rupture intergranulaire. Les résultats de ténacité à l'état vieilli sont donc décrits en appliquant ces facteurs aux contraintes critiques déterminées pour l'état initial. Les résultats sont présentés à la figure 6.14. L'application du modèle permet d'obtenir une description satisfaisante de la dispersion des mesures expérimentales.

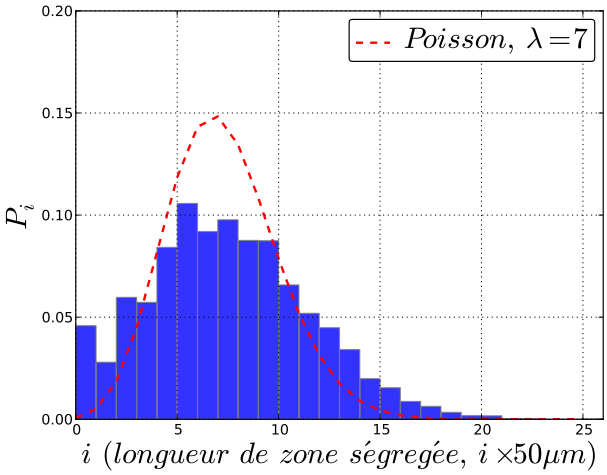


FIGURE 6.12 – Probabilité que la longueur de micro-ségrégation interceptant le front de fissure soit $i.e$ avec $e = 50\mu m$

Modèle de Beremin bimodal

Paramètres	Métal de base		Micro-ségrégation	
	TTDS	Vieilli	TTDS	Vieilli
V_0	$(50\mu m)^3$			
m	30		28	
σ_u (MPa)	3364	3182	3200	2720

TABLE 6.6 – Paramètres identifiés pour le modèle de Beremin bimodal, utilisé pour décrire la ténacité du métal de base.

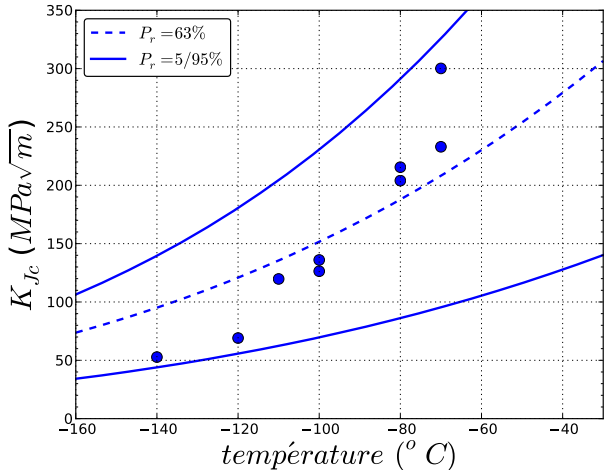


FIGURE 6.13 – Application du modèle Beremin bimodal aux essais de ténacité sur le métal de base à l'état initial

Là encore on constate que la dispersion est telle que $K_{Ic}(P_r = 0.95)/K_{Ic}(P_r = 0.05) \sim 5$ et est ainsi beaucoup plus grande que celle prévue pour un matériau macroscopiquement homogène.

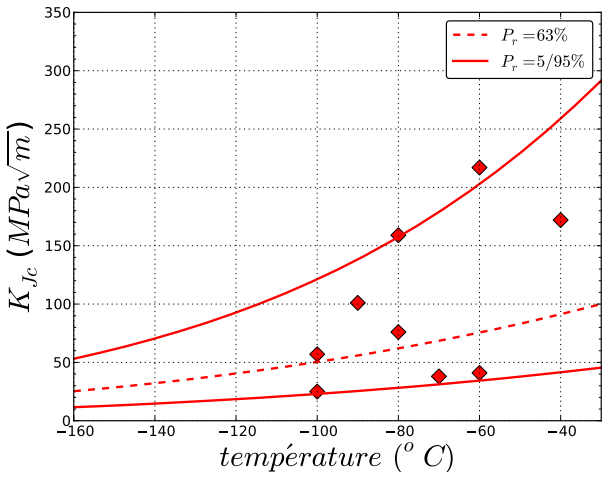


FIGURE 6.14 – Application du modèle Beremin bimodal aux essais de ténacité sur le métal de base à l'état vieilli

6.4 Vers une modélisation de la ténacité des joints soudés

6.4.1 Introduction à la rupture des matériaux en 'strates'

Il est généralement admis que les soudures (la ZAT et/ou le métal d'apport) sont source de défauts et constituent les zones les plus fragiles des pièces soudées [11, 50, 191–193]. Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude vont à l'encontre de ces observations car la ZAT, et plus particulièrement la zone à petits grains (FGHAZ), a de bien meilleures propriétés à rupture que le métal de base.
La première explication qui permettrait de rendre compte de ce comportement est d'ordre métallurgique / thermique. En effet, après l'opération de soudage, la pièce subit un cycle de traitement thermique de détensionnement. Ce traitement thermique (TTDS) permet :

- d'éliminer les îlots de composés M/A connus pour leur fragilité [11]
- d'obtenir des microstructures revenues, plus tenaces du point de vue de la rupture fragile que les microstructures 'fraîches'. En effet, au cours du revenu, il se produit un affinage de la taille et de la distribution des carbures. Bowen et al. [59] ont montré que la contrainte critique de clivage augmente quand la taille des carbures diminue.

La seconde explication pourrait être d'ordre mécanique et implique l'analyse des champs de contraintes à la pointe d'une fissure située dans un matériau hétérogène en 'strates'. Ohata et al. [193] et Minami [192] rapportent des résultats intéressants, qui révèlent la complexité du problème de la ténacité des joints soudés où les microstructures sont encore plus nombreuses que dans le cas du soudage diffusion. Ces auteurs s'intéressent à la ténacité[6] d'une soudure par diffusion entre un acier 'mou' (SM490) et un acier 'dur' (HT780). Les compositions et les propriétés mécaniques de ces matériaux sont fournies aux tableaux 6.7 et 6.8.

% wt	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B
SM490 ('mou')	0.14	0.36	1.41	0.010	0.003	0.28	-	-	-	-	
HT780 ('dur')	0.10	0.23	0.97	0.007	0.001	-	1.21	0.46	0.45	0.04	0.001

TABLE 6.7 – Composition chimiques des aciers SM490 ('mou') et HT780 ('dur') étudiés par Ohata et al. [193] et Minami [192]

	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_T (MPa)	ϵ_T (%)
SM490 ('mou')	283	472	15.9
HT780 ('dur')	533	717	6.1

TABLE 6.8 – Propriétés mécaniques des aciers SM490 ('mou') et HT780 ('dur') étudiés par Ohata et al. [193] et Minami [192], où, $\sigma_{0.2}$ est la limite d'élasticité, σ_T la résistance à la traction et ϵ_T la déformation à rupture.

Ohata et al. [193] et Minami [192] mesurent la ténacité des soudures à partir d'essais de flexion trois points à -20^{o}C et 50^{o}C, en choisissant quatre configurations différentes :

- Eprouvette homogène constituée de matériau 'mou'

6. Dans l'article, la résistance du matériau à la rupture fragile est exprimée à partir de l'ouverture maximale de la pointe de fissure (CTOD). Cette grandeur est directement liée à la ténacité. Par exemple, dans le cas d'une plasticité confinée, Levy et al. [190] montrent que :

$$K \sim \sqrt{\sigma_0 E\, CTOD/0.6} \tag{6.35}$$

- Eprouvette hétérogène avec la fissure située dans le matériau 'mou', à 1 mm du matériau 'dur'
- Eprouvette homogène constituée de matériau 'dur'
- Eprouvette hétérogène avec la fissure située dans le matériau 'dur', à 1 mm du matériau 'mou'

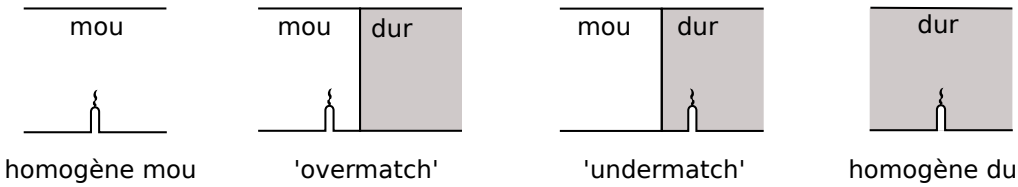


FIGURE 6.15 – Représentation schématique des quatre configurations testées par Ohata et al. [193] et Minami [192].

Ces configurations sont représentées à la figure 6.15, les éprouvettes homogènes servant de références. Les résultats des essais sont présentés aux figures 6.16. Ils indiquent que la ténacité de la pièce soudée est plus faible que celle de la pièce homogène lorsque la fissure se situe dans le matériau 'mou' (figure 6.16(a)).
En revanche, lorsque la fissure se trouve dans le matériau 'dur', la ténacité de l'éprouvette homogène est inférieure à la ténacité mesurée sur l'éprouvette soudée. Les résultats indiquent également que pour plusieurs éprouvettes (symbole ■), la fissure initialement située dans le matériau 'dur' a amorcée de la rupture fragile dans le matériau 'mou'. Pour ces éprouvettes, la ténacité de la pièce hétérogène est très supérieure à celle de l'éprouvette homogène.

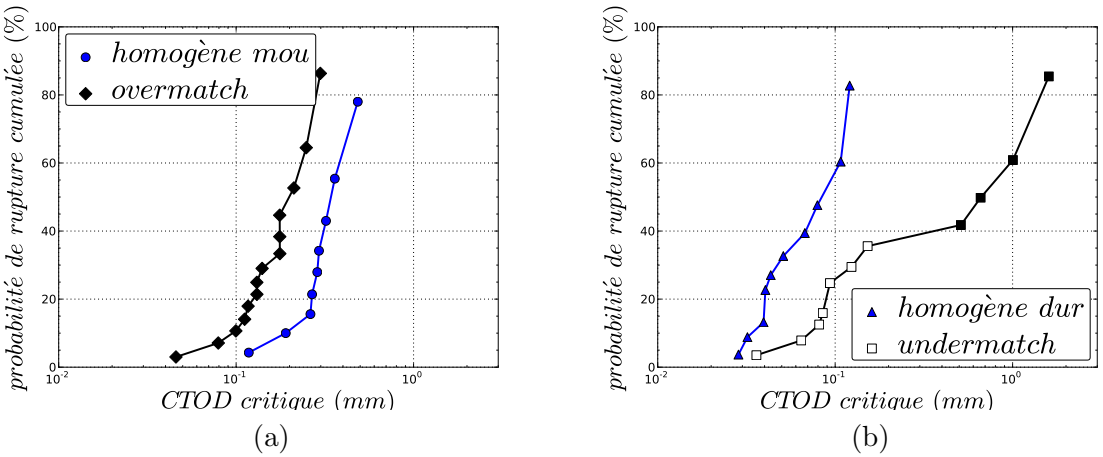
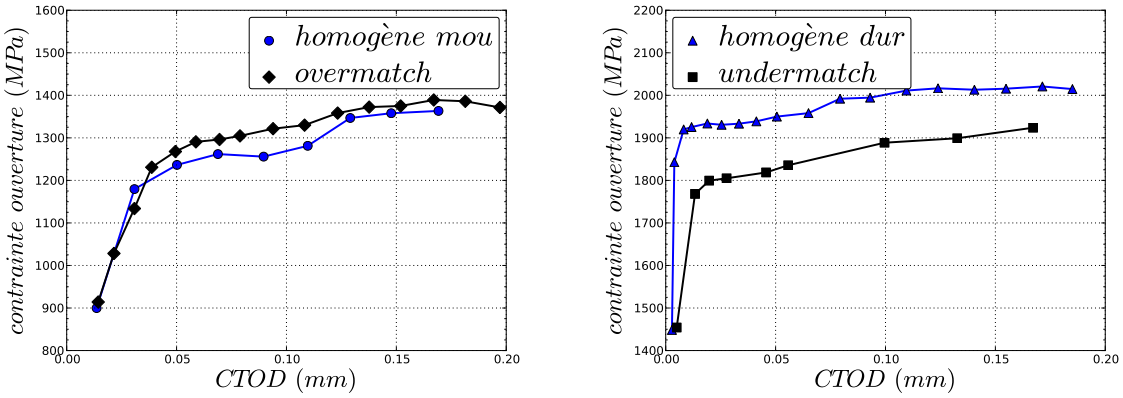


FIGURE 6.16 – Mise en évidence de l'influence du contraste mécanique sur la distribution des valeurs critiques de l'ouverture en pointe de fissure(CTOD). (a) Comparaison entre la configuration 'homogène mou' et la configuration 'overmatch', essais effectués à -20^{o}C. (b) Comparaison entre la configuration 'homogène dur' et la configuration 'undermatch'. Les points ■ indiquent que la fissure de clivage s'est propagée dans le matériau 'mou', essais effectués à 50^{o}C. [192, 193]

Ohata et al. [193] et Minami [192] justifient ces observations à partir de simulations éléments finis. Ils montrent notamment que pour des éprouvettes hétérogènes, dans le cas où la fissure se trouve dans le matériau 'mou', la proximité du matériau 'dur' entraîne une intensification du champ de contrainte en pointe de fissure (figure 6.17(a)), alors que

dans le cas opposé, le champ de contraintes est relaxé (figure 6.17(b)).



(a) (b)

FIGURE 6.17 – Evolution de la contrainte maximale d'ouverture en fonction du CTOD. (a) Comparaison entre la configuration 'homogène mou' et la configuration 'overmatch'. (b) Comparaison entre la configuration 'homogène dur' et la configuration 'undermatch'. Calculs éléments finis réalisés par [192, 193]

Ces mesures ont pu être interprétées en utilisant une approche locale, de type Beremin [64]. Les auteurs [192, 193] préconisent l'utilisation d'une contrainte effective, σ_{eff}, fonction de l'état de chargement et de l'orientation de la fissure par rapport à la direction de sollicitation, plutôt que la contrainte principale maximale dans le modèle de Beremin [64]. Ils proposent d'écrire cette contrainte sous la forme :

$$\sigma_{eff} = \left[\frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \left(\sigma_n^2 + \frac{4}{(2-\nu)^2} \tau^2 \right)^{m/2} sin(\theta) \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \right]^{1/m} \tag{6.36}$$

où σ_n et τ désignent la contrainte normale à la micro-fissure et la contrainte de cisaillement dans le plan de la fissure. Les angles θ et ϕ définissent l'orientation de la fissure par rapport à l'axe de traction. La contrainte de Weibull se réécrit donc :

$$\sigma_w = \left[\frac{1}{V_0} \int_{V_p} \sigma_{eff}^m \mathrm{d}V \right]^{1/m} \tag{6.37}$$

Grâce à ces travaux, Ohata et al. [193] et Minami [192], ouvrent la voie à un critère 'directionnel' dans les modèles probabilistes de prévision des courbes de ténacité. A la suite de ces travaux, Bezensec et Banerjee [194] proposent une approche numérique permettant de prédire la direction de propagation d'une fissure de clivage. Pour ce faire, la pointe de fissure est découpée en secteurs angulaires, auxquels les auteurs attribuent une probabilité de rupture. La direction de propagation préférentielle, est définie par le secteur angulaire ayant la probabilité de rupture la plus grande. Dans la suite, nous proposons une approche similaire, basée sur l'analyse en post-traitement des champs de contraintes en pointe de fissure, permettant de définir le chemin de fissuration le plus probable.

6.4.2 Vers la détermination du chemin de fissuration

Cette partie a pour objectif d'ébaucher une méthode d'analyse 'post-traitement' permettant, à partir de simulations éléments finis, de prévoir le chemin de fissuration dans une zone affectée par le soudage ('ZAT'). Nous avons modélisé la ZAT par un matériau simplifié, constitué de métal de base et de zone à petits grains. L'éprouvette ayant servi aux calculs est présentée à la figure 6.18, c'est une éprouvette de type CT_{20} avec $a_0/W = 0.5$. Les propriétés mécaniques et les paramètres de Beremin utilisés pour décrire ces deux matériaux sont ceux identifiés au cours de la thèse. Les calculs montrent qu'en pointe de fissure la déformation plastique cumulée, zone définie par $\epsilon_{cum} \geq 0.2\%$, et le champ de contrainte σ_{22} ne sont pas symétriques par rapport au plan médian de l'éprouvette.

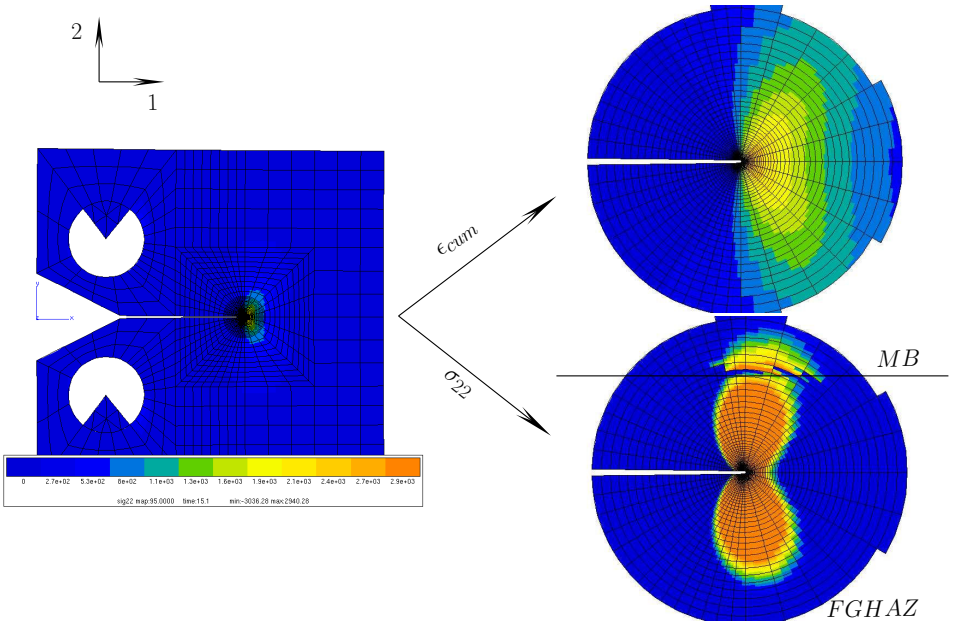


FIGURE 6.18 – Eprouvette utilisée pour réaliser les calculs éléments finis sur la ZAT. La géométrie de la ZAT est largement simplifiée puique nous avons considéré uniquement deux matériaux : la FGHAZ qui couvre un peu plus de la moitié de l'éprouvette et le métal de base qui couvre la partie restante. Cette configuration se rapproche de la configuration dite 'undermatch' étudiée par Minami [192] et Ohata et al. [193], représentée à la figure 6.15.

Afin d'estimer le chemin de fissuration, nous proposons d'effectuer un 'post-traitement' de type Beremin, qui permet d'attribuer une probabilité de rupture à chaque élément du maillage. Le chemin de fissure le plus probable est alors défini comme le chemin le long duquel la probabilité de rupture cumulée est la plus grande. Afin d'éviter des solutions non physiques, le calcul du chemin de fissuration est contraint par quelques hypothèses :

1. La fissure ne peut pas passer deux fois par le même élément.
2. La fissure ne peut pas reculer.
3. La fissure part du point le plus chargé (souvent situé dans le plan médian de l'éprouvette, à une distance de ∼2CTOD du front de fissure).
4. Le chemin étant défini de manière incrémentale, à chaque itération, la figure se dirige vers l'élément ayant la plus grande probabilité de rupture (figure 6.19).

La contrainte de Weibull, calculée par le 'post-traitement' Beremin implementé dans Zebulon n'est pas normalisée par rapport au volume de l'élément. Pour remédier à ce problème

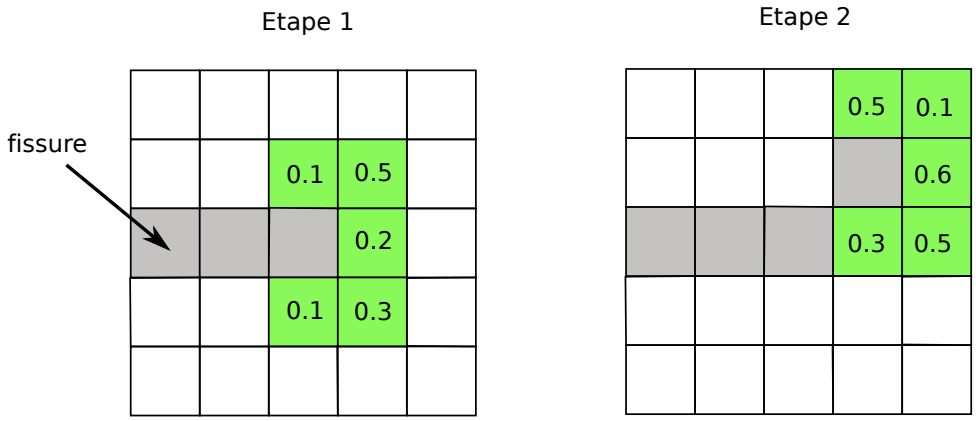
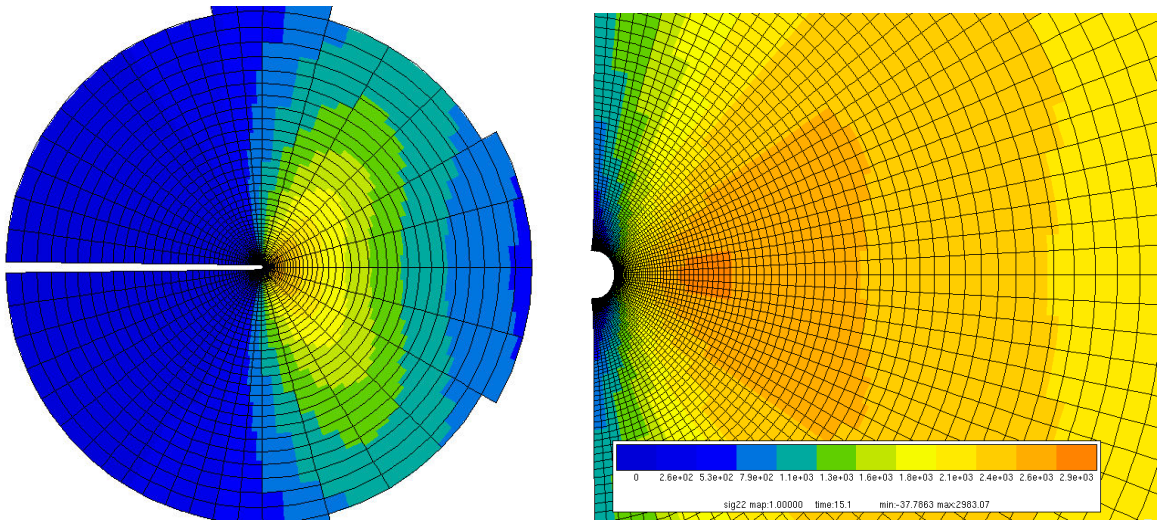


FIGURE 6.19 – Représentation schématique de la méthode incrémentale utilisée pour définir le chemin de fissuration.

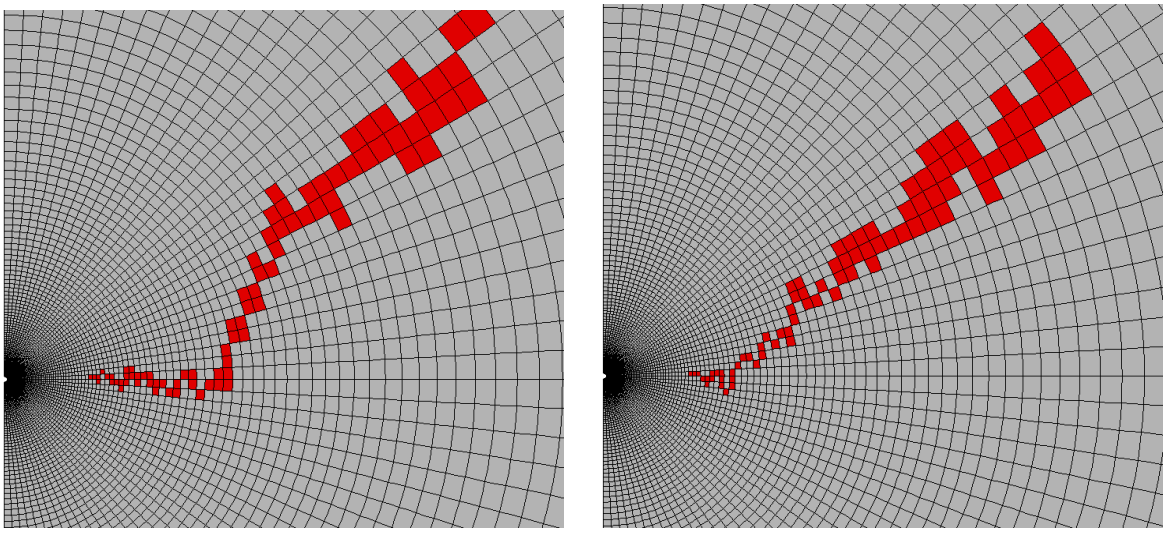
et comparer des probabilités de rupture du même ordre de grandeur, nous avons effectué un transfert de champ, sans ré-équilibrage des contraintes, du calcul initial vers un maillage fin (figure 6.20). Le 'post traitement' étant ensuite appliqué au maillage fin. Mathématiquement, il est difficile de trouver, à partir des résultats du post traitement, le chemin de fissuration le plus probable de manière certaine. Pour définir le chemin de fissuration le plus probable, nous avons donc choisi d'appliquer une méthode de type Monte-Carlo en perturbant par une variable aléatoire les résultats issus du calcul de post-traitement. En multipliant les dépouillements, un chemin de fissuration le plus probable se dégage des simulations. Sur 20 dépouillements différents, dans 17 cas les chemins de fissuration les plus probables sont ceux présentés à la figure 6.21 : la fissure dévie vers le métal de base. Dans les trois autres cas, la fissure dévie vers la FGHAZ (figure 6.22).



(a) (b)

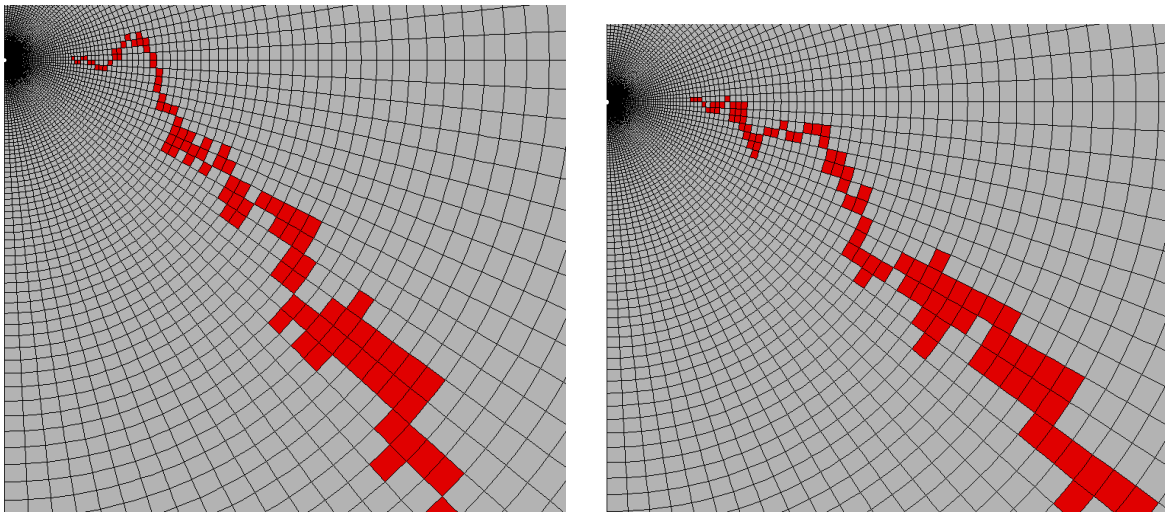
FIGURE 6.20 – Transfert des résultats du calcul éléments finis du maillage initial (a) vers un maillage fin (b).

Ces calculs préliminaires montrent qu'il est possible, à partir de critères simples d'estimer la direction de déviation des fissures dans le cadre de l'étude de matériaux en 'strates'. Cette approche n'a vocation qu'à illustrer le phénomène, puisque de nombreux points sont



(a) (b)

FIGURE 6.21 – Chemins de fissuration les plus probables observés dans 17 des 20 simulations. Dans les deux cas présentés, on remarque une déviation de la fissure vers le métal de base



(a) (b)

FIGURE 6.22 – Chemins de fissuration les plus probables observés dans 3 des 20 simulations. Dans les deux cas la fissure dévie vers la FGHAZ.

à développer afin de pouvoir extraire des simulations des données réellement utilisables.

6.5 Conclusion

Le modèle de Beremin, développé pour décrire la rupture de matériaux homogènes a été étendu au cas de la rupture de matériaux hétérogènes. Concernant le cas de la rupture du métal de base, où le front de la fissure intercepte tantôt du métal 'sain', tantôt des micro-ségrégations, l'extension consiste à écrire la compétition entre deux modes de rupture, en tenant compte de la distribution des hétérogénéités. En introduisant la probabilité de rencontrer un tel défaut, le modèle de Beremin initialement probabiliste, devient

'doublement' probabiliste. L'application de ce modèle aux essais de ténacité effectués au cours de l'étude, permet de décrire la dispersion des résultats, en tenant compte de la fragilisation induite par le vieillissement thermique, sur les contraintes de clivage et intergranulaires. Concernant les soudures, c'est-a-dire des matériaux hétérogènes en 'strates', la forme du chemin de fissuration semble être une caractéristique du milieu. Nous avons exploré la possibilité de prévoir des chemins probables en exploitant des contributions locales au critère de Beremin. Une première application au joint soudé, montre la possibilité de retrouver ces chemins, mais cette approche devrait être améliorée pour conduire à des résultats plus satisfaisants.

Notations

B	Epaisseur de l'éprouvette
C_m	Coefficient du modèle de Beremin
E	Module de Young
K_{Ic}	Valeur critique du facteur d'intenisté des contraintes en mode I
$K_{Ic}(P_r = X)$	Ténacité associée à une probabilité de rupture X
K_0	Facteur d'intensité des contraintes de normalisation
K_{min}	Seuil du facteur d'intensité des contraintes (Master Curve)
m	Exposant de Weibull
P_r	Probabilité de rupture
T_0	Température de transition
V_0	Volume élementaire
ϵ	Deformation
σ	Contrainte
σ_0	Limite d'élasticité
σ_u	Contrainte de Weibull (modèle de Beremin)
σ_c	Contrainte critique
$CTOD$	Ouverture en pointe de fissure
	Crack Tip Opening Displacement

7

Conclusion générale

L'objectif de la thèse était de proposer une modélisation multi-échelle permettant de passer d'une condition de vieillissement thermique (couple temps/température) à un décalage de la température de transition. La modélisation proposée repose sur une description séquentielle du mécanisme de fragilisation par le vieillissement thermique.

Effet du vieillissement thermique sur l'énergie de cohésion des joints des grains

L'analyse de la composition chimique des anciens joints des grains austénitiques par spectrométrie Auger, montre que le vieillissement thermique induit une augmentation de la concentration en Phosphore couplée à une baisse de la concentration en Carbone. Cette modification de la composition chimique au cours du vieillissement peut être décrite par les modèles de Guttmann [6], qui tient compte de l'interaction répulsive entre ces deux éléments, et de Militzer et Wieiting [97] qui décrit la cinétique de ségrégation. Ces modèles permettent également de prendre en compte certains paramètres métallurgiques influents tels que la composition de l'acier, la taille de grain ainsi que de l'histoire thermique du matériau. En particulier, ils peuvent être utilisés pour calculer l'influence des traitements thermiques de détensionnement sur la fragilité du matériau à l'état initial. Ce point, longtemps ignoré, a été mis en évidence au cours d'une série d'expériences sur l'impact de la vitesse de refroidissement pendant le traitement thermique de détensionnement sur les propriétés à rupture (résilience) et la composition chimique des joints des grains. Il est montré que pour des vitesses de refroidissement relativement lentes ($<30^o$C/h), le matériau présente de la rupture intergranulaire dès l'état initial alors que pour des vitesses de refroidissement plus élevées la rupture fragile ne se fait que par clivage. Cette différence sur les modes de rupture fragile se traduit, pour une même température d'essai, par une variation significative des valeurs de résilience.

L'influence de la variation de composition chimique des joints de grains sur l'énergie de cohésion a été appréhendée en utilisant le modèle thermo-mécanique développé par Rice et Wang [114]. L'enrichissement des joints des grains en phosphore et leur appauvrissement en carbone induisent une diminution de l'énergie de cohésion. Si le modèle fournit des tendances cohérentes avec les prédictions et les mesures expérimentales, il est difficile de l'utiliser à des fins quantitatives. En effet, le problème principal qui ressort de ces modèles thermodynamiques est le manque de données expérimentales permettant de calibrer les modèles et en particulier :

- Coefficients de diffusion du C et du P à basse température (300-450^{o}C)
- Energie libre de ségrégation sur des surfaces libres

Influence de l'énergie de cohésion des joints des grains sur les contraintes de rupture par clivage et de rupture intergranulaire

Les deux modes de rupture fragile susceptibles d'affecter les composants ferritiques sont le clivage (rupture intragranulaire) et la rupture intergranulaire. De par sa nature, la rupture intergranulaire implique, par définition les joints des grains et donc leurs énergies de cohésion. Le rôle et la contribution des joints des grains dans la rupture par clivage sont par ailleurs moins connus. Or certains résultats issus de la thèse et de la bibliographie indiquent que le vieillissement thermique affecte la rupture par clivage. En effet, certaines études rapportent un décalage de la température de transition ductile fragile sans qu'aucune modification évidente du faciès de rupture n'ait pu être observée. Le développement d'un outil de stéréoscopie, facilitant la mesure des désorientations entre plans de clivage adjacents a permis de mettre en évidence le lien entre la désorientation du joint de grain et le nombre de segmentations du front de fissure de la micro-fissure de clivage. Les premiers résultats indiquent que plus le joint de grain est désorienté, plus le nombre de segmentations est important. D'un point de vue mécanique, cette segmentation résulte d'une accommodation 'géométrique' du front de fissure de sorte à minimiser la contrainte permettant le franchissement du joint, soit le ratio entre l'énergie dissipée pour propager la fissure et son énergie motrice. Au premier ordre, nous proposons d'écrire l'énergie dissipée comme la somme des énergies nécessaires pour casser le joint de grain et former une surface de clivage. De fait, le vieillissement entrainant une diminution de l'énergie de cohésion, il va également entraîner une diminution de l'énergie dissipée et provoquer, pour une même désorientation un abaissement de la contrainte minimale requise pour franchir l'obstacle. Sur le faciès de rupture, ce constat se traduit par une diminution du nombre de segmentations nécessaires pour franchir un même obstacle, avant et après vieillissement. Le modèle proposé pour modéliser cette interaction entre une micro-fissure de clivage et le joint de grain s'appuie sur une formulation assez simple et une approche quasi-statique de la propagation. Les tendances proposées semblent cohérentes avec les observations et apportent certains éléments de réponses :

- Sur la diminution de la contrainte critique de clivage avec le vieillissement thermique
- Sur la différence qui existe entre les contraintes critiques de clivage de la martensite et de la bainite (effet de la désorientation moyenne des joints des grains)

Ce développement 'micro-mécanique' nécessite d'être étoffé par des mesures mais également complété d'un point de vue théorique afin d'affiner les hypothèses pour permettre une description plus réaliste de ce mécanisme.

Des contraintes critiques aux courbes de transition

Le lien entre les contraintes critiques et des grandeurs plus 'ingénieur' peut être fait en utilisant l'approche locale de la rupture, et en particulier le modèle de Beremin [64]. Les observations des faciès de rupture ont révélé une rupture fragile bimodale dans le métal de base : rupture par clivage dans les zones dites 'saines', rupture intergranulaire dans les micro-ségrégations, qui induit une large dispersion des mesures de ténacité. Pour décrire cette compétition entre deux modes de rupture fragile, le modèle de Beremin [64] a été étendu à la rupture d'un matériau macro-hétérogène.
Cette approche multi-échelle a été appliquée pour décrire le vieillissement du métal de base et de la zone à petits grains de la ZAT. Dans le cas du métal de base, cette approche permet de décrire/anticiper le décalage des courbes de transition induit par le vieillissement. Pour la zone à petits grains, l'application n'a pu être effectuée que partiellement car l'étude des soudures nécessite le développement de modèles permettant de décrire le comportement

et la fissuration de matériaux en 'strates'. En particulier, ce développement pourrait être effectué à partir de simulations numériques.

[1] D. McLean. Grain boundaries in metals ; 1957. *Oxford University Press.*

[2] H. Erhart and H.J. Grabke. Equilibrium segregation of phosphorus at grain boundaries of Fe–P, Fe–C–P, Fe–Cr–P, and Fe–Cr–C–P Alloys. *Metal Science*, 15(9) :401–408, 1981.

[3] N. Rupa, A. Baché, J. Bourgoin, and D. Buisine. An application of Charpy V testing : The pressure vessel surveillance program of nuclear pressurised water reactor in operation. *European Structural Integrity Society*, 30 :365–375, 2002.

[4] Alain Barbu and Jean-Paul Massoud. Comportement des matériaux dans le cœur des REP. *Techniques de l'ingénieur. Génie nucléaire*, (BN3760), 2008.

[5] D. McLean and L. Northcott. Micro examination and electrode-potential measurements of temper brittle steels. *Journal of Iron Steel Institute*, 158 :169–177, 1948.

[6] M. Guttmann. Equilibrium segregation in a ternary solution : A model for temper embrittlement. *Surface Science*, 53(1) :213–227, 1975.

[7] C. Naudin. Modélisation de la ténacité de l'acier de cuve REP en présence de zones de ségrégation. *PhD - EDF / Ecole des Mines de Paris*, (HT-42/99/040/A), 1999.

[8] S. Raoul. Rupture intergranulaire fragile d'un acier faiblement allié induite par la ségrégation d'impuretés aux joints de grains. *PhD - Université Paris XI Orsay*, 1999.

[9] B. Tacchini. NEEM-F-09 1282A. *Rapport interne Areva*, 2009.

[10] J. Dearden and H. O'Neill. A guide to the selection and welding of low alloy structural steels. *Transactions Inst. Welding*, 3 :203–214, 1940.

[11] A. Lambert-Perlade. Rupture par clivage de microstructures d'aciers bainitiques obtenues en conditions de soudage. *PhD - Ecole des Mines de Paris*, 2001.

[12] C. Cayron. ARPGE : A computer program to automatically reconstruct the parent grains from electron backscatter diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*, 40(6) :1183–1188, 2007.

[13] C. Cayron, B. Artaud, and L. Briottet. Reconstruction of parent grains from EBSD data. *Materials characterization*, 57(4) :386–401, 2006.

[14] S. Raoul, B. Marini, and A. Pineau. Effect of microstructure on the susceptibility of a A533 steel to temper embrittlement. *Journal of nuclear materials*, 257(2) :199–205, 1998.

[15] J.B. Lean, J. Plateau, and C. Crussard. Etude des propriétés mécaniques et de la rupture fragile de l'acier doux. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 247 :1458–1461, 1958.

[16] A. Marais. Influence du vieillissement statique sur la transition ductile-fragile des aciers C-Mn. *PhD - Ecole des Mines de Paris / EDF R&D*, 2012.

[17] S.R. Bordet, B. Tanguy, J. Besson, S. Bugat, D. Moinereau, and A. Pineau. Cleavage fracture of RPV steel following warm pre-stressing : Micromechanical analysis and interpretation through a new model. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 29(9-10) :799–816, 2006.

[18] ASTM E1921 - 12 Standard Test Method for Determination of Reference Temperature, T_0, for Ferritic Steels in the Transition Range. *American Society of Testing and Materials*, 2012.

[19] B. Tanguy, J. Besson, R. Piques, and A. Pineau. Ductile to brittle transition of an A508 steel characterized by Charpy impact test. Part I : Experimental results. *Engineering Fracture Mechanics*, 72 :49–72, 2005.

[20] B. Tanguy, J. Besson, R. Piques, and A. Pineau. Ductile to brittle transition of an A508 steel characterized by Charpy impact test. Part II : Modelling of the Charpy transition curve. *Engineering Fracture Mechanics*, 72 :413–434, 2005.

[21] B. Tanguy. Modélisation de l'essai Charpy par l'approche locale de la rupture : application au cas de l'acier 16MND5 dans le domaine de transition. *PhD - Ecole des Mines de Paris*, 2001.

[22] G. Lesoult. *Thermodynamique des matériaux : de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*, volume 5. PPUR, 2010.

[23] B. Appolaire and H. Combeau. Formation des hétérogénéités de solidification. *Conférence Matériaux 2002, Tours, 21-25 Octobre 2002.*

[24] H. Combeau, M. Založnik, S. Hans, and P.E. Richy. Prediction of macrosegregation in steel ingots : Influence of the motion and the morphology of equiaxed grains. *Metallurgical Transactions B*, 40(3) :289–304, 2009.

[25] M. Založnik and H. Combeau. Thermosolutal flow in steel ingots and the formation of mesosegregates. *International Journal of Thermal Sciences*, 49(9) :1500–1509, 2010.

[26] G. Lesoult. Solidification : Macrostructures et qualité des produits. *Techniques de l'ingénieur*, (M59), 1989.

[27] G. Lesoult. Macrosegregation in steel strands and ingots : Characterisation, formation and consequences. *Materials Science and Engineering : A*, 413 :19–29, 2005.

[28] D. Buisine. Influence des zones de ségrégation en éléments d'alliage et en impuretés de types veines sombres sur la résilience d'une pièce forgée en 18MND5. *Document EDF/EMA*, (HT-44/PVD 648-A) :337–347, 1989.

[29] K. Wallin, T. Saario, and K. Törrönen. Statistical model for carbide induced brittle fracture in steel. *Metal Science*, 18(1) :13–16, 1984.

[30] N. Rykaline. Calcul des processus thermiques de soudage. *Soudage et Techniques connexes*, 15, 1961.

[31] D. Rosenthal. The theory of moving sources of heat and its application to metal treatments. *Transactions American Society Mech. Eng.*, 68 :849–866, 1946.

[32] K. Easterling. *Introduction to the physical metallurgy of welding.* Butterworth, 1992.

[33] M. Martinez. Jonction 16MND5-INCONEL 690-316LN par soudage diffusion. elaboration et calcul des contraintes résiduelles de procédé. *PhD - Ecole des Mines de Paris*, 1999.

[34] M. Coret, S. Calloch, and A. Combescure. Experimental study of the phase transformation plasticity of 16MND5 low carbon steel under multiaxial loading. *International Journal of* P*lasticity*, 18(12) :1707–1727, 2002.

[35] I.A. Vatter, C.A. Hippsley, and S.G. Druce. Review of thermal ageing data and its application to operating reactor pressure vessels. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 54(1-2) :31–48, 1993.

[36] R.W.K. Honeycombe. Steels–Microstructure and properties. *Edward Arnold Ltd.*, 1981.

[37] R. Blondeau, C. Bonnet, et al. *Métallurgie et mécanique du soudage*. Hermès Science Publications, 2001.

[38] M.A. Islam, M. Novovic, P. Bowen, and J.F. Knott. Effect of phosphorus segregation on fracture properties of 2.25 Cr–1Mo pressure vessel steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 12(3) :244–248, 2003.

[39] J. Fukakura, M. Asano, M. Kikuchi, and M. Ishikawa. Effect of thermal aging on fracture toughness of RPV steel. *Nuclear engineering and design*, 144(3) :423–429, 1993.

[40] H. Nakata, K. Fujii, K. Fukuya, R. Kasada, and A. Kimura. Grain boundary phosphorus segregation in thermally aged low alloy steels. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43(7) :785–793, 2006.

[41] E. Guyot. Vieillissement thermique des aciers faiblement alliés au Mn–Ni–Mo, Phases 1 & 2. *Rapport interne AREVA*, (NTCW-F 09-3999 fr), 2010.

[42] H. Hänsel and H.J. Grabke. Grain boundary segregation of phosphorus and carbon in ferritic iron. *Scripta Metallurgica*, 20(11) :1641–1644, 1986.

[43] M. Guttmann. Thermochemical interactions versus site competition in grain boundary segregation and embrittlement in multicomponent systems. *Journal de Physique IV*, 5(C7) :85–96, 1995.

[44] R. Pelli and J. Forsten. Effect of thermal ageing on impact ductility of the nuclear reactor pressure vessel steel SA533B and its weld metal. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 8(1) :25–31, 1987.

[45] R.A. Mulford, C.J. McMahon, D.P. Pope, and H.C. Feng. Temper embrittlement of Ni–Cr steels by phosphorus. *Metallurgical Transactions A*, 7(8) :1183–1195, 1976.

[46] R. Ding, A. Islam, S. Wu, and J. Knott. Effect of phosphorus segregation on fracture properties of two quenched and tempered structural steels. *Materials Science and Technology*, 21(4) :467–475, 2005.

[47] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part i. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11) :2221–2295, 1916.

[48] D. McLean and A. Maradudin. Grain boundaries in metals. *Physics Today*, 11 :35, 1958.

[49] T. Mega, J. Shimomura, and K. Seto. Grain boundary segregation of phosphorus, boron and manganese in high tensile strength steel sheet. *Materials Transactions-JIM*, 37 :323–329, 1996.

[50] S.G. Druce, G. Gage, and G. Jordan. Effect of ageing on properties of pressure vessel steels. *Acta Metallurgica*, 34(4) :641–652, 1986.

[51] B.L. King and G. Wigmore. Temper embrittlement in a 3% Cr–Mo turbine disc steel. *Metallurgical Transactions A*, 7(11) :1761–1767, 1976.

[52] G.M. Spink. Reversible temper embrittlement of rotor steels. *Metallurgical Transactions A*, 8(1) :135–143, 1977.

[53] R.H. Greaves. Temper brittleness of nickel-chromium steel. *Journal of Iron Steel Institute*, 100 :329–351, 1919.

[54] Krupp and A. Schmitz. Process of improving quality of steel armor-plates, 1900. US Patent 642,926.

[55] R. Viswanathan. Temper embrittlement in a Ni–Cr steel containing phosphorus as impurity. *Metallurgical Transactions B*, 2(3) :809–815, 1971.

[56] R. Viswanathan and A. Joshi. Effect of microstructure on the temper embrittlement of Cr–Mo–V steels. *Metallurgical Transactions A*, 6(12) :2289–2297, 1975.

[57] H. Bhadeshia. Bainite in Steels, Transformations, Microstructure and Properties. 2001.

[58] C.J. McMahon Jr and M. Cohen. Initiation of cleavage in polycrystalline iron. *Acta Metallurgica*, 13(6) :591–604, 1965.

[59] P. Bowen, S.G. Druce, and J.F. Knott. Effects of microstructure on cleavage fracture in pressure vessel steel. *Acta Metallurgica*, 34(6) :1121–1131, 1986.

[60] N.S. Cheruvu and B.B. Seth. The influences of impurity content, tensile strength, and grain size on in-service temper embrittlement of CrMoV steels. *Metallurgical Transactions A*, 20(11) :2345–2354, 1989.

[61] J.H. Bulloch and D. Crowe. Embrittlement observed in Cr–Mo turbine bolts after service. *Theoretical and applied fracture mechanics*, 29(1) :59–66, 1998.

[62] J.R. Griffiths and D.R.J. Owen. An elastic-plastic stress analysis for a notched bar in plane strain bending. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 19(6) :419–431, 1971.

[63] S.A. Khan and M.A. Islam. Influence of prior austenite grain size on the degree of temper embrittlement in Cr–Mo steel. *Journal of materials engineering and performance*, 16(1) :80–85, 2007.

[64] F.M. Beremin. A local criterion for cleavage fracture of a nuclear pressure vessel steel. *Metallurgical Transactions A*, 14(11) :2277–2287, 1983.

[65] M. Guttmann, P. Dumoulin, and M. Wayman. The thermodynamics of interactive co-segregation of phosphorus and alloying elements in iron and temper-brittle steels. *Metallurgical Transactions A*, 13(10) :1693–1711, 1982.

[66] J.O. Arnold. *Journal of Iron Steel Institute*, 45, 1894.

[67] H.P. Philpot. Some experiments on notch bars. *Proc. Inst. Auto. Eng.*, 12 :235–270, 1918.

[68] M.P. Seah. Grain boundary segregation. *Journal of Physics F*, 10 :1043–1064, 1980.

[69] E.D. Hondros and M.P. Seah. The theory of grain boundary segregation in terms of surface adsorption analogues. *Metallurgical Transactions A*, 8(9) :1363–1371, 1977.

[70] M.P. Seah and W.A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1) :2–11, 1979.

[71] D. Briggs and M.P. Seah. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. *D. Briggs, & M. P. Seah,(Editors), John Wiley*, 1983.

[72] P. Dumoulin, M. Guttmann, M. Foucault, M. Palmier, M. Wayman, and M. Biscondi. Role of molybdenum in phosphorus-induced temper embrittlement. *Metal Science*, 14(1) :1–15, 1980.

[73] P. Dumoulin and M. Guttmann. The influence of chemical interactions between metallic and metalloid solutes on their segregation in α-Fe–I : Co-segregation at free surface studied by Auger electron spectroscopy. *Materials Science and Engineering*, 42 :249–263, 1980.

[74] L.E. Davis, N.C. MacDonald, and P.W. Palmberg. *Handbook of* A*uger electron spectroscopy*. Physical Electronics Industries, 1972.

[75] S. Kyriakides and J. E. Miller. On the propagation of Lüders bands in steel strips. *Journal of Applied Mechanics*, 67 :645–654, 2000.

[76] J. Zhang and Y. Jiang. Lüders bands propagation of 1045 steel under multiaxial stress state. *International Journal of Plasticity*, 21 :651–670, 2005.

[77] M. R. Wenman and P. R. Chard-Tuckey. Modelling and experimental characterisation of the Lüders strain in complex loaded ferritic steel compact tension specimens. *International Journal of Plasticity*, 26 :1013–1028, 2010.

[78] A.H. Cottrell and B.A. Bilby. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62 :49–62, 1949.

[79] C.A. Hippsley and S.G. Druce. The influence of phosphorus segregation to particle/matrix interfaces on ductile fracture in a high strength steel. *Acta Metallurgica*, 31(11) :1861–1872, 1983.

[80] J.W. Gibbs. *Scientific Papers of J. Willard Gibbs :* T*hermodynamics*, volume 1. Longman, 1906.

[81] R.F. Mehl. The structure and rate of formation of pearlite. *Transactions, American Society for Metals*, 29 :813–862, 1941.

[82] L.S. Chang, E. Rabkin, B.B. Straumal, S. Hofmann, B. Baretzky, and W. Gust. Grain boundary segregation in the Cu-Bi System, 1998.

[83] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1361–1403, 1918.

[84] J. Du Plessis and G.N. Van Wyk. A model for surface segregation in multicomponent alloys–Part i : Equilibrium segregation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(12) :1441–1450, 1988.

[85] J. Du Plessis and G.N. van Wyk. A model for surface segregation in multicomponent alloys–Part ii : Comment on other segregation analyses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(12) :1451–1458, 1988.

[86] J. Du Plessis. Solid state phenomena–Part b, volume 11, diffusion and defect data, 1990.

[87] G.N. Lewis and M. Randall. *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*. McGraw-Hill, 1923.

[88] W.S. Gorsky. Theorie der ordnungsprozesse und der diffusion in mischkristallen von CuAu. *Sow. Phys.*, 8 :443–456, 1935.

[89] M. Paju, H. Viefhaus, and H.J. Grabke. Phosphorus segregation in austenite in Fe–P–C, Fe–P–B and Fe–P–C–B Alloys. *Steel Res.*, 59(8) :336–343, 1988.

[90] M. Paju and H.J. Grabke. Segregation of phosphorus in austenite in Fe–P and Fe–10Mn–P Alloys. *Materials Science and Technology*, 5(2) :148–154, 1989.

[91] M. Paju and H.J. Grabke. Segregation of phosphorus and boron in austenite in Fe–10% Mn–P–B-Alloys. *Steel Res.*, 60(1) :41–48, 1989.

[92] P. Ševc, J. Janovec, P. Lejček, P. Záhumenskỳ, and J. Blach. Thermodynamics of phosphorus grain boundary segregation in 17Cr12Ni austenitic steel. *Scripta materialia*, 46(1) :7–12, 2002.

[93] Z. Zhang, Q. Lin, and Z. Yu. Grain boundary segregation in ultra-low carbon steel. *Materials Science and Engineering : A*, 291(1) :22–26, 2000.

[94] M. Guttmann and D. McLean. Interfacial segregation. *ASM, ed. W.C. Johnson, J.M. Blakely*, pages 251–348, 1979.

[95] T. Sakurai, Y. Kuk, A.K. Birchenall, H.W. Pickering, and H.J. Grabke. Atom-probe study of phosphorus segregation and of other elements in grain boundaries of iron. *Scripta Metallurgica*, 15(5) :535–538, 1981.

[96] CM Liu, T. Nagoya, K. Abiko, and H. Kimura. Effect of boron on the grain boundary segregation of phosphorus and intergranular fracture in high-purity Fe–0.2% P–B Alloys. *Metallurgical Transactions A*, 23(1) :263–269, 1992.

[97] M. Militzer and J. Wieting. Theory of segregation kinetics in ternary systems. *Acta Metallurgica*, 34(7) :1229–1236, 1986.

[98] Y.I. Ustinovshikov. Effects of alloying elements, impurities, and carbon on temper embrittlement of steels. *Metal science*, 18(12) :545–548, 1984.

[99] M. Guttmann. Interfacial segregation in multicomponent systems. pages 465–494, 1970. in Atomistics of fracture, Plenum Press.

[100] P. Lejcek and S. Hofmann. Segregation enthalpies of phosphorus, carbon and silicon at {013} and {012} symmetrical tilt grain boundaries in an Fe–3.5 at.% Si Alloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, 39(10) :2469–2476, 1991.

[101] J. Janovec, D. Grman, V. Magula, J. Patscheider, P. Lejček, P. Ševc, and J. Blach. Phosphorus grain boundary segregation in polycrystalline low alloy steels. *Journal of Surface Analysis*, 5 :294–297, 1999.

[102] H.J. Grabke. Surface and grain boundary segregation on and in iron. *Steel Research*, 57(4) :178–185, 1986.

[103] R. Benz, J.F. Elliott, and J. Chipman. Thermodynamics of the carbides in the system Fe–Cr–C. *Metallurgical Transactions B*, 5(10) :2235–2240, 1974.

[104] S.R. Shatynski. The thermochemistry of transition metal carbides. *Oxidation of Metals*, 13(2) :105–118, 1979.

[105] H. Keller, R. Sakagami, and W. Koch. Investigation of the effect of Mn on the distribution of Cr and of Cr on the distribution of Mn between carbide and ferrite in a Cr–Mn steel. *Arch. Eisenhuttenwes.*, 42(4) :293–297, 1971.

[106] J. Yu and C.J. McMahon. The effects of composition and carbide precipitation on temper embrittlement of 2.25 Cr–1 Mo steel : Part I. Effects of P and Sn. *Metallurgical Transactions A*, 11(2) :277–289, 1980.

[107] J.M. Capus. Austenite grain size and temper brittleness. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 200 :922–927, 1962.

[108] V. Vorlicek and P.E.J. Flewitt. Cooling induced segregation of impurity elements to grain boundaries in Fe–3 wt% Ni alloys, $2_{1/4}$wt%Cr-1wt%Mo steel and submerged arc weld metal. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42(10) :3309–3320, 1994.

[109] A. Talbot. The accurate numerical inversion of Laplace transforms. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 23(1) :97–120, 1979.

[110] K. Ishida. Effect of grain size on grain boundary segregation. *Journal of Alloys and Compounds*, 235(2) :244–249, 1996.

[111] P. Joly. Vieillissement thermique par ségrégation. *Rapport interne Areva*, NEEM-F DC 10003 :33–35, 2007.

[112] H.S. Carlsaw and J.C. Jaeger. Conduction of heat in solids. *Oxford University Press, London*, 1959.

[113] G.E. Dieter and D. Bacon. *Mechanical metallurgy*, volume 2. McGraw-Hill New York, 1986.

[114] J.R. Rice and J.S. Wang. Embrittlement of interfaces by solute segregation. *Materials Science and Engineering : A*, 107 :23–40, 1989.

[115] A.Y. Lozovoi, A.T. Paxton, and M.W. Finnis. Structural and chemical embrittlement of grain boundaries by impurities : A general theory and first-principles calculations for copper. *Physical Review B*, 74(15) :155416, 2006.

[116] R. Wu, A.J. Freeman, and G.B. Olson. First principles determination of the effects of phosphorus and boron on iron grain boundary cohesion. *Science*, 265(5170) :376–380, 1994.

[117] J.R. Rice. Hydrogen and interfacial cohesion in : Effect of hydrogen on behavior of materials. *TMS-AIME*, pages 455–466, 1976.

[118] J.P. Hirth and J.R. Rice. On the thermodynamics of adsorption at interfaces as it influences decohesion. *Metallurgical Transactions A*, 11(9) :1501–1511, 1980.

[119] J.R. Rice and R. Thomson. Ductile versus brittle behaviour of crystals. *Philosophical Magazine*, 29(1) :73–97, 1974.

[120] P.M. Anderson, J.S. Wang, and J.R. Rice. Thermodynamic and mechanical models of interfacial embrittlement. *Innovations in Ultrahigh-Strength Steel Technology (34th Sagamore Army Materials Research Conference). G.B. Olson, M. Azrin and E.S. Wright*, pages 619–649, 1987.

[121] J.S. Wang and P.M. Anderson. Fracture behavior of embrittled FCC metal bicrystals. *Acta Metallurgica et Materialia*, 39(5) :779–792, 1991.

[122] J. Yu and J.R. Rice. Dislocation Pinning Effect of Grain Boundary Segregated Solutes at a Crack Tip. *Interfacial Structure, Properties and Design (eds. M.H. Yoo, W.A.T. Clark and C.L. Briant)*, MRS Proceedings 122 :361–366, 1988.

[123] A.A. Griffith. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical transactions of the royal society of london.*, 221 :163–198, 1921.

[124] M.P. Seah. Interface adsorption, embrittlement and fracture in metallurgy : A review. *Surface Science*, 53(1) :168–212, 1975.

[125] J.P. Hirth and J. Lothe. Theory of dislocations. *John Wiley*, page 857, 1982.

[126] H.J. Grabke. Segregation at interfaces in : Chemistry and Physics of Fracture. *ed. R.M. Latanision, R.M. Jones*, pages 388–415, 1987.

[127] A.W. Thompson and J.F. Knott. Micromechanisms of brittle fracture. *Metallurgical Transactions A*, 24(3) :523–534, 1993.

[128] C. Zener. *Elasticity and anelasticity of metals*. University of Chicago Press, 1948.

[129] B.R. Lawn and T.R. Wilshaw. *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge University Press, 1975.

[130] A.N. Stroh. A theory of the fracture of metals. *Advances in Physics*, 6(24) :418–465, 1957.

[131] C. Bouchet, B. Tanguy, J. Besson, and S. Bugat. Prediction of the effects of neutron irradiation on the Charpy ductile to brittle transition curve of an A508 pressure vessel steel. *Computational materials science*, 32(3) :294–300, 2005.

[132] A. Pineau and B. Tanguy. Advances in cleavage fracture modelling in steels : Micromechanical, numerical and multiscale aspects. *Comptes Rendus Physique, Academie des Sciences*, 11 :316–325, 2010.

[133] E. Smith and J.T. Barnby. Crack nucleation in crystalline solids. *Metal Science*, 1(1) :56–64, 1967.

[134] M. Berveiller and A. Zaoui. An extension of the self-consistent scheme to plastically-flowing polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 26(5) :325–344, 1978.

[135] J.D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 241(1226) :376–396, 1957.

[136] A. Pineau. Cleavage & Intergranular fracture in BCC steels, fracture toughness of ferritic steels. *ECF 19, Kazan*, 27-30 August 2012.

[137] M. Kroon and J. Faleskog. Micromechanics of cleavage fracture initiation in ferritic steels by carbide cracking. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(1) :171–196, 2005.

[138] A. Echeverria and J.M. Rodriguez-Ibabe. Brittle fracture micromechanisms in bainitic and martensitic microstructures in a C–Mn–B steel. *Scripta materialia*, 41(2) :131–136, 1999.

[139] F.M. Beremin. Cavity formation from inclusions in ductile fracture of A508 steel. *Metallurgical Transactions A*, 12(5) :723–731, 1981.

[140] M.Y. He and J.W. Hutchinson. Kinking of a crack out of an interface. *Journal of Applied Mechanics*, 56 :270–278, 1989.

[141] J. Dundurs. Discussion :'Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading'. *Journal of Applied Mechanics*, 36 :650, 1969.

[142] H. Mizubayashi, S.J. Li, H. Yumoto, and M. Shimotomai. Youngs modulus of single phase cementite. *Scripta materialia*, 40(7) :773–777, 1999.

[143] A.P. Miodownik. Young's modulus for carbides of 3d elements (with particular reference to Fe_3C). *Materials science and technology*, 10(3) :190–192, 1994.

[144] J.J.M. Arata and A. Needleman. The effect of plasticity on dynamic crack growth across an interface. *International journal of fracture*, 94 :383–399, 1998.

[145] T. Siegmund, N.A. Fleck, and A. Needleman. Dynamic crack growth across an interface. *International Journal of Fracture*, 85 :381–402, 1997.

[146] M. Kroon and J. Faleskog. Influence of crack deflection into the carbide/ferrite interface on cleavage fracture initiation in ferritic steels. *Mechanics of Materials*, 40(9) :695–707, 2008.

[147] F.A. McClintock and G.R. Irwin. Plasticity aspects of fracture mechanics. *ASTM STP*, 381 :84–113, 1965.

[148] E. Orowan. Fatigue and fracture of metals. *MIT Press*, 1950.

[149] E. Orowan. Dislocations in metals. *AIME, New York*, 131, 1954.

[150] A.H. Cottrell, B.A. Bilby, and K.H. Swinden. The spread of plastic yield from a notch. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 272(1350) :304–314, 1963.

[151] M.L. Jokl, V. Vitek, and C.J. McMahon. A microscopic theory of brittle fracture in deformable solids : a relation between ideal work to fracture and plastic work. *Acta Metallurgica*, 28(11) :1479–1488, 1980.

[152] G.T. Hahn, B.L. Averbach, W.S. Owen, and M. Cohen. Initiation of cleavage microcracks in polycrystalline iron and steel. *Fracture (Eds. B.L. Averbach et al.) MIT Press*, pages 91–116, 1959.

[153] M. Gell and E. Smith. The propagation of cracks through grain boundaries in polycrystalline 3% silicon-iron. *Acta Metallurgica*, 15(2) :253–258, 1967.

[154] A. Lambert-Perlade, T. Sturel, A.F. Gourgues, J. Besson, and A. Pineau. Mechanisms and modeling of cleavage fracture in simulated heat-affected zone microstructures of a high-strength low alloy steel. *Metallurgical Transactions A*, 35(3) :1039–1053, 2004.

[155] E. Bouyne, H.M. Flower, T.C. Lindley, and A. Pineau. Use of EBSD technique to examine microstructure and cracking in a bainitic steel. *Scripta Materialia*, 39(3) :295–300, 1998.

[156] Y. Qiao and A.S. Argon. Cleavage crack-growth-resistance of grain boundaries in polycrystalline Fe–2% Si Alloy : Experiments and modeling. *Mechanics of materials*, 35(1) :129–154, 2003.

[157] Y. Qiao and A.S. Argon. Cleavage cracking resistance of high angle grain boundaries in Fe–3% Si Alloy. *Mechanics of materials*, 35(3) :313–331, 2003.

[158] S.R. Yu, Z.G. Yan, R. Cao, and J.H. Chen. On the change of fracture mechanism with test temperature. *Engineering Fracture Mechanics*, 73(3) :331–347, 2006.

[159] E. Bouyne. Propagation et arrêt de fissures dans un acier $2_{1/4}$CrMo. *PhD - Ecole des Mines de Paris*, 1998.

[160] F. Hourlier and A. Pineau. Fatigue crack propagation behavior under complex mode loading. *Advances in fracture research, ICF5, ed. D. Francois*, pages 1833–1840, 1982.

[161] F. Hourlier and A. Pineau. Propagation of fatigue cracks under polymodal loading. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 5(4) :287–302, 1982.

[162] B. Lin, M.E. Mear, and K. Ravi-Chandar. Criterion for initiation of cracks under mixed-mode I + III loading. *International Journal of Fracture*, 165(2) :175–188, 2010.

[163] J.R. Rice. First-order variation in elastic fields due to variation in location of a planar crack front. *J. Appl. Mech*, 52 :571–579, 1985.

[164] F. Hourlier, H. d'Hondt, M. Truchon, and A. Pineau. Fatigue crack path behavior under polymodal fatigue. *Multiaxial Fatigue, ASTM STP, ed. K.J. Miller and M.W. Brown*, 853 :228–248, 1985.

[165] F. McClintock. A three-dimensional model for polycrystalline cleavage and problems in cleavage after extended plastic flow or cracking. In *Cleavage Fracture : George R. Irwin Symposium*, pages 81–94, 1997.

[166] C. Naudin, J.M. Frund, and A. Pineau. Intergranular fracture stress and phosphorus grain boundary segregation of a Mn–Ni–Mo steel. *Scripta* M*aterialia*, 40(9) :1013–1019, 1999.

[167] A. Pineau. Practical Application of Local Approach Methods. In Editors in Chief :Â Â I. Milne, R. O. Ritchie, , and B. Karihaloo, editors, *Comprehensive Structural Integrity*, volume 7, pages 177 – 225. Pergamon, 2003.

[168] R.O. Ritchie, J.F. Knott, and J.R. Rice. On the relationship between critical tensile stress and fracture toughness in mild steel. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 21(6) :395–410, 1973.

[169] J.R. Rice and G.F. Rosengren. Plane strain deformation near a crack tip in a power-law hardening material. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 16(1) :1–12, 1968.

[170] J.W. Hutchinson. Plastic stress and strain fields at a crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 16(5) :337–342, 1968.

[171] R.O. Ritchie, W.L. Server, and R.A. Wullaert. Critical fracture stress and fracture strain models for the prediction of lower and upper shelf toughness in nuclear pressure vessel steels. *Metallurgical Transactions A*, 10(10) :1557–1570, 1979.

[172] C.F. Shih. *Tables of* H*utchinson*-R*ice*-R*osengren singular field quantities*. Division of Engineering, Brown University, 1983.

[173] D.A. Curry and J.F. Knott. The relationship between fracture toughness and microstructure in the cleavage fracture of mild steel. *Metal Science*, 10(1) :1–6, 1976.

[174] D.A. Curry and J.F. Knott. Effect of microstructure on cleavage fracture toughness of quenched and tempered steels. *Metal Science*, 13(6) :341–345, 1979.

[175] J. Heerens and D. Hellmann. Development of the Euro fracture toughness dataset. *Engineering Fracture Mechanics*, 69(4) :421–449, 2002.

[176] A. Pineau. Review of fracture micromechanisms and a local approach to predicting crack resistance in low-strength steels. *Advances in Fracture Research, ed. D. Francois, ICF5 Cannes, France*, 2 :553–577, 1981.

[177] Metallic materials – Method of contraint loss correction of CTOD fracture toughness for fracture assessment of steel components. *Draft international standard ISO/DIS*, ISO/DIS 27306, 2008.

[178] W. Weibull. A statistical theory of the strength of materials. *Proc. Roy. Swedish Int Eng. Res.*, 151 :1–53, 1939.

[179] W. Weibull. A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics*, 18 :293–297, 1951.

[180] F. Mudry. A local approach to cleavage fracture. *Nuclear Engineering and Design*, 105(1) :65–76, 1987.

[181] B. Tanguy, J Besson, and A Pineau. Comment on ' Effect of carbide distribution on the fracture toughness in the transition temperature region of an SA508 steel'. *Scripta Materialia*, 49(2) :191–197, 2003.

[182] E. Kanditis, B. Marini, and A. Pineau. A criterion for intergranular brittle fracture of a low alloy steel. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, 17 :619–633, 1994.

[183] O.M.L. Yahya, F. Borit, R. Piques, and A. Pineau. Statistical modelling of intergranular brittle fracture in a low alloy steel. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, 21(12) :1485–1502, 1998.

[184] B. Bergman. On the estimation of the Weibull modulus. *Journal of Materials Science Letters*, 3(8) :689–692, 1984.

[185] K. Wallin. The Master Curve method : A new concept for brittle fracture. *International Journal of Materials and Product Technology*, 14(2-3) :342–354, 1999.

[186] K. Wallin. Structural integrity assessment aspects of the Master Curve methodology. *Engineering Fracture Mechanics*, 77(2) :285–292, 2010.

[187] K. Wallin. Macroscopic nature of brittle fracture. *Journal de Physique IV*, 3 :575–584, 1993.

[188] R.M. McMeeking. Finite deformation analysis of crack-tip opening in elastic-plastic materials and implications for fracture. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 25(5) :357–381, 1977.

[189] ASTM E1820-09 Standard test method for measurement for fracture toughness. *American Society of Testing and Materials*, 2009.

[190] N. Levy, P.V. Marcal, W.J. Ostergren, and J.R. Rice. Small scale yielding near a crack in plane strain : A finite element analysis. *International Journal of Fracture*, 7(2) :143–156, 1971.

[191] C. Ruggieri. An engineering methodology to assess effects of weld strength mismatch on cleavage fracture toughness using the Weibull stress approach. *International Journal of Fracture*, 164(2) :231–252, 2010.

[192] F. Minami. The local approach to fracture strength evaluation of welded joints. *Transactions of the JWRI(Japan Welding Research Institute)(Japan)*, 25(2) :89–108, 1996.

[193] M. Ohata, F. Minami, and M. Toyoda. Local approach to strength mis-match effect on cleavage fracture of notched material. *Journal de Physique IV*, 6(C6) :269–278, 1996.

[194] B. Bezensek and A. Banerjee. A local approach model for cleavage fracture and crack extension direction of functionally graded materials. *Engineering Fracture Mechanics*, 77(17) :3394 – 3407, 2010.

Appendices

A

Plan des éprouvettes

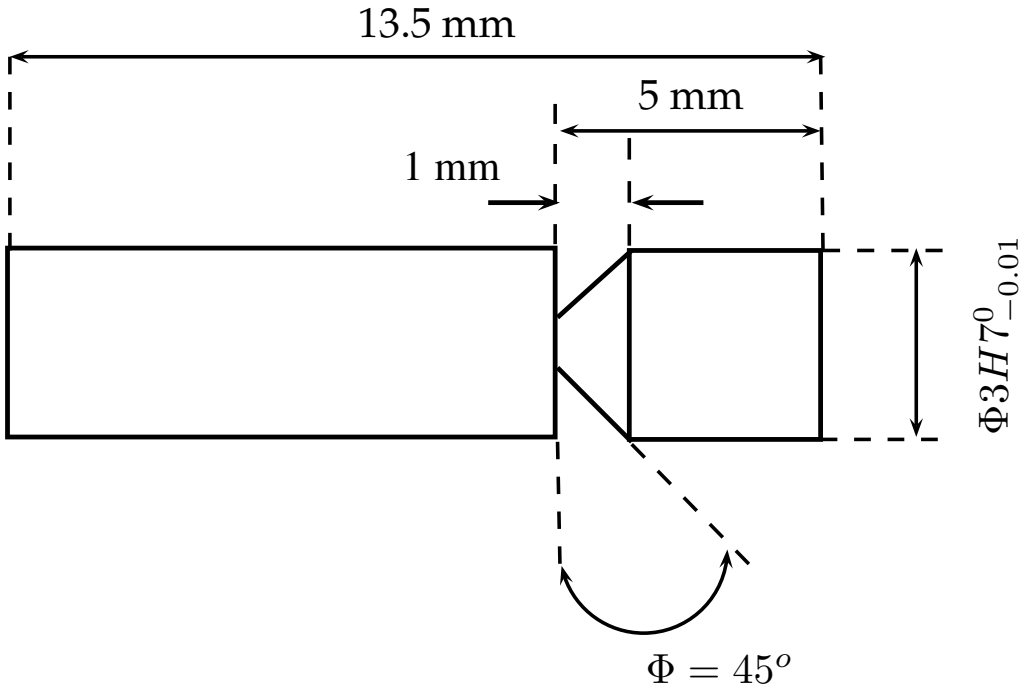


FIGURE A.1 – Plan utilisé pour fabriquer les épouvettes Auger.

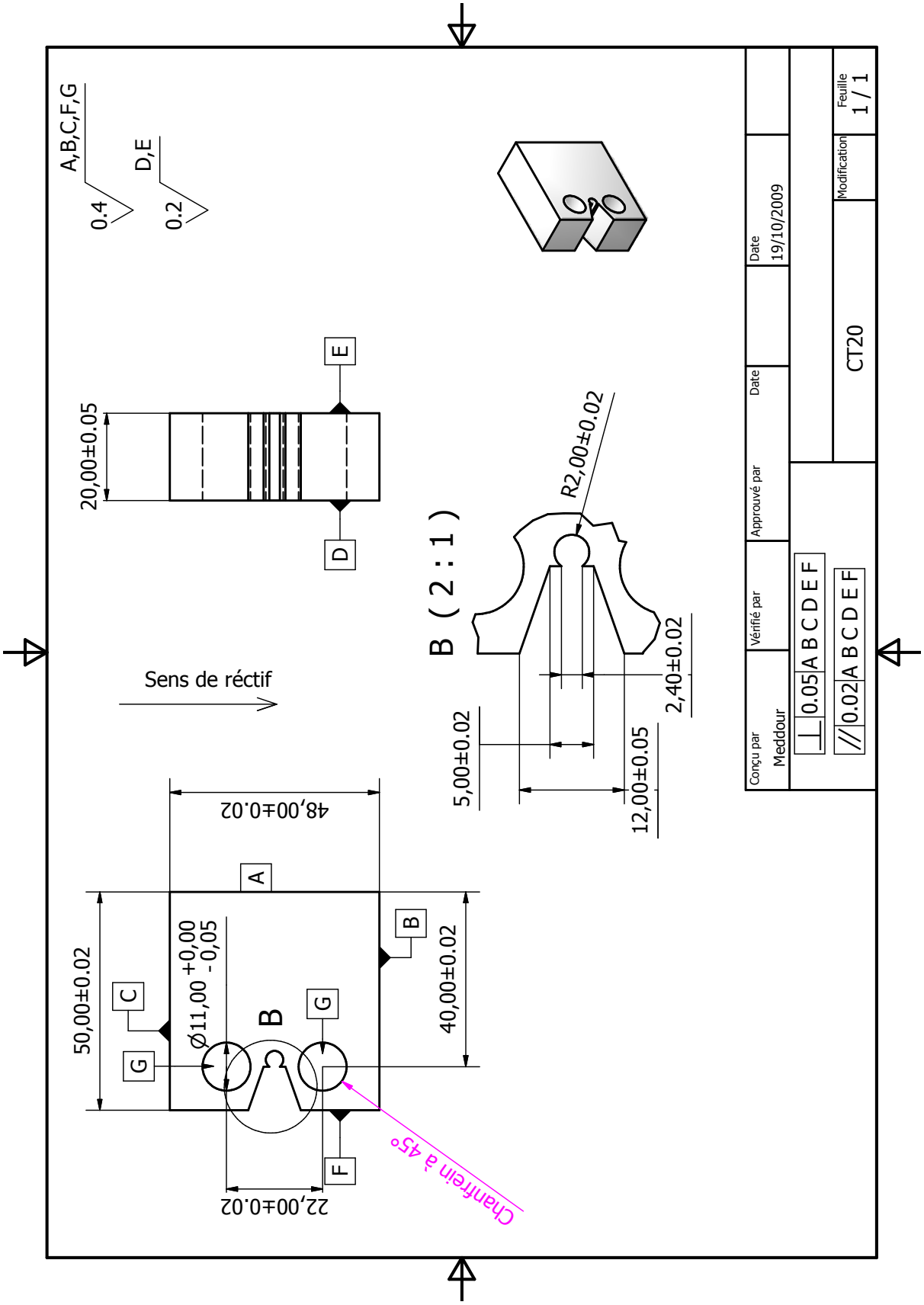


FIGURE A.2 – Plan utilisé pour fabriquer les épouvettes CT_{20} sans rainures latérales.

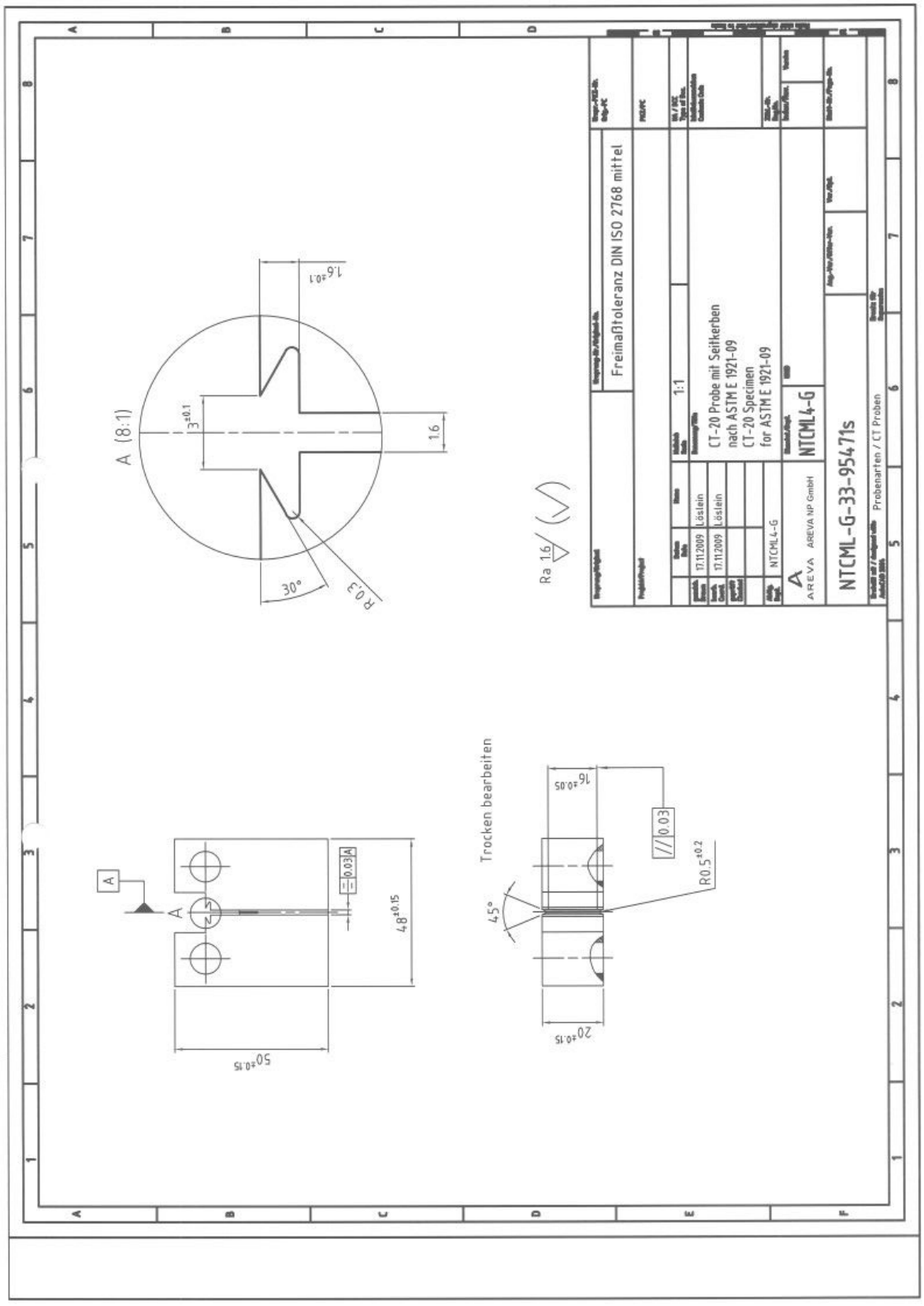


FIGURE A.3 – Plan utilisé pour fabriquer les épouvettes CT_{20} avec rainures latérales.

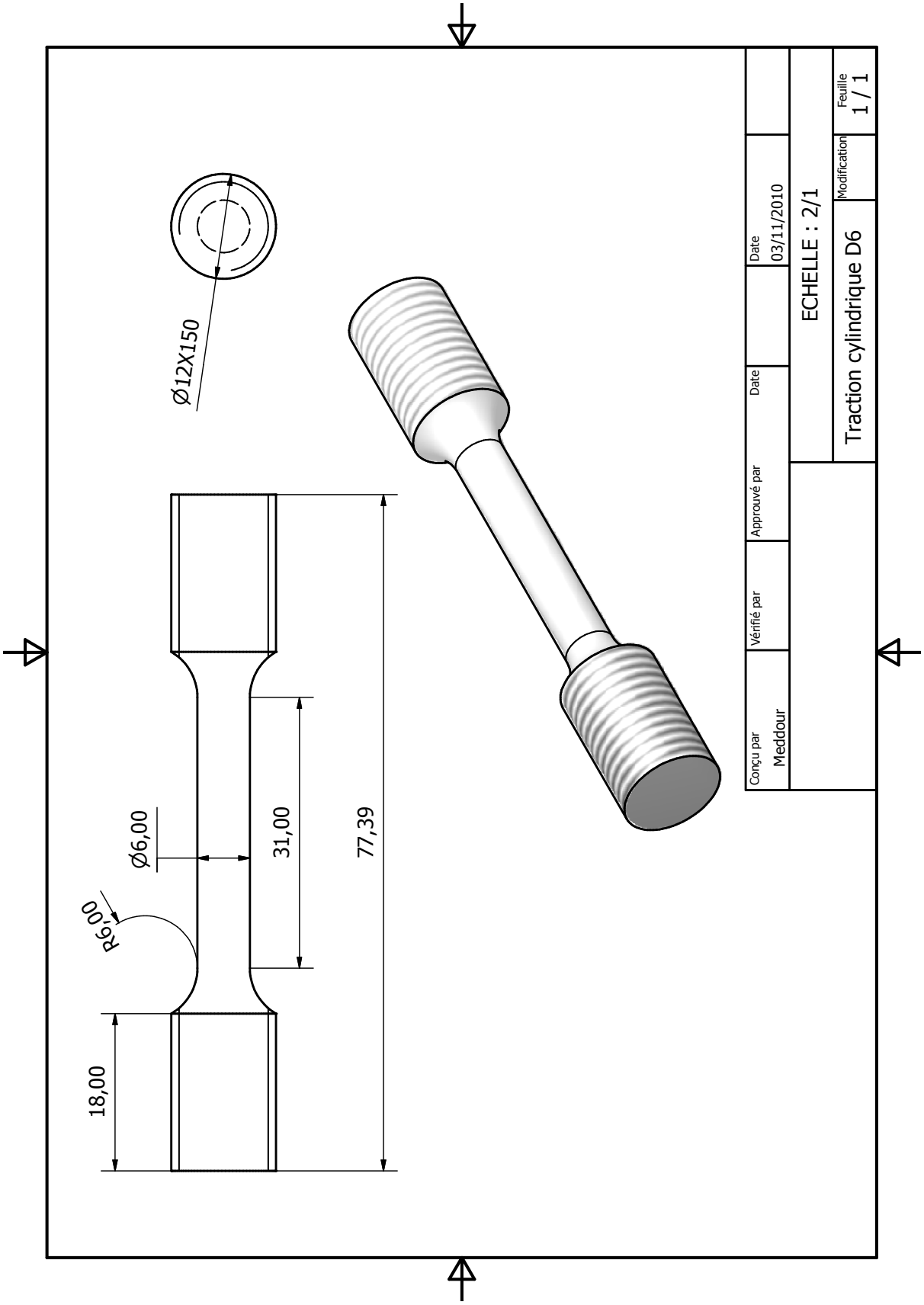


FIGURE A.4 – Plan utilisé pour fabriquer les épouvettes de traction de type TR6.

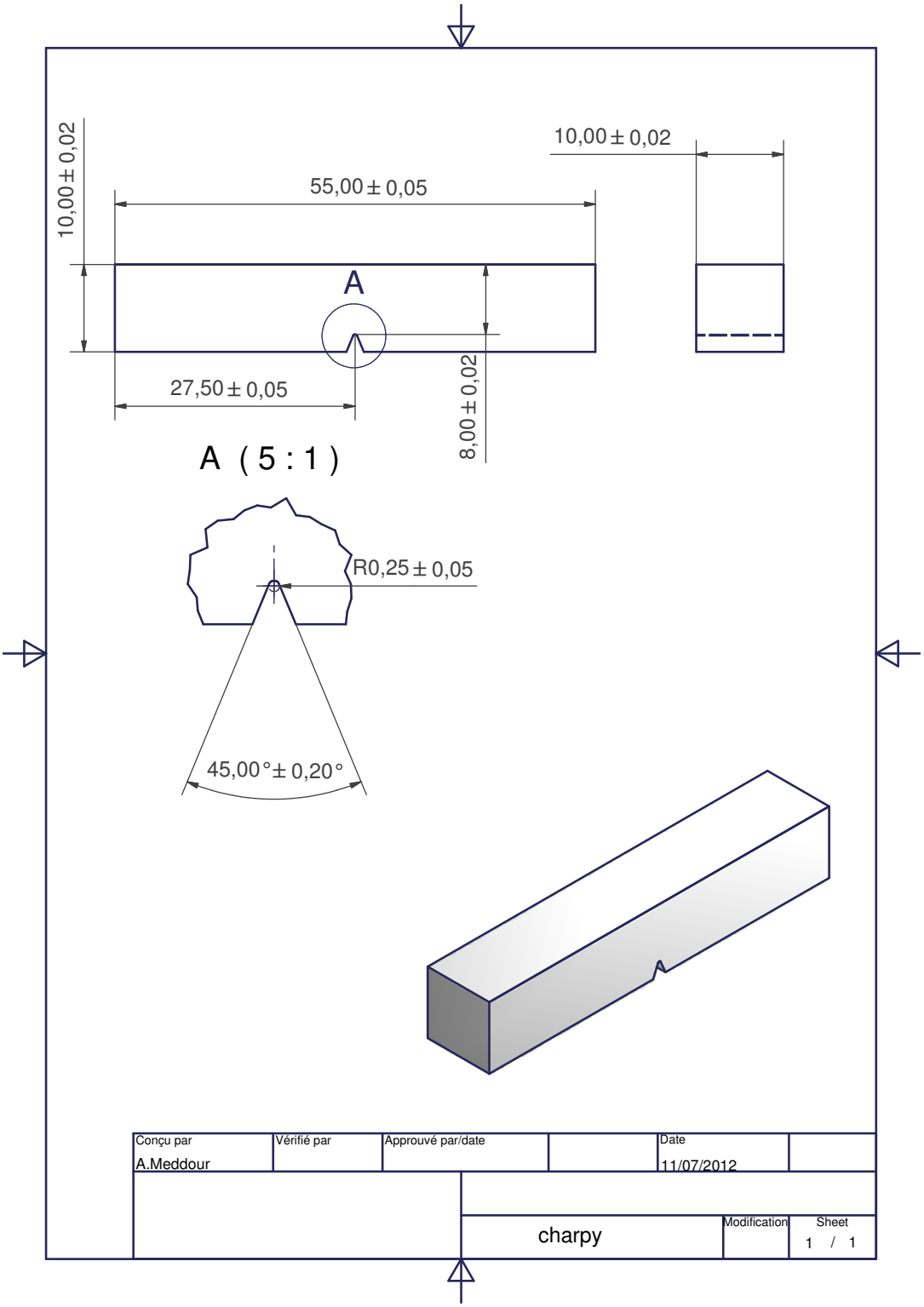


FIGURE A.5 – Plan utilisé pour fabriquer les épouvettes de résilience.

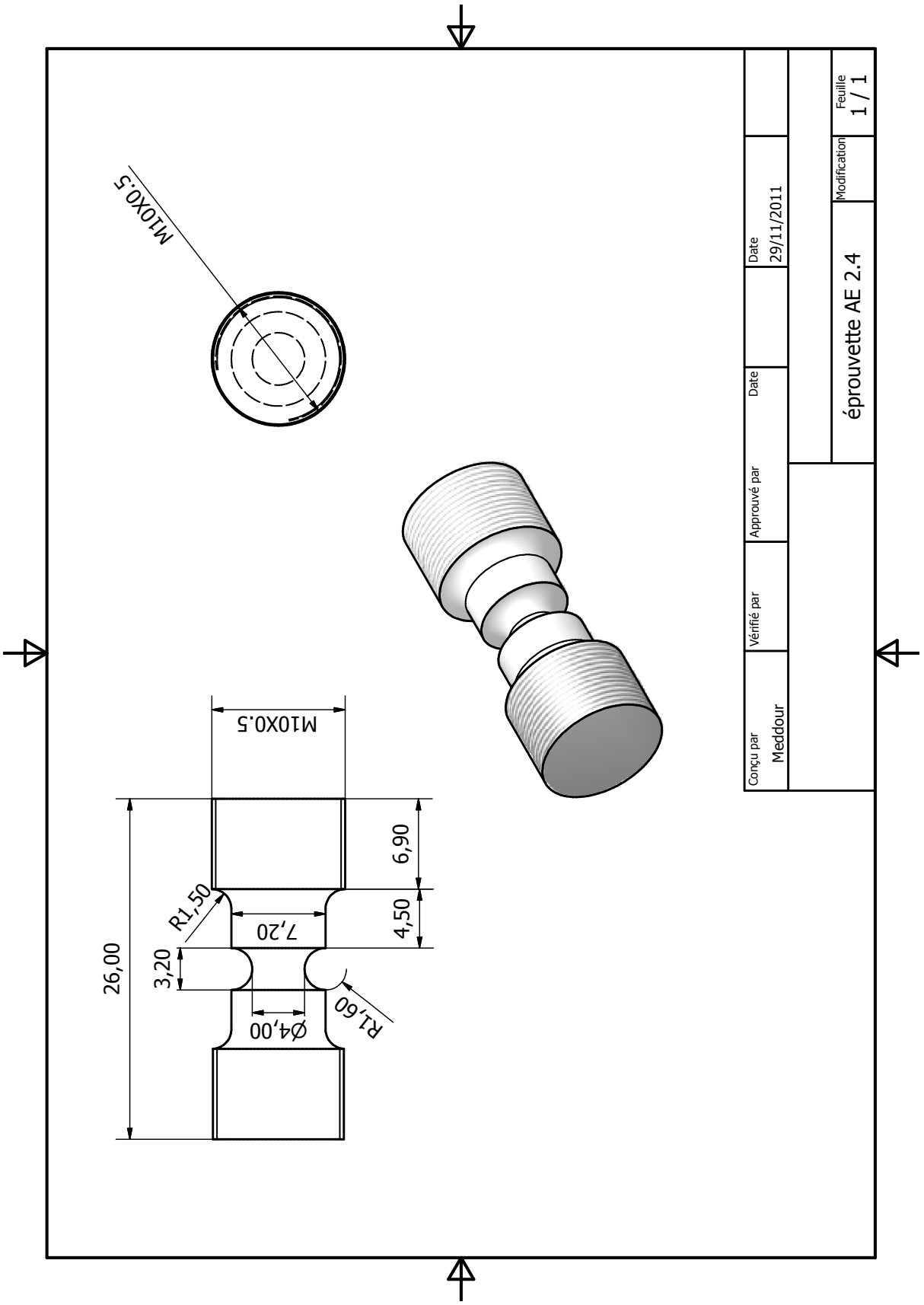


FIGURE A.6 – Plan utilisé pour fabriquer les épouvettes de traction de type $AE_{2.4}$.

B

Cinétique de ségrégation, modèle de Militzer et Wieiting

Cette annexe présente le programme de calcul, implémenté en python, permettant de calculer les cinétiques de ségrégation pour des cycles thermiques quelconques. Les équations sont celles issues de l'article de Militzer et Wieiting[97].

```
#!/usr/bin/env python
import  os
import  sys
import copy
import math
import matplotlib.lines as lines
from scipy import *
import scipy.sparse as sparse
import scipy.sparse.linalg
from scipy.interpolate import interp1d
from scipy.optimize import fsolve
from scipy.optimize import leastsq
from scipy.special import erfc
from pylab import *
from mpl_toolkits.axes_grid1.inset_locator import
    zoomed_inset_axes
from mpl_toolkits.axes_grid1.inset_locator import inset_axes
from mpl_toolkits.axes_grid1.inset_locator import mark_inset
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import colors, ticker, mpl
from matplotlib.mlab import bivariate_normal
from matplotlib.transforms import Bbox
from matplotlib.path import Path
from matplotlib.patches import Rectangle
from matplotlib.ticker import MultipleLocator,
    FormatStrFormatter, AutoMinorLocator

# Definition des cycles thermiques:
## les temps tps0 a tps4 correspondent au traitement thermique
    de detensionnement
## le maintien isotherme correspond a t>tps4
def cycle(maintien0,refroi2,refroi3,rechauf,maintien1,tempera):
 tps0=0.
 tps1=tps0+float(maintien0)*3600.    # maintien a une temperature
```

```
 tps2=tps1+(615.-370.)*3600./float(refroi2)   # refroidissement
 tps3=tps2+(370.-20.)*3600./float(refroi3)    # deuxieme
     refroidissement
 tps4=tps3+(tempera-293.)*3600./float(math.fabs(rechauf))  #
     rechauffage jusqu a la temperature de vieillissement
 tps5=tps4+maintien1*3600.
 return tps1, tps2, tps3, tps4, tps5
# Definition de la temperature en fonction du temps
def temperature(t):
 tinit=615.+273.
 if t<=temps1:
  return tinit
 elif t>temps1 and t<=temps2 :
  return tinit-vitesse_refroi2*(t-temps1)/3600.
 elif t>temps2 and t<=temps3:
  return tinit-vitesse_refroi2*(temps2-temps1)/3600.-
      vitesse_refroi3*(t-temps2)/3600.
 elif t>temps3 and t<=temps4:
  return tinit-vitesse_refroi2*(temps2-temps1)/3600.-
      vitesse_refroi3*(temps3-temps2)/3600.-vitesse_refroi4*(t-
      temps3)/3600.
 elif t>temps4:
  return T0

# Parametres thermodynamiques
# Calcul du coefficient de diffusion
def dif(param,t):
 return param[0]*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t)))

# Energie libre du phosphore
def energie_libre_c(param,cp,cc,t):
 return param[0]+param[1]*temperature(t)+param[2]*cp-2.*param
     [3]*cc

# Energie libre du carbone
def energie_libre_p(param,cp,cc,t):
 return param[0]+param[1]*temperature(t)+param[2]*cc-2.*param
     [3]*cp

# Calcul des concentrations a l equilibre
def c0c(c,paramc,paramp,t,c0mc,c0mp):
 return c0mc*math.exp(-energie_libre_c(paramc,c[1],c[0],t)
     /(8.314*temperature(t)))/(1.+c0mc*math.exp(-energie_libre_c(
     paramc,c[1],c[0],t)/(8.314*temperature(t)))+c0mp*math.exp(-
     energie_libre_p(paramp,c[1],c[0],t)/(8.314*temperature(t))))

def c0p(c,paramc,paramp,t,c0mc,c0mp):
 return c0mp*math.exp(-energie_libre_p(paramp,c[1],c[0],t)
     /(8.314*temperature(t)))/(1.+c0mc*math.exp(-energie_libre_c(
```

```
    paramc,c[1],c[0],t)/(8.314*temperature(t)))+c0mp*math.exp(-
    energie_libre_p(paramp,c[1],c[0],t)/(8.314*temperature(t))))

# Variables utilisables si on veut tenir compte de la taille de
    grain ou de la solubilite
def c0m_p(c):
 return c0_m_p

def c0m_c(c,t):
 return c0_m_c

# Modele de Militzer et Wieiting
def qc(c,param,t):
 return c[0]*math.exp(energie_libre_c(param,c[1],c[0],t)/(8.314*
    temperature(t)))/(1.-c[1]-c[0])

def qp(c,param,t):
 return c[1]*math.exp(energie_libre_p(param,c[1],c[0],t)/(8.314*
    temperature(t)))/(1.-c[1]-c[0])

def denom(param,t1,t2):
 C1=dif(param,temps1)*temps1
 C2=param[0]/(vitesse_refroi2/3600.)*(temperature(temps1)*math.
    exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps1)))-temperature(
    temps2)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps2))))+
    param[0]*param[1]/(vitesse_refroi2*8.314/3600.)*(scipy.
    special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps1)))-scipy.
    special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps2))))
 C3=param[0]/(vitesse_refroi3/3600.)*(temperature(temps2)*math.
    exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps2)))-temperature(
    temps3)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps3))))+
    param[0]*param[1]/(vitesse_refroi3*8.314/3600.)*(scipy.
    special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps2)))-scipy.
    special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps3))))
 C4=param[0]/(vitesse_refroi4/3600.)*(temperature(temps3)*math.
    exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps3)))-temperature(
    temps4)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps4))))+
    param[0]*param[1]/(vitesse_refroi4*8.314/3600.)*(scipy.
    special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps3)))-scipy.
    special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps4))))

#### si t1 est <=temps1
 if t1<=temps1 and t2<=temps1:
   return dif(param,temps1)*(t2-t1)

 elif t1<=temps1 and t2>temps1 and t2<=temps2:
   return dif(param,temps1)*(temps1-t1)+param[0]/(
      vitesse_refroi2/3600.)*(temperature(temps1)*math.exp(-
      param[1]/(8.314*temperature(temps1)))-temperature(t2)*math
```

```
        .exp(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))+param[0]*param
        [1]/(vitesse_refroi2*8.314/3600.)*(scipy.special.expi(-
        param[1]/(8.314*temperature(temps1)))-scipy.special.expi(-
        param[1]/(8.314*temperature(t2))))

  elif t1<=temps1 and t2>temps2 and t2<=temps3:
    return dif(param,temps1)*(temps1-t1)+C2+param[0]/(
        vitesse_refroi3/3600.)*(temperature(temps2)*math.exp(-
        param[1]/(8.314*temperature(temps2)))-temperature(t2)*math
        .exp(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))+param[0]*param
        [1]/(vitesse_refroi3*8.314/3600.)*(scipy.special.expi(-
        param[1]/(8.314*temperature(temps2)))-scipy.special.expi(-
        param[1]/(8.314*temperature(t2))))

  elif t1<=temps1 and t2>temps3 and t2<=temps4:
    return dif(param,temps1)*(temps1-t1)+C2+C3+param[0]/(
        vitesse_refroi4/3600.)*(temperature(temps3)*math.exp(-
        param[1]/(8.314*temperature(temps3)))-temperature(t2)*math
        .exp(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))+param[0]*param
        [1]/(vitesse_refroi4*8.314/3600.)*(scipy.special.expi(-
        param[1]/(8.314*temperature(temps3)))-scipy.special.expi(-
        param[1]/(8.314*temperature(t2))))

  elif t1<=temps1 and t2>temps4 and t2<=temps5:
    return dif(param,temps1)*(temps1-t1)+C2+C3+C4+dif(param,
        temps5)*(t2-temps4)

#### si temps1<t1<=temps2
  elif t1<=temps2 and t1>temps1 and t2<=temps2 and t2>temps1:
    return param[0]/(vitesse_refroi2/3600.)*(temperature(t1)*math
        .exp(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-temperature(t2)*
        math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))+param[0]*
        param[1]/(vitesse_refroi2*8.314/3600.)*(scipy.special.expi
        (-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-scipy.special.expi(-
        param[1]/(8.314*temperature(t2))))

  elif t1<=temps2 and t1>temps1 and t2<=temps3 and t2>temps2:
     return param[0]/(vitesse_refroi2/3600.)*(temperature(t1)*
         math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-temperature(
         temps2)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps2))))+
         param[0]*param[1]/(vitesse_refroi2*8.314/3600.)*(scipy.
         special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-scipy.
         special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps2))))+
         param[0]/(vitesse_refroi3/3600.)*(temperature(temps2)*
         math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps2)))-
         temperature(t2)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t2)
         )))+param[0]*param[1]/(vitesse_refroi3*8.314/3600.)*(
         scipy.special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps2)))
        -scipy.special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))
```

```
    elif t1<=temps2 and t1>temps1 and t2<=temps4 and t2>temps3:
        return param[0]/(vitesse_refroi2/3600.)*(temperature(t1)*
            math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-temperature(
            temps2)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps2))))+
            param[0]*param[1]/(vitesse_refroi2*8.314/3600.)*(scipy.
            special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-scipy.
            special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps2))))+C3+
            param[0]/(vitesse_refroi4/3600.)*(temperature(temps3)*
            math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps3)))-
            temperature(t2)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t2)
            )))+param[0]*param[1]/(vitesse_refroi4*8.314/3600.)*(
            scipy.special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps3)))
            -scipy.special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))

    elif t1<=temps2 and t1>temps1 and t2>temps4 and t2<=temps5:
        return param[0]/(vitesse_refroi2/3600.)*(temperature(t1)*
            math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-temperature(
            temps2)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps2))))+
            param[0]*param[1]/(vitesse_refroi2*8.314/3600.)*(scipy.
            special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-scipy.
            special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps2))))+C3+
            C4+dif(param,temps5)*(t2-temps4)

#### si temps2<t1<=temps3
    elif t1<=temps3 and t1>temps2 and t2<=temps3 and t2>temps2:
        return param[0]/(vitesse_refroi3/3600.)*(temperature(t1)*
            math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-temperature(
            t2)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))+param
            [0]*param[1]/(vitesse_refroi3*8.314/3600.)*(scipy.special
            .expi(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-scipy.special.
            expi(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))

    elif t1<=temps3 and t1>temps2 and t2<=temps4 and t2>temps3:
        return param[0]/(vitesse_refroi3/3600.)*(temperature(t1)*
            math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-temperature(
            temps3)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps3))))+
            param[0]*param[1]/(vitesse_refroi3*8.314/3600.)*(scipy.
            special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-scipy.
            special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps3))))+
            param[0]/(vitesse_refroi4/3600.)*(temperature(temps3)*
            math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps3)))-
            temperature(t2)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t2)
            )))+param[0]*param[1]/(vitesse_refroi4*8.314/3600.)*(
            scipy.special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps3)))
            -scipy.special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))

    elif t1<=temps3 and t1>temps2 and t2<=temps5 and t2>temps4:
```

```
    return param[0]/(vitesse_refroi3/3600.)*(temperature(t1)*
        math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-temperature(
        temps3)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps3))))+
        param[0]*param[1]/(vitesse_refroi3*8.314/3600.)*(scipy.
        special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-scipy.
        special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps3))))+C4+
        dif(param,temps5)*(t2-temps4)

#### si temps3<t1<=temps4
 elif t1<=temps4 and t1>temps3 and t2<=temps4 and t2>temps3:
    return param[0]/(vitesse_refroi4/3600.)*(temperature(t1)*
        math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-temperature(
        t2)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))+param
        [0]*param[1]/(vitesse_refroi4*8.314/3600.)*(scipy.special
        .expi(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-scipy.special.
        expi(-param[1]/(8.314*temperature(t2))))

 elif t1<=temps4 and t1>temps3 and t2<=temps5 and t2>temps4:
    return param[0]/(vitesse_refroi4/3600.)*(temperature(t1)*
        math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-temperature(
        temps4)*math.exp(-param[1]/(8.314*temperature(temps4))))+
        param[0]*param[1]/(vitesse_refroi4*8.314/3600.)*(scipy.
        special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(t1)))-scipy.
        special.expi(-param[1]/(8.314*temperature(temps4))))+dif(
        param,temps5)*(t2-temps4)

#### si temps4<t1<=temps5
 elif t1<=temps5 and t1>temps4 and t2<=temps5 and t2>temps4:
    return dif(param,temps5)*(t2-t1)

 else :
  print 'erreur', 't2', t2, 't1', t1, 't3', temps3
  return 1.

# Pas de temps choisi pour le calcul
## pendant le ttds, pas de temps lineaire
## pour des vieillissement long, on peut choisir une suite
   geometrique (si on choisit raison=1) on retrouve un pas de
   temps lineaire
def dtime(t):
 if t<=temps4:
  return temps4/float(nbre_pas1)
 else :
  i=int(math.log(1.-(1.-raison)*(t-temps4)/premier_terme)/math.
      log(raison))
  return premier_terme*raison**i

# Programme de calcul
def principal(T,con,nume):
```

```
 global diam, taille_joint, c0_m_p, c0_m_c,T0, temps1, temps2,
     temps3, temps4, temps5, vitesse_refroi2, vitesse_refroi3,
     vitesse_refroi4, nbre_pas1,c0gp, nbre_pas2,raison,
     premier_terme,energiep,difp

# Definition des variables
 T0=float(T+273.)# temperature initiale
 maintien0=8. ### maintien TTDS en h
 vitesse_refroi2=16. # premier refroidissement en degre C/h
 vitesse_refroi3=13. # deuxieme refroidissement
 vitesse_refroi4=-20. # vitesse de rechauffage
 maintien1=40.*365.*24. ### vieillissement isotherme en h
 raison=1.01
 temps1,temps2,temps3,temps4,temps5=cycle(maintien0,
     vitesse_refroi2,vitesse_refroi3,vitesse_refroi4,maintien1,T0
     )

 nbre_pas1=int(nume)
 premier_terme=temps4/nbre_pas1
 nbre_pas2=int(math.log(1.-(1.-raison)*(temps5-temps4)/
     premier_terme)/math.log(raison))+1
 taille_joint=0.5*8.*10.**(-8.) # en cm

 cgbc=[]
 cgbp=[]
 temps=[]
 Temperature=[]
 difp=[0.25,200000.] # parametres de diffusion du P
 difc=[0.003,76000.] # parametres de diffusion du C
 energiep=[-65273.,23.69,4500.,-139.] # parametres pour l
     energie libre du P
 energiec=[-9030.6,-65.12,4500.,-4000.] # parametres pour l
     energie libre du C

# initialisation du calcul
# conversion des concentrations massiques en concentrations
    atomiques
 c0_m_c=float(0.000020)*55.850/(12.+float(0.000020)*(55.850-12.)
     )
 c0_m_p=float(con)*55.850/(31.+float(con)*(55.850-31.))

 errfunc = lambda c,t,energc,energp,c0mc,c0mp: r_[
                 c0c(c,energc,energp,t,c0m_c(c[0],t),c0m_p(c[1]))
                     -c[0],
                 c0p(c,energc,energp,t,c0m_c(c[0],t),c0m_p(c[1]))
                     -c[1]]

 c=[0.30,0.30]
```

```
q = fsolve(errfunc, c, args=(-1., energiec, energiep,c0_m_c,
    c0_m_p))
print q*100.
c0gp=q[1]
c0gc=q[0]
temps.append(0.)
Temperature.append(T0-273.)
cgbc.append(c0gc)
cgbp.append(c0gp)
terme1c=[]
terme1p=[]
nterm2c=[]
nterm2p=[]

############### Calcul du deuxieme pas de temps
t1c=c0m_c(c0gc,0.)**2.*dif(difc,dtime(0.))*dtime(0.)
terme1c.append(t1c)

t1p=c0m_p(c0gp)**2.*dif(difp,dtime(0.))*dtime(0.)
terme1p.append(t1p)

s_1_c=sum(terme1c)
s_2_c=0.

func_c = lambda c,t,s1c,s2c : c0gc+2./((math.pi)**0.5*
    taille_joint)*s1c**0.5-1./((math.pi)**0.5*taille_joint)*(s2c
    +dtime(t)*qc(c,energiec,t)*dif(difc,t)/(dif(difc,t)*dtime(t)
    )**0.5)

s_1_p=sum(terme1p)
s_2_p=0.

func_p = lambda c,t,s1p,s2p : c0gp+2./((math.pi)**0.5*
    taille_joint)*s1p**0.5-1./((math.pi)**0.5*taille_joint)*(s2p
    +dtime(t)*qp(c,energiep,t)*dif(difp,t)/(dif(difp,t)*dtime(t)
    )**0.5)

errfunc = lambda c,t,s1c,s1p,s2c,s2p: r_[
                func_c(c,t,s1c,s2c)-c[0],
                func_p(c,t,s1p,s2p)-c[1]]

c=[0.0,0.30]
q = fsolve(errfunc, c, args=(dtime(0.),s_1_c,s_1_p,s_2_c,s_2_p)
    )
print q*100.,"1"

terme1c.append(c0m_c(q[0],0.)**2.*dif(difc,dtime(0.))*dtime(0.)
    )
terme1p.append(c0m_p(q[1])**2.*dif(difp,dtime(0.))*dtime(0.))
```

```
nterm2c.append(qc(q,energiec,dtime(0.))*dif(difc,dtime(0.))*
    dtime(0.))
nterm2p.append(qp(q,energiep,dtime(0.))*dif(difp,dtime(0.))*
    dtime(0.))

cgbc.append(q[0])
cgbp.append(q[1])
temps.append(dtime(0.))

# Boucles pour calculer tous les pas de temps
for i in range(2,nbre_pas1+nbre_pas2):
    ibis=0
    if i<nbre_pas1+1 :
        t=i*dtime(0.)
    else:
        t=temps4+premier_terme*(1.-raison**(i-nbre_pas1))/(1.-
            raison)
        ibis=i-nbre_pas1

    s_1_c=sum(terme1c)
    s_1_p=sum(terme1p)

    s_2_c=0.
    for j in range(len(nterm2c)):
     if j<nbre_pas1+1:
          s_2_c=s_2_c+nterm2c[j]/(denom(difc,j*dtime(0.),(i-ibis)
              *dtime(0.)+premier_terme*(1.-raison**ibis)/(1.-
              raison)))**0.5
     else:
          s_2_c=s_2_c+nterm2c[j]/(denom(difc,nbre_pas1*dtime(0.)+
              premier_terme*(1.-raison**(j-nbre_pas1))/(1.-raison)
              ,(i-ibis)*dtime(0.)+premier_terme*(1.-raison**ibis)
              /(1.-raison)))**0.5
    s_2_p=0.
    for j in range(len(nterm2c)):
      if j<nbre_pas1+1:
          s_2_p=s_2_p+nterm2p[j]/(denom(difp,j*dtime(0.),(i-ibis)
              *dtime(0.)+premier_terme*(1.-raison**ibis)/(1.-
              raison)))**0.5
      else :
          s_2_p=s_2_p+nterm2p[j]/(denom(difp,nbre_pas1*dtime(0.)+
              premier_terme*(1.-raison**(j-nbre_pas1))/(1.-raison)
              ,(i-ibis)*dtime(0.)+premier_terme*(1.-raison**ibis)
              /(1.-raison)))**0.5
    ier=0
    q, infodict, ier, mesg= fsolve(errfunc, c, args=(t,s_1_c,
        s_1_p,s_2_c,s_2_p),full_output=True)
```

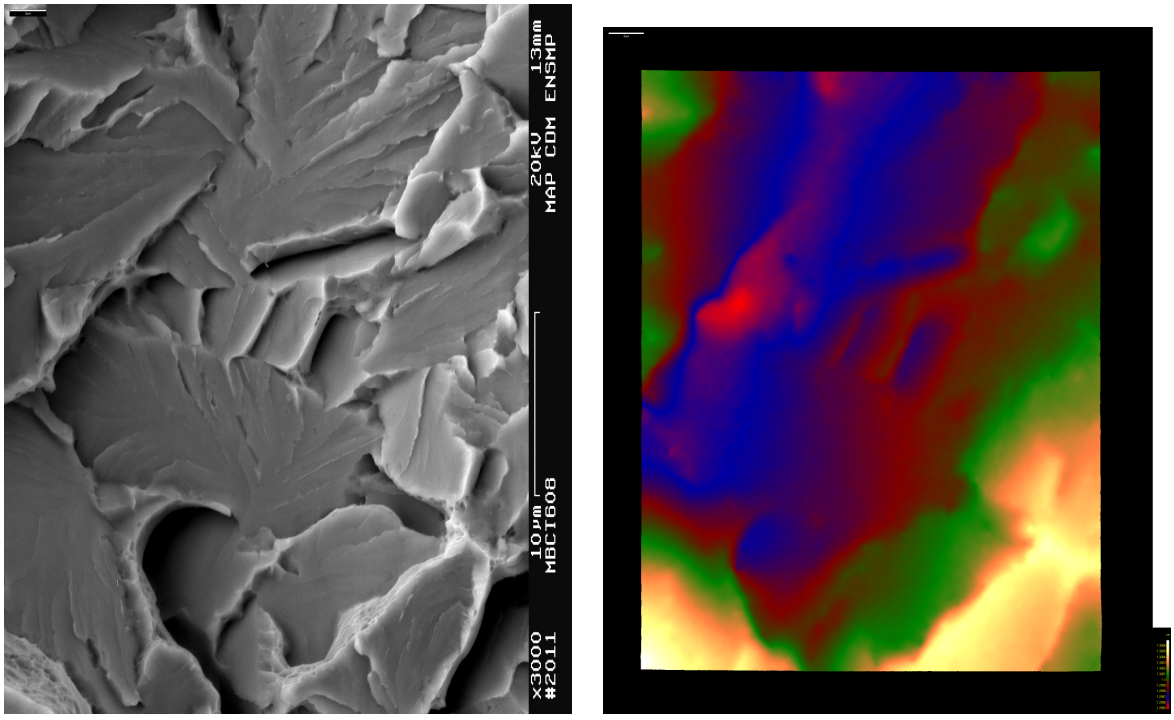
```
    print q*100.,t/3600.
    print 'ier', ier

    q[0]=int(100000.*q[0])/100000.
    q[1]=int(100000.*q[1])/100000.

    terme1c.append(c0m_c(q[0],t)**2.*dif(difc,t)*dtime(t))
    terme1p.append(c0m_p(q[1])**2.*dif(difp,t)*dtime(t))
    nterm2c.append(qc(q,energiec,t)*dif(difc,t)*dtime(t))
    nterm2p.append(qp(q,energiep,t)*dif(difp,t)*dtime(t))

    if int(ier)==1:
     cgbc.append(q[0])
     cgbp.append(q[1])
     temps.append(t)
     Temperature.append(temperature(t)-273.)

    else :
     cgbc.append(cgbc[len(cgbc)-1])
     cgbp.append(cgbp[len(cgbp)-1])
     temps.append(t)
     Temperature.append(temperature(t)-273.)
     q[0]=cgbc[len(cgbc)-1]
     q[1]=cgbp[len(cgbp)-1]

 print 'tps1', temps1/3600., 'tps2', temps2/3600., 't3', temps3
    /3600.,'tps4', temps4/3600., 'tps5', temps5/3600.
 return cgbc,cgbp,temps,Temperature

# Fonctions utilisees pour creer un fichier facilement
def create_fich(A,B,C,D,name):
 fich=open(''+str(name)+'.txt','w')
 for i in range(len(A)):
  fich.writelines(''+str(A[i])+' '+str(B[i])+' '+str(C[i])+' '+
     str(D[i])+' \n')
 fich.close()

# Lancement du programme
def main():
 cwd = os.getcwd()
 colp=['g-','c-','r-']
 colc=['g--','c--','r--']

 labp=['$C_P^B=120ppm$','$C_P^B=160ppm$','$C_P^B=120ppm$']
 labc=['$C_C^B=20ppm$','$C_C^B=20ppm$','$C_C^B=20ppm$']
 N=[200]#,50,100,200,400,800,1600]

 Temp=[350.,400.,450.] # en degre C
```

```
 Conc=[0.00050,0.000100,0.000150] # concentration en phosphore
     choisies
 name=['calcul_50','calcul_100','calcul_150'] # noms des
     fichiers ou sont stockes les resultats

 # Creation des figures
 fig = plt.figure()
 ax=axes()
 title('Titre',fontsize=16)
 for i in range(len(Conc)):
  conc=float(Conc[i])
  for j in range(len(Temp)):
   T=Temp[j]
   Num=N[0]
    cgbc,cgbp,temps,Temperature=principal(T,conc,Num)
    Temperature.append(T)
    create_fich(cgbc,cgbp,temps,Temperature,str(name[i]))

    tmax=max(temps)
    cgbc=array(cgbc)
    cgbp=array(cgbp)
    temps=array(temps)
    Temperature=array(Temperature)

    plot(temps/3600.,100.*cgbp,colp[i],linewidth=2,label=''+str(
        labp[i])+'')
    plot(temps/3600.,100.*cgbc,colc[i],linewidth=2,label=''+str(
        labc[i])+'')

 xlim(0.,float(int(temps5/3600.))+5.)
 xlabel('Time (h)',fontsize=16)
 ylabel('$C^{gb}$ (at%)',fontsize=16)

 grid(True)
 legend(loc=0,scatterpoints=1,fancybox=True,numpoints=1,ncol=2)
 minorLocator   = AutoMinorLocator()
 ax.yaxis.set_minor_locator(minorLocator)

 fig.savefig('calcul.pdf')
 fig.savefig('calcul.png')
 show()
main()
```

C

Calcul de la désorientation entre deux plans de clivage

L'objectif de l'analyse est de mesurer les désorientations entre deux plans de clivage à partir de clichés MEB du faciès de rupture. Pour reconstruire le faciès de rupture, nous avons utilisé le programme de stereoscopie disponible au centre des matériaux de l'Ecole des Mines de Paris. A partir de trois clichés de la même zone, pris avec des angles de tilt différents (-6,0 et 6^o), le programme de stereoscopie effectue une recontruction en 3D du faciès de rupture, en associant à chaque pixel de l'image optique (fig. C.1a) un jeu de coordonnées. Il fournit également une image 2D donnant le relief de la zone observée (fig. C.1b), qui n'est pas directement exploitable car les faibles variations d' 'altitude' entre deux plans de clivage voisin ne permettent pas de repérer directement sur l'image les joints des grains d'intérêt.



(a) (b)

FIGURE C.1 – (a) Observation d'un joint de grain désorienté. (b) Image recontruite par stéreoscopie, donnant le relief du faciès de rupture.

Ainsi pour mesurer les désorientations entre deux plans de clivage (i.e l'angle de tilt et l'angle de twist associés au joint de grain), nous avons procédé en deux étapes :

1. Définition d'une base orthonormée directe pour chacun des plans de clivage de part et d'autre du joint de grain
2. Calcul de la matrice de rotation qui permet de passer d'une base à l'autre

En positionnant un rectangle vert et un rectangle bleu sur l'image optique, figure C.2, le programme reccupère les coordonnées des points situés dans chacun de ces rectangles à partir du fichier généré par le logiciel de stereoscopie. Pour chaque rectangle (i.e pour chaque ensemble de points), le programme calcule le plan des moindres carrés qui fournit alors le vecteur normal au rectangle. Nous avons ensuite décidé de positionner sur l'image deux points supplémentaires (les points jaunes reliés par une droite) qui décrivent la position du joint de grain. Le programme lit alors les coordonnées (x,y) de chacun des points dans le fichier généré par le logiciel de stereoscopie.
Pour le rectangle vert, qui correspond au premier grain, le programme attribue aux deux points une 'altitude' (coordonnée z) telle que le point se trouve dans le plan calculé à l'étape précédente. Ces deux points permettent alors de définir un vecteur du rectangle vert colinéaire au joint de grain. Le produit vectoriel de ce vecteur et du vecteur normal au rectangle permet alors de définir une base. Le programme procède de la même manière pour définir une base du rectangle bleu.
Enfin, le programme calcule la matrice de rotation qui permet de passer de la base du rectangle vert à celle du rectangle bleu, la rotation étant définie comme la composition de trois rotations : une rotation autour du vecteur normal au rectangle vert, une rotation autour du vecteur colinéaire au joint de grain (donne l'angle de tilt) puis d'une rotation autour du vecteur construit à partir du produit vectoriel (donne l'angle de twist).

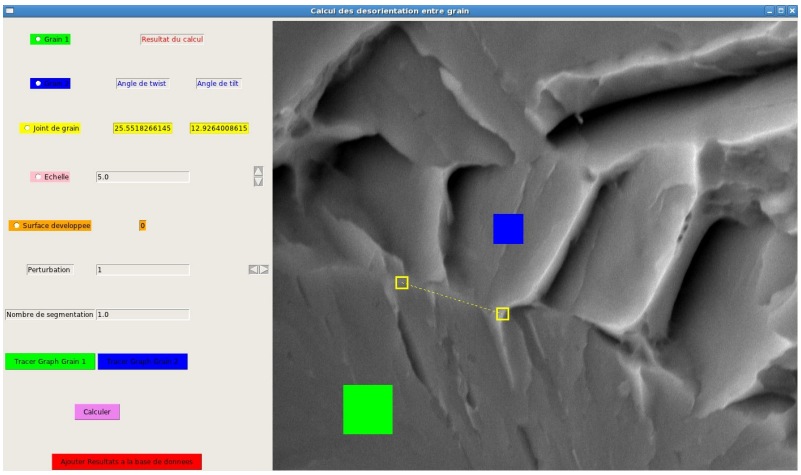


FIGURE C.2 – Analyse du faciès de rupture à l'aide du programme développé au cours de la thèse.

D

Beremin model : methodology and application to the prediction of the Euro toughness data set

Engineering Fracture Mechanics 95 (2012) 102–117

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Engineering Fracture Mechanics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/engfracmech

Beremin model: Methodology and application to the prediction of the Euro toughness data set

A. Andrieu *, A. Pineau, J. Besson, D. Ryckelynck, O. Bouaziz

Centre des Materiaux Mines ParisTech, 10 rue Henry Desbrueres, 91100 Corbeil-Essonnes, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Beremin model
Cleavage fracture
Confidence bounds
Euro data set
RPV steel

ABSTRACT

This study aims to present a short and efficient way to apply the original Beremin model, published in 1983, to predict the scatter in the brittle part of the brittle-to-ductile transition curve of ferritic steels. From an engineering point of view, the application of this model has been hampered by the lack of an analytical solution for one of its parameters, $C_{m,n}$. Thus in this work, particular attention is paid to calculating it numerically, and to providing a table of accurate values. The proposed approach is validated by comparing the results given by the application of the unimodal Beremin theory to an existing Euro fracture toughness database.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The original Beremin model derived from the so-called local approach to fracture was introduced in 1983 [1]. This model is now widely used to describe the ductile to brittle transition (DBT) curve of ferritic steels. This model is based on Weibull statistics (see Eq. (9) below) and on the understanding of the dominant micromechanisms of failure. It describes the lower shelf of the DBT curve and relies on physical parameters derived from simple measurements such as those from tensile (smooth & notched) and pre-cracked specimen tests. Initially designed to describe brittle fracture, Beremin's model has been extended to the description of the DBT [2,3] by means of a variation of the Weibull scale parameter, σ_u, with temperature and by including the modelling of the ductile crack growth which precedes cleavage fracture.

The present study is devoted to purely brittle cleavage fracture, that is to say to the situations where cleavage fracture occurs without significant ductile crack growth, herefrom denoted by Δa. Here it will be shown how this model can be applied to a large number of results from an existing European database [4]. In the application of the Beremin model to these data, the ductile crack growth, Δa, is limited to 0.2 mm. All the quantities included in the Beremin expression can easily be determined, except the value of the $C_{m,n}$ coefficient and provided that the scaling σ_u parameter is known. In 1983 the calculation of this coefficient was time consuming. Great progress has been made in computer science since then which enables the value of the $C_{m,n}$ coefficient to be easily determined numerically. The first aim of the present study is to provide values of $C_{m,n}$ in the form of a table to facilitate data analysis. The largest comprehensive fracture toughness database obtained on the same material is the so-called "Euro" fracture toughness data set [4]. In the associated experimental programme, more than 750 fracture toughness tests were performed on CT specimens having four different thicknesses (12.5, 25, 50 and 100 mm) tested over a wide temperature range [−154 °C,20 °C]. This database therefore provides an excellent potential to check the validity of statistical failure models. The so-called Master Curve which is an engineering application of the local approach has

* Corresponding author.
E-mail addresses: antoine.andrieu@ensmp.fr (A. Andrieu), andre.pineau@ensmp.fr (A. Pineau), jacques.besson@ensmp.fr (J. Besson), david.ryckelynck@ensmp.fr (D. Ryckelynck), olivier.bouaziz@ensmp.fr (O. Bouaziz).

0013-7944/$ - see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.10.019

Nomenclature

m	Weibull shape factor
n	power law hardening
B	thickness of CT specimen
$C_{m,n}$	Beremin coefficient
$C^0_{m,n}$	corrected Beremin coefficient
CT_x	compact Tensile of thickness $x$mm
E	Young modulus
K	stress intensity factor
K_{IC}	fracture toughness
$\overline{K}$	mean value of the fracture toughness, at a given temperature and a given specimen size
N	number of fracture toughness results for a given size and temperature
P_f	probability of failure (“master curve” approach)
P_r	probability of failure (Beremin model)
T	test temperature
V_0	in Beremin model, volume associated to the stress σ_u
W	in-plane dimenion of the CT specimen
β	exponent used to calculate the corrected values of $C_{m,n}$
δ	crack tip opening displacement
Δa	crack growth
ϵ	strain
σ_0	yield strength
σ	stress
$\tilde{\sigma}_{i,j}$	nondimensionalized value used in HRR model
σ_I	maximum principal stress
σ_u	Weibull scale factor
σ_w	Weibull stress

already been applied successfully to this data set [5,6]. However no attempt has yet been made to apply the original Beremin model to interpret this experimental data set. Hence, this will be the second aim of the present study.

This paper is organised as follows. After a brief summary of the original Beremin model, the results of numerical calculations of the model's $C_{m,n}$ coefficient are presented and given in the form of a table. The influence of the material flow properties of the material (yield strength, σ_0 and work hardening exponent, n) is then shown. A flow chart indicating how an experimentalist can use these values of $C_{m,n}$ to calculate the other parameters of the Beremin model, in particular the value of the shape factor, m, and that of the scaling parameter, σ_u is next presented. As this theory is based on a statistical analysis, emphasis is given to introduction of confidence limits. Then the results of numerical calculations are applied to the Euro data set, and this is followed by a discussion.

2. Beremin model

The so-called “local approach to fracture” (LAF) for modelling fracture toughness is based on local criteria usually established from tests on volume elements, in particular notched specimens (see e.g., [1,7–9]) or pre-cracked specimens. These criteria are applied to the crack front in order to determine the fracture toughness, K_{IC}, provided that the local stress–strain field is known (Fig. 1). A considerable research effort has been devoted to the development of the local approaches over the past decades (see e.g. [10]). The seminal work by Beremin [1] introduced the Weibull stress, σ_w, as a probabilistic fracture parameter. The Beremin model predicts the evolution of the Weibull stress with macroscopic applied stress or the stress intensity factor, K_I, to define the local conditions leading to local material failure. The transferability models of elastic plastic fracture toughness values rely on the notion of the Weibull stress as a crack driving force (see e.g. [11–15]). In this approach to brittle fracture the simple axiom is that unstable cleavage crack propagation occurs at a critical value of the Weibull stress (for a given probability of failure). It is worth noting that the Weibull stress, σ_w can be calculated for any type of loading conditions, including non-isothermal and large scale yielding.

The micromechanisms of cleavage fracture in bainitic steels have been described by a number of authors (for a recent review, see e.g. [10,16]). Here it is enough to say that ahead of a crack front a number of microcracks are nucleated from defects (carbides, cracks arrested at grain boundaries), as depicted in Fig. 1. This population of microcracks (length, l_0) is assumed to be described by a power law given by:

$$p(l_0)\mathrm{d}l_0 = \frac{\alpha_b}{l_0^{\beta_b}}\mathrm{d}l_0 \tag{1}$$

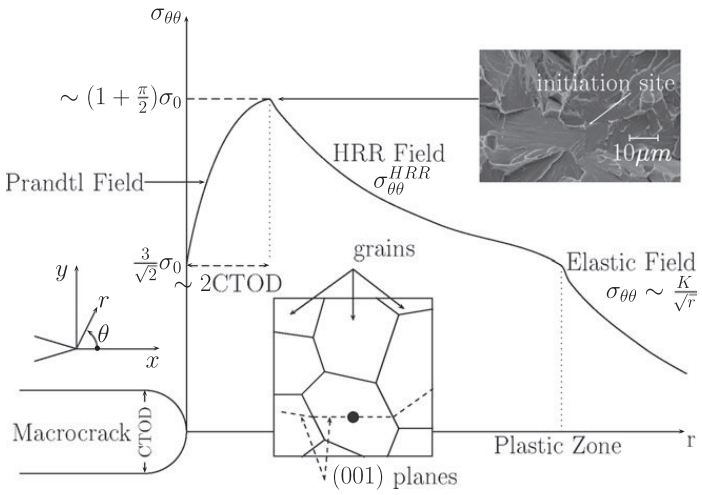


Fig. 1. Schematic representation of the variations of the tensile stress ahead of a blunted crack front (SSY conditions).

where α_b and β_b are material constants. It should be noted that the Beremin model leads to a Weibull law only when the defect population can be represented by a power law (see e.g. [10]). The Beremin model is based on the weakest link theory [17,18] which states that fracture is initiated when a microcrack located ahead of the crack front is submitted to the Griffith stress. The probability of failure $p(\sigma)$ of a representative volume element, V_0 is given by:

$$p(\sigma) = \int_{l_{0c}}^{\infty} \frac{\alpha_b}{l_0^{\beta_b}} \mathrm{d}l_0 \tag{2}$$

with $l_{0c} = 2E\gamma_s/(\delta\sigma_c^2)$, where E is the Young's modulus, γ_s the "effective" surface energy and δ a numerical constant close to 1.

The Beremin theory can easily be applied to the crack front situation, provided that the local stress–strain field is known. An approximation of this field valid for small scale yielding (SSY) conditions is shown in Fig. 1. Crack front blunting can be approximated with the Prandtl field (see, e.g. [19]). The Hutchinson [20], Rice and Rosengren [21] (HRR) field gives the stress distribution in the plastic zone ($r < r_p$) beyond the maximum value of the opening stress which is on the order of $\sigma_0(1+\pi/2)$ where σ_0 is the yield strength of the material. Beyond r_p the elastic stress field is represented by the K-stress singularity. Within the immediate vicinity of the crack front, the elastic strains are negligible compared to the plastic strains and therefore only the plastic part of the stress–strain relation enters in the asymptotic analysis of near crack front fields. We consider the power law constitutive relation where the uniaxial plastic strain, ϵ_p is related to the uniaxial stress, σ, by:

$$\left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_0}\right) = \alpha_p \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{1/n} \tag{3}$$

where σ_0 is the yield strength, ϵ_0=σ_0/E is the yield strain, α_p is a material constant and n is the work hardening exponent. With reference to polar coordinates, r and θ centered at the crack front, the asymptotic HRR crack front stress can be written as:

$$\sigma_{ij}(r,\theta) = \sigma_0 \left(\frac{J}{\epsilon_0\sigma_0\alpha_p I_n r}\right)^{\frac{n}{n+1}} \tilde{\sigma}_{ij}(n,\theta) \tag{4}$$

where J is the J-integral introduced by Rice, the dimensionless constant I_n and the θ-variations of the dimensionless function $\tilde{\sigma}_{ij}$ depend on n and on whether plane strain or plane stress conditions prevail in the vicinity of the crack front [22].

In the following, only plane strain conditions are considered. The crack front probability of failure P_r can thus be written as:

$$P_r = 1 - \exp\left[-\frac{\int_{PZ} \sigma_I^m \frac{\mathrm{d}V}{V_0}}{\sigma_u^m}\right] = 1 - \exp\left[\frac{\sigma_w^m}{\sigma_u^m}\right] \tag{5}$$

where the mth-root of the integral term is known as the "Weibull stress", σ_w and the volume integral is extended over the whole plastic zone, V_p. In this expression σ_I is the maximum principal stress and V_0 is the representative volume element. The normalizing stress, σ_u, is given by $\sigma_u = (m/2\alpha_b)^{1/m}\sqrt{2E\gamma_s\delta}$, where m is the Weibull shape factor. Applying in Eq. (5) the expression given by Eq. (4) (i.e. neglecting the crack blunting stress), σ_w is expressed as:

$$\sigma_w^m = \frac{B}{V_0}\int_{\theta=-\pi}^{\pi}\int_{r=0}^{r_p(\theta)} \sigma_I^m r\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta \tag{6}$$

where B is the specimen thickness. In Eq. (4) for SSY conditions, $J \sim K^2(1-\nu^2)/E$ where ν is the Poisson coefficient. This means that the HRR maximum principal stress can be expressed as:

$$\sigma_I^{HRR}(r,\theta) = \sigma_0 \left(\frac{K^2(1-\nu^2)}{E\epsilon_0\sigma_0\alpha_p I_n r} \right)^{\frac{n}{n+1}} \tilde{\sigma}_I(n,\theta) \tag{7}$$

while the plastic zone size r_p which is a function of θ is proportional to K^2/σ_0^2. Making the change in variable $u = \frac{r}{K^2/\sigma_0^2}$, it is found that the Weibull stress can be expressed as:

$$\sigma_w^m = \frac{B\sigma_0^{m-4}K^4}{V_0} \underbrace{\int_{\theta=-\pi}^{\pi} \tilde{\sigma}_{ij}(\theta) \int_{u=0}^{u_{plastic}(\theta)} \left(\frac{1-\nu^2}{\alpha_p I_n u} \right)^{\frac{mn}{n+1}} u \, du \, d\theta}_{=C_{m,n}} \tag{8}$$

which leads to the Beremin expression which was initially written as:

$$\ln\left(\frac{1}{1-P_r}\right) = \frac{BK_I^4\sigma_0^{m-4}C_{m,n}}{V_0\sigma_u^m} \tag{9}$$

The coefficient $C_{m,n}$ can be determined by integration from the following expression:

$$C_{m,n} = \left(\frac{1-\nu^2}{\alpha_p I_n} \right)^{\frac{mn}{n+1}} \frac{1}{2-\frac{mn}{n+1}} \int_{-\pi}^{\pi} \tilde{\sigma}_{ij}(\theta) \left[u^{2-\frac{mn}{n+1}} \right]_0^{u_p(\theta)} d\theta \tag{10}$$

provided that $m < 2(n+1)/n$. Further analytical calculations are not possible because the analytical variations of r_p and therefore u_p with θ and n are not known. It is therefore necessary to perform numerical elastoplastic simulations to evaluate $C_{m,n}$.

3. Determination of $C_{m,n}$

According to the original Beremin model, the coefficient $C_{m,n}$ is a function of m and n but is independent on K_I, σ_0 and E. Detailed finite element simulations have allowed us to study the influence of K_I, σ_0 and E on this parameter, in order to provide a table of numerical values for this coefficient.

3.1. Simulation parameters

All the calculations are made under plane strain assumption. To simulate the fatigue crack, a virtual initial crack blunting δ_0 is introduced at the crack front (Fig. 2b) According to McMeeking [19], this initial blunting does not modify the stress–strain field at the crack front if the blunting reached in the analysis is five times larger than δ_0. As we are interested on the values of K_{IC}, the mesh developped for this study, see Fig. 2a, fulfils the requirements of ASTM standards [23]. In the ratio a_0/W, a_0 represents the crack length, while W is the in-plane dimension of the CT specimen. The ratio a_0/W is taken to be equal to 0.5 since the ASTM standards requires $0.45 \leqslant a_0/W \leqslant 0.55$ for the analyses of CT specimens in terms of K_{IC}. It has been verified that the results presented hereafter are independent on the value of the ratio a_0/W in the range $a_0/W \in [0.45, 0.55]$. $C_{m,n}$ is then calculated via a post-processing. All calculations are made using a large deformation formulation and assuming small scale yielding. Finite element calculations are performed to evaluate stresses and strains around the crack front so as to precisely evaluate stresses and strains. Plastic strain is very large so that the material becomes quasi-incompressible. In that case, displacement based finite elements provide poor estimates of the pressure and consequently of the principal stresses so that the calculation of the Weibull stress σ_w may become erroneous. To solve this problem, it is possible to use square (2D/4 nodes) or hexahedral (3D/8 nodes) linear elements together with the selective integration technique [24]. In order to be able to use quadratic elements, mixed three-field nearly incompressible elements [25,26] can be

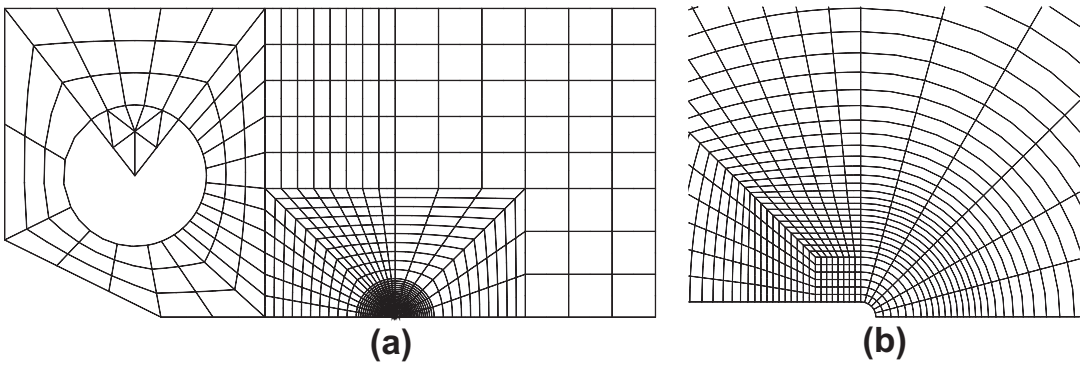


Fig. 2. (a): View of the complete mesh used in 2D-calculations, (b) Mesh at the crack front and initial crack blunting.

employed. This solution was selected in this work. In order to stay close to the original studies of [19], the behaviour chosen for the material obeys the following equations:

$$\begin{cases} \epsilon = \sigma/E & \text{for the elastic part } (\epsilon < \epsilon_0) \\ \epsilon_p = \epsilon_0 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{1/n} - \frac{\sigma}{E} & \text{for the plastic part } (\epsilon > \epsilon_0) \end{cases} \tag{11}$$

3.2. Influence of K_I

To study the influence of K_I on $C_{m,n}$, various simulations were made. Similar calculations have been performed by others (see e.g. [27,28]). However these authors have not given tables which can be used to calculate $C_{m,n}$ for various values of n and m. In the present study,for a given initial crack blunting δ_0 the value of $C_{m,n}$ is calculated at each increment for which the current value of δ lies within the limits $\delta \in [5\delta_0, 15\delta_0]$. The lower limit of this interval corresponds to the restriction made by McMeeking [19] while the upper limit is just a safety bound to avoid the buckling of elements constituting the crack front. In terms of K_I, a mesh designed with an initial bunting δ_0 will cover a range of $[\sqrt{5}K_{\delta_0}, \sqrt{15}K_{\delta_0}]$, where $K_{\delta_0} \sim \sqrt{\delta_0 \sigma_0 E/0.6}$ [19,29]. Thus, to cover a wide range of K_I values, corresponding to typical values for brittle fracture, three different initial blunting values were used ($\delta_0 = 6$ μm, 24 μm and 48 μm). The calculations were made for numerous couples (σ_0, n) and were analysed for three values of m (15, 25 and 35). The results presented in Fig. 3 are those for simulations with $\sigma_0 = 500$ MPa and $n = 0.10$. Fig. 3 shows that once the value of $5\delta_0$ is reached, the value of $C_{m,n}$ can be considered as constant, which validates the hypothesis of the Beremin model concerning the insensitivity of $C_{m,n}$ to K_I.

3.3. Influence of σ_0 and E

In this part we have selected one mesh (with an initial blunting $\delta = 6$ μm) and analysed the sensitivity of $C_{m,n}$ to variations of σ_0. E, n were fixed and three values of σ_0 were chosen (300, 500 and 700 MPa). The results were post-processed with three values of m (15, 25 and 35). Fig. 4 shows that the values of $C_{m,n}$ are very sensitive to the value of σ_0 chosen. These variations seem to be proportional to $(1/\sigma_0)^\beta$ (where β is a coefficient to be determined). Further calculations highlighted that $C_{m,n}$ also varies with E, according to E^β . It appears therefore that $C_{m,n}$ coefficient is not independent on the values selected for E and σ_0, its dependence on E and σ_0 being of the form $\left(\frac{E}{\sigma_0}\right)^\beta$. The $C_{m,n}$ coefficient can therefore be written as:

$$C_{m,n} = \left(\frac{E}{\sigma_0}\right)^\beta C^0_{m,n} \tag{12}$$

where $C^0_{m,n}$ is a constant dependending on (m, n) but supposed to be independent on E, σ_0 and K_I.

3.4. Sensitivity of $C_{m,n}$ with respect to n

As depicted in Fig. 5, $C_{m,n}$ is sensitive to the variations of the strain hardening exponent. However, the variation of $\log_{10}(C_{m,n})$ with n is almost linear.

3.5. $C^0_{m,n}$

Analysis of the influence of n and m on the value of β showed that this exponent can be approximated by:

$$\beta = \frac{-4n}{n^2+1}(1 - m/10) \tag{13}$$

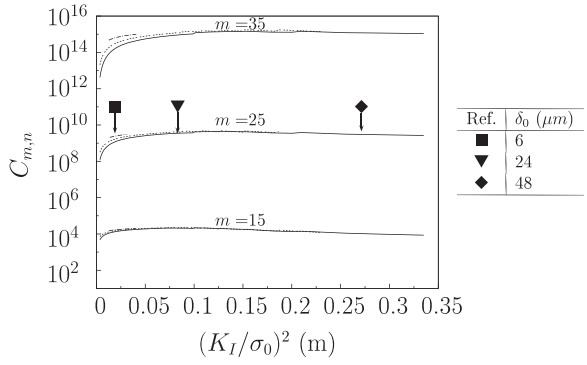


Fig. 3. Influence of K_I on the value of $C_{m,n}$ for three values of m ($E = 200$ GPa, $\sigma_0 = 500$ MPa and $n = 0.10$).

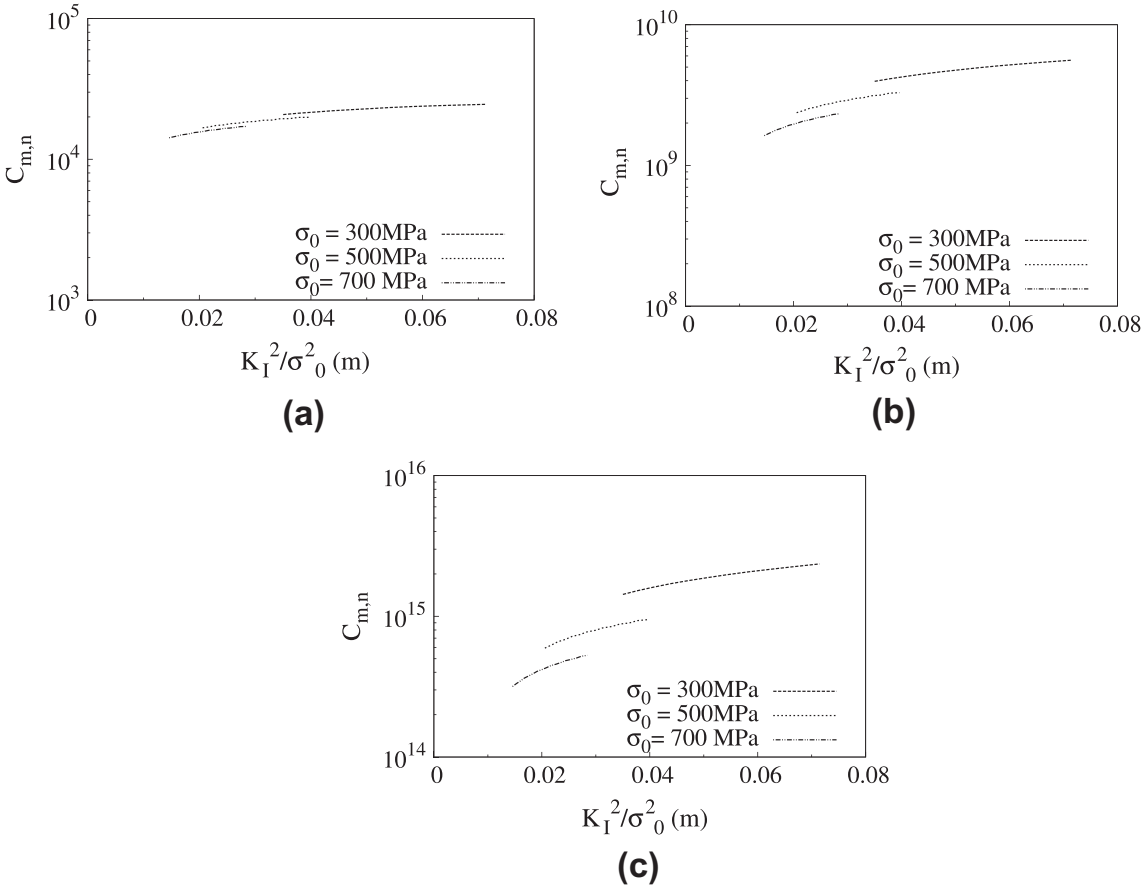


Fig. 4. Variations of $C_{m,n}$ with respect to σ_0 ($E = 200$ GPa and $n = 0.10$).The values of m are: (a) $m = 15$, (b) $m = 25$, (c) $m = 35$.

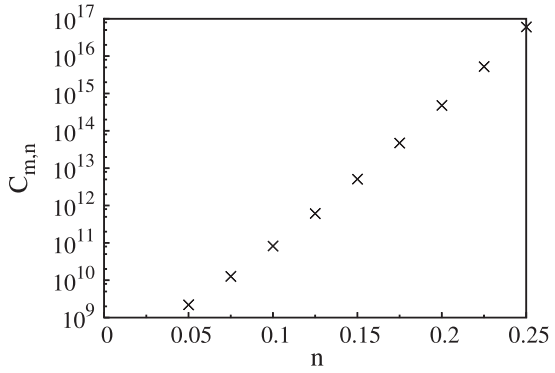


Fig. 5. Variations of $C_{m,n}$ with respect to n ($E = 200$ GPa and $\sigma_0 = 500$ MPa).

for $n \in [0.05, 0.30]$ and $m \in [10, 40]$. Thus the failure probability can be rewritten as:

$$\begin{cases} P_r = 1 - \exp\left(-\frac{\sigma_w^m}{\sigma_u^m}\right) \\ \sigma_w = \frac{\sigma_0^{m-4} K_I^4 B}{V_0} \left(\frac{E}{\sigma_0}\right)^{\frac{-4n}{n^2+1}(1-m/10)} C_{m,n}^0 \end{cases} \tag{14}$$

Fig. 4 was replotted taking into account the β correction (Fig. 6). It appears that $C_{m,n}^0$ is no longer dependent on the value σ_0 chosen. Fig. 7 indicates that this modification does not affect the independence of $C_{m,n}^0$ to K. The values of $C_{m,n}^0$ are reported in Fig. 13.

4. Methodology for the application of Beremin model

In this section the methodology recommended for the application of Beremin model is presented in a flow chart (Fig. 8).

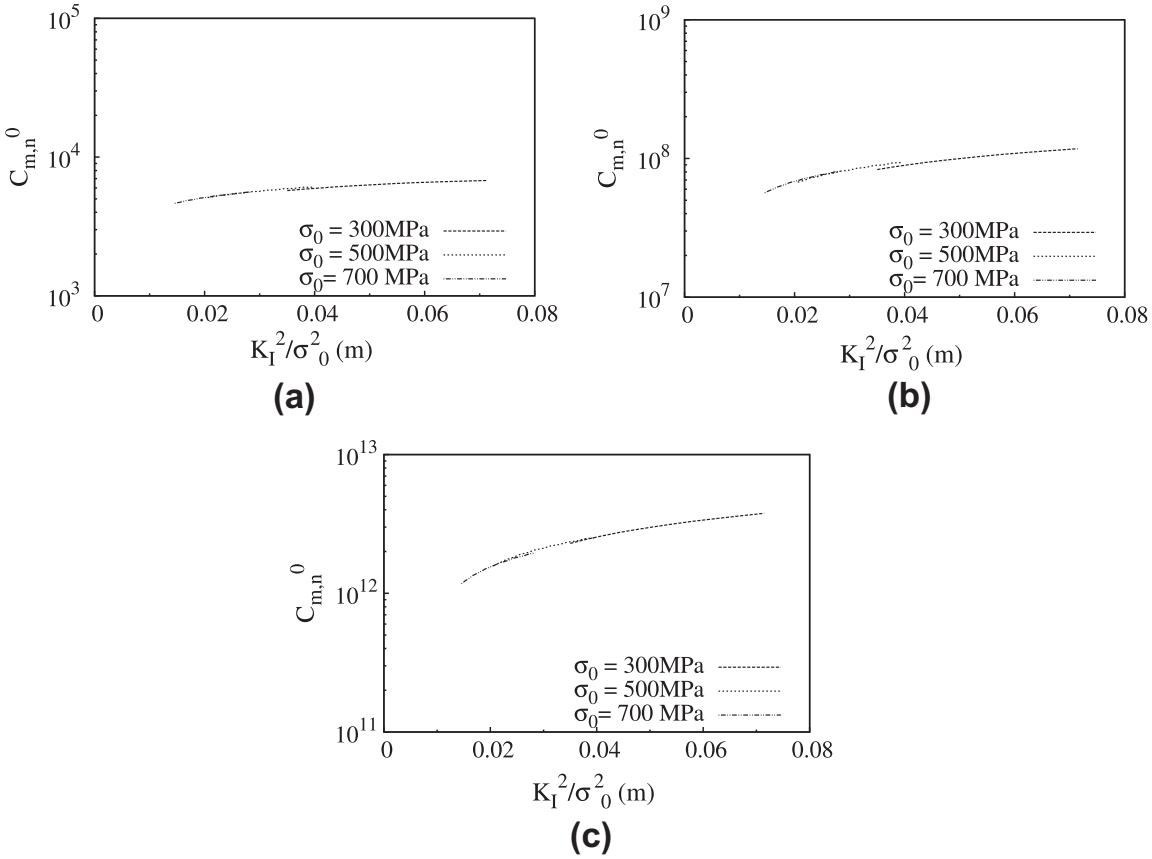


Fig. 6. Variations of $C_{m,n}^0$ with respect to σ_0 ($E = 200$ GPa and $n = 0.10$). The values of m are: (a) $m = 15$, (b) $m = 25$, (c) $m = 35$.

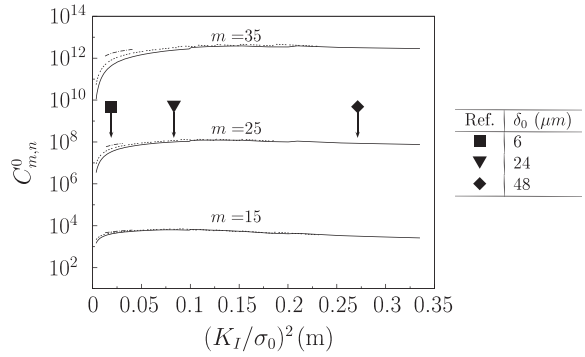


Fig. 7. Influence of K_I on the value of $C_{m,n}^0$ ($E = 200$ GPa, $\sigma_0 = 500$ MPa and $n = 0.10$).

The first step is the determination of the flow properties of the material (E, σ_0 and n). In many cases this determination is made through experiments. In ferritic steels, the work hardening coefficient is not strongly dependent on temperature, unlike σ_0. In the absence of many experimental results, interpolation and extrapolation of the variations of σ_0 with temperature can be made using theoretical or semi-empirical expressions proposed by a number of authors (see e.g. [3,30,31]).

The second step is the experimental determination of fracture toughness using for instance CT specimens with deep cracks and following the ASTM standards [23]. A close examination to Eq. (14) shows that to a first approximation, for a given probability of failure the product $K_I\sigma_0^{m/4-1}$ is constant. Strictly speaking this expression contains other terms including m. However, it can be shown that the ratio $\frac{4n}{n^2+1}\frac{1-m/10}{m/4-1}$ is smaller than 0.05 when $0.05 < n < 0.15$ and $10 < m < 40$ which are typical values found for ferritic steels. The identification procedure consists in plotting on a log–log scale the variation of K_I with σ_0, as indicated schematically in the flow chart of Fig. 8. A linear function $\ln(K) = a\ln(\sigma_0)$ which gives a best fit to the experimental values is determined using mean least squares method. For a given specimen geometry, let N be the total number of available K_I values. Let $(K_{I,i})_{i\in[0,N]}$ and $(\sigma_{0,i})_{i\in[0,N]}$ be two runs. For $i \in [0, N]$ $K_{I,i}$ is the toughness of the ith measure and $\sigma_{0,i}$ the associated σ_0. Using the least mean squares method, the slope a is calculated as:

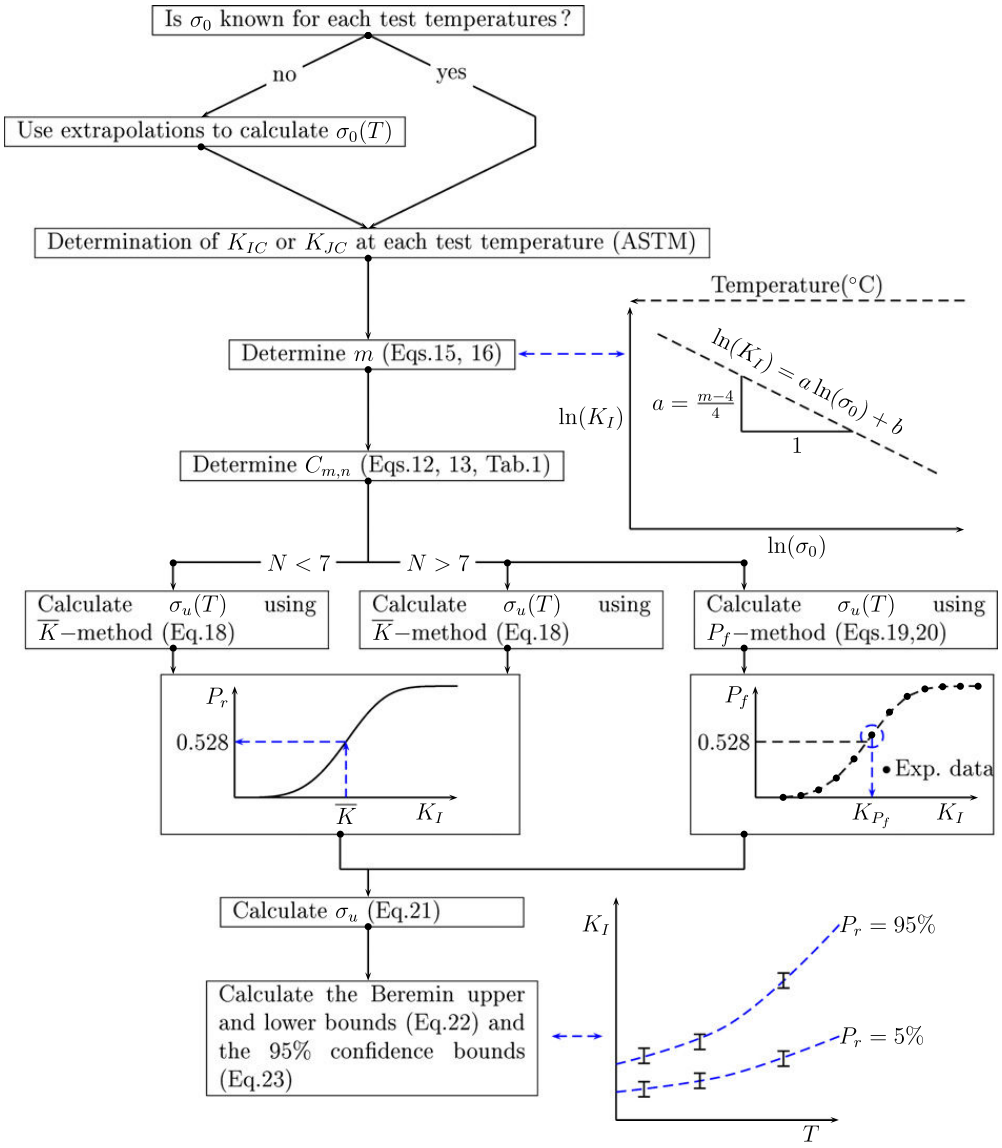


Fig. 8. Flow chart for calculation of the Beremin upper and lower bounds as well as the 95% confidence bounds.

$$a = \frac{1/N\sum_{i=0}^{N}\ln(\sigma_{0,i})\ln(K_{I,i}) - \overline{\ln(\sigma_0)\ln(K_I)}}{1/N\sum_{i=0}^{N}(\ln(\sigma_{0,i})) - (\overline{\ln(\sigma_0)})^2} \tag{15}$$

where $\overline{\ln(K_I)}$ and $\overline{\ln(\sigma_0)}$ are the mean over the N tests of $\ln(K_I)$ and $\ln(\sigma_0)$ respectively. The value of m is then given by:

$$m = -4a + 4 \tag{16}$$

At this stage, $\sigma_0(T)$, $n(T)$, m and B are known. The value of $C^0_{m,n}$ and therefore that of $C_{m,n}$ is calculated from Eqs. (12) and (13) and Table 6. The value of V_0 is arbitrarily taken as the volume of the former austenitic grains (here $V_0 = (50\mu m)^3$). The next step is calculation of σ_u. Two approaches are suggested for that calculations: (i) the $\overline{K}$-method and (ii) the P_f-method which uses an estimator to predict the failure probability.

(i) $\overline{K}$-method For a given specimen geometry and a given temperature T, it is assumed that the values of K_I follow a Weibull distribution. The principle is to position the Weibull repartition function such that the inflexion point is located at the mean toughness $\overline{K_I}(T)$. The abscissa of the inflexion point is the value for which $\frac{d^2P_r}{dK^2}(K_{inflexion}) = 0$, with P_r defined in Eq. (9). It is found that $K_{inflexion}$ verifies Eq. (17). Assuming that $K_{inflexion} = \overline{K_I}(T)$, Eq. (17) may be transformed to Eq. (18) and the value of $\sigma_u(T)$ can be calculated.

$$K_{inflexion} = \left[\frac{3}{4}\frac{\sigma_u^m(T)V_0}{BC_{m,n}\sigma_0^{m-4}(T)}\right]^{1/4} \tag{17}$$

$$\sigma_u(T) = \left[\frac{4}{3}\frac{BC_{m,n}\sigma_0^{m-4}(T)\overline{K_I}^4(T)}{V_0}\right]^{1/m} \tag{18}$$

Table 1
Sets of coefficients (c,d) for n tests available – determined by Wu et al. [33].

N	c	d
10	0.37	0.24
15	0.54	0.85
20	0.49	0.32
25	0.47	0.13
30	0.53	0.41
35	0.57	0.64
50	0.56	0.42

Replacing K_I by $K_{inflexion}$ in Eq. (9) it is found that $P_r(K_{inflexion}) = 1 - \exp(-3/4) \sim 0.528$. Thus this method amounts to associating a failure probability of 52.8% with $\overline{K_I}(T)$. (ii) P_f-method. A common way to analyse intermediate size data sets is to use rank probability statistics. For a given specimen geometry and a given temperature T, the principle is to associate a cumulative failure probability with each test. Let N be the number of tests made on a specimen geometry at a given temperature T. The results are rank-ordered based on the value of K_I. Thus the specimen that breaks at the lowest value of K_I has the rank 1 and the one that breaks at the highest value of K_I the rank N. For $i \in [1,N]$, the cumulative failure probability of the specimen ranked i is given by Eq. (19), where c and d may take different values.

$$P_f(i) = \frac{i-c}{N+d} \tag{19}$$

Possible values of c and d are:

- $c = 0.3$ and $d = 0.4$ which is the solution proposed by Lipton and Sheth [32]
- (c,d) are function of the number of results available, as suggested by Wu et al. [33]. Some values, taken from their study and used in the next section are presented in Table 1.

Once a P_f value is attributed to each value of K_I, it is possible to define $K_{P_f}(T)$ as the experimental value of $K_I(T)$ whose estimated probability of failure is the closest to 52.8% (which is the value taken from the cumulative probabilty of failure P_r at the inflexion point). The value of $\sigma_u(T)$ is then calculated as:

$$\sigma_u(T) = \left[\frac{BC_{m,n}\sigma_0^{m-4}(T)K_{P_f}^4(T)}{V_0 \ln\left(\frac{1}{1-P_f}\right)}\right]^{1/m} \tag{20}$$

where P_f is the estimated probability of failure associated with the value $K_{P_f}(T)$.

The $\overline{K}$-method is recommended when a limited number of results is available ($N < 7$).

In the original Beremin model, σ_u is assumed to be independent on the temperature (at least in the pure brittle regime). Whatever the method chosen to calculate $\sigma_u(T)$, the value of σ_u used in the model is taken equal to the average of $\sigma_u(T)$ over each test temperature and each specimen thickness. Let N_{tot} be the number of $\sigma_u(T)$ calculated, and $s_{\sigma_u(T)}$ the standard deviation of the value $\sigma_u(T)$. Assuming that the error made in the estimation of $\sigma_u(T)$ follows a normal distribution, the 95% confidence bounds on the identification of σ_u are defined as:

$$\sigma_u = \overline{\sigma_u(T)} \pm 1.96\frac{s_{\sigma_u(T)}}{\sqrt{N_{tot}}} \tag{21}$$

To see if the experimental values follow effectively a Weibull distribution, defined by (m,σ_u), the method of Kolmogorov–Smirnov can be used to compare the theoretical distribution to the experimental one (see e.g. [34]).

Once all the parameters are obtained, one can calculate the upper and lower bounds using Eq. (22). In this equation, $x\%$ can be replaced by any value. Usually, x takes the value of 5 (lower bound), 63.2 and 95 (upper bound).

$$K_{x\%} = \left(\frac{\ln\left(\frac{1}{1-x\%}\right)\sigma_u^m V_0}{\sigma_0^{m-4} BC_{m,n(T)}}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{22}$$

Using Eq. (21), the 95% confidence bounds on the calculation of $K_{x\%}$ can be written as:

$$K_{x\%} = \left(\frac{\ln\left(\frac{1}{1-x\%}\right)\sigma_u^m V_0}{\sigma_0^{m-4} BC_{m,n(T)}}\right)^{\frac{1}{4}} \left(1 \pm 1.96\frac{s_{\sigma_u(T)}}{\sqrt{N_{tot}}\sigma_u}\right)^{\frac{m}{4}} \tag{23}$$

5. Application to the Euro fracture toughness database

As mentioned in the introduction, only specimens presenting pure brittle fracture ($\Delta a < 0.2$ mm) were retained for the application of Beremin model. Table 2 indicates the number of specimens used for the application.

Table 2
Number of "valid" tests ($\Delta a < 0.2$ mm) : 491.

	$T = -154$ °C	$T = -110$ °C	−91 °C	−60 °C	−40 °C	$T = -20$ °C	$T = 0$ °C
$CT_{12.5}$	31	55	31	57	13	3	–
$CT_{25.0}$	35	–	34	34	22	7	–
$CT_{50.0}$	30	–	30	30	28	17	–
$CT_{100.0}$	–	–	15	–	–	15	4

5.1. Identification of $\sigma_0(T)$ and $n(T)$

As part of the European fracture toughness data set, tensile tests were performed at −154, −91, −60, −40, −20 and 0 °C. Identification of the parameters $\sigma_0(T)$ and $n(T)$ at 0 °C using Eq. (3) is presented in Fig. 9a. There was no tensile tests at −110 °C. Thus Lean model[1] [30] was used to calculate the value $\sigma_0(-110\,^\circ\text{C})$ (the black dot in Fig. 9b). All results are shown in Fig. 9b and compared with the experimental lower yield strength yield, $\sigma_{0.2}(T)$ reported by Heerens and Hellmann [4]. The yield strength identified with the model σ_0 is slightly lower than the experimental value $\sigma_{0.2}$ because of the existence of a plateau on the tensile curves, as observed in Fig. 9a.

5.2. Determination of m

For each specimen geometry, the linear regression corresponding to the least mean squares method was used. Fig. 10 presents the results obtained for CT_{25} specimens. Application of Eq. (15) provides the slope of the linear regression. m is then calculated using Eq. (16). After rounding to the closest integer, it is found that $m = 24$, which is a value close to that reported in the original Beremin work on another pressure vessel steel [1]. It is worth indicating that in their study on the application of Beremin-type model to Euro-material, Wasiluk et al. [35] have also concluded that m parameter was independent of temperature in 22NiMoCr37 pressure vessel steel.

5.3. Calculation of $C_{m,n}$

At this stage, the values of E, $\sigma_0(T)$, $n(T)$ and m are known. The value of the coefficient $C_{m,n}$ is calculated at each test temperature using Eqs. (12) and (13) and Table 6. However, at some temperature (e.g. −91 °C), the value of $C^0_{m,n}$ corresponding to the power law hardening exponent n is not given in Table 6 ($n(-91\,^\circ\text{C}) = 0.0675$). As mentioned in Section 3.4, for a given m, variations of $\log_{10}(C^0_{m,n})$ with n are almost linear. That is why a linear interpolation was made to get a precise value of $C^0_{m,n}$. Values for $C_{m,n}$ are given in Table 3. It is worth noting that these values of $C_{m,n}$ slightly increase with temperature, as already observed in the original Beremin study [1].

5.4. Determination of σ_u using $\overline{K}$ or P_f

To obtain σ_u the two steps presented in the previous section were followed:

- Calculation of $\sigma_u(T)$ for each test temperature and each specimen geometry
- Calculation of the mean value σ_u

(i) $\sigma_u(T)$ was calculated using both $\overline{K}$-method and P_f-method. For the P_f-method the two estimators proposed in [32,33] and indicated previously were used. The aim was to evaluate their relative influence on the calculated values of $\sigma_u(T)$. Table 4 shows all results obtained using the different methods.

(ii) Once all the values of $\sigma_u(T)$ are determined, σ_u is calculated using Eq. (21). It is thus found that:

$$\sigma_{u,\overline{K}} = 2592 \pm 37 \text{ MPa}$$
$$\sigma_{u,P_fLi.} = 2587 \pm 38 \text{ MPa}$$
$$\sigma_{u,P_fWu.} = 2606 \pm 34 \text{ MPa}$$

These results highlight the fact that there is no significant difference between the values of σ_u obtained with the three methods. It should be added that in the above analysis, no difficulty was found in the determination of m and σ_u parameters, i.e. these parameters were found to have unique values. The nonuniqueness has been discussed by a number of authors (see in particular Gao et al. [36]).

(iii) Once the value of σ_u is known, it is possible to check if the theoretical Weibull distribution defined by m and σ_u is compatible with the experimental distribution. This verification can be done using the Kolmogorov–Smirnov test. Fig. 11a

[1] $\frac{1}{\sigma_0(T)} = \frac{1}{\sigma_0(OK)} + BT$, where $\sigma_0(OK)$ is the yield strength at OK, B a constant to be determined and T the temperature in Kelvin.

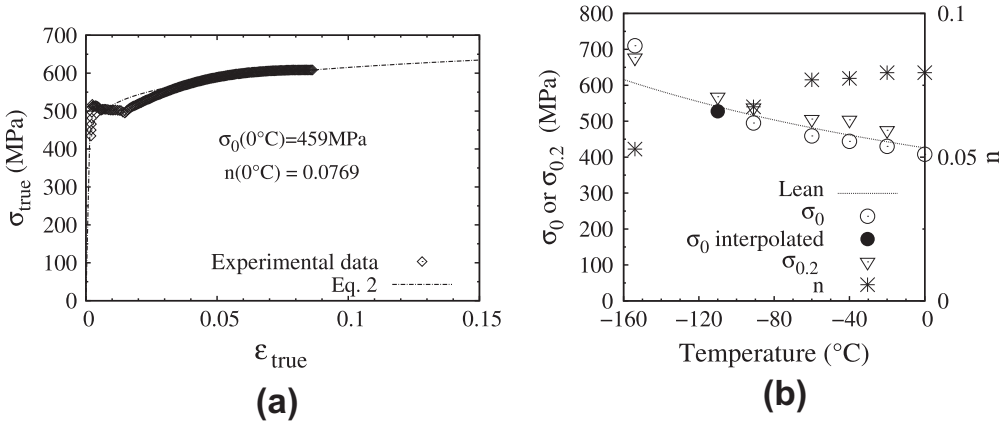


Fig. 9. (a) Identification of the power law hardening at 0 °C (b) Evolution of σ_0 and n with the temperature.

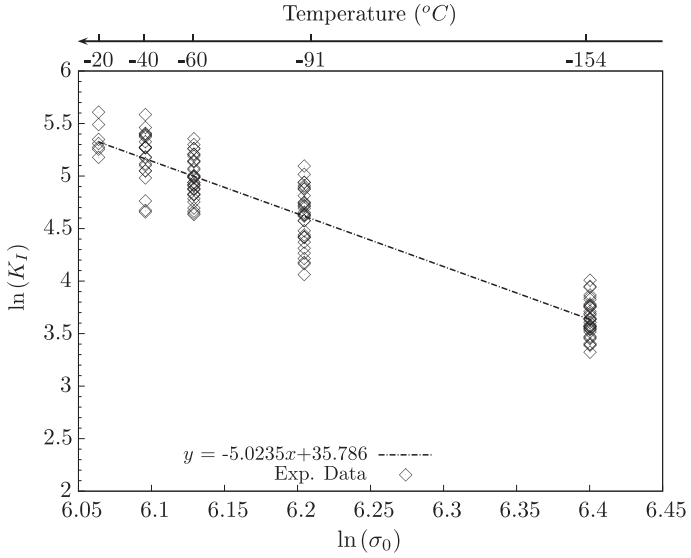


Fig. 10. Calculation of m for the CT_{25} specimens.

Table 3
Values of $C_{m,n}$ coefficient calculated at each test temperature.

	T = −154 °C	−110 °C	−91 °C	−60 °C	−40 °C	−20 °C	0 °C
$C_{m,n}$	1.60 10^8	2.29 10^8	2.75 10^8	3.89 10^8	4.02 10^8	4.41 10^8	7.75 10^8

shows good agreement between theoretical and experimental distributions for CT_{25} at −154 °C (which is representative of a very significant portion of the results) while Fig. 11b highlights an isolated case of lack of agreement between theory and experiments for CT_{50} at −60 °C. This problem has been raised by a number of authors (e.g. [6,37]). Invoking the presence of inhomogeneities as the origin of the large scatter observed at this temperature, these authors introduced a bi-modal Weibull distribution to describe these tests. Here it suffices to say that since the theoretical distribution does not match the experimental distribution; at this temperature and for this specimen geometry, many data points will be out of the bounds predicted by the present unimodal Beremin model. The effect of the presence of inhomogeneities in the application of the Beremin model is discussed and modelled in another study [38]. In particular it will be shown that the presence of these inhomogeneities introduces limitations to the simple $K_I^4 B$ size effect which is only valid for a unimodal model of failure, as underlined elsewhere by one of the authors [39].

5.5. Determination of the upper and lower bounds of the DBT

The bounds are determined with Eqs. (22) and (23) using the value of σ_u obtained in the previous section. Because of the relative insensitivity of σ_u to the method used for its calculations, the value is taken as equal to 2592 MPa (value obtained with the $\overline{K}$-method). From Fig. 12, it is noted that the Beremin model correctly describes both the scatter in the results and

Table 4
Calculation of $\sigma_u(T)$: Comparison between the three methods. For each test specimen and each temperature the upper box corresponds to the value of σ_u (MPa) determined from $\overline{K}$-method, the intermediate box corresponds to the value determined from the P_f-method using estimator given by Eq. 19 with $c = 0.3$ and $d = 0.4$ [33] while the lower box corresponds to the value determined from the P_f-method using Table 2.

	$T = -154$ °C	−110 °C	−91 °C	−60 °C	−40 °C	−20 °C	0 °C
$CT_{12.5}$	2445	2513	2527	2552	2593	2469	–
	2447	2507	2538	2569	2593	2419	–
	2452	2515	2554	2577	2608	2571	–
$CT_{25.0}$	2505	–	2567	2593	2620	2624	–
	2499	–	2569	2592	2645	2609	–
	2502	–	2586	2592	2648	2668	–
$CT_{50.0}$	2557	–	2588	2740	2639	2655	–
	2551	–	2593	2713	2628	2695	–
	2564	–	2599	2733	2628	2685	–
$CT_{100.0}$	–	–	2623	–	–	2747	2700
	–	–	2626	–	–	2757	2603
	–	–	2655	–	–	2747	2360

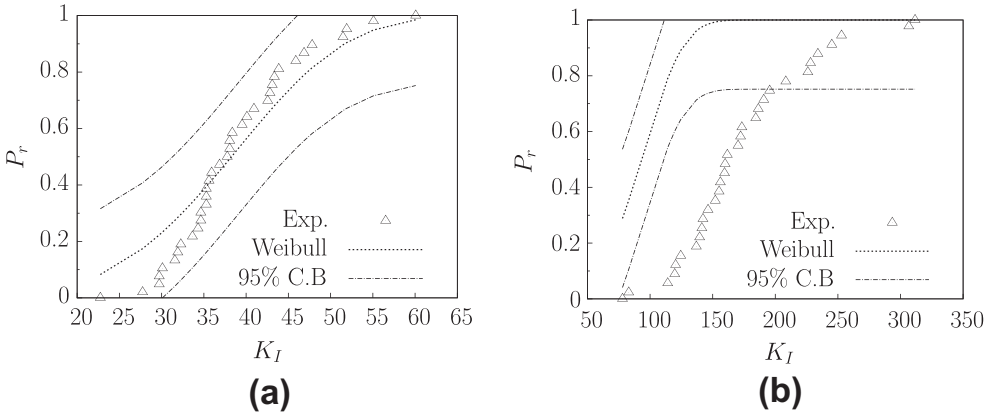


Fig. 11. Comparison of the experimental and the theoretical distributions obtained with the $\overline{K}$-method. (a): CT_{25} at −154 °C (b): CT_{50} at −60 °C. (C.B means 95% confidence bounds.)

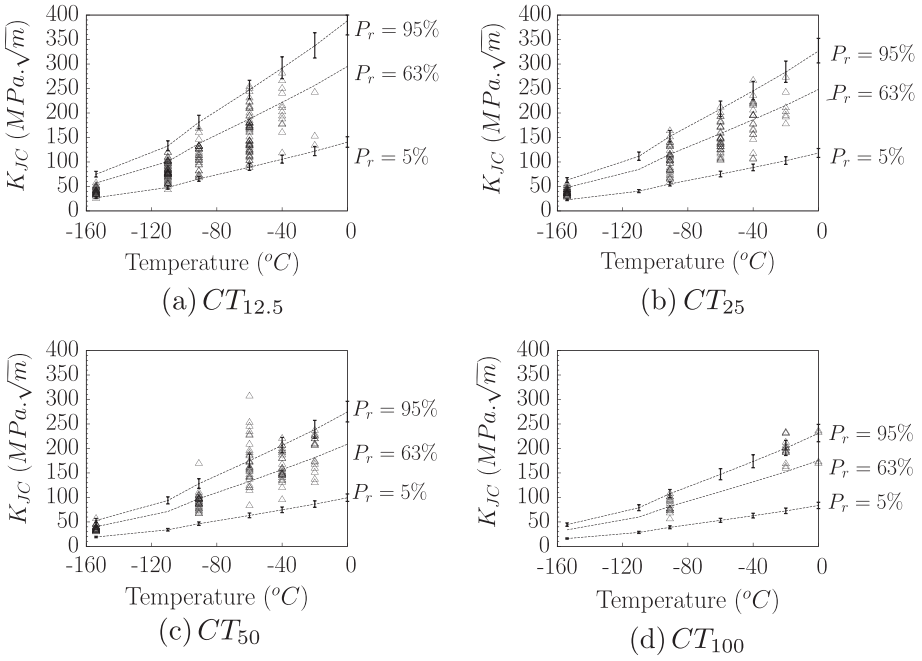


Fig. 12. Prediction of the scatter using Beremin model with $\overline{K}$-method.

Table 5
Values of $\sigma_u(T)$ calculated for $CT_{12.5}$ using 3D simulations.

	$T = -154$ °C	−91 °C	−40 °C
$\overline{K}$ (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	39.75	112.5	205.9
$\sigma_u^{3D}(T)$ (MPa)	2430	2460	2520
σ_w/σ_w^{3D}	1.034	1.041	1.038
$\sigma_u(T)$ (MPa)	2515	2561	2609

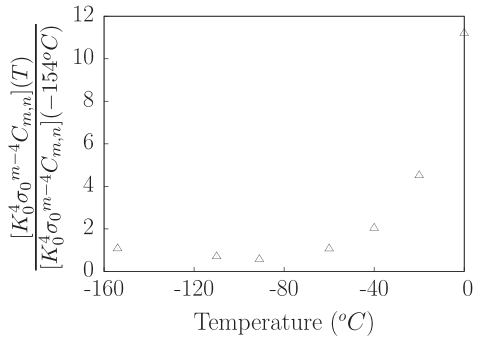


Fig. 13. Comparison of Master curve analysis and Beremin model.

Table 6
Table of coefficient $C_{m,n}^0$.

$C_{m,n}^0$	$n = 0.025$	0.050	0.075	0.100	0.125	0.150	0.175	0.200	0.225	0.250
$m = 10.0$	4.17e+01	4.96e+01	5.97e+01	7.30e+01	9.09e+01	1.16e+02	1.51e+02	2.03e+02	2.83e+02	4.09e+02
11.0	1.04e+02	1.20e+02	1.42e+02	1.70e+02	2.09e+02	2.65e+02	3.47e+02	4.75e+02	6.78e+02	1.02e+03
12.0	2.64e+02	2.97e+02	3.41e+02	4.03e+02	4.91e+02	6.22e+02	8.24e+02	1.15e+03	1.69e+03	2.65e+03
13.0	6.76e+02	7.42e+02	8.35e+02	9.72e+02	1.18e+03	1.50e+03	2.01e+03	2.88e+03	4.40e+03	7.21e+03
14.0	1.75e+03	1.87e+03	2.07e+03	2.38e+03	2.87e+03	3.68e+03	5.03e+03	7.40e+03	1.18e+04	2.02e+04
15.0	4.56e+03	4.77e+03	5.18e+03	5.91e+03	7.13e+03	9.22e+03	1.29e+04	1.95e+04	3.24e+04	5.84e+04
16.0	1.20e+04	1.23e+04	1.31e+04	1.48e+04	1.79e+04	2.35e+04	3.36e+04	5.27e+04	9.09e+04	1.72e+05
17.0	3.17e+04	3.17e+04	3.35e+04	3.76e+04	4.57e+04	6.07e+04	8.91e+04	1.45e+05	2.60e+05	5.17e+05
18.0	8.42e+04	8.27e+04	8.61e+04	9.65e+04	1.18e+05	1.59e+05	2.40e+05	4.04e+05	7.58e+05	1.57e+06
19.0	2.25e+05	2.17e+05	2.23e+05	2.49e+05	3.07e+05	4.23e+05	6.56e+05	1.14e+06	2.23e+06	4.85e+06
20.0	6.04e+05	5.72e+05	5.82e+05	6.50e+05	8.09e+05	1.14e+06	1.81e+06	3.28e+06	6.66e+06	1.51e+07
21.0	1.63e+06	1.52e+06	1.53e+06	1.71e+06	2.15e+06	3.08e+06	5.07e+06	9.48e+06	2.00e+07	4.75e+07
22.0	4.41e+06	4.03e+06	4.04e+06	4.52e+06	5.76e+06	8.45e+06	1.43e+07	2.77e+07	6.08e+07	1.50e+08
23.0	1.20e+07	1.08e+07	1.07e+07	1.20e+07	1.55e+07	2.33e+07	4.06e+07	8.14e+07	1.86e+08	4.79e+08
24.0	3.26e+07	2.90e+07	2.86e+07	3.22e+07	4.22e+07	6.48e+07	1.16e+08	2.41e+08	5.71e+08	1.53e+09
25.0	8.92e+07	7.80e+07	7.67e+07	8.68e+07	1.15e+08	1.81e+08	3.35e+08	7.19e+08	1.77e+09	4.93e+09
26.0	2.44e+08	2.11e+08	2.06e+08	2.35e+08	3.18e+08	5.11e+08	9.73e+08	2.15e+09	5.48e+09	1.59e+10
27.0	6.72e+08	5.72e+08	5.57e+08	6.39e+08	8.78e+08	1.45e+09	2.83e+09	6.49e+09	1.71e+10	5.16e+10
28.0	1.85e+09	1.56e+09	1.51e+09	1.75e+09	2.44e+09	4.12e+09	8.30e+09	1.96e+10	5.35e+10	1.68e+11
29.0	5.11e+09	4.24e+09	4.11e+09	4.79e+09	6.81e+09	1.18e+10	2.44e+10	5.95e+10	1.68e+11	5.47e+11
30.0	1.41e+10	1.16e+10	1.12e+10	1.32e+10	1.91e+10	3.38e+10	7.21e+10	1.81e+11	5.29e+11	1.79e+12
31.0	3.91e+10	3.18e+10	3.07e+10	3.65e+10	5.38e+10	9.75e+10	2.14e+11	5.54e+11	1.67e+12	5.85e+12
32.0	1.09e+11	8.73e+10	8.44e+10	1.01e+11	1.52e+11	2.82e+11	6.35e+11	1.70e+12	5.29e+12	1.92e+13
33.0	3.02e+11	2.40e+11	2.33e+11	2.82e+11	4.30e+11	8.18e+11	1.89e+12	5.21e+12	1.68e+13	6.32e+13
34.0	8.41e+11	6.63e+11	6.42e+11	7.86e+11	1.22e+12	2.38e+12	5.66e+12	1.60e+13	5.34e+13	2.08e+14
35.0	2.35e+12	1.83e+12	1.78e+12	2.20e+12	3.49e+12	6.95e+12	1.69e+13	4.94e+13	1.70e+14	6.88e+14
36.0	6.55e+12	5.08e+12	4.93e+12	6.18e+12	9.98e+12	2.03e+13	5.09e+13	1.53e+14	5.43e+14	2.27e+15
37.0	1.83e+13	1.41e+13	1.37e+13	1.74e+13	2.86e+13	5.96e+13	1.53e+14	4.73e+14	1.73e+15	7.52e+15
38.0	5.13e+13	3.91e+13	3.82e+13	4.90e+13	8.22e+13	1.75e+14	4.62e+14	1.47e+15	5.55e+15	2.49e+16
39.0	1.44e+14	1.09e+14	1.07e+14	1.39e+14	2.37e+14	5.16e+14	1.39e+15	4.56e+15	1.78e+16	8.27e+16
40.0	4.04e+14	3.03e+14	2.98e+14	3.92e+14	6.83e+14	1.52e+15	4.22e+15	1.42e+16	5.71e+16	2.75e+17

the lower shelf. Besides, when taking into account the confidence bounds of the lower and the upper shelves it can be seen that very few data points are outside the predicted limits, with the exception of Fig. 12c where the anomalous scatter ($K_{JC} \in [80, 310]$ MPa $\sqrt{\text{m}}$) of the results is found again, as discussed by others [6,37].

6. Concluding remarks

This study has shown that the original Beremin model predicts the majority of results obtained in the Euro data set which is likely the largest data basis of fracture toughness measurements on a single material. It is felt that the methodology developed in the present study can be applied to other structural ferritic steels. It is well to remember that the present model can only be applied in the lower shelf and in the transition regime where brittle fracture occurs without significant ductile crack growth. The Beremin model can also be used when cleavage fracture is preceded by ductile crack growth but finite element calculations are then necessary to calculate the Weibull stress (see e.g. [2,3,10,16]). This means that in the selection of test temperatures, there is an upper temperature corresponding to the initiation of ductile fracture. This temperature can be approximated as that at which the CTOD is of the order of the mean distance between inclusions, λ_s, in a plane perpendicular to the crack front, i.e. K must be lower than K_{ul} given by:

$$K_{ul} \approx \left(\frac{E\sigma_0\lambda_s}{0.6}\right)^{1/2} \tag{24}$$

There also exists a lower temperature which is imposed by the fact that cleavage cannot be initiated without plastic deformation over a critical distance of the order of the elementary volume, V_0, introduced in the Beremin model. This implies that K must be larger than K_{ll} given by:

$$K_{ll} \approx (3\pi)^{1/2} V_0^{1/6} \sigma_0 \tag{25}$$

Typical values for the values in Eqs. (24) and (25) are $\lambda_s = 2 \times 10^{-4}$ m, $E = 2.1 \times 10^5$ GPa, σ_0(upper shelf) = 400 MPa, σ_0(lower shelf) = 1000 MPa and $V_0 = (50 \times 10^{-6})^3$ μm. These values lead to $K_{ul} \approx 170$ MPa $\sqrt{\text{m}}$ and $K_{ll} \approx 22$ MPa $\sqrt{\text{m}}$, i.e. to a variation of K by one order in magnitude. The test temperature range being determined, a number of fracture toughness tests must be performed. Usually only a limited number of test results are available. The temperature range investigated must be sufficiently large to calculate with a good accuracy the slope of the straight line $\ln(K_I) - \ln(\sigma_0)$ plot and to determine the slope factor, m of the Weibull distribution. As indicated in Fig. 8, it is recommended to calculate the value of σ_u parameter using the $\overline{K}$-method when the number of tests results is limited. It should be kept in mind that the verification of the size effect ($K_{IC}^4 B$) predicted from the Beremin model requires a large number of test results. This size effect was not strictly observed in the application to the Euro data set (see, e.g., Fig. 8 in [4]): CT_{50} specimens exhibited a clearly higher toughness at −60 °C and larger scatter than the smaller $CT_{12.5}$ and CT_{25} specimens. This is clearly observed in Table 4 where the values of $\sigma_u(T)$ determined on CT_{50} specimens at −60 °C are anomalously large compared to other values. An obvious inhomogeneity problem for the block SX9 from which the CT_{50} were machined, was confirmed by Wallin analysis [40]. It has been found that the most advanced methodologies (bi-modal and multi-modal master curve) are effective in rationalizing the behaviour of the Euro data set valid for this block [41]. As indicated previously an attempt will be made to show how this inhomogeneity problem can be taken into account in developping applying the Beremin model [38].

Here, we only focussed on the values of $\sigma_u(T)$ determined on other specimens (Table 4). This table exhibits variations in the values of $\sigma_u(T)$. When the variation is in the range of the standard deviation, the difference between two values of $\sigma_u(T)$ can be linked to statistical effects such as the position of the sampling while other phenomena may be responsible when this variation is larger. Thus two general tendencies are highlighted. The value of $\sigma_u(T)$ increases with the thickness of the specimens and with temperature. These two points are briefly discussed separately:

(i) For a given temperature T, the increase of $\sigma_u(T)$ with thickness is not linear. This increase is particularly visible between $CT_{12.5}$ and CT_{50} while for the other thicknesses the fluctuation is almost in the range of the standard deviation. As mentioned in Section 3, calculations performed to determine $C_{m,n}$ coefficients were made assuming plane strain conditions. However, for small specimens such as $CT_{12.5}$ and CT_{25} this hypothesis is not strictly valid. Further 3D calculations made on $CT_{12.5}$ confirmed that the computed Weibull stress (σ_w^{3D}) is smaller than the Weibull stress calculated with the plane strain model by about 3.5% (both Weibull stress being evaluated at $K_{JC}(T) = \overline{K}(T)$). Values of $\sigma_u^{3D}(T)$ were then identified using the 3D calculations. The value of $\sigma_u(T)$ can be re-calculated using $\sigma_u(T) = (\sigma_w/\sigma_w^{3D})\sigma_u^{3D}(T)$ where σ_w refers to the Weibull stress calculated using the Beremin model with plane strain conditions and exponent ^{3D} to the values computed with 3D simulations. Results obtained for $\sigma_u(T)$ are presented in Table 5. It can be seen that the reprocessed values of $\sigma_u(T)$ are close to the values obtained for CT_{50}.

(ii) For a given specimen thickness B, the values of $\sigma_u(T)$ tend to increase with temperature. Similar variations have been observed previously [2,3]. This suggests that to model cleavage fracture a criterion including both plastic strain and maximum principal stress, would be preferable as suggested by other studies [42,43]. The effect of plastic strain on the Weibull stress was already introduced in the original model. Here the "strain correction" of the Beremin model was not introduced to simplify the analysis.

A final comment should be made on the comparison of the Beremin model with the "master curve" analysis applied to the Euro data set. Both approaches are very similar. In the "master curve" analysis [5] it is assumed that the temperature dependence of the fracture toughness is represented by the variation of K_0 with temperature, i.e.:

$$K_0 = 31 + 77\exp(0.019(T - T_0)) \tag{26}$$

In the steel used for establishing the Euro data set, it was found that $T_0 = -90\,^{\circ}\mathrm{C}$. Neglecting $K_{min}(\sim 20\ \mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}})$ in the "master curve" analysis, which is valid as soon as $K \gg K_{min}$, it can easily be shown that both approaches lead to the same temperature dependence provided that the product $K_0^4\sigma_0^{m-4}C_{m,n}$ is constant with temperature. Knowing the values of K_0 [5] and those of σ_0, m and $C_{m,n}$ (given in the previous sections), we have reported the value of this product normalized by its value at $-154\,^{\circ}\mathrm{C}$ (Fig. 13). It is observed that in the range of temperature $[-154, -60\,^{\circ}\mathrm{C}]$ the product is constant, indicating that the two approaches provide the same temperature dependence. Above $T = -60\,^{\circ}\mathrm{C}$ the product is no longer constant and increases with test temperature. In his study, Wallin has shown that above $-60\,^{\circ}\mathrm{C}$, K_{min} significantly deviates from $\approx -20\ \mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}}$ up to $110\ \mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}}$. Moreover, in particular cases, in CT specimens with a low thickness, a number of specimens give rise to cleavage fracture after some ductile crack growth. These specimens were not included in the present study. This might be kept in mind when the comparison between the Beremin model and the "master curve" analysis is made at "elevated" temperature, i.e. above $-40\,^{\circ}\mathrm{C}$. This suggests that the Beremin model in which it is assumed that the "cleavage stress", σ_u is independent on temperature has some limitations when applied in the transition regime. The influence of plastic strain on "cleavage stress" becomes more important when the test temperature is increased. The use of a strain correction similar to that already introduced in the original Beremin model and developed later by Bordet and al [44,45] can be necessary to describe the fracture toughness behaviour over a wider temperature range. Implementation of these models can be theoretically made but the introduction of plastic strain correction would largely complicate the use of the original Beremin model. It seems more reasonable to restrict the temperature domain investigated over a range not too large, typically $100\,^{\circ}\mathrm{C}$, as suggested by the results presented in Fig.13.

Acknowledgments

This study was made possible by the support provided through the AREVA chair at Mines-ParisTech. Useful discussions with P. Joly and F. Roch from AREVA are acknowledged.

Appendix A. Values of $C^0_{m,n}$ obtained with 2D calculations and assuming plain strain conditions

See Table 6.

References

[1] Beremin FM. A local criterion for cleavage fracture of a nuclear pressure vessel steel. Metall Mater Trans A 1983;14(11):2277–87.
[2] Tanguy B, Besson J, Piques R, Pineau A. Ductile to brittle transition of an A508 steel characterized by Charpy impact test – Part I: Experimental results. Engng Fract Mech 2005;12:49–72.
[3] Tanguy B, Besson J, Piques R, Pineau A. Ductile to brittle transition of an A508 steel characterized by Charpy impact test – Part II: Modelling of the Charpy transition curve. Engng Fract Mech 2005;12:413–34.
[4] Heerens J, Hellmann D. Development of the Euro fracture toughness dataset. Engng Fract Mech 2002;69(4):421–49.
[5] Wallin K. Master curve analysis of the Euro fracture toughness dataset. Engng Fract Mech 2002;69(4):451–81.
[6] Joyce J, Gao X. Analysis of material inhomogeneity in the european round robin fracture toughness data set. J ASTM Int 2008;5(9) [Paper ID JAI101512].
[7] Pineau A. Review of fracture micromechanisms and a local approach to predicting crack resistance in low-strength steels. Ad Fract Res 1981;2:553–77.
[8] Mudry F. A local approach to cleavage fracture. Nucl Eng Des 1987;105(1):65–76.
[9] Pineau A, Joly P. Local versus global approaches to elastic–plastic fracture mechanics. Application to ferritic steels and a cast duplex stainless steel. Defect Assess Compon – Fund Appl 1989:381–414.
[10] Pineau A. Development of the local approach to fracture over the past 25 years: theory and applications. Int J Fract 2006;138(1):139–66.
[11] Ruggieri C, Dodds R. A transferability model for brittle fracture including constraint and ductile tearing effects: a probabilistic approach. Int J Fract 1996;79(4):309–40.
[12] Gao X, Ruggieri C, Dodds R. Calibration of Weibull stress parameters using fracture toughness data. Int J Fract 1998;92(2):175–200.
[13] Petti J, Dodds Jr R. Coupling of the Weibull stress model and macroscale models to predict cleavage fracture. Engng Fract Mech 2004;71(13–14):2079–103.
[14] Minami F, Ohata M, Shimanuki H, Handa T, Igi S, Kurihara M, Kawabata T, Yamashita Y, Tagawa T, Hagihara Y. Method of constraint loss correction of CTOD fracture toughness for fracture assessment of steel components. Engng Fract Mech 2006;73(14):1996–2020.
[15] Metallic materials. Method of constraint loss correction of CTOD fracture toughness for fracture assessment of steel components. Draft international standard ISO/DIS ISO/DIS 27306.
[16] Pineau A, Tanguy B. Advances in cleavage fracture modelling in steels: micromechanical, numerical and multiscale aspects. Compt Ren Phys Acad Sci 2010;11:316–25.
[17] Weibull W. A statistical theory of the strength of materials. Proc Roy Swed Int Eng Res 1939;151:1–53.
[18] Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. J Appl Mech 1951;18:293–7.
[19] McMeeking R. Finite deformation analysis of crack-tip opening in elastic–plastic materials and implications for fracture. J Mech Phys Solids 1977;25(5):357–81.
[20] Hutchinson J. Plastic stress and strain fields at a crack tip. J Mech Phys Solids 1968;16(1):337–47.
[21] Rice J, Rosengren G. Plane strain deformation near a crack tip in a power-law hardening material. J Mech Phys Solids 1968;16(1):1–12.
[22] Shih C. Tables of Hutchinson–Rice–Rosengren singular field quantities. Providence (RI): Division of Engineering, Brown University; 1983.
[23] ASTM E1820-09. Standard test method for measurement for fracture toughness. Philadelphia, PA, USA:American Society of Testing and Materials; 2009.
[24] Hughes TJR. Generalization of selective integration procedures to anisotropic and nonlinear media. Int J Numer Methods Eng 1980;15(9):1413–8.
[25] Zienkiewicz O, Taylor R. The finite element method. The basis, vol. 1. Butterworth–Heinemann; 2000.
[26] Jinka A, Bellet M, Fourment L. A new three-dimensional finite element model for the simulation of powder forging processes: application to hot forming of P/M connecting rod. IJNME 1997;40(21):3955–78.
[27] Lei Y, O'Dowd N, Busso E, Webster G. Weibull stress solutions for 2-d cracks in elastic and elastic–plastic materials. Int J Fract 1998;89(3):245–68.
[28] O'Dowd N, Lei Y, Busso E. Prediction of cleavage failure probabilities using the Weibull stress. Engng Fract Mech 2000;67(2):87–100.
[29] Levy N, Marcal P, Ostergren W, Rice J. Small scale yielding near a crack in plane strain: a finite element analysis. Int J Fract 1971;7(2):143–56.

[30] Lean JB, Plateau J, Crussard C. Etude des proprietes mecaniques et de la rupture fragile de l'acier doux. Compt Ren Acad Sci 1958;247:306–9.
[31] Zerilli F, Armstrong R. Dislocation-mechanics-based constitutive relations for material dynamics calculations. J Appl Phys 1987;61(5):1816–25.
[32] Lipton C, Sheth NJ. Statistical design and analysis of engineering experiments. New York: McGraw-Hill; 1973.
[33] Wu D, Zhou J, Li Y. Unbiased estimation of Weibull parameters with the linear regression method. J Eur Ceram Soc 2006;26(7):1099–105.
[34] Williams D. Weighing the odds: a course in probability and statistics. Cambridge University Press; 2001.
[35] Wasiluk B, Dodds R, Petti J. Temperature dependence of Weibull stress parameters: studies using the Euro-material. Engng Fract Mech 2006:1046–69.
[36] Gao X, Ruggieri C, Dodds R. Calibration of Weibull stress parameters using fracture toughness data. Int J Fract 1998;92(2):175–200.
[37] Zhao X, Lidbury D, Quinta da Fonseca J, Sherry A. Introducing heterogeneity into brittle fracture modeling of a 22NiMoCr33 ferritic steel ring forging. ASTM Spec Tech Publ 2007;5(4):518–39.
[38] Andrieu A, Pineau A, Besson J, Ryckelynck D, Bouaziz O. Bimodal Beremin-type model for brittle fracture of inhomogeneous ferritic steels: theory and applications. Engng Fract Mech, in this issue.
[39] Pineau A. Local approach to fracture (LAF) as a metallurgical and mechanical tool to model brittle fracture and ductile-to-brittle transition(DBT) in structural steels. In: Proceedings of ECF18, 18th European conference on fracture-advanced fracture open report BLG, September, 2010.
[40] Wallin K. Inhomogeneity check of the Euro fracture toughness reference data set. In: Proceedings of ECF15, 15th European conference on fracture-advanced fracture open report BLG; 2004. p. 11–3.
[41] Lucon E, Scibetta M. Application of advanced master curve approaches to the EURO fracture toughness data set, mol. Belgium: SCK CEN; 2007.
[42] Margolin B, Kostylev V, Keim E. Prediction of brittle fracture of RPV steels under complex loading on the basis of a local probabilistic approach. Int J Pres Ves Pip 2004;81(12):949–59.
[43] Chen J. Physical models for cleavage fracture at various temperatures – bases for local approach to fracture of HSLA steel. Materials Science and Engineering: A 2008;486(1–2):369–75.
[44] Bordet S, Karstensen A, Knowles D, Wiesner C. A new statistical local criterion for cleavage fracture in steel – Part I: Model presentation. Engng Fract Mech 2005;72(3):435–52.
[45] Bordet S, Karstensen A, Knowles D, Wiesner C. A new statistical local criterion for cleavage fracture in steel – Part II: Application to an offshore structural steel. Engng Fract Mech 2005;72(3):453–74.

E

Bimodal Beremin-type model for brittle fracture of inhomogeneous ferritic steels : Theory and applications

Engineering Fracture Mechanics 95 (2012) 84–101

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Engineering Fracture Mechanics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/engfracmech

Bimodal Beremin-type model for brittle fracture of inhomogeneous ferritic steels: Theory and applications

A. Andrieu, A. Pineau *, J. Besson, D. Ryckelynck, O. Bouaziz

Centre des Materiaux Mines ParisTech, 10 rue Henry Desbrueres, 91100 Corbeil-Essonnes, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Ductile to brittle transition
Scatter
Weibull statistics
Size effect

ABSTRACT

In the present paper two kinds of Beremin-type models are developed to incorporate, in the statistical analysis of brittle fracture, the effect of both microscopic and macroscopic inhomogeneities. The macroscopic inhomogeneities are represented as thin platelets of segregated zones intersecting the crack front. These zones have a strength and fracture properties different from those of the matrix. In the first approach (semi-probabilistic model), an extension of the original Beremin model (1983) is proposed. The distribution of a type of inhomogeneities is deterministic but the fracture behaviour of each component (matrix & inhomogeneities) is described by a Weibull law. Finite element simulations show that for low linear fraction of inhomogeneities and relatively low strength mismatch between the matrix and the inhomogeneities, the crack tip opening displacement of the inhomogeneities and that of the matrix are the same. This produces an elevation of the local stress intensity factor and increases the probability of failure.

In the second approach (fully-probabilistic model), inhomogeneities are statistically distributed along the crack front. The probability of failure is calculated by coupling the results of the semi-probabilistic model with those of either Monte-Carlo type simulations or mathematical expressions for the distribution of inhomogeneities. A closed-form solution for the probability of failure is obtained using Poisson's law. These theoretical calculations predict that the usual size effect ($K_{IC}^4 B = \text{constant}$, where K_{IC} is the fracture toughness and B is the thickness) is no longer observed. Moreover these calculations reveal that the scatter in the predicted K_{IC} values is largely increased, in particular when the specimen thickness is comparable to the mean distance between inhomogeneities.

These theoretical results are compared to two experimental studies. The first one is devoted to the influence of segregated zones on the fracture toughness of a pressure vessel steel (16MND5). In this material the macroscopic inhomogeneities are associated with a bimodal fracture process, which is intergranular in these zones and transgranular cleavage in the matrix. It is shown that the fully-probabilistic model describes reasonably well the scatter in fracture toughness measurements on CT_{25} specimens, unlike the original Beremin model. The second study is that of the Euro fracture toughness data set. It is confirmed that the original Beremin model is able to describe the variation of the fracture toughness and its scatter with temperature. However this model does not account for some of the observed size effects "anomalies".

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author.
E-mail addresses: antoine.andrieu@ensmp.fr (A. Andrieu), andre.pineau@ensmp.fr (A. Pineau), jacques.besson@ensmp.fr (J. Besson), david.ryckelynck@ensmp.fr (D. Ryckelynck), olivier.bouaziz@ensmp.fr (O. Bouaziz).

0013-7944/$ - see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.10.016

1. Introduction

A metallic material is not a continuum when brittle fracture is considered. This material contains microscopic imperfections such as dislocation pile-ups, grains, precipitates (mainly carbides in ferritic steels) and inclusions which can initiate transgranular cleavage fracture. It may also contain impurities, such as *S*, *P* segregated along the grain boundaries which can cause intergranular brittle fracture. In a macroscopically homogeneous material, these imperfections are randomly distributed making the material microscopically inhomogeneous, but macroscopically homogeneous. However in many structural materials, there are often additional sources of variations, such as welds, heat affected zones, and segregated zones. The material is then also macroscopically inhomogeneous. Both levels of inhomogeneities (microscopic and macroscopic) may affect the fracture process by causing scatter in fracture toughness measurements.

An example of a bimodal fracture process (cleavage and intergranular fracture) is given in Fig. 1. This picture refers to a study on a pressure water reactor (PWR) steel (16MND5) which is described in more detail later in the present paper [1–3]. This material which is representative of thick components, contains macroscopic segregated zones (SZs) which are enriched in alloying elements (Mn, Ni, Mo) and impurities (*S*, *P*). The distribution of these SZs is related to the processing of the material which includes solidification, forging and heat treatments. In particular they are aligned along the forging direction which corresponds to the circumferential direction of a forged PWR shell. A close examination to the fracture toughness tests surfaces reveals the presence of these SZs aligned along the crack propagation direction. These zones failed by brittle intergranular fracture, while the "matrix" (or base material) failed by brittle cleavage fracture. It should be noticed that the SZs contain also elongated MnS inclusions which are directly related to the segregation of alloying (Mn) and impurities (S) elements. The failure process illustrated in Fig. 1 produces a bimodal fracture which is the subject of the present study. It was shown that the presence of these segregated zones, produced both abnormally low values of the fracture toughness and large scatter in test results [1–3].

Brittle (cleavage and intergranular) fracture in homogeneous ferritic (or bainitic) steels has been studied by many authors, for a review see e.g. [4]. The seminal work by Beremin [5] has shown that in an homogeneous material the fracture toughness, K_{IC} obeys to a size effect given by $K_{IC}^4 B = \text{constant}$, where B is the thickness of the specimen, while the scatter in test results can be described by a Weibull law. The probability of failure can be expressed as:

$$P_r = 1 - \exp\left[-\frac{K_{IC}^4 B \sigma_0^{m-4} C_{m,n}}{V_0 \sigma_u^m}\right] \tag{1}$$

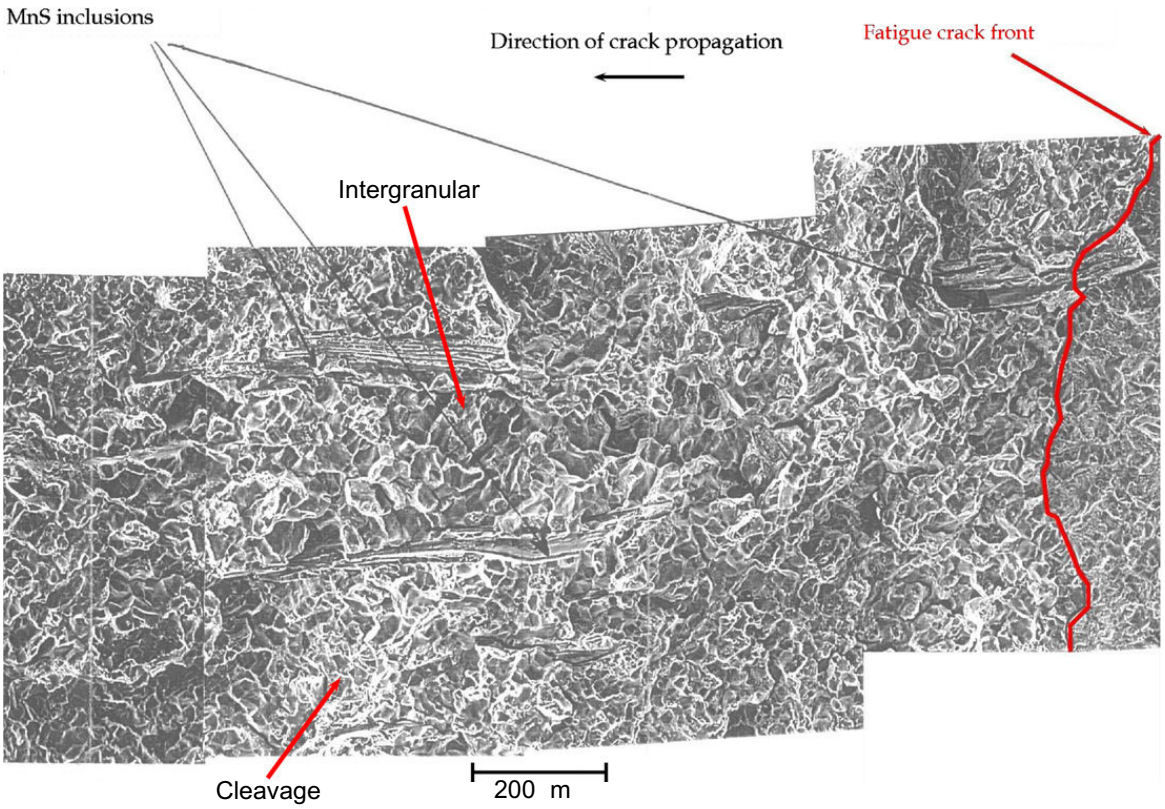


Fig. 1. View of the fracture surface of a CT_{25} specimen made of A508 steel class 3 presenting bimodal failure [3]. The presence of MnS inclusions, transgranular cleavage facets and intergranular fractures are indicated by arrows. The location of the initial fatigue crack front is shown.

where σ_0 is the yield strength of the material, m is the Weibull shape factor, $C_{m,n}$ is a parameter depending both on the material work hardening exponent (n) and the Weibull shape factor, V_0 is a representative volume (usually taken as equal to the volume of the former austenitic grain), and σ_u is the Weibull scale factor. In a material following the simple tensile stress–strain curve given by:

$$\begin{cases} \epsilon = \sigma/E & \text{for the elastic part } (\epsilon < \epsilon_0) \\ \epsilon_p = \epsilon_0 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{1/n} - \frac{\sigma}{E} & \text{for the plastic part } (\epsilon > \epsilon_0) \end{cases} \tag{2}$$

where E is the Young's modulus, ϵ the total strain, ϵ_p is the plastic strain and ϵ_0, and σ_0 are constants characteristic of the material. The numerical values of $C_{m,n}$ parameter have been reported recently [6].

The Beremin theory has been applied to both modes of failure (intergranular and cleavage) but only in homogeneous materials with a single mode of failure [4]. The expression given by Eq. (1) applies only to situations corresponding to small scale yielding and stationary cracks. Otherwise the Beremin model can be used to calculate numerically the Weibull stress, σ_w, which represents a microscopic probabilistic fracture parameter. This model predicts the evolution of the Weibull stress with macroscopic applied stress or the stress intensity factor, K, to define the local conditions leading to failure of a macroscopically homogeneous material. In this approach to brittle failure, which is now widely used (see e.g [7,8]), the simple axiom is that unstable cleavage or intergranular crack propagation occurs for a critical value of the Weibull stress (i.e. for a given probability of failure). Besides the "$K_{IC}^4 B$" size effect inferred from Eq. (1), the Beremin approach predicts the scatter in test results. This scatter can be assessed by the ratio $K_{IC}(95\%)/K_{IC}(5\%)$, where $K_{IC}(95\%)$ and $K_{IC}(5\%)$ denote the values of the fracture toughness for a cumulative probability of failure of 95% and 5%, respectively. This ratio, S (Scatter), is given by:

$$S = \frac{K_{IC}(95\%)}{K_{IC}(5\%)} = \left[\frac{\ln\left(\frac{1}{1-0.95}\right)}{\ln\left(\frac{1}{1-0.05}\right)}\right]^{1/4} = 2.764 \tag{3}$$

The Beremin model has been applied recently to the so-called "Euro" fracture toughness data set [9] which is likely the largest comprehensive fracture toughness data set for a single material (22NiMoCr37 steel). In this "Euro" program more than 750 fracture toughness tests were performed on CT type specimens with varying thicknesses (12.5, 25, 50, and 100 mm) tested over a wide temperature range [−154 °C, 20 °C]. It was shown that the Beremin approach is able to model the temperature dependence of the fracture toughness [6]. This temperature dependence is mainly associated with the variation of the yield strength with temperature, as predicted from Eq. (1). It was also shown that the observed scatter was qualitatively in good agreement with the predictions from Eq. (1). A detailed examination to the results published by Heerens and Hellman [9] shows that the specimen size effect on cleavage fracture toughness is largely dependent on the specimen size (see, e.g. Fig. 8 in [9]). As stated by these authors, it was noticed that "at higher temperature the lower tails of the toughness scatter bands are not significantly affected by the specimen size, the toughness scatter increases due to the fact that the upper part of the scatter band is extended". This means that the impact of the size effect is different when considering large and low values of K_{IC}.

This specimen size effect on the scatter might be related to the presence of macroscopic inhomogeneities in this "Euro"-material. A detailed analysis of these results by Wallin [10,11] and more recently by Lucon and Scibetta [12] and by Joyce and Gao [13] has concluded that although this material was found to be "homogeneous" during preliminary investigations, it contained some inhomogeneities (in particular the specific "block SX9" from which most CT_{50} specimens where extracted). Unfortunately, in this steel it seems that no attempt was made to clearly identify these inhomogeneities, contrarily to the study devoted to 16MND5 steel, where segregated zones were observed and characterised [1–3], as indicated previously. However a more recent study by Zhao et al. [14] should be mentioned. These authors have reported microstructural observations suggesting that this material contains a banded structure, composed of alternate layers rich in bainite and ferrite. These bands are oriented perpendicular to the radial direction (R) and parallel to the circumferential (C) and axial (A) directions in the original ring forging. Ferrite rich regions have a mean hardness of approximately $200H_v$, some 15% lower than that of the bainite rich regions which is approximatively $235H_v$. Zhao et al. [14] have developed two numerical approaches incorporating such inhomogeneities in the Beremin model of cleavage fracture. These approaches combine a crystal plasticity method with continuum finite element (FE) analysis. Their results confirm that the presence of inhomogeneities on the micro and meso scales influences the local stress distribution and thus the probability of failure as well as the scatter in fracture toughness.

A number of studies have been made to predict the fracture toughness of macroscopically inhomogeneous materials (see e.g. [15,16]). The prediction of toughness scatter for a specimen in which the crack front intersects a brittle heat affected zones (HAZs) has been made by Sainte Catherine et al. [17,18]. These authors assumed that the stress intensity factor was the same in the matrix and in the brittle HAZ. They also assumed that the fracture of the specimen can be calculated using the weakest link concept, i.e. the probability of survival of the specimen is equal to the product of the probability of survival of each component. In their approach, these authors did not account for a mechanical interaction between both components which may arise from the difference in mechanical properties of both materials. This study showed that the Beremin approach was able to reproduce a realistic prediction of the observed fracture toughness variations, not only with temperature, but also as a function of the width of brittle zones intersected by the crack front.

It is worth adding that many other studies have been devoted to the fracture statistics of brittle materials, such as ceramics. For a recent review, see, e.g Danzer et al. [19]. In this study it was pointed out that Weibull statistics only occurs under special conditions. In particular a Weibull distribution is not expected to occur for brittle materials containing bi- or multimodal flaw distributions. The Weibull distribution is also not expected when testing very small specimens. This should be kept in mind when an attempt is made to develop a theoretical model for fracture toughness prediction in an inhomogeneous material. Each component of the material can follow a Weibull statistics but the failure statistics of the inhomogeneous material does not necessarily follow a Weibull law and, in particular, the scatter and the size effect of the material can be different from that of each component.

It is also worth mentioning that in inhomogeneous ferritic steels the basic Master Curve (MC) method for the analysis of brittle fracture tests results is no longer valid when applied to macroscopically inhomogeneous materials, as pointed out by Wallin et al. [20]. These authors have proposed a simple extension of the MC approach for inhomogeneities governed by two MC distributions. In the present paper a similar approach is proposed for fracture toughness prediction of inhomogeneous materials using the original Beremin model.

This paper is organised as follows: It contains two main parts, a purely theoretical part followed by another section where the theoretical results are compared to experiments. The theoretical part is divided into two sections. A simplified (or semi-probabilistic) model is introduced first (Section 2). In this model a simple extension of the original Beremin approach based on Weibull statistics is proposed. The inhomogeneity is deterministic but the statistics for fracture of each component of the "dual-phase" (matrix and inhomogeneitiy) material are described by a Weibull law. Then an attempt is made to develop a fully-probabilistic model (Section 3) in which the Weibull distribution is maintained for both components but the inhomogeneity is randomly distributed along the crack front. The geometry of the inhomogeneous "particles" is simplified as parallel thin platelets of the same thickness aligned perpendicular to the crack front in order to keep the problem as simple as possible. In each case (Sections 2 and 3) two aspects of statistical failure, i.e. size effect and scatter, are investigated. An attempt is made to develop analytical closed-form solutions. In the fourth part the theoretical results inferred from Sections 2 and 3 are compared to experimental results obtained previously on a PWR steel forging (16MND5) in which the segregated zones have been examined in detail [1–3]. Only a short account of this comparison has been published elsewhere [21]. These theoretical results are also briefly discussed in the light of the experimental "Euro" fracture toughness data set [9].

2. Semi-probabilistic Beremin type model

To model the behaviour of inhomogeneous materials, from a mechanical and statistical point of view, a simplified case is considered in this section. After a brief description of the problem, mechanical and statistical results are presented and used to develop a semi-probabilistic Beremin type model. Finally, some relevant concepts such as the critical linear fraction of inhomogeneity and the "effective" specimen thickness arising from the use of this model are introduced.

2.1. Problem investigated

Real macroscopically inhomogeneous materials are difficult to model because the inhomogeneities are often randomly distributed, their distribution as well as their interaction being hard to describe. This is why in this section it is chosen to study the interaction between one single inhomogeneity called SZ and the matrix (BM). For this purpose, a "sandwich" CT_{20} specimen (Fig. 2a), made of a slice of thickness e of SZ material surrounded by BM material, was simulated. Fig. 2a shows the mesh of the macroscopically inhomogeneous specimen and introduces the notations used afterwards. The aim of this study is to give an answer to two questions:

- For a given macroscopic loading (i.e. the load applied via the pins in CT tests), what are the local loading conditions effectively seen by the two materials?
- Knowing the probability of failure of each material (SZ and BM), how to determine the failure probability of the whole specimen?

2.1.1. 3D-simulations

The finite element (FE) mesh used to simulate a conventional CT_{20} specimen (i.e. $B = 20$ mm in Fig. 2a) with $a_0/W = 0.5$, a_0 being the length of the crack [22], is shown in Fig. 2a. To simulate the fatigue crack, an initial blunting, $\delta_0 = 6\mu m$, is introduced at the crack tip (c.f. Fig. 2b). FE calculations are performed to evaluate stresses and strains around the crack tip. Plastic strains ahead of the crack tip are very large so that the material becomes quasi-incompressible. In that case, displacement based FEs provide poor estimates of the pressure and of the principal stresses so that the calculation of the Weibull stress σ_w may become erroneous. The Weibull stress is defined as:

$$\sigma_w = \left(\int_{PZ} \sigma_I^m \frac{dV}{V_0} \right)^{1/m} \tag{4}$$

where PZ denotes the plastic zone, σ_I the maximum principal stress and m the Weibull shape factor of the material. This Weibull stress is used in the Beremin model [5] to calculate the probability of failure P_r expressed as:

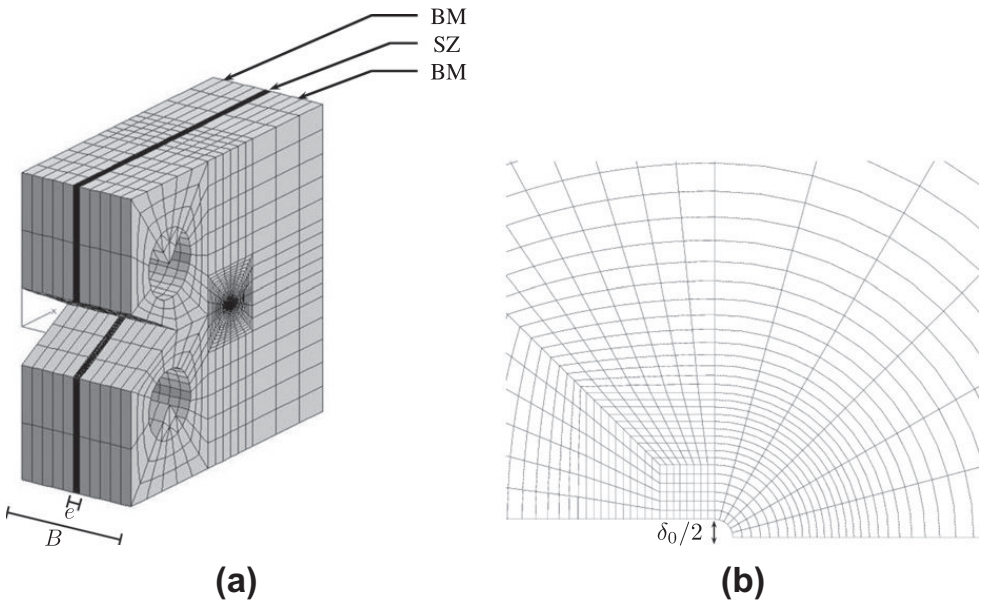


Fig. 2. (a): View of the macroscopically inhomogeneous specimen used to model the influence of an inhomogeneity; (b) Refined mesh at the crack tip and initial crack blunting, δ_0.

$$P_r = 1 - \exp\left[\frac{\sigma_w^m}{\sigma_u^m}\right] \tag{5}$$

To solve this problem, it is possible to use square (2D/4 nodes) or hexahedral (3D/8 nodes) linear elements together with the selective integration technique [23]. In order to be able to use quadratic elements, mixed three-field nearly incompressible elements [24,25] have been used. The behaviour of the material obeys Eq. (2). Young's moduli are taken to be E_{SZ} = 235 GPa and E_{BM} = 215 GPa while the mechanical mismatch between the two materials (i.e. $\sigma_0^{SZ}/\sigma_0^{BM}$) is equal to 130%. These values cover the application to experimental results presented afterwards in Section 4.

2.1.2. Mechanical analysis

Various simulations were carried out by changing the thickness e of the slice of SZ material ($e \in$ [600, 800, 1000, 1400, 1800, 3000, 4000 μm]). The results of simulations presented hereafter are those obtained by taking the properties of *SZ* and *BM* at -100 °C as given in Section 4.1 (Table 2). The simulations highlighted the fact that the crack tip opening displacement, CTOD, is almost constant along the crack tip front even when increasing the applied load ($K_{macro} \leqslant 80$ MPa$\sqrt{m}$), which is the typical range for the values of fracture toughness obtained experimentally at -100 °C (Fig. 13). Fig. 3b depicts the value of the CTOD for the largest value of e (i.e., e = 4 mm) for various loadings.

The value of the CTOD along the mid plane of the specimen (i.e. the value of the CTOD in the material SZ) is then compared with values obtained on homogeneous CT_{20} specimen made of material BM and homogeneous CT_{20} specimen made of material SZ. The results, presented in Fig. 3c, indicate that the CTOD of the macroscopically inhomogeneous specimen can be reasonably approximated by the values of the CTOD obtained for an homogeneous specimen made of BM material. Two conclusions are inferred from these calculations and they are valid as long as the linear fraction of inhomogeneity intersecting the crack front remains small (i.e. $\leqslant$20%):

- the matrix (BM material), is almost insensitive to the presence of the inhomogeneity (SZ)
- the CTOD of the inhomogeneity is imposed by the CTOD of the matrix

These two conclusions can be expressed mathematically. The insensitivity of the BM material to the presence of SZ can be written as $K_{macro} = K_{BM}$, where K_{macro} is the stress intensity factor calculated from the ASTM standards [22] and K_{BM} the stress intensity factor in the BM material. The "iso-CTOD" property can be written as $CTOD_{BM} = CTOD_{SZ}$. Following the expression given by Levy et al. [26], the CTOD can be expressed as $CTOD = 0.6K^2/(\sigma_0 E)$, which leads to the following relation:

$$K_{SZ} = \left(\frac{\sigma_0^{SZ} E_{SZ}}{\sigma_0^{BM} E_{BM}}\right)^{1/2} K_{BM} = \left(\frac{\sigma_0^{SZ} E_{SZ}}{\sigma_0^{BM} E_{BM}}\right)^{1/2} K_{macro} \tag{6}$$

where the exponents *SZ* and *BM* refer to materials *SZ* and *BM*, respectively. The "iso-CTOD" hypothesis allows us to introduce a local stress intensity factor in the inhomogeneity, K_{SZ}, that accounts for the fact that the inhomogeneity is "overloaded" when inserted in the *BM* matrix. Another expression of the CTOD, taking into the work hardening exponent (n), proposed

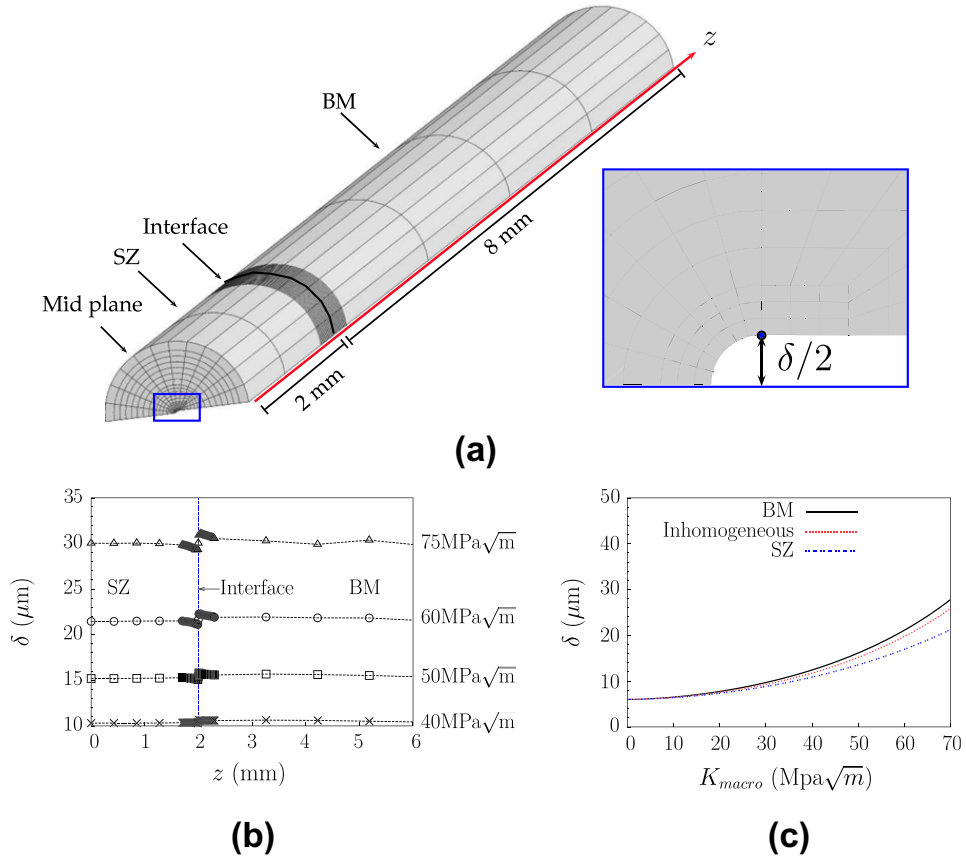


Fig. 3. (a) View of the process zone and introduction of the notations used; (b) evolution of the CTOD along the crack front in a macroscopically inhomogeneous specimen (axis z is represented in (a)); and (c) comparison of the values of the CTOD in the mid plane of a macroscopically inhomogeneous specimen with values obtained on homogeneous specimens made of material BM or SZ.

by McMeeking [27] could also be used. Even if Eq. (6) is less complete than the expression obtained using McMeeking results [27] it is easier to manipulate, and both approaches give similar results.

In terms of fracture, the fact that the inhomogeneity (*SZ*), which is "harder" and is more brittle than the BM material, is overloaded when inserted in a BM matrix will significantly deteriorate the fracture toughness properties of the specimen. It should be highlighted that even if the brittle *SZ* material (thickness e) is subjected to a higher CTOD in the composite material compared to an homogeneous material (thickness B), it does not necessarily mean that fracture will initiate from this SZ material. This is due to the fact that the local Weibull stress, which incorporates the thickness, can be lower compared to that of the matrix.

Validity domain of the hypothesis. "iso-CTOD" and "$K_{BM} = K_{macro}$" properties rely on one assumption: the linear fraction of inhomogeneity has to remain small. Here the maximum linear fraction admitted is 20% for a mechanical mismatch of 130%. Obviously, this linear fraction is not universal and has to be adapted with regards to the mechanical mismatch. As such, a 3D simulation has been made, choosing a mechanical mismatch equal to 200% and a linear fraction of inhomogeneity close to 10% ($e = 1.8$ mm and $B = 20$ mm). Fig. 4 depicts the evolution of the CTOD along the crack tip and it can be seen that the "iso-CTOD" condition is not fully satisfied. A simplified analysis in terms of strain energy release rate G, where $G = K^2/E$, can indicate the maximum admissible linear fraction that allows to stay within the framework of the "iso-CTOD" and "$K_{BM} = K_{macro}$" properties. Let ρ be the linear fraction of SZ intersecting the crack front, $\rho = e/B$. As mentioned by Chebab et al. [28], in linear elastic fracture mechanics, $G_{specimen}$ can be approximated by:

$$G_{specimen} = (1-\rho)G_{BM} + \rho G_{SZ} \tag{7}$$

with $G_{specimen} = K^2_{macro}/E_{specimen}$, $G_{BM} = K^2_{BM}/E_{BM}$, $G_{SZ} = K^2_{SZ}/E_{SZ}$ and the equivalent Young modulus of the specimen is given, in linear mechanics, by the relation $E_{specimen} = (1-\rho)E_{BM} + \rho E_{SZ}$. Using these equations as well as Eqs. (6) and (7) becomes:

$$\frac{K^2_{macro}}{(1-\rho)E_{BM} + \rho E_{SZ}} = \left(\frac{1-\rho}{E_{BM}} + \frac{\rho\sigma_0^{SZ}}{E_{BM}\sigma_0^{BM}}\right)K^2_{BM} \tag{8}$$

that is to say:

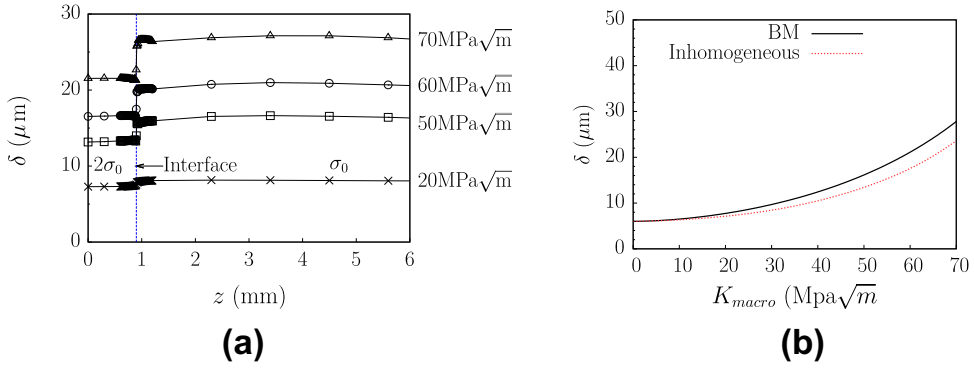


Fig. 4. (a) Evolution of the CTOD along the crack front in a macroscopically inhomogeneous specimen containing a 1.8 mm thick inhomogeneity ($2\sigma_0$) having a yield strength equal to twice that of the matrix (σ_0). (b) Comparison of the values of the CTOD in the mid plane of a macroscopically inhomogeneous specimen with values obtained on homogeneous specimen made of material BM (σ_0).

$$K_{macro} = \sqrt{((1-\rho)E_{BM} + \rho E_{SZ})\left(\frac{1-\rho}{E_{BM}} + \frac{\rho\sigma_0^{SZ}}{E_{BM}\sigma_0^{BM}}\right)}\, K_{BM} \tag{9}$$

Therefore, if the maximum admissible error made on the calculation of the K_{BM} value is 5%, this implies that the maximum admissible linear fraction of inhomogeneity ρ_{max} verifies:

$$\sqrt{((1-\rho_{max})E_{BM} + \rho_{max}E_{SZ})\left(\frac{1-\rho_{max}}{E_{BM}} + \frac{\rho_{max}\sigma_0^{SZ}}{E_{BM}\sigma_0^{BM}}\right)} \leqslant 1.05 \tag{10}$$

Applying Eq. (10) to the sandwich problem studied, $\rho_{max.}$ is found to be 26.5%, which is a value in relatively good accordance with the results found with 3D-simulations.

2.2. Statistical analysis

2.2.1. Semi-probabilistic Beremin type model

The cumulative probability of failure of the matrix made of BM material and having a thickness $B-e$ is called $P_r^{BM}(B-e)$ while the cumulative probability of failure of the slice of inhomogenity made of SZ material and having a thickness e is denoted $P_r^{SZ}(e)$. Within the framework of the weakest link theory, these two probabilities to failure can be used to calculate the probability of failure of the whole specimen of thickness B, $P_r^{specimen}(B)$:

$$P_r^{specimen}(B) = 1 - \left(1 - P_r^{BM}(B-e)\right)\left(1 - P_r^{SZ}(e)\right) \tag{11}$$

Here the simple axiom is that the specimen will not fail if none of its components (BM and SZ) fails. A number of authors have already proposed this solution [1,3,11,17,18,20]. $P_r^{BM}(B-e)$ and $P_r^{SZ}(e)$ can be simply expressed using Eq. (1):

$$\begin{aligned} P_r^{BM}(B-e) &= 1 - \exp\left(-\frac{(B-e)K_{BM}^4(\sigma_0^{BM})^{m_{BM}-4}C_{m_{BM},n_{BM}}}{V_0\ (\sigma_u^{BM})^{m_{BM}}}\right) \\ P_r^{SZ}(e) &= 1 - \exp\left(-\frac{eK_{SZ}^4(\sigma_0^{SZ})^{m_{SZ}-4}C_{m_{SZ},n_{SZ}}}{V_0\ (\sigma_u^{SZ})^{m_{SZ}}}\right) \end{aligned} \tag{12}$$

Using the mechanical results presented in Section 2.1.2 (i.e. $K_{BM} = K_{macro} = K$ and Eq. (6)), Eq. (11) can be written as:

$$P_r^{specimen} = 1 - \exp\left(-\frac{(B-e)K^4(\sigma_0^{BM})^{m_{BM}-4}C_{m_{BM},n_{BM}}}{V_0\ (\sigma_u^{BM})^{m_{BM}}} - \frac{e\left(E_{SZ}\sigma_0^{SZ}/E_{BM}\sigma_0^{BM}\right)^2K^4(\sigma_0^{SZ})^{m_{SZ}-4}C_{m_{SZ},n_{SZ}}}{V_0\ (\sigma_u^{SZ})^{m_{SZ}}}\right) \tag{13}$$

This constitutes the semi-probabilistic Beremin type model. The evolution of $P_r^{specimen}$ with the applied stress intensity factor, K, is plotted in Fig. 5 for various thicknesses of the slice of SZ material, the thickness of the specimen remaining constant $B = 20$ mm. In this figure, the curves BM and SZ correspond to the cumulative probability of failure of an homogeneous CT_{20} specimen made of BM material and SZ material, respectively. All the curves have been obtained using the parameters of BM and SZ materials at −100 °C given in Table 2. Two main results are highlighted by Fig. 5. The presence of an inhomogeneity, more brittle than the base metal, deteriorates the fracture toughness properties of the specimen. This phenomenom is as much important as the thickness of the slice of SZ material increases, which is in accordance with experimental and numerical results. Another important issue is the fact that the slope of the curve significantly increases with e and tends to reach the slope of the homogeneous CT made of SZ material.

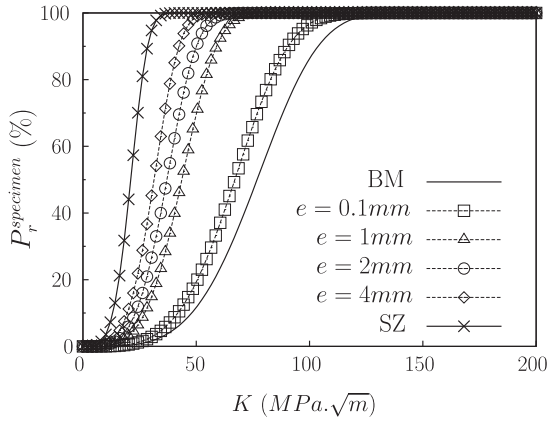


Fig. 5. Evolution of the cumulative probability of failure of a macroscopically inhomogeneous specimen with the applied stress intensity factor (Eq. (13)). e denotes the thickness of the slice of SZ material inserted in a matrix made of BM material of thickness $B - e = 20 - e$. Cases BM and SZ correspond to $e = 0$ mm and $e = 20$ mm, respectively.

2.2.2. Further conclusions drawn from the model

In the semi-probabilistic Beremin type model (Eq. (13)), the cumulative probability of failure of the macroscopically inhomogeneous specimen is defined mixing two contributions: the contribution of the *BM* material and that of the *SZ* material. Besides, it is shown in Fig. 5 that when the linear fraction of *SZ* material intersecting the crack front increases, the behaviour of the specimen tends to reach that of an homogeneous specimen made of *SZ* material and conversely. This observation raises the question of the transition between the two asymptotic situations. This transition can simply be evaluated when the probabilities to failure of each material are equal. The critical thickness of inhomogeneity, e_c verifies $P_r^{BM}(B - e_c) = P_r^{SZ}(e_c)$ which leads to the relation:

$$e_c = B\left[1 + \frac{\left(\sigma_0^{SZ}\right)^{m_{SZ}-2}}{\left(\sigma_0^{BM}\right)^{m_{BM}-2}}\left(\frac{E_{SZ}}{E_{BM}}\right)^2 \frac{\left(\sigma_u^{BM}\right)^{m_{BM}}}{\left(\sigma_u^{SZ}\right)^{m_{sz}}} \frac{C_{m_{SZ},n_{SZ}}}{C_{m_{BM},n_{BM}}}\right]^{-1} \tag{14}$$

Numerical applications using the values given in Table 2 and the values of $C_{m,n}$ reported elsewhere [6] show that typically $e_c \approx B/200$ ($e_c = 0.1$ mm in Fig. 5). This indicates that an inhomogeneity, with the mechanical properties adopted in this numerical study, has a significant effect on fracture toughness as soon as its thickness is larger than about 0.1 mm, which is in good accordance with the curves plotted in Fig. 5.

The question of the presence of inhomogeneities in testing fracture toughness specimens is often raised after showing an anomalously large scatter in tests results or a non agreement with the so-called "K^4B" size effect. As such this problem raises another question. What should be the thickness of an homogeneous CT specimen made of BM material, B_{eff}, to follow the same Weibull law as the "sandwich" CT specimen of thickness B, containing a slice of thickness e of SZ material. Eq. (13) can be rewritten as:

$$P_r^{specimen} = 1 - \exp\left(-\frac{B_{eff}K^4\left(\sigma_0^{BM}\right)^{m_{BM}-4}C_{m_{BM},n_{BM}}}{V_0\ \left(\sigma_u^{BM}\right)^{m_{BM}}}\right) \tag{15}$$

where B_{eff} is defined as:

$$B_{eff} = B\left(1 - \rho + \rho\frac{E_{SZ}^2\left(\sigma_0^{SZ}\right)^{m_{SZ}-2}C_{m_{SZ},n_{SZ}}\left(\sigma_u^{BM}\right)^{m_{BM}}}{E_{BM}^2\left(\sigma_0^{BM}\right)^{m_{BM}-2}C_{m_{BM},n_{BM}}\left(\sigma_u^{SZ}\right)^{m_{SZ}}}\right) \tag{16}$$

The value of the last term of Eq. (16) is close to 200 for $e = 1$ mm, $B = 20$ mm and the materials properties being those for $T = -100$ °C (Table 2). Thus the macroscopically inhomogeneous CT_{20} specimen containing one SZ of thickness $e = 1$ mm behaves like a homogeneous CT_{225} specimen, which illustrates the deleterious effect of the presence of a segregated zone on the fracture properties.

Finally, the fact that the law describing the probability of failure of the macroscopically inhomogeneous material can be rewritten as a Weibull law using B_{eff} instead of B implies that the semi-probabilistic Beremin type model is unable to predict the increased scatter observed in tests on inhomogeneous specimens, since, when e is fixed, $S = K_{95\%}/K_{5\%}$ remains equal to 2.764.

2.3. Partial conclusions

A semi-probabilistic Beremin model (Eq. (13)), able to account for the presence of one inhomogeneity in a specimen has been developed. This approach accounts for the deterioration of fracture toughness properties as well as the modifications

induced in local loadings due to the presence of an harder and more brittle material in the process zone. This model is semi-probabilistic since the presence of an inhomogeneity intersecting the crack front is fixed. As such, the law describing the probability of failure of the macroscopically inhomogeneous material leads to a Weibull law and so the increase of scatter observed when testing inhomogeneous materials cannot be explained with this simplified model. On "real" set of specimens, the number and the size of segregated zones intersecting the crack front vary from one specimen to another one. This variability has to be taken into account to model such "real" specimens.

3. Fully-probabilistic bimodal Beremin type model

Specimens extracted from a structural component may contain different values of segregated zones intersecting the crack front. These zones can have different thicknesses. The purpose of this section is to incorporate these observations in the model in order to provide a better description of macroscopically inhomogeneous materials. A particular attention is paid to obtain closed-form solutions.

3.1. Problem investigated and statistical analysis

To study the statistical distribution of segregated zones intersecting the crack front of a specimen due to the sampling of specimens in an inhomogeneous plate, Monte-Carlo simulations have been performed. The distribution of segregated zones along the crack front depends on the thickness of specimens sampled, B. The aim of these simulations is to obtain "experimental" SZ distributions for various specimen thicknesses and extend the semi-probabilistic Beremin type model to this case.

In order to reproduce the inhomogeneous plate, $\mathcal{N}$ segregated zones of thickness $e = 1$ mm are randomly introduced in an homogeneous plate of thickness 300 mm, which is schematically depicted in Fig. 6. Once created, this virtual inhomogeneous plate is fixed for the rest of the study. 500,000 CT specimens of thickness $B(B \in [10, 200]$ mm) are then sampled in this plate. For each CT specimen the location of the sampling, x, is random. Once the CT specimens are sampled, it is possible to plot, for each specimen thickness, a bar chart giving the probability, P_i, that i segregated zones of thickness e intersect the crack front of the specimen (Fig. 7). The Monte-Carlo distribution is then fitted with three different probability laws (Binomial, Poisson and Gauss) given by:

- Binomial law, $B_{N,p}(i)$:

$$P(X = i) = B_{N,p}(i) = \frac{N!}{i!(N-i)!} p^i (1-p)^i \tag{17}$$

  where N and p are two parameters verifying: mean = Np, standard deviation= $\sqrt{Np(1-p)}$.
- Poisson law, $\pi_\lambda(i)$:

$$Prob(X = i) = \pi_\lambda(i) = \frac{\lambda^i \, e^{-\lambda}}{i!} \tag{18}$$

  λ being the mean value and the variance
- Gauss law, $G_{\mu,\sigma_d}(i)$:

$$Prob(X = i) = G_{\mu,\sigma}(i) = \frac{1}{\sigma_d \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(i-\mu)^2}{2\sigma_d^2}\right) \tag{19}$$

  where μ refers to the mean value and σ_d to the standard deviation

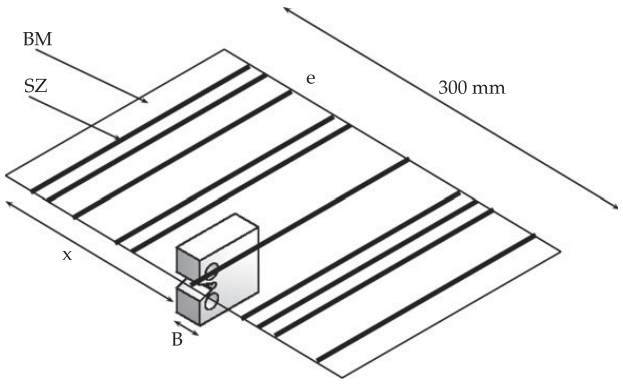


Fig. 6. Schematic representation of the problem investigated and introduction of the notations used in the text, in this case $\mathcal{N} = 10$.

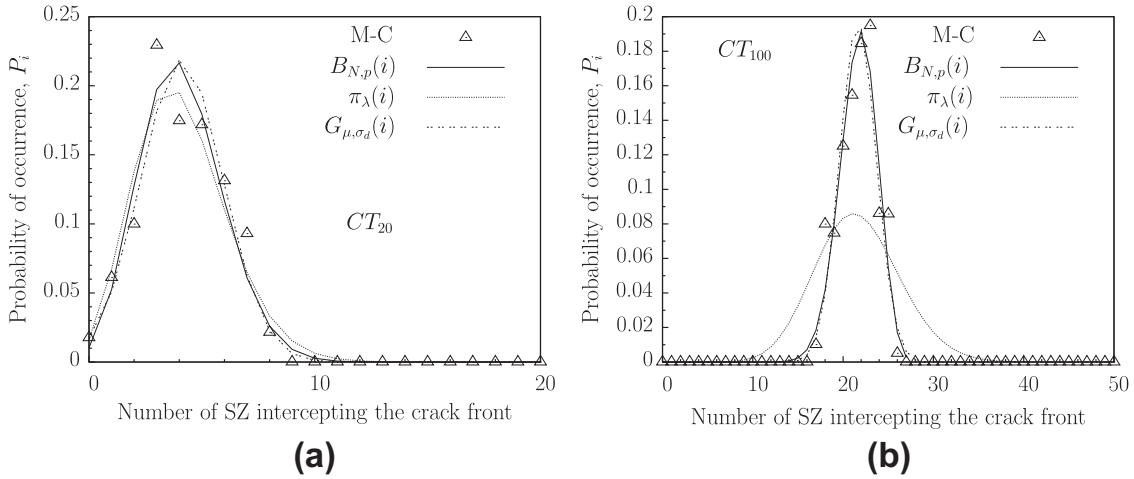


Fig. 7. Comparison of the draws obtained from Monte-Carlo simulation (M-C), Binomial, Poisson and Gauss probability laws for two types of specimens: (a) CT_{20}, (b) CT_{100}.

Fig. 7 depicts the results obtained for two thicknesses B = 20 mm and B = 100 mm, with $\mathcal{N} = 60$ (which is equivalent to a linear fraction of inhomogeneity of 20%). This figure shows that for small values of B (20 mm), i.e. when the mean value in the standard deviation of the number of SZ intercepting the crack front are close, the three laws give satisfying results for the estimation of the probability of occurrence. On the contrary, when the thickness increases, i.e. when the mean value is really different from the standard deviation, only Gauss and Binomial laws fit correctly the Monte-Carlo distribution.

3.2. Fully-probabilistic bimodal Beremin type model

The aim of this section is to introduce a model able to take into account both the embrittlement and the large scatter induced by the distribution of inhomogeneities in a set of specimens.

3.2.1. Presentation of the model

This model is derived from the results of previous sections. A set of CT specimens, of thickness B, sampled in a macroscopically inhomogeneous plate can be distributed into families of specimens, each family being described by its number of SZ intersecting the crack front of the CT specimens. The first familly will be made of all the CT specimens that do not contain SZ, the second by the CT containing one SZ and so on. Thanks to the semi-probabilistic bimodal Beremin type model, it is possible to allocate a probability of failure to each family. The probability of failure of the whole set is then calculated considering the contribution of each family. Practically, the probability of failure of the set is taken as equal to the sum of the probability of failure of each family weighted by its probability of occurrence. Let $P_r(i)$ be the probability of failure of a specimen of thickness B containing exactly i segregated zones of thickness e. Following Eq. (13), $P_r(i)$ can be written as:

$$P_r(i) = 1 - \exp\left(- \frac{(B - ie)K^4 \left(\sigma_0^{BM}\right)^{m_{BM}-4} C_{m_{BM},n_{BM}}}{V_0 \left(\sigma_u^{BM}\right)^{m_{BM}}} - \frac{ie\left(E_{SZ}\sigma_0^{SZ}/E_{BM}\sigma_0^{BM}\right)^2 K^4 \left(\sigma_0^{SZ}\right)^{m_{SZ}-4} C_{m_{SZ},n_{SZ}}}{V_0 \left(\sigma_u^{SZ}\right)^{m_{SZ}}} \right) \tag{20}$$

If the probability that exactly i segregated zones intersect the crack front is given by P_i (where P_i can be one of the three probability laws introduced in Section 3.1), then the probability of failure of the set is defined by:

$$P_r = \sum_{i=0}^{\mathcal{I}} P_i P_r(i) \tag{21}$$

where $\mathcal{I}$ is equal to the parameter n if P_i follows a Binomial law or ∞ if P_i follows a Gauss or Poisson law. Provided that P_i follows a Poisson law, Eq. (21) can be calculated analytically (Section 3.2.2). In the other cases the determination of $K_{5\%}$ and $K_{95\%}$, corresponding to the values of K for which the probability of failure is equal to 5% and 95%, has to be made iteratively.

3.2.2. Closed-form solution obtained with a Poisson distribution

To simplify the calculations that will be made afterwards, let u and v be:

$$u = \frac{C^{BM}_{m_{BM},n_{BM}} \left(\sigma_0^{BM}\right)^{m_{BM}-4}}{V_0 \left(\sigma_u^{BM}\right)^{m_{BM}}} \tag{22}$$

$$v = \frac{E_{SZ}^2 C^{SZ}_{m_{SZ},n_{SZ}} \left(\sigma_0^{SZ}\right)^{m_{SZ}-2}}{V_0 E_{BM}^2 \left(\sigma_0^{BM}\right)^2 \left(\sigma_u^{SZ}\right)^{m_{SZ}}} \tag{23}$$

Thus Eq. (20) can be reformulated as:

$$P_r(i) = 1 - \exp\left(-u(B - ie)K^4 - v(ie)K^4\right) \tag{24}$$

If P_i follows a Poisson law defined by its mean value λ, P_i is given by $P_i = \exp(-\lambda)\frac{\lambda^i}{i!}$. Replacing P_i and $P_r(i)$ in Eq. (21) it comes:

$$\begin{aligned} P_r &= \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\lambda)\frac{\lambda^i}{i!}(1 - \exp(-u(B - ie)K^4 - v(ie)K^4)) \\ &= 1 - \exp(-\lambda)\exp(-uBK^4)\sum_{i=0}^{\infty}\frac{\lambda^i}{i!}\exp(-i(v-u)eK^4) \end{aligned} \tag{25}$$

Let X be $X = \exp(-(v-u)eK^4)$, Eq. (25) becomes:

$$\begin{aligned} P_r &= 1 - \exp(-\lambda)\exp(-uBK^4)\sum_{i=0}^{\infty}\frac{(X\lambda)^i}{i!} \\ &= 1 - \exp(X\lambda - \lambda - K^4Bu) \end{aligned} \tag{26}$$

Thus, if the probability that i segregated zones intersect the crack front follows a Poisson law, the probability of failure can be expressed as:

$$\begin{aligned} P_r &= 1 - \exp(\lambda\exp(-(v-u)eK^4) - \lambda - K^4Bu) \\ &= 1 - \exp(-K^4Bu)\exp(\lambda\exp(-(v-u)eK^4) - \lambda) \end{aligned} \tag{27}$$

with u and v defined in Eqs. (22) and (23). A brief analysis of Eq. (27) shows that when there is no segregated zones ($e = 0mm$), the original Beremin model [5] is retrieved. Another application could be the case where the increase of the number of segregated zones intersecting the crack front is linear with B. That is to say, $\lambda = \lambda_0 B/B_0$ where λ_0 and B_0 are constants. In this case, Eq. (27) can be re-assembled as:

$$\ln(1 - P_r) = B\left(\frac{\lambda_0}{B_0}\exp(-(v-u)eK^4) - \frac{\lambda_0}{B_0} - K^4u\right) \tag{28}$$

This equation shows that if the distribution of inhomogeneities in a set of specimens follows a Poisson's law, the so called "K^4B" size effect is no longer verified.

3.3. Numerical applications

The application of the bimodal Beremin type model to the results presented in the previous section is calculated for different values of the linear fraction of inhomogeneity (5%, 10%, and 20%). Fig. 8a, depicts the results expected from the theory (Eq. (28), with $\lambda_0 = 1$ and $B_0 = 10$) and highlights the two points which deserve further discussion: enlarged scatter and size effect. In Fig. 8a, Eq. (27) is used to plot 5% and 95% probability to fracture, for a linear fraction of inhomogeneity, ρ, equal to 10%. For a specimen of thickness B, the mean number of segregated zones intersecting the crack front, λ, is defined as $\lambda = \rho B$. The "BM, 95%" and "Eq. (13), 5%" curves refer to the upper bound of an homogeneous CT specimen made of BM material and to the lower bound of a macroscopically inhomogeneous specimen containing a slice of inhomogeneity with a thickness $e = \lambda$, respectively. These two bounds correspond to the asymptotic values that the inhomogeneous material cannot overpass. The parameter S representing the scatter tends to decrease with the increase of the specimen thickness. This means that the scatter is abnormally large when sampling small CT specimens in an inhomogeneous plate. This observation can be easily explained, at least qualitatively. When the thickness of the specimen is sufficiently small (i.e. lower than the mean distance between SZs), there is a large probability that when sampling one specimen, it does not contain a SZ. This assertion goes together with the fact that for small specimens, the $P_r = 95\%$ bound of the inhomogeneous material is sensitively merged with the $P_r = 95\%$ bound of the base metal. On the contrary, when the thickness of the specimen increases, the scatter tends to decrease to reach the value obtained for a Weibull material ($S = 2.764$). The "K^4B" size effect applies for each asymptotic regime, unlike in the transition zone where significantly different slopes appear. The average position of the transition zone, can be approximated by the value $B_{trans} = \frac{\text{Width of the plate}}{\text{Number of segregated zones}}$. Fig. 8b–d highlight the fact that a Poisson description of inhomogeneous specimens (Eq. (27)) gives satisfying approximations of the "real" scatter given by the Monte-Carlo (M-C) simulations. Another observation is the link existing between the position of the transition zone, B_{trans}, and the linear fraction of inhomogeneity, ρ: B_{trans} decreases when ρ increases, as expected.

3.4. Summary

This fully-probabilistic model accounts for two important features of the distribution of fracture toughness measurements in macroscopically inhomogeneous materials. This model predicts that the scatter is larger in thin specimens as compared to thick specimens. The lower tail of the fracture toughness scatter band is not significantly affected by the specimen

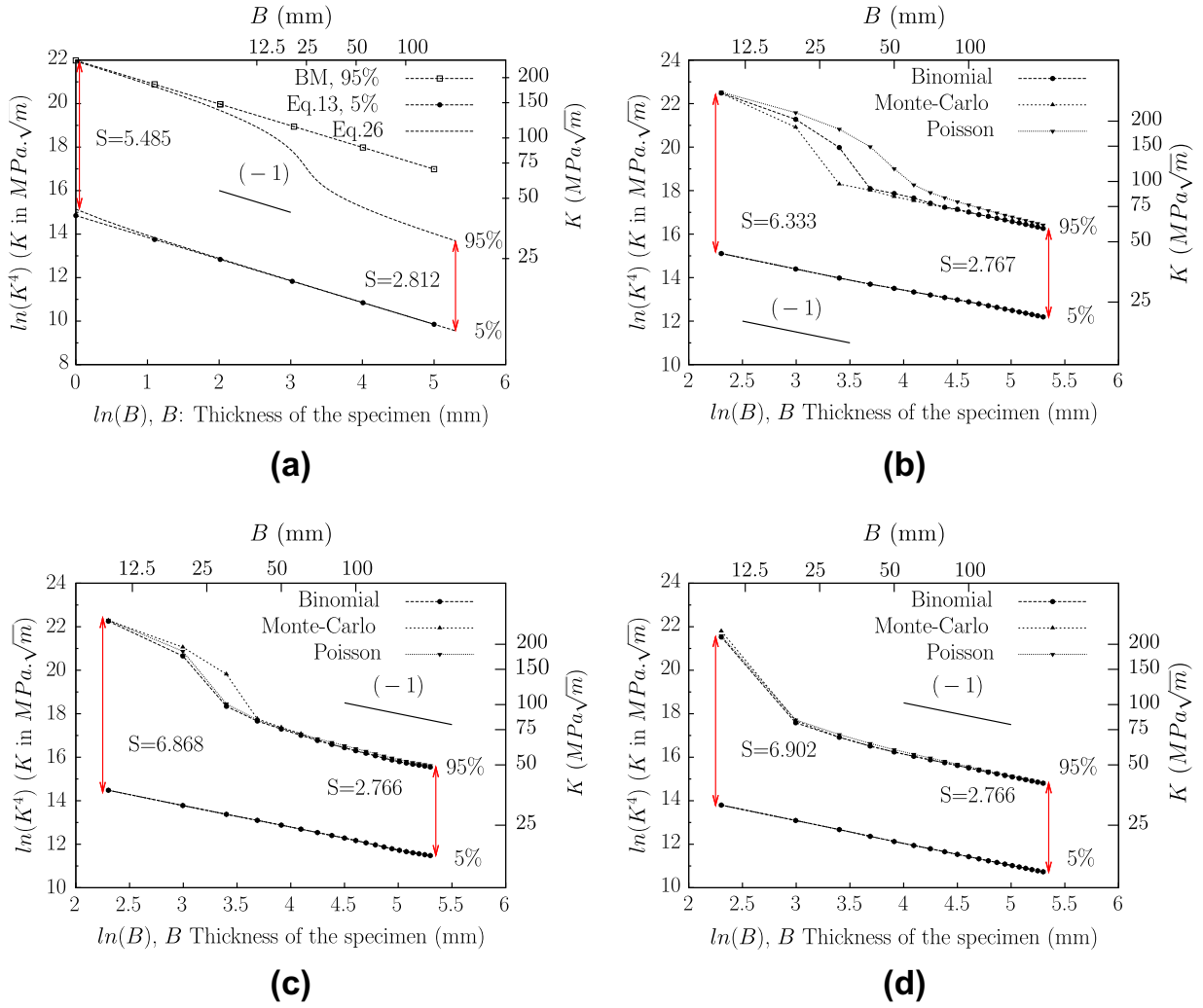


Fig. 8. View of the scatter and size effects obtained from simulations: (a) Theoretical plot; (b–d) linear fraction of inhomogeneity equal to 5%, 10%, and 20%. All the calculations are made with the values for the materials BM & SZ given in Table 2 at $T = -100°$ C.

size while the upper tail is increased when the specimen size is decreased. This prediction is in a qualitative agreement with the observations reported by Heerens and Hellmann [9]. Moreover this model predicts that the usual "$K_{IC}^4 B$" size effect is no longer obeyed for all thicknesses. There is a regime of thicknesses where the predicted size effect is much larger than that given by the usual "$K_{IC}^4 B$" law.

4. Application to experimental results

This part deals mainly with the application of the probabilistic models introduced in the previous sections to the fracture toughness behaviour of an A508 (16MND5) steel containing segregated zones. Aditional comments on the scatter and size effect observed in the Euro fracture toughness data set [9] are made.

4.1. Fracture toughnes of an A508 steel containing segregated zones

4.1.1. Material and experiments

The material investigated is an A508 class 3 steel taken from a thick PWR shell. Full details can be found elsewhere [1,2]. Fig. 9a shows that the SZs are preferentially located close to the inner side of the vessel. A schematic representation of the SZs distribution in the shell as well as the position of the fracture toughness specimens are depicted in Fig. 9b. These macroscopic SZs have a mean thickness of 1.4 mm, a mean length of 16 mm and are distant from 5–30 mm.

Chemical analyses revealed a significant segregation of both alloying elements and impurities in these SZs. The results reported in Table 1 show the nominal chemical composition of the A508 class 3 steel which constitutes the base metal (BM) and the mean values of the SZs compositions obtained from 25 chemical analyses [29]. The base metal has a bainitic microstructure. The variations of chemical composition in segregated zones lead to local changes in the microstructure.

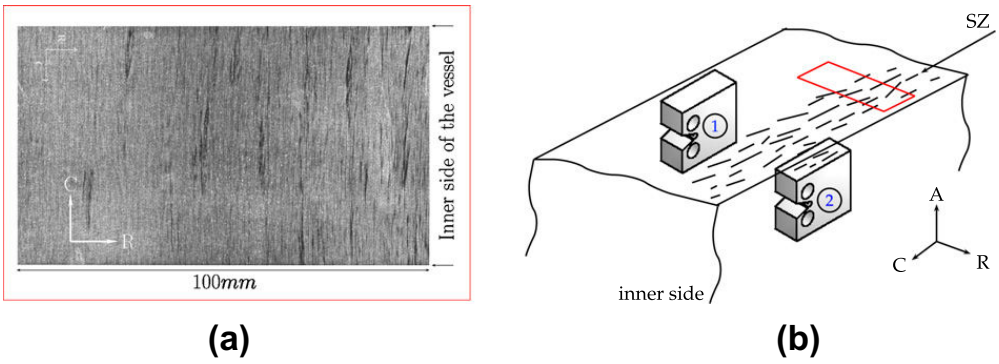


Fig. 9. (a) View of a slice sampled in the plane RC of the vessel wall after Nital etching ([1]); (b) schematic representation of the segregated zones in the vessel wall.

Table 1
Composition in *wt%* of *BM* and *SZ* materials.

Mass %	C	Mn	Ni	Mo	Cr	Si	Cu	P	S
BM	0.16	1.35	0.70	0.50	0.19	0.25	0.02	0.008	0.009
SZ	0.25	1.88	0.86	1.22	0.22	0.28	0.09	0.025	0.009

Tempered martensite was observed to be present in the most strongly SZs. Moreover, manganese sulphides (MnS) inclusions are located in these zones. These inclusions are elongated in the same direction as those of the SZs, as already noticed in Fig. 1. The hardness of the SZs is also different from that of the BM as shown in Fig. 10. The average value of the BM hardness is $180H_v$ while that of the SZs can be as large as $280/300H_v$ within the most segregated zones [1,2]. Typical results of Phosphorous content are also shown in Fig. 10 where strong segregation in this impurity element is observed to be present in these SZs. This element segregates along the prior austenitic grain boundaries during heat treatment and produces a reversible temper embrittlement effect which is responsible for the initiation of local intergranular fracture, as already illustrated in Fig. 1.

A statistical analysis made over 155 thick ($e > 1$ mm) SZs showed that the average dimensions for a typical large SZ is $32 \times 16 \times 1.4\ \text{mm}^3$ (A, C, R) with a maximum size of $60 \times 59 \times 2\ \text{mm}^3$. The influence of the position of the samples in the vessel wall was also investigated [1,2]. It was shown that when machining a CT_{25} specimen from the inner side of the vessel (i.e. at a distance between 7 and 27 mm from the inner part of the vessel), the probability that j SZs lines intersect the crack front of the CT_{25} specimen follows a Binomial law (see Eq. (17)) with $N = 3$ and the mean value (Np) being equal to 1.

Tensile and fracture toughness (CT_{25}) tests were performed on samples taken from the non-segregated part of the vessel (Case 1 in Fig. 9b) where the material can be considered as macroscopically homogeneous and representative of the base metal. Fracture toughness tests were also carried out on CT_{25} specimen taken from the segregated part (Position 2 in Fig. 9b). To study the macroscopically homogeneous material representative of the SZs, a special ingot was prepared with the composition given in Table 1. Special care was taken to prepare this "SZ material" as homogeneous as possible. Tensile and CT_{25} fracture toughness tests were also performed on this material which was submitted to a simulated temper embrittlement heat treatment. The homogeneous base metal (BM) was investigated using specimens taken from the outer part of the vessel (position 1 indicated in Fig. 9b).

4.1.2. Results

The tensile properties (Young's modulus, E, yield strength, σ_0, and work hardening coefficient, n) were identified at four temperatures (−100 °C, −60 °C, −40 °C, and 20 °C) by fitting the tensile curves with Eq. (2). This identification leads to

Table 2
Tensile and fracture properties of *BM* and *SZ* materials.

Material	Temperature (°C)	E (GPa)	σ_0 (MPa)	n	m	σ_u (MPa)	V_0
BM	−100	215	516	0.113	24	2760	$(50\ \mu\text{m})^3$
BM	−60	215	476	0.119	24	2760	$(50\ \mu\text{m})^3$
BM	−40	215	465	0.127	24	2760	$(50\ \mu\text{m})^3$
BM	20	215	415	0.129	24	2760	$(50\ \mu\text{m})^3$
SZ	−100	235	664	0.103	28	2691	$(50\ \mu\text{m})^3$
SZ	−60	235	623	0.110	28	2691	$(50\ \mu\text{m})^3$
SZ	−40	235	616	0.117	28	2691	$(50\ \mu\text{m})^3$
SZ	20	235	573	0.118	28	2691	$(50\ \mu\text{m})^3$

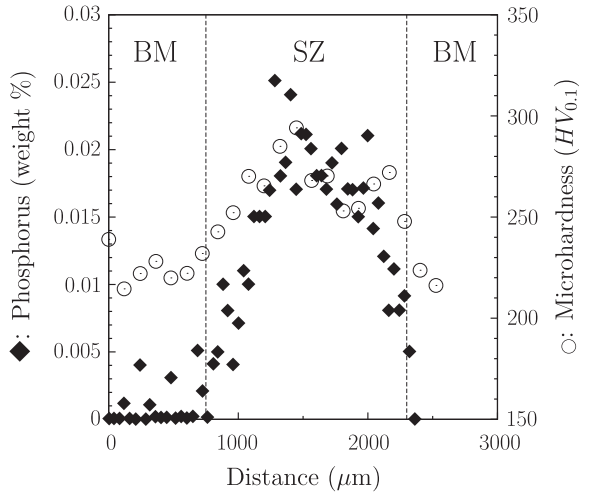


Fig. 10. Evolution of the microhardness and of the content in Phosphorus (mass%) when crossing a segregated zone.

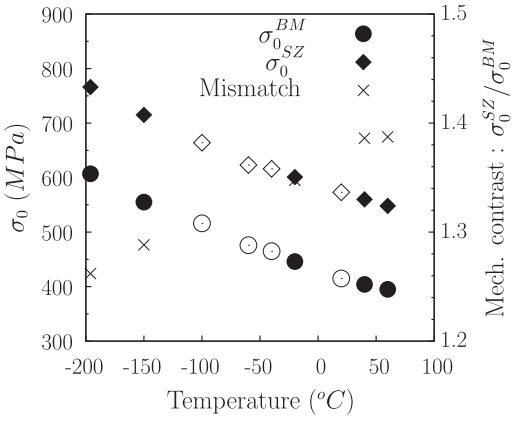


Fig. 11. Evolution of σ_0 with temperature for materials *BM*, *SZ*. Solid symbols represent extrapolated values.

E_{BM} = 215 GPa, E_{SZ} = 235 GPa, n_{BM} = 0.122 and n_{SZ} = 0.112. These values are almost independent of temperature. The variation of σ_0^{BM} and σ_0^{SZ} with temperature are shown in Fig. 11. For the purpose of this study, values of σ_0 were obtained from extrapolations at other temperatures using Lean model[1] [30]. These extrapolated values are indicated by solid symbols in Fig. 11. It should be noted that the ratio $\sigma_0^{SZ}/\sigma_0^{BM}$ tends to increase with temperature. Following Eq. (6), this implies that, for a given macroscopic loading, the inhomogeneity is all the more overloaded, with respect to the base material, since test temperature increases (K_{SZ}/K_{BM} is an increasing function of $\sigma_0^{SZ}/\sigma_0^{BM}$).

The results of fracture toughness tests are reported in Fig. 12. In this figure two data sets correspond to the results on CT_{25} specimens made of homogeneous BM and SZ materials. They are denoted by the symbols Δ and ○, respectively. The third data set corresponds to inhomogeneous CT_{25} specimens taken close to the inner part of the vessel. They are denoted by the symbols ♦ and ◇. The filled diamond-shape symbol denotes specimens in which the observation of fracture surfaces revealed the presence of intergranular fracture in the segregated zones similar to Fig. 1. The open diamond-shape symbols corresponds to specimens in which the fracture surfaces were not examined. It should be noticed that due to their position in the pressure vessel, these specimens are also expected to show a bimodal failure mode.

The results reported in Fig. 12a show that at a given temperature, the fracture toughness of the homogeneous base metal is larger than that of the material containing segregated zones. This effect is clearly observed at higher test temperatures. The results given in Fig. 12b indicate that the fracture toughness of the "synthetic" *SZ* material is much lower than that of the material containing segregated zones. This effect is observed at all temperatures. The original Beremin model (Eq. (1)) was applied to both macroscopically homogeneous materials using the procedure of determination of σ_u and $C_{m,n}$ coefficient described in [6]. The following parameters were found: in *BM* material, m_{BM} = 24 and $\sigma_u^{BM} = 2766$ MPa, in homogeneous *SZ* material, m_{SZ} = 28 and $\sigma_u^{SZ} = 2691$ MPa. These values of σ_u and m parameters describe reasonably well the fracture behaviour of both homogeneous materials as observed in Fig. 12a and b. These figures show also that many results obtained on *CT* spec-

[1] $\frac{1}{\sigma_0(T)} = \frac{1}{\sigma_0(0K)} + BT$ where B and $\sigma_0(0K)$ are constants and T is the temperature in Kelvin.

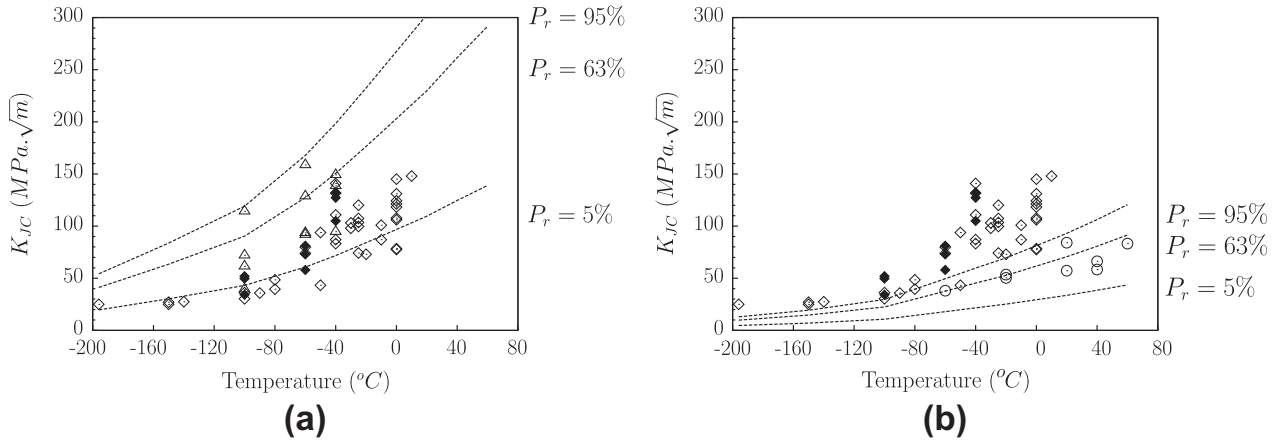


Fig. 12. Application of the uni-modal Beremin model to: (a) *BM* ($\sigma_u^{BM} = 2766\ \text{MPa}\sqrt{m}$) , (b) SZ ($\sigma_u^{SZ} = 2691\ \text{MPa}\sqrt{m},\ m_{SZ} = 28$). See text for the definition of symbols.

imens containing segregated zones are located outside the bounds (P_r = 5% and P_r = 95%) valid for the homogeneous materials. Many of these results are located below the lower bound (P_r = 5%) of the homogeneous base metal and above the upper bound (P_r = 95%) of the homogeneous SZ material, as expected.

The bimodal Beremin-type models were applied to the results on *CT* specimens containing segregated zones. The results obtained from the semi-probabilistic model are shown in Fig. 13a. The probability of failure was calculated using Eq. (13). In this expression, it was assumed that only one SZ of thickness $e = 1.4mm$ intersects the crack front with a probability of occurrence equal to 100%, the thickness of the base metal being $B - e$ with B = 25 mm. It means that the set of inhomogeneous specimens is described by a specimen with a linear fraction of inhomogeneity equal to the mean value of the set. All the quantities necessary to solve Eq. (13) were identified as corresponding either to the homogeneous BM material or to the homogeneous SZ material. The mechanical mismatch was taken as the ratio of the yield strength of both materials given in Fig. 11. The results presented in Fig. 13a indicate that the semi-probabilistic model underestimates the scatter in test results and especially the upper bound. The application of the fully-probabilistic model Eq. (21) and using the measured distribution in segregated zones along the crack front, fitted with Eq. (17) (N = 3, Np = 1), leads to a much better agreement with the experimental results, as shown in Fig. 13b. In particular the scatter band is enlarged due to a upper shift of the Pr = 95% bound. All the data points are now located within the predicted bounds. These results validate the bimodal Beremin type model for predicting the fracture toughness in macroscopically heterogeneous materials.

4.2. Size effect in Euro fracture toughness data set

As stated in the introduction, the examination of the "Euro" fracture toughness data set [9], has shown that the cleavage fracture toughness was dependent of the specimen size. Moreover, a detailed study of these data [11–13] has concluded that this material (22NiMoCr37 steel) contained some inhomogeneities which have been partly described by Zhao et al. [14]. It is

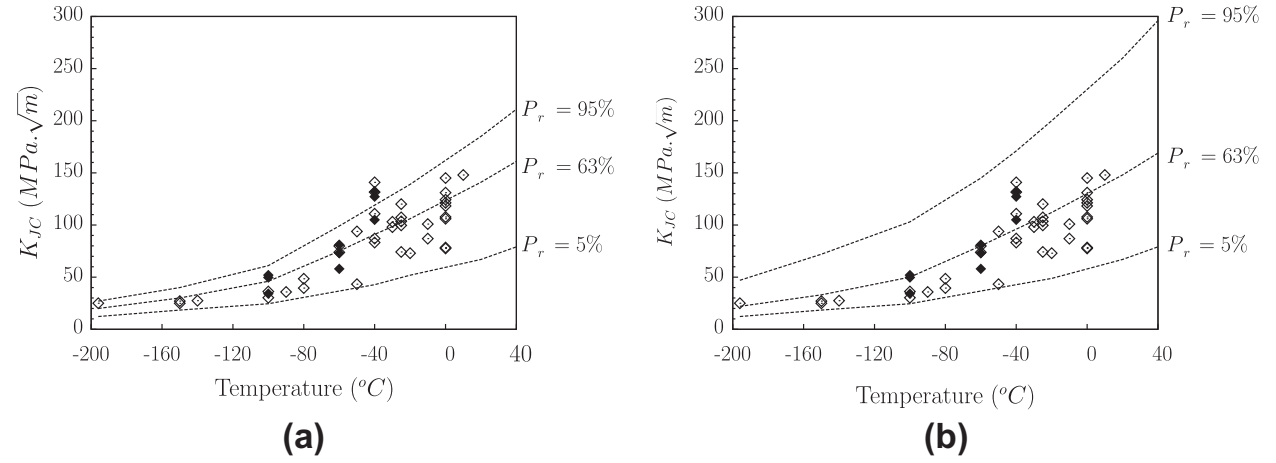


Fig. 13. Application of the bimodal Beremin type model to the data set corresponding to "real" specimens sampled close to the inner part of the vessel shell (a) semi-probabilistic model (Eq. (13)) and (b) fully-probabilistic model (Eq. (21)).

therefore tempting to examine to which extent the statistical models introduced in the previous sections can be applied to this large data set. It has already been demonstrated that the original Beremin model is able to predict the variation of fracture toughness with test temperature [21]. The effect of specimen size on fracture toughness is examined in the following.

In the analysis of the "Euro" data set, only specimens which gave rise to cleavage fracture without ductile crack growth have been considered (for more detail, see [6]). The results corresponding to each test temperature are reported in Fig. 14

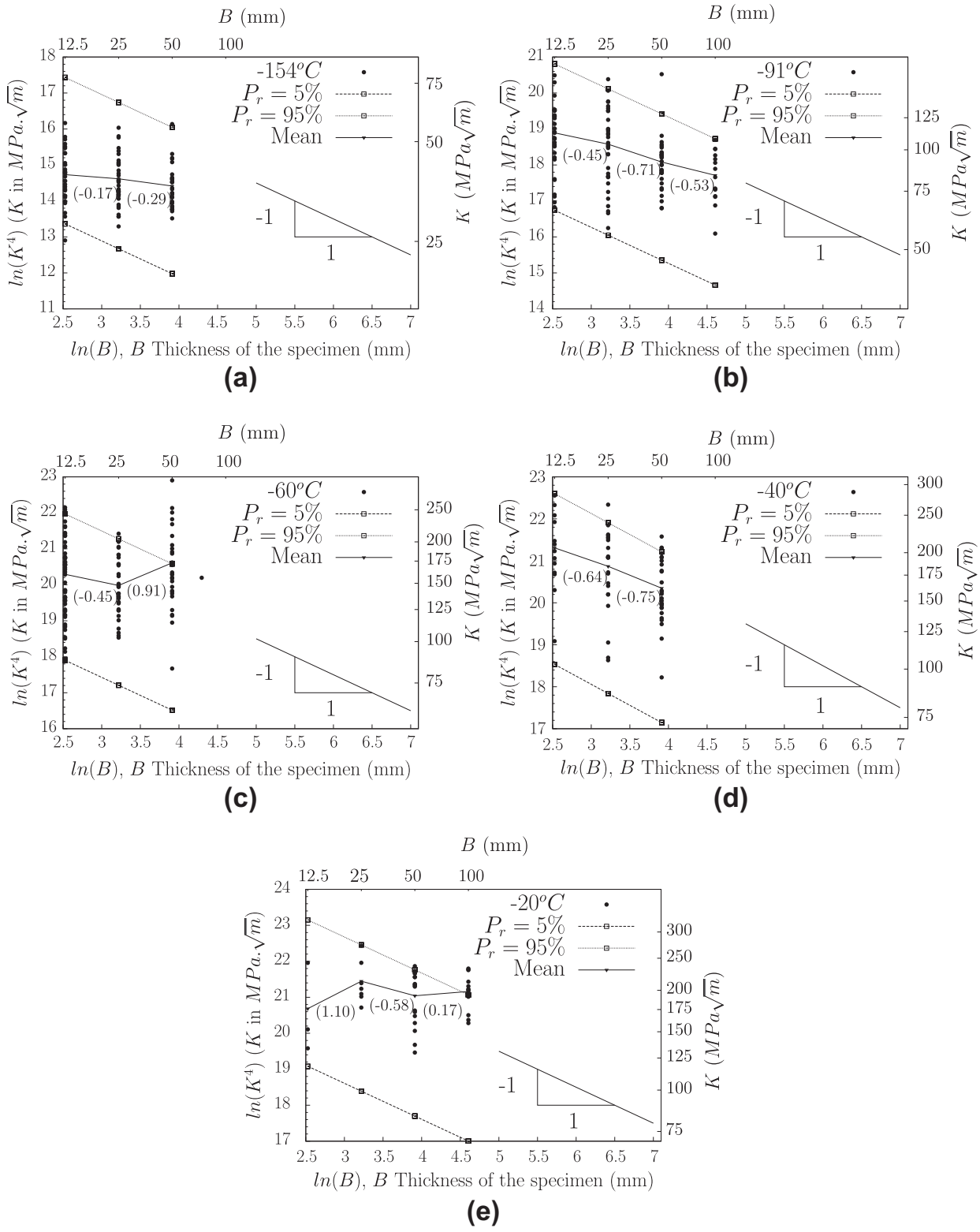


Fig. 14. Study of the size effect in the Euro fracture toughness data set. (a) −154 °C, (b) −91 °C, (c) −60 °C, (d) −40 °C, and (e) −20 °C.

where the lower bound (P_r = 5%) and the upper bound (P_r = 95%) inferred from the original Beremin model are drawn. Theoretical slope of −1, predicted by the original Beremin model [5], is plotted in all these $\ln K^4 - \ln B$ curves.

The results shown in Fig. 14 confirm that in the majority of cases the experimental results are located within the lower and the upper bounds predicted from the Beremin model, except at −60 °C where an anomalously large scatter band is observed on CT_{50} specimens. This anomaly has been observed by several authors [11–13] who concluded that this effect was related to some inhomogeneity present in the block SX9 where the specimens where extracted. Fig. 14 shows that the slope of the straight lines joining the mean values of fracture toughness are much lower than the theoretical slope of −1. The absolute value of this slope tends to increase with test temperature, in particular at −40 °C where a sufficiently large number of tests have been performed on CT specimens with three thicknesses (12.5, 25 and 50 mm). No change in this slope as predicted from the fully-probabilistic bimodal Beremin type model (Section 3) is observed systematically. This suggests that, although this material presents some inhomogeneities, the observed size effect is lower than the size effect predicted from the theoretical models, except at −60 °C. Further studies are necessary to elucidate the size effect obtained in this steel. Experimental studies covering a wider range of specimen dimensions would be useful but expensive. The experimental studies should, more importantly, include a detailed analysis of the macroscopic metallurgical inhomogeneities which are indeed present in these thick components.

5. Conclusions

1. Two new models predicting the scatter and the size effect observed in the fracture toughness measurements in the ductile to brittle transition regime are developed. These models include two scales at which the inhomogeneity responsible for the scatter is introduced, the microscopic and the macroscopic scales. The Weibull theory which is one of the basis of the original Beremin model is introduced to account for microscopic inhomogeneity. The macroscopic inhomogeneity is taken into account either deterministically (semi-probabilistic model) or using a statistical distribution of the inhomogeneities present along the crack front (fully probabilistic model). These models have some limitations such as the length of the inhomogeneities (considered here as "infinite") and their possible mechanical interactions.
2. The presence of a macroscopic inhomogeneity at the crack tip produces an elevation of the local stress intensity factor due to the local mismatch existing between the two materials. This stress intensification is calculated using finite element calculations. However, under certain conditions, this intensification of the stress intensity factor can be evaluated analytically using the "iso-CTOD" assessment.
3. The semi-probabilistic model predicts significant decrease of the global fracture toughness which is a function of the linear fraction of inhomogeneities and of the local mechanical and fracture mismatch. This model leads to some size effect as the original Beremin approach, i.e. $K_{IC}^4 =$ constant, where K_{IC} is the fracture toughness and B the specimen thickness.
4. The fully probabilistic model predicts not only large variations in the global fracture toughness but also a size effect which may be quite different from that associated with each constituent (matrix and inhomogeneities). A transitional behaviour in size effect is predicted when the mean distance between the inhomogeneities is of the same order of magnitude than the specimen thickness. This model shows also that the scatter effect on cleavage fracture toughness can be largely dependent on the specimen size, which is in good accordance with results published in the literature. A closed form expression is proposed for the probability to fracture when the distribution of defects in the set of specimens follows a Poisson's law.
5. The results of these theoretical models are compared to fracture toughness measurements obtained on CT specimens (B = 25 mm) taken from a thick pressure vessel steel containing segregated zones close to the inner side of the pressure vessel. These zones are enriched in alloying elements, which makes them harder, and in impurities (essentially Phosphorous) which provokes local emrittlement due to intergranular fracture. The macroscopically homogeneous material with the same composition as that of the segregated zones was also tested. It is shown that the presence of these zones leads to a decrease of the fracture toughness and to an increase of the scatter in test results, as compared to the matrix. A numerical calculation based on Monte Carlo method and a Binomial distribution for the macroscopic defects was adopted to simulate the fracture behaviour of these macroscopically inhomogeneous CT specimens. A good agreement with experiments is observed.
6. The predictive ability of the fully-probabilistic model was also tested on the "Euro" fracture toughness data set, in which the results on CT specimens with various thicknesses (12.5, 25, 50 and 100 mm) were reported. The original Beremin model is shown to be able to reproduce the scatter in fracture toughness and its variation with test temperature. However the observed size effect is not fully reproduced by the modified Beremin type models. It is difficult to conclude unambiguously in the absence of detailed information on the metallurgical homogeneity of the material used in this data set.

Acknowledgments

The experimental part of this study devoted to 16MND5 steel was taken from C. Naudin PhD thesis (1999). This study was made possible by the support provided through the AREVA chair at Mines-ParisTech. Useful discussions with P. Joly and F. Roch from AREVA and with D. Jeulin from Mines ParisTech are also acknowledged.

References

[1] Naudin C, Pineau A, Frund JM. Numeric al modeling of fracture toughness in rpv steel containing segregated zones. ASME Conf Proc 2002(46547a): 69–75. http://dx.doi.org/10.1115/PVP2002-1333. <http://link.aip.org/link/abstract/ASMECP/v2002/i46547a/p69/s1>.
[2] Naudin C, Frund JM, Pineau A. Intergranular fracture stress and phosphorus grain boundary segregation of a Mn–Ni–Mo steel. Scripta Mater 1999;40:1013–9.
[3] Naudin C. Modélisation de la ténacité de l'acier de cuve REP en présence de zones de ségrégation. Toughness modelling of PWR vessel steel containing segregation zones. PhD thesis, MinesParis Tech, (June 22, 1999).
[4] Pineau A. Development of the local approach to fracture over the past 25 years: theory and applications. Int J Fract 2006;138(1):139–66.
[5] Beremin FM. A local criterion for cleavage fracture of a nuclear pressure vessel steel. Metall Mater Trans A 1983;14(11):2277–87.
[6] Andrieu A, Pineau A, Besson J, Ryckelynck D. Beremin model: methodology and application to the prediction of the Euro toughness dataset. Engng Fract Mech;2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.10.019.
[7] Metallic materials – Method of contraint loss correction of CTOD fracture toughness for fracture assessment of steel components. Draft international standard ISO/DIS ISO/DIS 27306.
[8] Minami F, Ohata M, Shimanuki H, Handa T, Igi S, Kurihara M, et al. Method of constraint loss correction of CTOD fracture toughness for fracture assessment of steel components. Engng Fract Mech 2006;73(14):1996–2020.
[9] Heerens J, Hellmann D. Development of the Euro fracture toughness dataset. Engng Fract Mech 2002;69(4):421–49.
[10] Wallin K. Master curve analysis of the Euro fracture toughness dataset. Engng Fract Mech 2002;69(4):451–81.
[11] Wallin K. Inhomogeneity check of the "Euro" fracture toughness reference data set. In: Proceedings of ECF15, 15th European conference on fracture-advanced fracture open report BLG, p. 11–3.
[12] Lucon E, Scibetta M. Application of advanced master curve approaches to the EURO fracture toughness data set. mol, Belgium: SCK CEN; 2007.
[13] Joyce J, Gao X. Analysis of material inhomogeneity in the european round robin fracture toughness data set. J ASTM Int 2008;5(9). Paper ID JAI101512.
[14] Zhao X, Lidbury D, Quinta da Fonseca J, Sherry A. Introducing heterogeneity into brittle fracture modeling of a 22NiMoCr33 ferritic steel ring forging. ASTM Special Technical Publications 2007;5(4):518–39.
[15] Neville D, Knott J. Statistical distributions of toughness and fracture stress for homogeneous and inhomogeneous materials. J Mech Phys Solids 1986;34(3):243–91.
[16] Knott J. Probabilistic aspects of brittle fracture in pressure-vessel steels. In: Structural integrity and fracture international conference (SIF-2004); 2004. p. 195–209.
[17] Sainte-Catherine C, Carius H, Di Fant M. Cleavage toughness of heterogeneous materials and application to welded joints. Fat Fract Engng Mater Struct 1995;18(5):597–604.
[18] Sainte-Catherine C, Di Fant M, Duquaire B, Balladon P. Prediction of toughness scatter in heat affected zones (HAZ) with local approach. Engng Fract Mech 1993;46(1):115–25.
[19] Danzer R, Supancic P, Pascual J, Lube T. Fracture statistics of ceramics-Weibull statistics and deviations from Weibull statistics. Engng Fract Mech 2007;74(18):2919–32.
[20] Wallin K, Nevasmaa P, Laukkanen A, Planman T. Master Curve analysis of inhomogeneous ferritic steels. Engng Fract Mech 2004;71(16–17):2329–46.
[21] Andrieu A, Pineau A, Ryckelynck D, Bouaziz O. Extension of Beremin model to bi-modal brittle failure. In: Congrès Français de Mécanique, Besançon; 2011.
[22] ASTM E1820-09. Standard test method for measurement for fracture toughness; 2009.
[23] Hughes TJR. Generalization of selective integration procedures to anisotropic and nonlinear media. Int J Numer Meth Engng 1980;15(9):1413–8.
[24] Zienkiewicz O, Taylor R. The finite element method. The basis, vol. 1. Butterworth–Heinemann; 2000.
[25] Jinka A, Bellet M, Fourment L. A new three-dimensional finite element model for the simulation of powder forging processes: application to hot forming of *P*/*M* connecting rod. IJNME 1997;40(21):3955–78.
[26] Levy N, Marcal P, Ostergren W, Rice J. Small scale yielding near a crack in plane strain: a finite element analysis. Int J Fract 1971;7(2):143–56.
[27] McMeeking R. Finite deformation analysis of crack-tip opening in elastic–plastic materials and implications for fracture. J Mech Phys Solids 1977;25(5):357–81.
[28] Chéhab B, Zurob H, Embury D, Bouaziz O, Brechet Y. Compositionally graded steels: a strategy for materials development. Adv Engng Mater 2009;11(12):992–9.
[29] Buisine D. Influence des zones de ségrégation en éléments d'alliage et en impuretés de types veines sombres sur la résilience d'une pièce forgée en 18MnD5; 1989.
[30] Lean JB, Plateau J, Crussard C. Etude des propriétés mécaniques et de la rupture fragile de l'acier doux. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 1958;247:306–9.

Mécanismes et modélisation multi-échelle de la rupture fragile trans- et inter-granulaire des aciers pour Réacteurs à Eau sous Pression en lien avec le vieillissement thermique

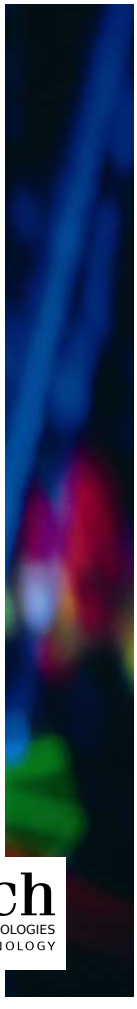
Résumé : L'utilisation prolongée à haute température principalement du pressuriseur et secondairement des génerateurs de vapeur et de la cuve engendre une modification de leurs propriétés à rupture. Ce mode de fragilisation, connu sous le nom de vieillissement thermique, est attribué à la ségrégation d'impuretés aux joints des grains. L'objectif de ce travail est de construire une approche multi-échelle permettant d'associer l'effet d'un vieillissement thermique aux modifications des propriétés à rupture de la structure.
L'approche proposée repose sur une description détaillée des mécanismes responsables du vieillissement thermique, depuis la ségrégation d'interface qui affecte la cohésion des joints des grains - échelle atomique- jusqu'à la modélisation des propriétés à rupture de la structure via l'approche locale de la rupture. On s'intéresse non seulement au métal de base, mais également aux joints soudés. L'originalité de l'approche réside dans le traitement du passage de l'échelle atomique à l'échelle microscopique afin de relier l'énergie de cohésion des joints des grains aux contraintes critiques de rupture par clivage et de rupture intergranulaire.

Mots clés : Vieillissement thermique, acier faiblement allié, ségrégatrion, approche locale de la rupture, joint de grain, modélisation multi-échelle

Mechanisms and multi-scale modelling of the brittle fracture modifications induced by the thermal ageing of a Pressurised Water Reactor steel

Abstract : Long term use of pressuriser mainly and steam generators or pressure vessels secondly, at relatively high temperatures engenders modifications of their fracture properties. This mode of embrittlement is known as thermal ageing and is ascribed to the segregation of embrittling impurities at grain boundaries. The aim of this study is to propose a modeling of the impact of a thermal ageing condition on the component fracture properties through a multi-scale approach. The proposed methodology relies on a detailed analysis of the mecanisms responsible of thermal ageing damages. It goes from the simulation of the interface segregation that affects grain boundaries cohesion -atomic scale- to the modeling of the component fracture properties through the use of the local approach to fracture. This study deals not only with base metal but also welds. The originality of this work resides in the approach used to go from the atomic scale to the microscopic scale by linking the grain boundary cohesion energy to the critical fracture stresses associated to cleavage and intergranular fracture.

Keywords : Thermal ageing, low alloyed steel, segregation, local approach to fracture, grain boundary, multi-scale modelling



MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY