



HAL
open science

Influence d'éléments d'addition sur les transformations de la martensite revenue dans les aciers faiblement alliés

Muriel Hantcherli

► **To cite this version:**

Muriel Hantcherli. Influence d'éléments d'addition sur les transformations de la martensite revenue dans les aciers faiblement alliés. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010. Français. NNT : 2010EMSE0570 . tel-00541049

HAL Id: tel-00541049

<https://theses.hal.science/tel-00541049>

Submitted on 29 Nov 2010

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.

N° d'ordre : 2010 EMSE 0570

THÈSE

présentée par

Muriel HANTCHERLI

**pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne**

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

**Influence d'éléments d'addition sur les transformations de la
martensite revenue dans les aciers faiblement alliés**

Soutenue à Saint-Étienne le 15 Avril 2010

Membres du jury

Présidente :	Elisabeth Gautier	Directrice de Recherche CNRS / École des Mines de Nancy
Rapporteurs :	Patricia Donnadiou	Directrice de Recherche CNRS / ENSEEG INPG - Grenoble
	Thierry Epicier	Directeur de Recherche CNRS / INSA - Lyon
Examineurs :	Frédéric Danoix	Chargé de Recherche CNRS / GPM - Rouen
	Wieslaw Swiatnicki	Professeur HDR / Warsaw University of Technology – Pologne
Invitée :	Elisabeth Faucheux	Ingénieur / Michelin – Clermont-Ferrand
Directrice de thèse :	Anna Fraczkiewicz	Directrice de Recherche EMSE / ENSM - Saint-Étienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 ^{ère} catégorie
PR 2	Professeur 2 ^{ème} catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

J'adresse en premier lieu mes plus profonds remerciements à ma directrice de thèse Anna Fraczkiewicz pour avoir encadré ce travail. Je la remercie plus particulièrement pour sa toujours très grande disponibilité et tous ses précieux conseils, tant sur le plan scientifique que sur un plan parfois plus personnel.

Je remercie Madame Elisabeth Gautier pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Mes remerciements vont également à Madame Patricia Donnadieu et Monsieur Thierry Epicier pour l'attention et le temps qu'ils ont accordé à la lecture de cette thèse en leur qualité de rapporteurs, ainsi que pour les échanges qui ont pu suivre leur lecture. Merci également à Monsieur Frédéric Danoix pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens particulièrement à adresser un grand merci à Monsieur Wieslaw Swiatnicki pour avoir fait le déplacement depuis la Pologne pour participer à mon jury, mais surtout pour l'accueil qu'il m'a réservé au cours de mon séjour à Varsovie dans le cadre de ce travail. Je remercie également Madame Elzbieta Jezierska pour le temps qu'elle m'a accordé à cette occasion.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Elisabeth Fauchaux et Messieurs Sébastien Hollinger et Arnaud Verleene pour toutes les discussions qui ont permis d'enrichir ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes de l'École des Mines de Saint-Étienne qui ont permis le bon déroulement de cette étude et plus particulièrement Claude, Annie, Delphine, Maryline, Huguette, Maud, Gilles, Paul, Prisca et Sergio.

Ensuite, parce que l'ambiance de ces trois années n'aurait pas été la même sans eux, j'adresse un grand merci à tous les thésards ou anciens thésards du laboratoire : Sanaa, Olivier et Chrystelle, Mathieu, Emmanuel, Rémi, Quentin et Adeline, Romain, Adrien, Christophe, Rebecca et Sylvain, Laurent et Alban, et la petite dernière, Karolina.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à ma famille et mes proches qui m'ont toujours encouragé dans les voies que je choisissais en m'accordant leur confiance. Je leur témoigne ma reconnaissance avec tout l'amour que je peux leur porter.

Enfin, je tiens à remercier plus particulièrement la personne qui m'aura soutenu tout au long de ces trois années, et particulièrement au cours de ces derniers mois en m'encourageant dans les moments difficiles. En espérant un jour pouvoir t'apporter ce même soutien si précieux : Merci Dimitri

Sommaire

Introduction	9
---------------------------	----------

Chapitre I

L'étude bibliographique	11
--------------------------------------	-----------

I.1 Les aciers au carbone	11
I.2 Le traitement d'austénitisation	15
I.2.1 La montée en température	15
I.2.2 Le maintien en température	16
I.2.3 Mécanisme de la transformation lors de l'austénitisation	18
I.2.4 Rôle des éléments d'alliages	19
I.2.5 Conclusion.....	22
I.3 La transformation martensitique.....	23
I.3.1 La formation de la martensite.....	23
I.3.2 La morphologie de la martensite	26
I.3.3 Importance de la vitesse de refroidissement.....	29
I.3.4 Le rôle des éléments d'alliages	31
I.4 Le revenu de la martensite.....	34
I.4.1 Introduction	34
I.4.2 Généralités sur le revenu des aciers au carbone	34
I.4.3 Effet des éléments d'alliage	40
I.4.4 Rôle des éléments d'alliages choisis pour l'étude : Cr, Si, V, Mn	43
I.5 Contexte et problématique de l'étude	46

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales.....	49
--	-----------

II.1 Les alliages étudiés	49
II.1.1 Élaboration des alliages <i>modèles</i> ternaires de haute pureté	49
II.1.2 Compositions chimiques des alliages.....	50
II.2 Techniques de caractérisation.....	51
II.2.1 Dureté.....	51
II.2.2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	52
II.2.3 La dilatométrie	53
II.2.4 Méthode d'extraction électrolytique des carbures	55
II.3 Les observations microstructurales.....	56
II.3.1 La microscopie optique	56
II.3.2 La microscopie électronique à balayage : le MEB – FEG	58
II.3.3 La microscopie électronique en transmission	58
II.4 Le logiciel ThermoCalc™	61

Chapitre III

Caractérisation des états initiaux des différents alliages..... 63

III.1 État brut de forge des différents alliages.....	63
III.1.1 Structures initiales <i>brut de forge</i> après forgeage à 1050 °C	63
III.1.2 Structure des alliages trempés après forgeage à 1050°C	66
III.1.3 Étude des conditions de forgeage	68
III.2 Détermination des points caractéristiques Ac1, Ac3, Ar1, Ar3 et Ms	71
III.2.1 Cycles thermiques imposés aux alliages.....	72
III.2.2 Détermination de A_{c1} , A_{c3} , A_{r1} et A_{r3}	72
III.2.3 Comparaison avec les formules théoriques d'Andrews et les calculs effectués à partir du logiciel ThermoCalc™	76
III.2.4 Détermination de Ms et établissement des diagrammes TRC	78
III.3 Influence de la température d'austénitisation sur l'état de trempé.....	83
III.3.1 Cas des alliages <i>modèles</i>	83
III.3.2 Traitement thermiques effectués sur l'alliage industriel.....	85
III.4 Conclusion	92

Chapitre IV

Évolution de la précipitation au cours du revenu 93

IV.1 Étude macroscopique du comportement au revenu de l'alliage industriel.....	93
IV.1.1 Suivi des transformations au revenu par analyses dilatométriques	93
IV.1.2 Évolution de la dureté au cours du revenu	95
IV.2 Étude microscopique du comportement au revenu de l'alliage industriel.....	97
IV.2.1 Choix des structures pour l'étude du revenu au MET	97
IV.2.2 Évolution de la microstructure de l'alliage refondu au cours du revenu	98
IV.2.3 Analyse des carbures précipitant au cours du revenu par la méthode d'extraction électrolytique	104
IV.3 Étude du comportement au revenu des alliages modèles. Comparaison avec la nuance industrielle	108
IV.3.1 Suivi du comportement au revenu par dilatométrie et DSC	108
IV.3.2 Évolution de la dureté au cours du revenu	110
IV.3.3 Évolution de la microstructure des alliages <i>modèles</i> au cours du revenu.....	113
IV.3.4 Nature et composition des précipités formés.....	117
IV.3.5 Évolution de la taille des précipités	121

Chapitre V

Un bilan : rôle des éléments d'alliage. Effets synergiques..... 125

V.1 Effet du manganèse	125
V.2 Effet du chrome	126
V.3 Effet du vanadium	127
V.4 Synergie du chrome et du vanadium	128
V.5 Effet du silicium.....	131

Chapitre VI

Perspectives : Le silicium est-il indispensable ? 133

I.1 Introduction..... 133

VI.1.1 Rôle bénéfique du silicium 133

VI.1.2 Quel élément pour se substituer au silicium ? 133

VI.1.3 Élaboration des nouvelles nuances..... 137

VI.2 Comportement des alliages à l'aluminium 138

VI.2.1 Caractérisation des structures initiales des nuances 138

VI.2.3 Étude du comportement au revenu des nuances à l'aluminium 140

VI.3 Étude d'une nuance FeCMnCrV : industrielle sans silicium 145

VI.3.1 Composition de la nuance élaborée 145

VI.3.2 Courbe de revenu de la nuance FeCMnCrV 145

VI.4 Conclusions..... 146

Conclusions et Perspectives 149

Références bibliographiques 151

Annexes..... 158

Introduction

De tous les alliages métalliques, les aciers sont parmi ceux les plus couramment employés dans les applications industrielles. La grande diversité de leurs nuances et la possibilité de réaliser les traitements thermomécaniques conditionnant les propriétés mécaniques de ces aciers permettent de couvrir une gamme d'applications extrêmement large. Leurs propriétés mécaniques sont étroitement liées à la microstructure de l'alliage, donc à sa composition et aux traitements thermiques appliqués. Enfin, leurs faibles coûts présentent un grand intérêt pour leurs utilisations.

Les éléments d'alliages, entrant en solution solide interstitielle ou substitutionnelle, jouent un rôle prépondérant dans les différentes transformations de phases des aciers. L'étude de leur rôle, de leur influence et des conditions dans lesquelles elles surviennent constitue donc une étape incontournable dans la compréhension des différentes propriétés d'un alliage. Ces éléments influent sur les différentes propriétés en modifiant les transformations, leur cinétique, et par conséquent, les microstructures obtenues.

L'objectif de ce travail consiste à optimiser la composition et la structure d'un acier devant être mis en forme par un procédé de tréfilage. L'acier doit présenter des caractéristiques mécaniques élevées après traitement de revenu : l'obtention d'une ductilité importante et d'une résistance mécanique élevée sera visée. De ce fait, le choix des structures martensitiques revenues s'est naturellement imposé pour les applications souhaitées. Les propriétés mécaniques de ces structures sont très largement conditionnées par la précipitation se produisant aux différentes étapes du revenu. Ainsi, la composition chimique, la taille et la répartition des précipités sont autant de paramètres essentiels pour la caractérisation de ces états. C'est pourquoi, l'optimisation de la composition nécessite essentiellement de comprendre le rôle des divers éléments d'alliages au cours des transformations de phases.

Ainsi, nos travaux se sont orientés vers l'analyse précise des transformations de phases et du rôle des éléments d'alliages. Quatre éléments seront étudiés au cours de cette thèse : le silicium, le manganèse, le vanadium et le chrome. Ces éléments sont présents dans la nuance industrielle *60SiCrV7* qui nous servira d'alliage de référence. Afin de dégager l'effet séparé de ces éléments sur les transformations se produisant au revenu, des alliages *modèles ternaires* de haute pureté seront élaborés au sein de notre laboratoire, et leur comportement

sera comparé à celui de la nuance industrielle. Une compréhension approfondie de leurs effets séparés et conjoints nous amènera logiquement à la proposition d'une nouvelle composition de l'acier, dont les propriétés correspondront au mieux à celles recherchées.

Le présent mémoire se découpe en six chapitres.

Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique des connaissances sur les transformations qui joueront le rôle primordial dans la mise en propriétés des alliages étudiés : il s'agira de la transformation austénitique et de la transformation martensitique. Les différentes transformations se produisant au cours du revenu des structures martensitiques sont également présentées. Les effets des éléments d'alliages, tels qu'ils sont rapportés dans la littérature, sont détaillés.

Au cours du deuxième chapitre, les matériaux étudiés et les diverses méthodes expérimentales utilisées lors de cette étude sont décrits.

Le troisième chapitre s'attache à la caractérisation des structures initiales des différentes nuances élaborées afin de déterminer les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention d'une microstructure comparable à celle de la nuance industrielle étudiée. Pour cela, les points caractéristiques de transformation et l'influence de la température d'austénitisation sur la grosseur de la taille de grains austénitique sont déterminés.

Dans le quatrième chapitre du mémoire, l'étude des transformations au revenu sur l'ensemble des nuances est présentée et commentée. Ces transformations sont étudiées à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique. La comparaison entre les nuances ternaires et la nuance industrielle apporte quelques éléments de réponse sur l'effet des différents éléments d'alliage sélectionnés.

Le cinquième chapitre consiste en une synthèse des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse et mettant en évidence le rôle individuel des éléments étudiés. La nécessité de considérer les effets synergiques de certains éléments est également démontrée.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous nous intéressons à la possibilité d'élaborer une nouvelle nuance d'acier. Cette nuance, de composition chimique modifiée, est optimisée par rapport aux exigences de l'application de la nuance de base, tant du point de vue de ces propriétés mécaniques qu'au vu des limitations du procédé industriel de sa mise en forme.

Les conclusions et les perspectives possibles à cette étude sont finalement dégagées à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I

L'étude bibliographique

I.1 Les aciers au carbone

On appelle acier un alliage de fer et de carbone dont la teneur en carbone est inférieure à 2% massique. Cette teneur limite vient de la limite de solubilité du carbone, à haute température, dans la phase cubique à faces centrées (cfc) du fer, appelée *austénite*. Des éléments d'alliages sont généralement ajoutés à un alliage Fe-C afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques et les propriétés des aciers.

Le diagramme de phase de l'alliage binaire Fe-C est donné sur la Figure I.1.

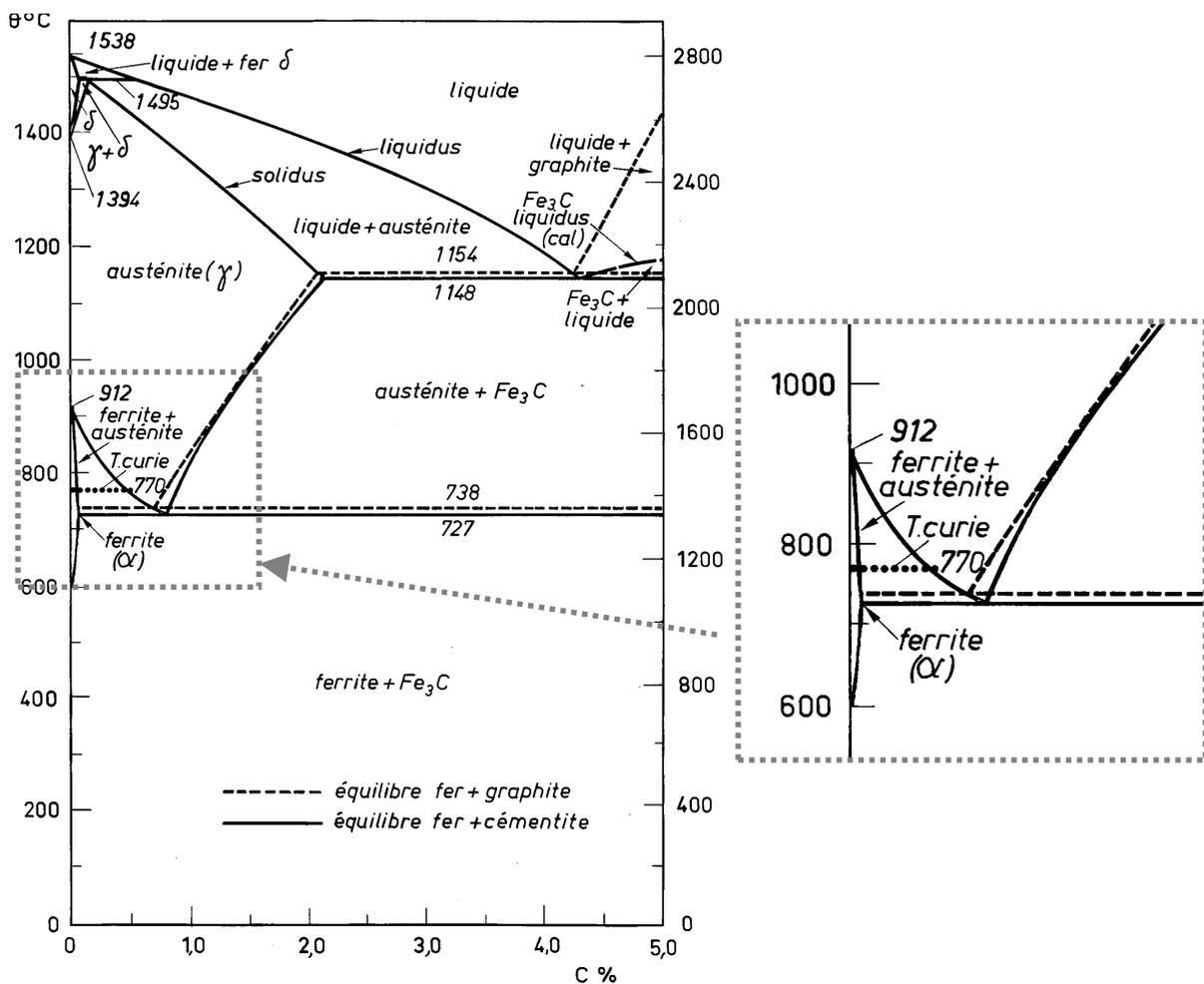


Figure I.1 : Diagramme de phases de l'alliage binaire FeC [Met73]

Le fer pur possède une structure cubique à faces centrées (Figure I.2a) pour une gamme de températures s'étendant de 912 °C à 1394 °C [Bou56]. Cette phase est plus communément appelée phase austénitique pour les aciers au carbone et est notée γ . En dehors de cet intervalle de température, le fer pur possède une structure cubique centrée (Figure I.2b). Cette structure est appelée Fe_δ si l'on se trouve entre 1394 °C et 1538 °C et, en dessous de 912 °C, on note Fe_α la phase présente, et on la nomme ferrite α . Ces deux structures sont moins compactes que la structure cfc.

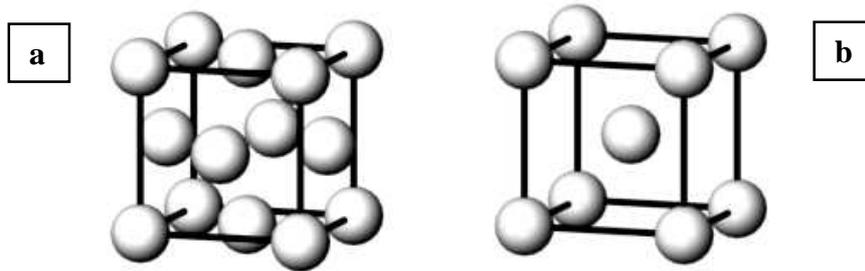


Figure I.2 : Structure des mailles cristallines – a) Maille cubique à faces centrées – b) Maille cubique centrée

Dans la structure cfc, le nombre d'atome par maille est plus important : 4 atomes par maille contre 2 pour la structure cubique centrée. Les paramètres de mailles de la ferrite et de l'austénite sont différents. Il vaut 0,286 nm à 20°C pour Fe_α et 0,358 nm à 912 °C pour Fe_γ [Boz55]. Les volumes spécifiques des deux mailles restent relativement proches, mais une légère contraction de 1,03% volumique accompagne le passage de la phase ferritique à la phase austénitique.

De plus, chacune de ces phases possède des sites interstitiels que seuls les atomes de faibles rayons peuvent occuper. Compte tenu du rayon des atomes métalliques, seul les atomes H, O, N, C et B peuvent se placer en position interstitielle. Les valeurs des rayons des sites octaédriques de chacune des phases, ainsi que les rayons atomiques de ces cinq éléments, sont présenté sur le Tableau I.3.

élément	rayon atomique (nm)
H	0,03
O	0,066
N	0,071
C	0,077
B	0,087

structure	rayon du site octaédrique (nm)
Fe_γ	0,053
Fe_α	0,019

Tableau I.3 – Rayon des sites interstitiels octaédriques des deux phases du fer et des éléments pouvant occuper ces mêmes sites

Dans les deux phases, l'occupation par un atome de carbone d'une position interstitielle crée une distorsion dissymétrique du réseau cristallin [Lac90], le rayon atomique du carbone étant plus élevé que celui du site interstitiel qu'il occupe. Néanmoins, dans le cas de la structure cubique centrée de la ferrite, les sites octaédriques sont de bien plus petites dimensions que dans la structure cfc (0,019 nm contre 0,053 nm pour la structure cfc). Ainsi, le carbone ne possède pas la même limite de solubilité dans les deux phases. Elle est plus élevée dans l'austénite (environ 2% massique, contre 0,02% en masse dans la ferrite) [Chi72]. Pour des teneurs en carbone supérieures à 0,02%, afin de conserver l'équilibre, il se forme lors du refroidissement de la phase γ , un mélange couramment appelé *perlite*.

A la lecture du diagramme de la Figure I.2, il apparaît que pour une concentration précise de carbone dans l'acier, à savoir 0,77 % massique, le passage de la phase $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ à la phase austénitique γ se produit de manière isotherme. Il s'agit alors d'une transformation eutectoïde. Les domaines de transformations traversés pour des teneurs inférieure et supérieure à 0,77% sont alors différents. La convention suivante a été adoptée :

- un acier de teneur en carbone égale à 0,77 % massique est appelé *acier eutectoïde*
- un acier de teneur inférieure à 0,77 %, est appelé *acier hypoeutectoïde*
- un acier dont la teneur est supérieure à 0,77 % est qualifié d'*acier hypereutectoïde*

Les alliages auxquels nous nous sommes intéressés lors de cette étude ont une teneur en carbone avoisinant les 0,6%. Il s'agit donc d'aciers de type *hypoeutectoïde*.

Les transformations de phases à l'état solide peuvent principalement être gouvernées par deux modes différents, à savoir la diffusion ou un mouvement coordonné d'atomes, sans diffusion. Dans le cas des aciers, au cours du refroidissement, la phase austénitique n'est plus stable. La vitesse de refroidissement modifie la nature des transformations de phase qui peuvent se produire :

Si la vitesse de refroidissement est faible, on se trouve dans un état proche de l'équilibre. La diffusion du carbone est alors possible. Le refroidissement de la phase austénitique va ainsi conduire à la formation d'un mélange $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$. Pour un acier à 0,6% de carbone, la structure finale obtenue sera une structure ferrito-perlitique.

Si la vitesse de refroidissement est rapide, le carbone ne peut pas diffuser et se retrouve piégé dans la maille. Cette transformation est hors d'équilibre et conduit à la formation d'une phase métastable : la martensite.

Pour des vitesse de refroidissement intermédiaire, les structures bainitiques sont observées.

Ce sont les structures martensitiques qui vont nous intéresser plus particulièrement au cours de cette étude. Il existe une forte corrélation entre la structure d'une phase et ses propriétés mécaniques. La maille martensitique étant une maille déformée et contrainte, les caractéristiques mécaniques de cette phase, telle que la résistance mécanique, la limite élastique ou la dureté, sont plus élevées que celles des structures ferrite-perlitiques (Figure I.4) [Tho02][Del53]. Plus la teneur en carbone est élevée, plus la maille est contrainte, et plus les résistances mécaniques sont élevées [Jaf57]. Les transformations de refroidissement rapide par trempe sont donc un moyen de développer toute une classe d'aciers qui de par leur structure martensitique vont proposer des propriétés mécaniques intéressantes.

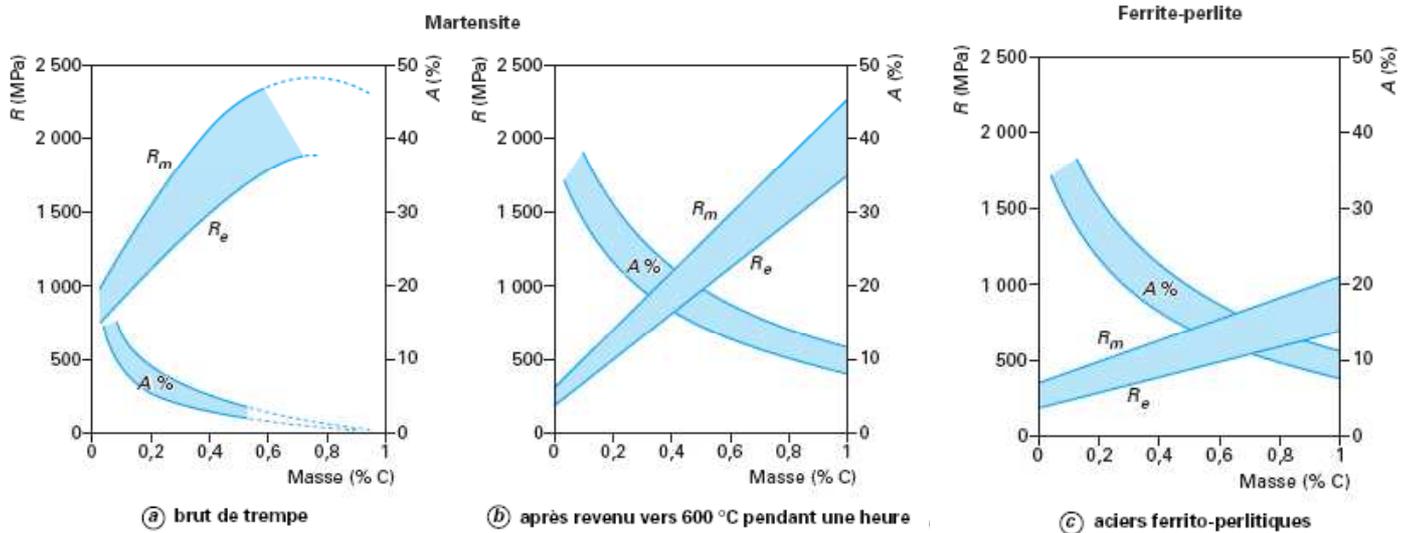


Figure I.4 : Caractéristiques mécaniques en traction des aciers martensitiques, martensitiques revenus et ferrite-perlitiques [Tho02]

Toutefois, il faut composer avec la grande fragilité de la structure martensitique [Kra78]. C'est pourquoi, un traitement de revenu à une température choisie en fonction des propriétés mécaniques souhaitées, est alors opéré sur ces structures, améliorant ainsi les caractéristiques mécaniques de ces états :

- Un revenu à des températures de l'ordre de 200°C à 300°C, limitera la diffusion du carbone. Le matériau conservera alors une dureté élevée à la fin du traitement de revenu.
- Un revenu à des températures supérieures à 500°C permettra d'augmenter la plasticité et la ductilité du matériau, mais s'accompagnera d'une chute progressive de la dureté.

Le traitement de revenu offre ainsi une plage de possibilité de contrôle de la structure du matériau. Il faudra trouver un bon compromis entre la ductilité et la dureté du matériau pour répondre à l'application visée. Ce sont ces questions qui vont nous intéresser dans la suite de cette étude.

Intéressons-nous pour l'heure au traitement d'austénitisation, essentiel à l'obtention d'une phase γ homogène.

I.2 Le traitement d'austénitisation

Ce traitement thermique a pour but de mettre en solution tout le carbone présent dans l'alliage. Nous avons vu que la solubilité du carbone est importante dans la phase austénitique (2 %), contrairement à ce qu'il en est dans la phase ferritique (0,02%). Ainsi, il est nécessaire d'élever la température de manière à permettre la remise en solution du carbone au cours de la transformation de la phase α en phase γ .

I.2.1 La montée en température

Deux températures caractéristiques définissent les transformations dans les aciers : A_1 et A_3 [Bar92]. Ce sont respectivement les températures de début et de fin de formation de austénite. La Figure I.5 issue des travaux de Mehl et al [Meh37], montre la position des points caractéristiques de transformation en fonction de la teneur en carbone de l'acier. La température A_1 est aussi couramment définie comme la température de transformation eutectoïde et la température A_3 comme la température de franchissement du solvus de la réaction $\alpha \rightarrow \gamma$ lors d'une montée en température (Figure I.1). Pour austénitiser l'acier, il est nécessaire de se trouver au-dessus de la température A_3 au cours du traitement thermique. En

général, une température $A_3 + (25 \text{ à } 50^\circ\text{C})$ est choisie. La température d'austénitisation est donc étroitement liée à la teneur en carbone de l'alliage à traiter.

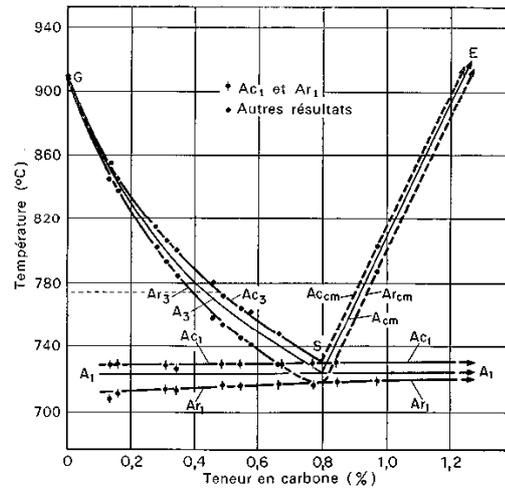


Figure I.5 – Influence d'un réchauffement et d'un refroidissement à la vitesse de $0,125^\circ\text{C}/\text{min}$ sur les températures de transformation des alliages fer-carbone [Meh37]

En règle générale, on note A_{c1} et A_{c3} les températures de transformation qui sont mesurées au cours d'une montée en température, et A_{r1} et A_{r3} ces mêmes températures mesurées au cours d'un refroidissement. Du fait que les vitesses de chauffe ou de refroidissement sont typiquement trop élevées pour permettre d'atteindre l'équilibre à chaque instant de la transformation, un décalage est observé sur les points de transformation. La Figure I.5 montre l'influence d'une vitesse de $0,125^\circ\text{C}/\text{min}$ sur les températures de transformation au chauffage et au refroidissement : elles ne sont pas confondues avec les températures de transformation à l'équilibre. Les retards à la transformation peuvent être mesurés par des techniques dilatométriques et sont d'autant plus importants que les vitesses de transformations sont élevées : on s'éloigne de l'équilibre thermodynamique.

I.2.2 Le maintien en température

La problématique consiste à imposer à la pièce un maintien en température suffisamment long pour permettre une bonne homogénéisation de l'austénite et la dissolution des carbures présents. Ce traitement ne peut pas être trop long pour éviter le grossissement des grains. On parle d'austénitisation complète si la totalité des carbures est dissoute et d'austénitisation partielle dans le cas où il subsiste des phases non dissoutes. A la fin du temps de maintien, on caractérise l'état austénitisé obtenu par la composition chimique moyenne de l'austénite, qui

peut différer de la composition nominale de l'acier si l'austénite n'est pas homogène. L'homogénéité chimique des grains est également un paramètre pris en compte [Bai68].

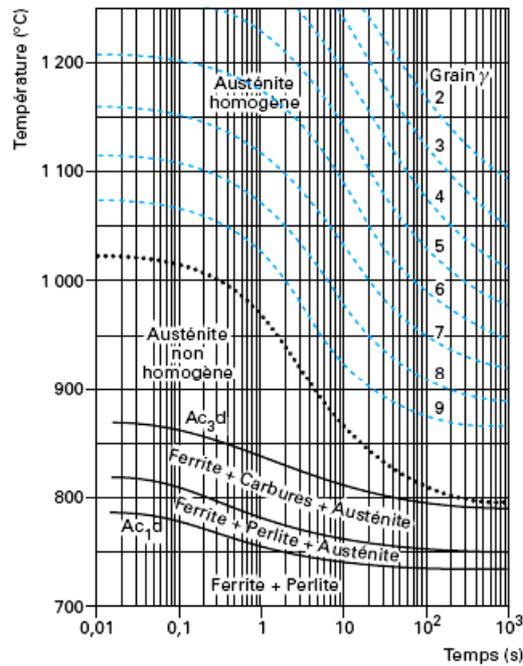


Figure I.6 : Diagramme d'austénitisation en conditions isothermes d'un acier de composition : 0,34 %C - 1,07 %Cr - 0,17 %Mo [Eco67]

La Figure I.6 montre l'importance du choix du couple température d'austénitisation / temps de maintien. Par exemple, pour cet acier de composition 0,34% C-1,07% Cr-0,17% Mo, un maintien de plus de 10 secondes à la température d'austénitisation de 850 °C est nécessaire pour l'obtention d'une austénite homogène. Pour une température de 1000°C, allonger le maintien en température de 2 à 100 secondes fait passer la taille de grains d'indice AFNOR 9 à 6 [Afn80]. Il est donc nécessaire de trouver un bon compromis pour obtenir une austénite homogène tout en gardant une taille de grains raisonnable.

Pour un maintien isotherme, le grossissement des grains peut être défini par un paramètre d'équivalence temps / température d'austénitisation. Ce paramètre est défini comme suit [Bar92] :

$$P_a = \left[\frac{1}{T_a} \frac{2,3R}{\Delta H_a} \log(t_a) \right]^{-1}$$

Avec : T_a - température d'austénitisation (en K) ; t_a - durée de maintien ; R - constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ; ΔH_a - enthalpie d'activation du grossissement du grain austénitique. Pour un acier faiblement allié on trouve dans la littérature $\Delta H_a \sim 460 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

I.2.3 Mécanisme de la transformation lors de l'austénitisation

Lors du traitement thermique d'austénitisation, les structures martensitiques, bainitiques et ferrito-perlitiques se transforment en phase austénitique. La croissance de l'austénite est contrôlée par diffusion. Comme le traitement d'austénitisation se fait à haute température, cette diffusion est rapide, un traitement de 30 min permettant a priori une redissolution complète de la perlite, pour des températures suffisamment élevées.

Pour les structures perlitiques, le mécanisme de germination de l'austénite dépend de la morphologie de la perlite initialement présente [Lak78].

Dans le cas d'une *perlite globulaire*, la formation de l'austénite se fait par étapes successives au cours de la montée en température. Son mécanisme de formation est schématisé sur la Figure I.7.

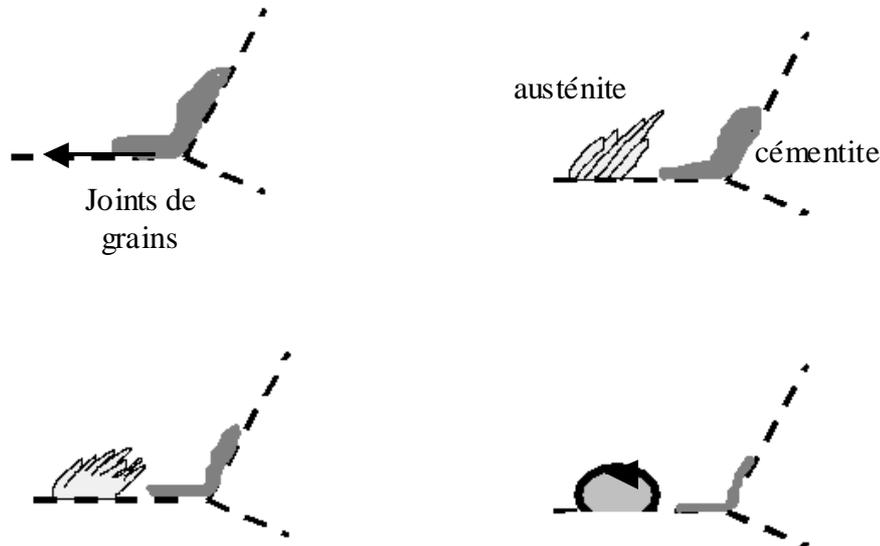


Figure I.7 : Premiers stades de la formation de la phase austénitique [Dur03]

La diffusion du carbone se faisant préférentiellement aux joints de grains, c'est sur ces derniers que la germination de la phase austénitique se produit. Le carbone nécessaire à cette étape provient de la dissolution des carbures. La première apparition d'austénite peut aussi être localisée à l'interface entre les colonies de perlite. La croissance de l'austénite se poursuit ensuite sous formes de lattes. Du fait que l'on se trouve à haute température, il y a ensuite coalescence de ces lattes à l'arrière du front de croissance, jusqu'à ce que celle-ci soit bloquée par des globules de perlite encore présents. La phase austénitique croît alors de façon isotrope à partir du joint de grains ou elle s'est formée, parallèlement à la dissolution des carbures [Dur03][Kal98].

Si la structure *perlitique initiale est lamellaire*, le mécanisme de formation de la phase austénitique est différent de celui décrit précédemment. L'austénite va germer sur les interfaces ferrite/cémentite de la perlite. Une rapide croissance fait suite à une germination instantanée de l'austénite. Au fur et à mesure que l'austénite croît, la proportion de ferrite diminue et les lamelles de cémentite deviennent de moins en moins épaisses jusqu'à se dissoudre complètement.

I.2.4 Rôle des éléments d'alliages

Les éléments d'alliage ont un rôle prépondérant dans le traitement d'austénitisation. La germination de l'austénite est instantanée dans le cas des aciers au carbone mais la présence de certains éléments d'alliage peut ralentir la croissance gouvernée essentiellement par la diffusion, du fait de leur faible diffusivité [Sht99], modifiant la position des points caractéristiques de début et de fin de la transformation A_{c1} et A_{c3} . Les formules empiriques de Andrews peuvent être utilisées pour estimer les températures de transformation en fonction de la composition chimique des aciers faiblement alliés [And65]. Elles sont valables pour des aciers contenant moins de 0,6% de carbone. Ces formules sont données ci-après en fonction de la teneur massique en éléments d'alliages.

$$A_{c1}=723-10,7Mn-16,9Ni+29,1Si+16,9Cr+6,38W+290As$$

$$A_{c3}=912-203\sqrt{C}-15,2Ni+44,7Si+104V+31,5Mo+13,1W-30Mn$$

La Figure I.8 présente les changements occasionnés par la présence des éléments d'alliages alphagènes ou gammagènes sur le diagramme d'équilibre des phases de l'alliage Fe-C. En pratique, les éléments d'alliage vont influencer sur la transformation d'austénitisation, selon qu'ils sont alphagènes ou gammagènes et carburigènes ou non. Un élément est dit alphagène quand il stabilise la phase cubique centrée. Il va donc augmenter la température de formation de l'austénite. Au contraire, un élément sera qualifié de gammagène s'il stabilise la phase cubique à faces centrées. La température A_{c3} est alors abaissée.

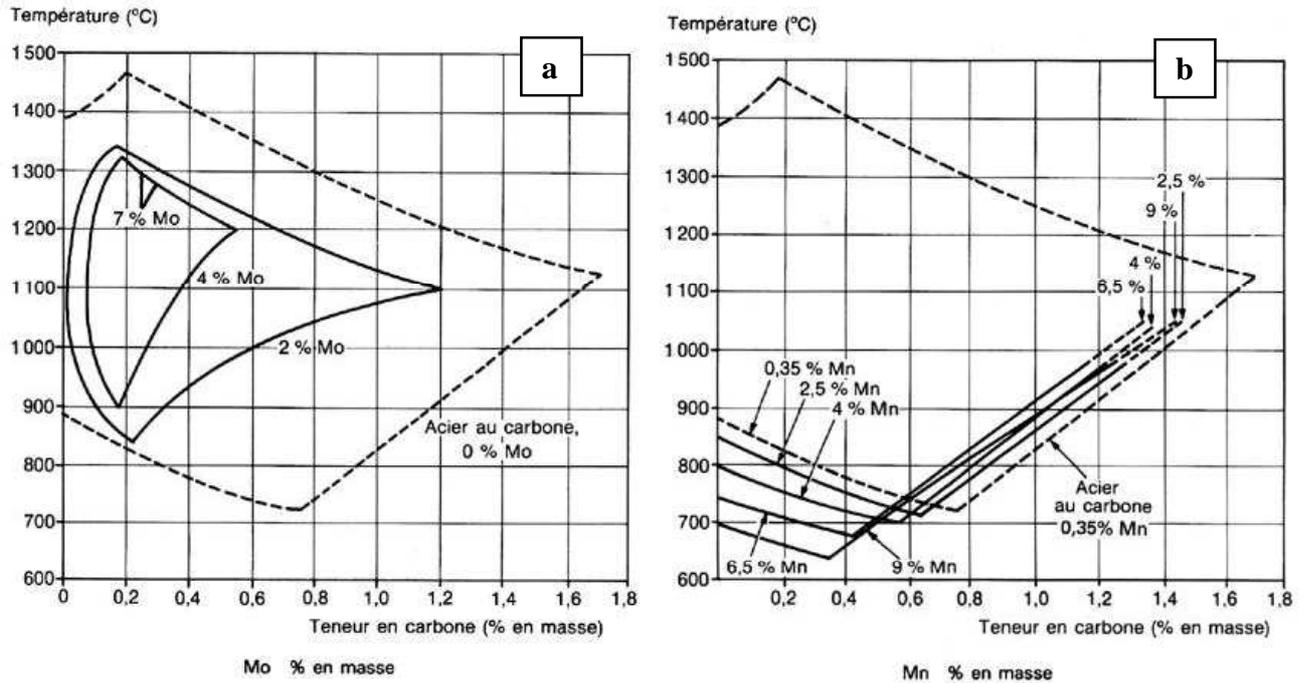


Figure 1.8 : Influence des éléments d'alliage sur le diagramme de phase FeC a) Présence d'un élément alphasène, le molybdène- b) Présence d'un élément gammagène, le manganèse [Irs94]

Les éléments alphasènes les plus souvent utilisés dans les aciers alliés sont le Si, Al, Cr, Mo, Ti, V, W. Le nickel et le manganèse sont quant à eux des éléments gammagènes [Ben71]. Ces considérations expliquent l'effet de ces éléments sur l'abaissement ou l'augmentation des températures A_{c1} et A_{c3} dans les formules d'Andrews et d'Eldis précédemment citées.

Un autre aspect est à prendre en compte pour comprendre l'effet de ces éléments. En effet, certains éléments, dits carburigènes, ont une affinité plus grande pour le carbone que celle du fer. Même présents en faible quantité, ils peuvent se substituer partiellement aux atomes de fer de la cémentite, formant ainsi des carbures notés de manière générale M_3C [Bes84]. Lorsque la teneur en ces éléments est suffisante, la formation de différents carbures autres que la cémentite, peut être observée [Hit08]. Notons ici quelques exemples pour l'ajout de chrome ou de vanadium : $(Cr,Fe)_{23}C_6$, $(Fe,Cr)_3C$, $(Cr,Fe)_7C_3$ ou $(Fe,V)_3C$ et $(V,Fe)_4C_3$. Parmi les éléments carburigènes on trouve Cr, V, Mo, Ti, W, Nb et Mn. Des éléments comme le silicium où le nickel, n'étant pas carburigènes, se retrouvent en solution solide dans la ferrite.

Ces carbures ont une influence sur la croissance des grains austénitiques au cours du traitement d'austénitisation. Maropoulos et al [Mar04] ont étudié plus particulièrement l'influence des carbures de vanadium sur les cinétiques de grossissement des grains austénitiques en faisant varier la température d'austénitisation sur des nuances d'aciers

contenant 0,2% de vanadium. La Figure I.9 montre l'évolution de cette taille de grains et de la concentration en carbures de vanadium non dissous dans la matrice, en fonction de la température d'austénitisation imposée [Mar04][Woo79].

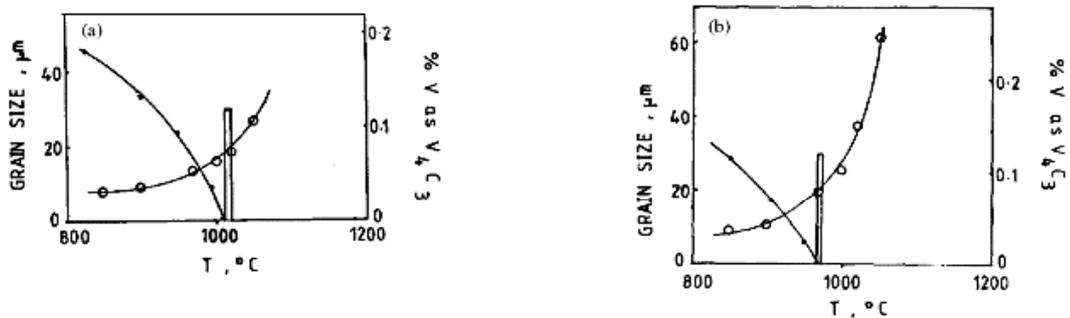


Figure I.9 : Influence de la température d'austénitisation sur le grossissement des grains et la dissolution des carbures de vanadium [Mar04] – a) acier de composition 0,35%C-3,26%Ni-0,88%Cr-0,66%Mo-0,22%V-0,23%Cu-0,52%Mn-0,18%Si – b) acier de composition 0,29%C-3,10%Ni-0,77%Cr-0,57%Mo-0,14%V-0,25%Cu-0,52%Mn-0,15%Si

De nombreux auteurs ont étudié l'effet de la dissolution des carbures et des nitrures dans les aciers industriels. Ces précipités, de par leur stabilité à haute température, bloquent la croissance des grains de l'austénite tant qu'ils ne sont pas dissous [Pit75][Hou71][Gla74]. Il est alors possible de contrôler la croissance de la taille de grains austénitique en jouant sur la composition des aciers, en y introduisant ces éléments carburigènes.

Des études sur le rôle du vanadium dans les aciers au carbone, ont montré l'existence de précipités de carbure de vanadium, dont la stabilité à haute température est élevée [Gla89][Ace07]. La Figure I.10, montre qu'avec une teneur de 0,2% seulement, la présence des carbures de vanadium nécessite de chauffer à une température bien plus élevée (supérieure à 980°C pour une teneur en carbone de 0,6%) pour former une austénite homogène dans lesquels ces carbures sont dissous. Ainsi, le vanadium, précipitant sous forme de carbure stable jusqu'à des températures supérieures à 1000°C, joue un rôle capital dans le blocage de la croissance des grains austénitiques.

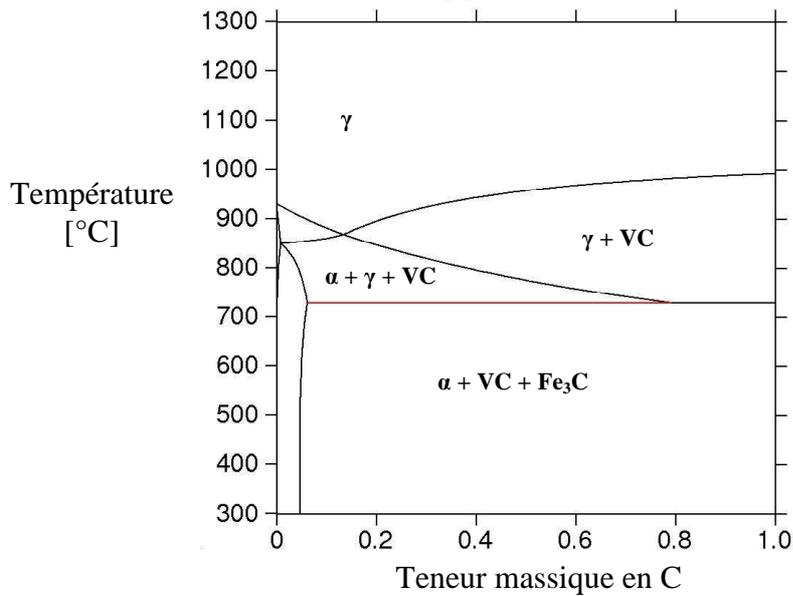


Figure I.10 : Coupe du diagramme ternaire de l'acier FeCV pour une concentration constante de 0,2% de vanadium

I.2.5 Conclusion

En conclusion, les différents paramètres importants qui interviennent au cours du traitement d'austénitisation dans les aciers au carbone sont les suivants :

- La vitesse de la montée en température, qui influe sur les températures de début et de fin de transformations.
- La température et la durée du maintien à température, qui forment un couple de paramètres permettant d'obtenir une austénite homogène tout en régulant le grossissement de la taille de grains de l'austénite.
- Les éléments d'alliage, qui par leur présence ont une influence à la fois sur les températures de début et de fin de transformations, mais également sur le contrôle de la taille de grains austénitique lorsqu'ils se trouvent sous forme de carbures stables à haute température.

Ainsi, ces divers paramètres doivent être pris en compte pour caractériser l'état initial de l'austénite à l'issue d'un traitement d'austénitisation. L'homogénéité, la taille de grains et la mise en solution des précipités sont autant de facteurs essentiels pour une austénitisation maîtrisée, et de par l'influence de l'état austénitique sur les transformations ultérieures qui se produisent au cours du refroidissement ou lors des traitements de revenu qui peuvent être opérés par la suite sur l'acier.

I.3 La transformation martensitique

I.3.1 La formation de la martensite

Nous savons qu'en refroidissant lentement l'austénite, nous observons à l'issue du refroidissement, une structure ferrito-perlitique pour des aciers dont la teneur en carbone est inférieure à 0,77% [Cah62]. Ces transformations sont gouvernées par la diffusion du carbone et sont couramment appelées *transformations diffusives*. Au cours d'une trempe, en revanche, le carbone ne peut plus diffuser. La phase martensitique possède donc la même teneur en carbone que la phase austénitique dont elle est issue et on parle ici de *transformations displacives*. Ce terme vient du fait que la croissance rapide de la martensite se fait via un mouvement coordonné des atomes [Kau58][Dun71][Fas67]. Il est cependant important de souligner que durant la transformation, ce mouvement coordonné d'atomes est tel que le déplacement d'un atome par rapport à ses voisins reste inférieur à la distance inter-atomique.

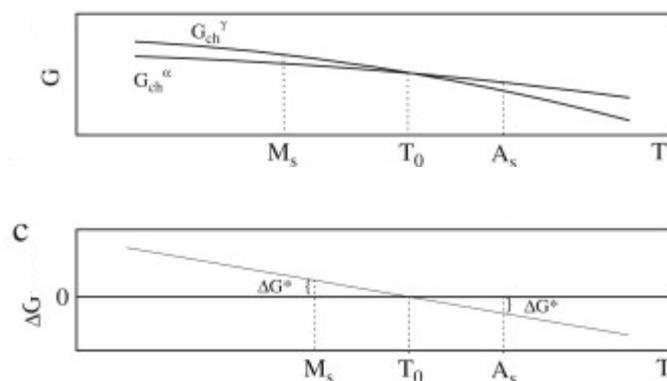


Figure I.11 – Représentation schématique de l'enthalpie libre des phases austénitique et martensitique : G_{ch}^{α} est G_{ch}^{γ} sont les enthalpies libres de la phase martensitique et de la phase austénitique respectivement [Pal08]-

Lors du refroidissement à partir de la phase austénitique, il y a apparition de la phase martensitique. Elle se fait instantanément, du moment qu'une certaine température M_s , appelée *température de début de transformation martensitique*, est atteinte [Bun53]. La Figure I.11 schématise la variation ΔG d'enthalpie libre en fonction de la température. Pour les températures élevées, la phase austénitique étant plus stable, son enthalpie libre est moins élevée. Par contre, lorsque la température est abaissée, l'enthalpie libre de la phase martensitique est plus basse de celle de la phase austénitique. La température T_0 est la température à laquelle, l'inversion de stabilité des phases est constatée. Toutefois, la transformation ne se produit pas immédiatement au changement de stabilité, mais à la

température Ms. La transformation se poursuit alors, non par croissance de la phase déjà formée, mais par formation de nouveaux domaines, lorsque la température est de nouveau abaissée.

La phase martensitique est une phase tétragonale centrée, dans laquelle le carbone reste en solution : il existe donc une relation directe entre le pourcentage de carbone et la variation des paramètres c et a de la maille martensitique (Figure I.12).

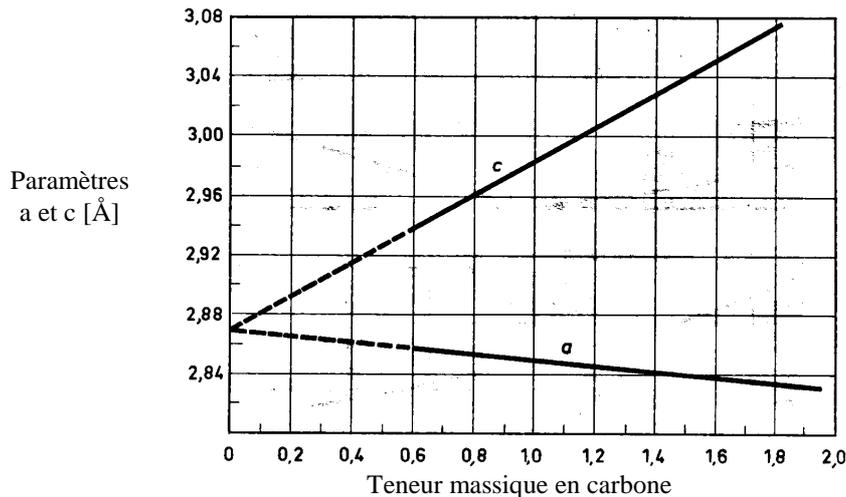


Figure I.12 Évolution des paramètres de maille a et c en fonction de la teneur en carbone de la maille martensitique [Rob53]

La Figure I.12 est directement issue des relations cristallographiques qui donnent la variation des paramètres de la maille tétragonale en fonction de la teneur en carbone de l'alliage et qui s'expriment comme suit :

$$a = a_0 - 0,015\% C$$

$$c = a_0 + 0,115\% C$$

où a_0 représente le paramètre de la maille cubique centrée de Fe_α et $\%C$ la teneur en carbone. On arrive ainsi à la relation expérimentale de Roberts [Rob53] :

$$c/a = 1 + 0,045\% C$$

Le paramètre c de la maille augmente avec la teneur en carbone, tandis que le paramètre a décroît. Ainsi, plus la maille est riche en carbone, plus elle est tétragonale. Ceci s'explique par le fait que les atomes de carbone sont situés au centre des arêtes, dans les sites octaédriques [Mos67][Kea67]. La Figure I.13 résume la position des atomes de carbones dans la maille.

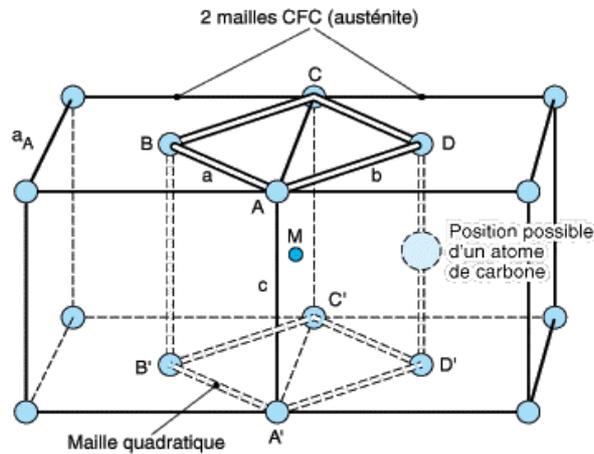


Figure I.13 : Position des atomes de carbones dans la maille quadratique de la martensite [Mur98]

A l'échelle macroscopique, cette transformation est très souvent comparée à un cisaillement. En observation optique, la formation des plaquettes de martensite s'accompagne d'un relief observé à la surface polie du métal. Le mécanisme de formation de la martensite implique une relation d'orientation entre la phase martensitique obtenue et la phase austénitique initiale [Nis34][Kur30][Gre49]. L'interface entre la martensite et l'austénite est appelée *plan d'accolement* ou *plan d'habitat* et est semi cohérente (Figure I.14).

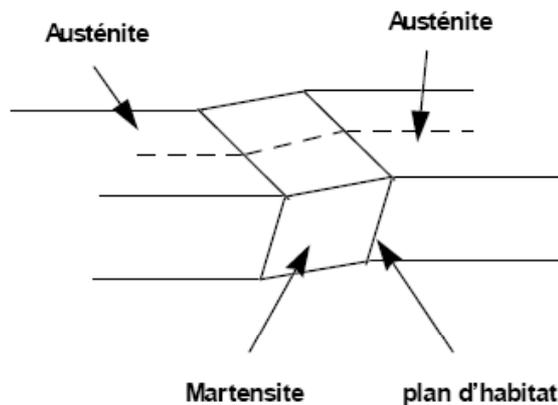


Figure I.14 : Formation d'une plaquette de martensite : apparition de l'interface austénite/martensite, appelée plan d'habitat

Les relations d'orientations entre les deux phases sont identifiées comme suit, en fonction du type d'acier étudié.

Nishiyama [Nis34] : aciers à forte teneur en carbone :

- ✓ $(101)_M // (111)_\gamma$
- ✓ $[10-1]_M // [1-21]_\gamma$
- ✓ Plan d'accrolement : $\{225\}$

Kurdjumov et Sachs [Kur30] : aciers à faible ou moyenne teneur en carbone :

- ✓ $(011)_M // (111)_\gamma$
- ✓ $[1-1-1]_M // [0-1-1]_\gamma$
- ✓ Plan d'accrolement : $\{111\}$

Greninger et Troiano [Gre49] :

- ✓ $(011)_M // (111)_\gamma$
- ✓ $[7,-17,17]_M // [-5,-12,17]_\gamma$
- ✓ Plan d'accrolement : $\{259\}$

I.3.2 La morphologie de la martensite

Lorsque la structure de la martensite est observée, celle-ci peut apparaître sous différentes formes [Bun53][Kau58][Dun71]. On distingue la *martensite en lattes* ou la *martensite en plaquettes*, ces deux morphologies dépendant de la teneur en carbone de l'acier [Mar67]. La Figure I.15 présente les domaines d'existence des deux morphologies de la martensite. Ainsi, la martensite en lattes est observée pour un acier à faible teneur en carbone [Kra71], ne dépassant pas les 0,6%. Pour une teneur en carbone supérieure à 1%, seule la martensite en plaquettes se est présente. Enfin, pour des teneurs en carbone comprises entre 0,6% et 1%, les deux types de morphologie coexistent.

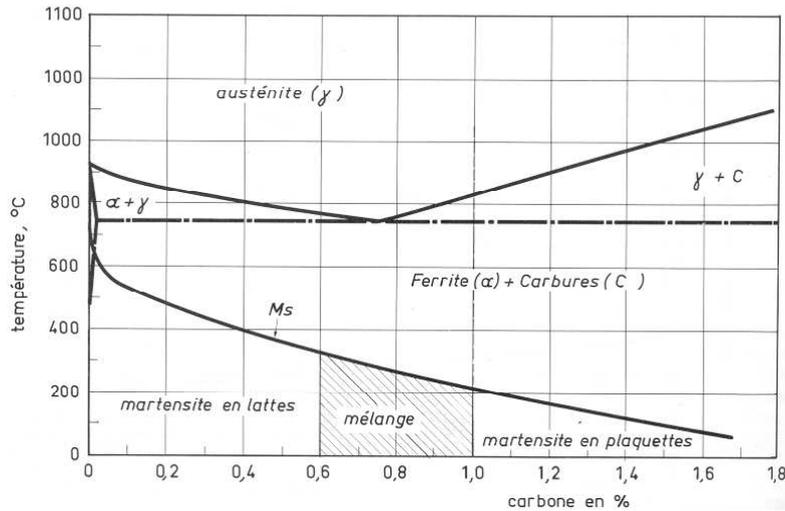


Figure I.15 : Morphologie de la martensite en fonction de la teneur en carbone de l'acier [Mar67]

La Figure I.16 présente les microstructures observées sur un acier au carbone d'une structure *martensitique en lattes*. Cette dernière se caractérise par une structure constituée de paquets de lattes grossièrement parallèles. A l'approche d'un joint de grains, la croissance de ces lattes est bloquée. Ainsi, en fonction de la taille de grains initiale de la matrice, la structure finale obtenue sera plus ou moins grossière. Pour cette morphologie de martensite, les relations d'orientation entre la phase martensitique et l'ancienne phase austénitique, sont données par les relations de Kurdjumov et Sachs [Kur30], avec un plan d'accolement de type {111}. Au sein d'un grain, seules quatre directions sont possibles pour l'orientation de ces lattes. Enfin, dans ce type de structure, et dans le cas où la transformation martensitique ne s'est pas entièrement achevée, l'austénite résiduelle, bien que présente en faible proportion dans ce type de structure, du fait de la faible teneur en carbone, occupe les espaces entre les lattes de martensite [Tho02].

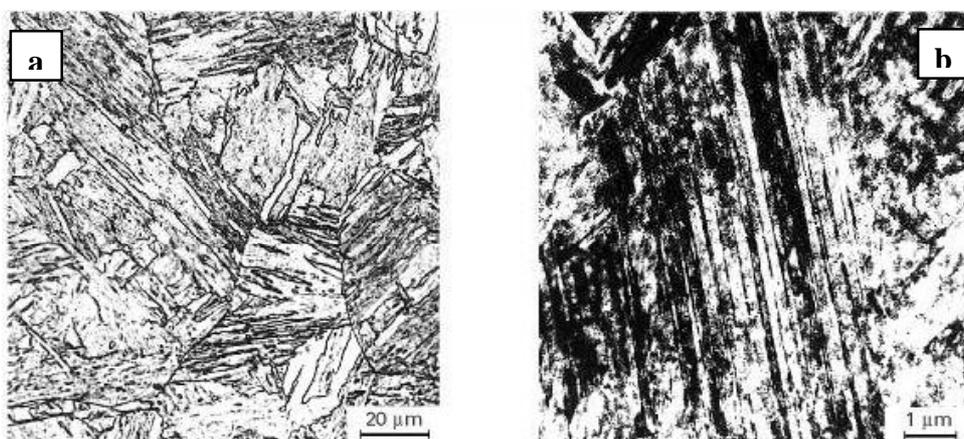


Figure I.16 : Morphologie de la martensite en latte a) observation optique – b) observation MET [Tho02]

La *martensite en plaquettes*, aussi appelée *martensite aciculaire* est observée dans des aciers plus riches en carbone. Elle est constituée de fines plaquettes qui sont orientées suivant des angles bien définis (Figure I.17). En effet, le développement de ces plaquettes se fait à partir du grain austénitique suivant des directions définies par le réseau de ce dernier. Les plans d'accrolement entre la martensite et l'ancienne austénite sont les plans $\{225\}$ ou $\{259\}$ [Nis34][Kur30][Gre49]. Ces plans d'indices élevés induisent un grand nombre d'orientations possibles au sein d'un même grain. Comme pour la martensite en lattes, dès qu'une plaquette rencontre un joint de grains, sa croissance est bloquée. C'est également le cas lorsqu'elle rencontre une autre plaquette. Ainsi, les premières plaquettes croissent facilement jusqu'au joint de grains. Dès lors, les autres plaquettes qui se forment sont plus petites puisque leur croissance est gênée par la présence des plaquettes déjà formées. Au fur et à mesure que la transformation progresse, les plaquettes formées sont donc de moins en moins grandes. Toutefois, la formation de ces plaquettes est gouvernée par un mécanisme de germination autocatalytique [Ols81]. Ce mécanisme explique la formation des plaquettes, à partir des défauts créés lors de la concentration des contraintes engendrées par ce même changement de volume qui bloque la croissance des plaquettes déjà formées. La germination de nouvelles plaquettes est donc favorisée en même temps que la croissance des plaquettes déjà formée est ralentie.

Des observations en microscopie électronique mettent en évidence dans chaque plaquette, une sous-structure constituée de fines macles parallèles. Ce sont ces macles qui permettent d'accommoder les incompatibilités de la déformation entre la zone qui se déforme et son environnement [Ben69][Kel61][Pat64].

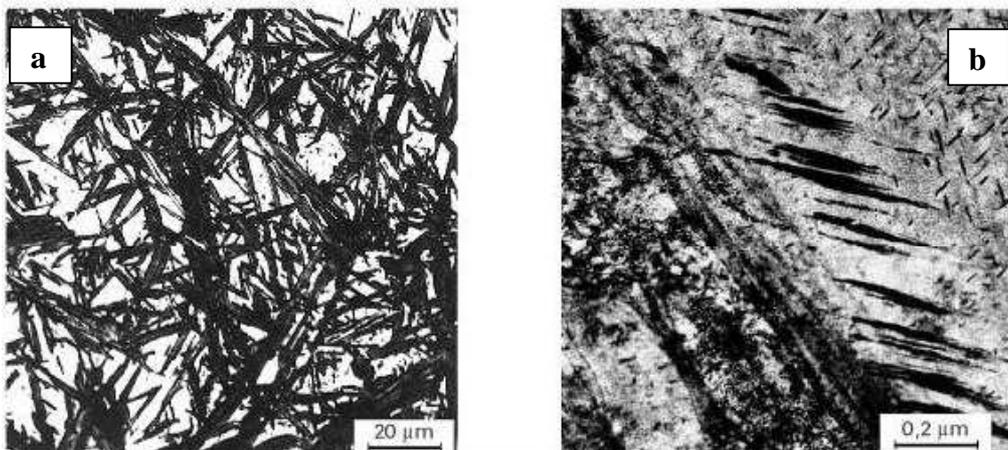


Figure I.17 : Morphologie de la martensite en plaquette – a) observation optique – b) observation MET[Tho02]

I.3.3 Importance de la vitesse de refroidissement

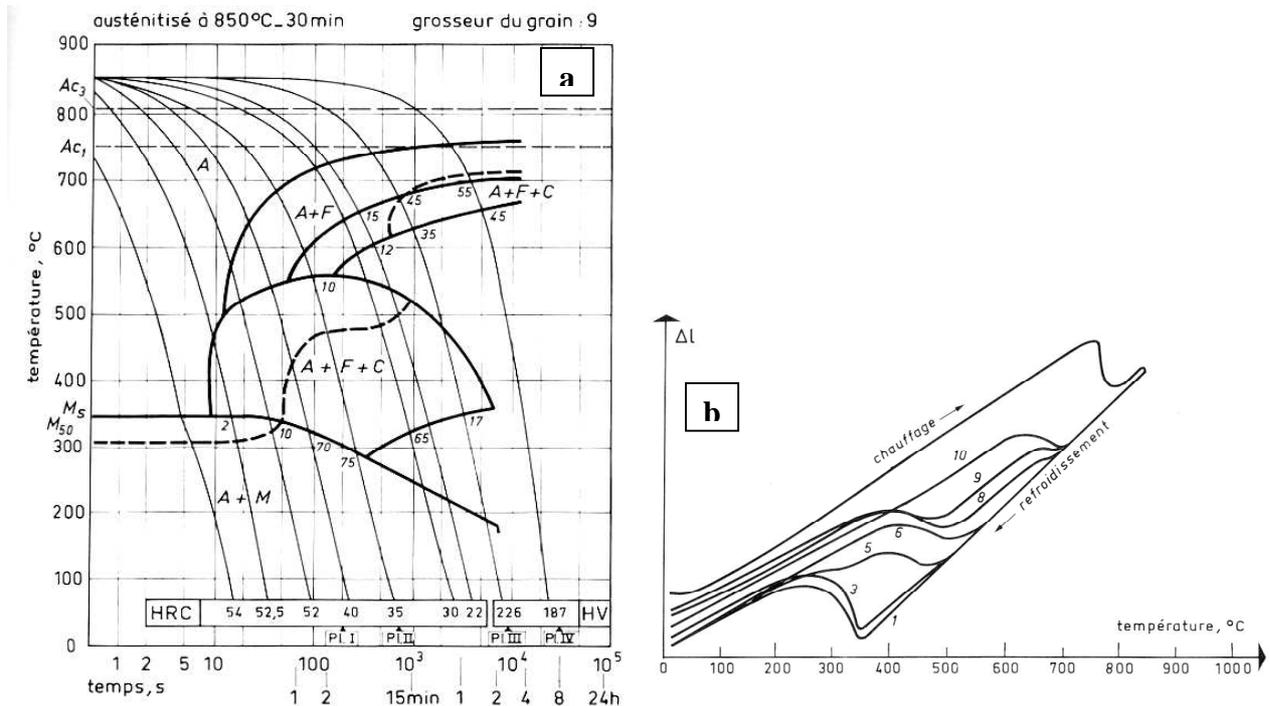


Figure I.18 : Exemple d'un tracé de diagramme TRC – a) diagramme TRC d'un acier faiblement allié à 0,36% de carbone – b) courbes dilatométriques ayant servi à l'établissement du diagramme [Con92].

La possibilité d'obtention de la structure martensitique à partir de la phase austénitique dépend de la vitesse de refroidissement de l'acier à partir d'une température où la phase γ est stable. Cette vitesse dépend essentiellement de la composition chimique de l'acier et de la taille de grains initiale de l'acier. Afin de mieux maîtriser les transformations qui se produisent en fonction de la vitesse de refroidissement, des diagrammes de taux de transformation en refroidissement continu, appelés *diagrammes TRC* sont élaborés. Un exemple de diagramme TRC pour un acier de composition 0,36%C-0,77%Mn-0,28%Si-0,96%Cr-0,16%Ni-0,28%Mo est présenté sur la Figure I.18. Ces diagrammes sont généralement établis à partir de mesures dilatométriques. Les points de début et de fin des transformations qui se produisent au cours du refroidissement, en fonction de la vitesse imposée, y sont indiqués. En faisant varier ces vitesses on peut ainsi identifier, puis représenter, les domaines de transformations et établir les diagrammes correspondants.

Ces diagrammes peuvent alors être utilisés afin de déterminer les conditions d'obtention des phases souhaitées. Ils se lisent en suivant une courbe de refroidissement. En général, sur chaque courbe, on peut lire les pourcentages d'austénite transformée après la traversée des différents domaines de transformation. La dureté obtenue en fin de refroidissement est

également renseignée sur le diagramme à la fin de chaque courbe de refroidissement correspondante.

Intéressons nous maintenant de plus près à la formation de la phase martensitique. Sur le diagramme présenté Figure I.18, nous pouvons constater que pour les refroidissements les plus rapides (courbe de dureté finale 54 HRC), le domaine de formation de la structure ferrito-perlitique et le domaine de la transformation bainitique ne sont pas traversés. La température M_s est indiquée sur le diagramme : en deçà de cette température, la martensite se forme. On définit la notion de vitesse critique de trempe, comme la vitesse la plus lente à partir de laquelle seule la transformation martensitique se produit.

La transformation martensitique est également caractérisée par la température M_F de fin de transformation. Tout comme la température M_s , elle varie avec la composition en carbone de l'acier. L'influence de la teneur en carbone sur les températures M_s et M_F a fait l'objet d'une étude de Stevens et Haynes [Ste56]. La Figure I.19 présente les résultats de ces travaux.

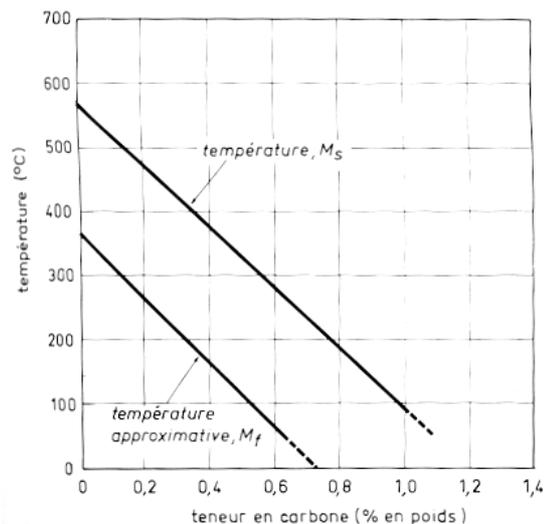


Figure I.19 – Influence de la teneur en carbone sur les températures de début et de fin de la transformation martensitique [Ste56]

Dans le cas où la transformation est incomplète, (typiquement quand la température de fin de transformation martensitique M_F est inférieure à la température ambiante), une part d'austénite reste dans la structure : elle est appelée *austénite résiduelle*. Pour caractériser l'avancement de la transformation à une température T , la relation empirique de Koistinen-Marburger [Koï59] qui relie la martensite formée et la proportion d'austénite non transformée est couramment utilisée. Elle s'écrit :

$$Z_m = Z_\gamma \{1 - \exp[-\alpha(M_s - T)]\}$$

Avec : α - une constante ; T - température considérée ; Z_m et Z_γ - respectivement la proportion de martensite formée et la proportion d'austénite restante.

Cette formule présente deux approximations majeures. La première est qu'elle ne permet pas d'obtenir une transformation martensitique totale à 100%. La deuxième approximation est qu'elle considère la transformation comme totalement indépendante du temps. Elle donne cependant des résultats très satisfaisants. A partir de cette formule et de la relation d'Andrews pour l'estimation de M_s , Constant et al [Con92] ont comparé les résultats de plusieurs auteurs [Coh49][Rob53] sur les taux d'austénite résiduelle en fonction du taux de carbone dissous dans l'austénite (Figure I.20). Les résultats qu'ils ont obtenus sont en bon accord avec ceux de Cohen et ceux de Roberts.

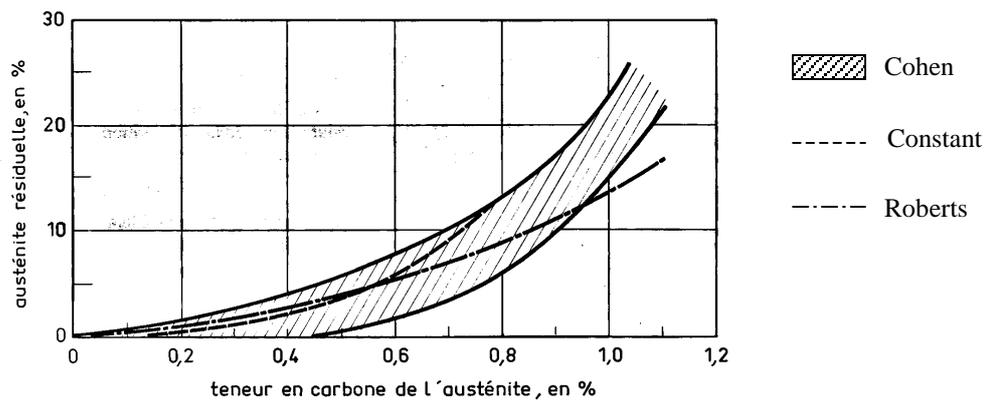


Figure I.20 – Influence de la teneur en carbone sur la proportion d'austénite résiduelle. Comparaison entre les résultats de Constant et a. [Con92], Cohen [Coh49] et Roberts [Rob53]

I.3.4 Le rôle des éléments d'alliages

Les éléments d'alliages jouent un rôle important dans la formation de la martensite, et ce, à trois niveaux. Ils influent en effet sur la vitesse critique de trempe nécessaire pour former cette phase, sur la température de début de la transformation martensitique M_s , mais également sur la morphologie de la martensite obtenue.

I.3.4.a Influence sur la vitesse critique de trempe

Les éléments d'additions altèrent la cinétique des transformations de phases en modifiant la stabilité de l'austénite pour des températures inférieures à son domaine d'existence. De manière générale, ces derniers stabilisent l'austénite instable et les courbes TRC sont ainsi décalées vers la droite : les vitesses de transformations sont diminuées [Del49][Irs94]. Dans certains cas, les éléments d'alliage peuvent également modifier la forme des courbes de transformation. Cela a une conséquence pratique sur la vitesse critique de trempe qui sera moins élevée, les transformations bainitique et ferrito-perlitique se produisant pour des vitesses plus faibles que dans le cas d'un acier non allié. La trempabilité¹ des aciers s'en trouve donc améliorée. La Figure I.21 montre l'influence des éléments d'additions sur les courbes TRC pour des aciers de composition 0,72%C-0,72 %Mn et 0,47%C-1,37%Mn-0,36%Si-0,15 %Cr-0,19 %Cu.

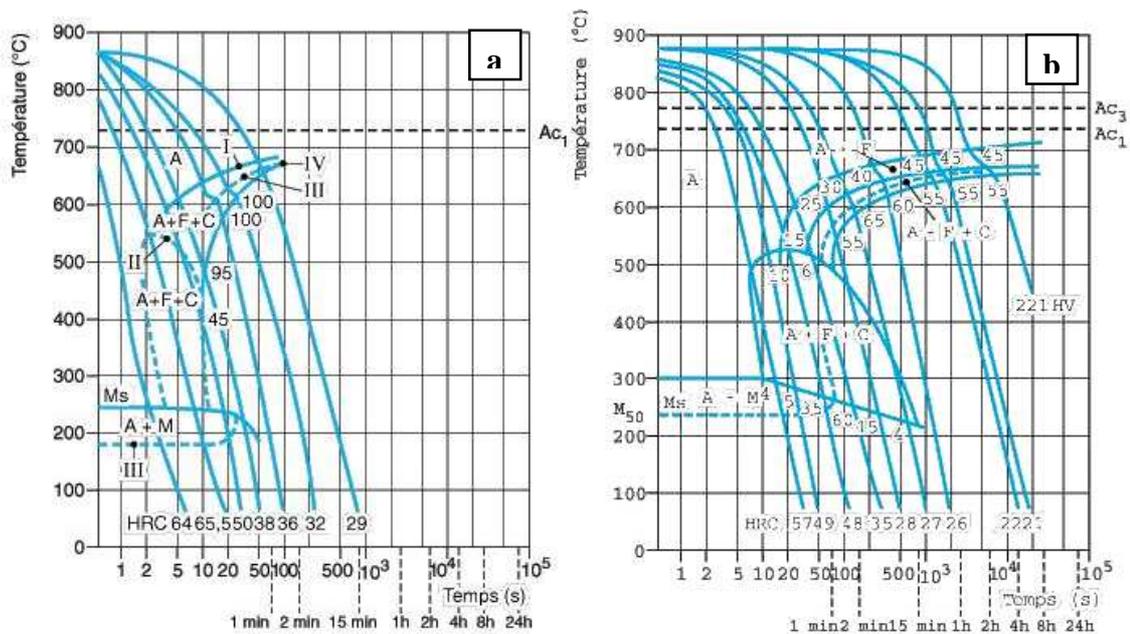


Figure I.21 : diagramme TRC, 30 min d'austénitisation à 850 °C - a) acier de composition : 0,72 %C - 0,72 %Mn - b) acier de composition : 0,47 %C - 1,37 %Mn - 0,36 %Si - 0,15 %Cr - 0,02 %Ni - 0,19 %Cu - 0,025 %S - 0,015 %P [Mur98]

¹ Trempabilité : capacité d'un acier à former une structure martensitique dans des conditions de refroidissement données

I.3.4.b Influence sur la température M_s

Différentes formules pour estimer la température M_s (en °C), en fonction de la teneur massique en éléments d'alliage sont disponibles dans la littérature [Neh46][And65][Ste56]. Les principales approximations sont les suivantes :

Nehrenberg [Neh46]

$$M_s = 500 - 300C - 33Mn - 17Ni - 22Cr - 11Mo - 11Si$$

Steven et Haynes [Ste56]

$$M_s = 561 - 474C - 33Mn - 17Ni - 17Cr - 21Mo$$

Andrews [And65]

$$M_s = 539 - 423C - 30,4Mn - 17,7Ni - 12,1Cr - 7,5Mo$$

Les travaux de Kung et al. [Kun82] ont confirmé de manière expérimentale que les formules d'Andrews et de Stevens et Haynes étaient les plus précises.

La relation d'Andrews est généralement utilisée pour des aciers dont la teneur en carbone ne dépasse pas les 0,6 % massique. Pour l'établissement de ces formules, il est communément admis que l'influence de chaque élément est indépendante de la présence ou de la teneur des autres éléments d'alliage.

En pratique, les éléments d'alliage en solution solide dans l'austénite abaissent la température M_s . Il est cependant important de souligner que c'est la teneur en carbone qui influe le plus sur le déplacement de cette température. Pour cette même raison, la dissolution totale des carbures dans la phase austénitique joue un rôle prépondérant sur M_s . En effet, il est aisé de constater via ces formules, qu'une variation de 0,1% de carbone en solution solide peut conduire à une variation de presque 40°C sur la température M_s .

I.4 Le revenu de la martensite

I.4.1 Introduction

Nous avons précisé que la phase martensitique est une phase fragile : un traitement thermique est nécessaire pour en améliorer la ductilité [Tho02][Del53]. Ce traitement, durant lequel la phase martensitique métastable retourne progressivement vers son état d'équilibre en rejetant le carbone en excès qu'elle contient est appelé *revenu*. A basse température, une forte dispersion de précipités métastables, dont la formation est contrôlée par des considérations cinétiques, se forment en fonction de la quantité de carbone libérée dans la matrice. La précipitation de ces carbures et le retour vers une maille moins contrainte, jouent un rôle essentiel dans l'adoucissement de la structure.

I.4.2 Généralités sur le revenu des aciers au carbone

Le revenu de la martensite se décompose en plusieurs étapes successives, ou pour certaines, simultanées. Ces transformations dépendent essentiellement de la température, de la durée de maintien à la température de revenu et de la composition de l'acier considéré. Les structures martensitiques brut de trempe sont composées principalement de martensite et d'austénite résiduelle. Dans certaines conditions s'y ajoutent des carbures non dissous au cours du traitement de mise en solution, de par le choix d'une température de traitement insuffisamment élevée. Dès 1931, des recherches effectuées par Portevin et al [Por31] sur le comportement au revenu des structures martensitiques, ont mis en évidence les transformations essentielles qui se produisent au cours du revenu. L'étude au revenu a également fait l'objet de nombreuses publications.

Les quatre étapes qui se produisent au cours du revenu sont identifiées comme suit :

- *Étape 1* : appauvrissement en carbone de la phase martensitique et précipitation des premiers carbures, appelés *carbures de transitions*
- *Étape 2* : transformation de l'austénite résiduelle instable en ferrite et en cémentite
- *Étape 3* : perte de la tétragonalité de la martensite et transformation progressive des carbures de transitions en cémentite
- *Étape 4* : apparition des carbures alliés pour les aciers enrichis en éléments d'alliages carburigènes

Cependant, il faut rajouter à ces quatre stades du revenu, une étape supplémentaire, que l'on qualifie plutôt de stade de *vieillessement* puisqu'elle peut se produire à température ambiante.

I.4.2.a Stade de vieillissement

La martensite étant une phase hors d'équilibre, elle tend à revenir vers un état stable dès que la diffusion de carbone est permise par les conditions thermiques. Dès la température ambiante, les atomes de carbone répartis dans la maille martensitique, et distordant celle-ci, migrent et se redistribuent sur les défauts. Les défauts sont classiquement des sites privilégiés pour les phénomènes de ségrégations. Ainsi, Kalish et al [Kal70] ont estimé la densité de dislocations nécessaire pour qu'il y ait assez de sites de ségrégation pour le carbone. Ils ont montré que pour une martensite en lattes, une densité de dislocations de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} m^{-2} est suffisante pour accommoder une concentration en carbone de 0,12% sans conduire à des phénomènes de précipitation. Les dislocations et les macles présentes en forte densité dans les structures martensitiques constituent autant de défauts sur lesquels les atomes de carbone peuvent ségréger au cours de cette étape. Il en résulte donc un enrichissement local en carbone sur ces défauts du réseau, qui à un stade plus avancé du vieillissement peut conduire à la formation d'amas. Speich et al [Spe69] ont estimé que dans les aciers à bas carbone, 80% du carbone ségrége aux joints de grains ou sur les dislocations durant cette étape de vieillissement. La ségrégation se poursuit lorsque le revenu s'effectue à des températures inférieures à 150°C, avant la formation des carbures [Eld71].

Notons que les atomes de carbone peuvent également ségréger aux interfaces entre les lattes de martensite. Dans le cas où la trempe n'est pas suffisamment brutale, cette ségrégation peut se produire au cours du refroidissement de la structure.

I.4.2.b Première étape du revenu : précipitation des carbures métastables

Généralement, le premier stade du revenu s'étend sur une gamme de température de 100°C à 250°C environ. Avec la diffusion des atomes de carbone occupant ses sites interstitiels, la martensite s'appauvrit alors en carbone et perd progressivement sa tétragonalité. La maille martensitique ainsi appauvrie en carbone est plus couramment appelée martensite α'' , sa teneur en carbone pouvant descendre jusqu'à 0,2% à 0,25 %.

Parallèlement, de par le rejet de carbone de la maille martensitique, les premiers carbures se forment, de structure hexagonale compacte. Ce sont des carbures de fer ϵ [Jac51], semi-cohérents, et qui possèdent des relations d'orientation avec la phase mère martensitique :

- ✓ $(101)_M // (10-11)\epsilon$
- ✓ $(011)_M // (0001)\epsilon$
- ✓ $[11-1]_M // [1-2-10]\epsilon$

Il a été observé que ce carbure est de formule chimique $Fe_{2,4}C$. De nombreux auteurs [Rob53][Hof66][Bar85] se sont également interrogés sur le fait que ces carbures se trouvent en équilibre avec la matrice martensitique. Leurs investigations ont montré que la densité de dislocations de la martensite est un élément important pour l'apparition et la formation des carbures ϵ . Le rôle de ces dislocations a été souligné par Lement et al [Lem56] : ces auteurs ont suggéré que c'est la ségrégation du carbone sur les dislocations qui joue un rôle essentiel dans la formation de ces carbures. De plus, des observations effectuées en champ sombre au microscope électronique à transmission (Figure III.22), ont montré que ces carbures sont en réalité composés de plus petites particules alignées [Pad84].

Plusieurs variantes de ces précipités, dont les données cristallographiques sont présentées sur le Tableau I.23, ont été reportées dans la littérature. On dénombre ainsi trois grands types de précipités, notés précipité ϵ , ϵ' ou η . Le carbure η , de structure orthorhombique, a été mis en évidence par les travaux de Hirotsu et al.[Hir72]

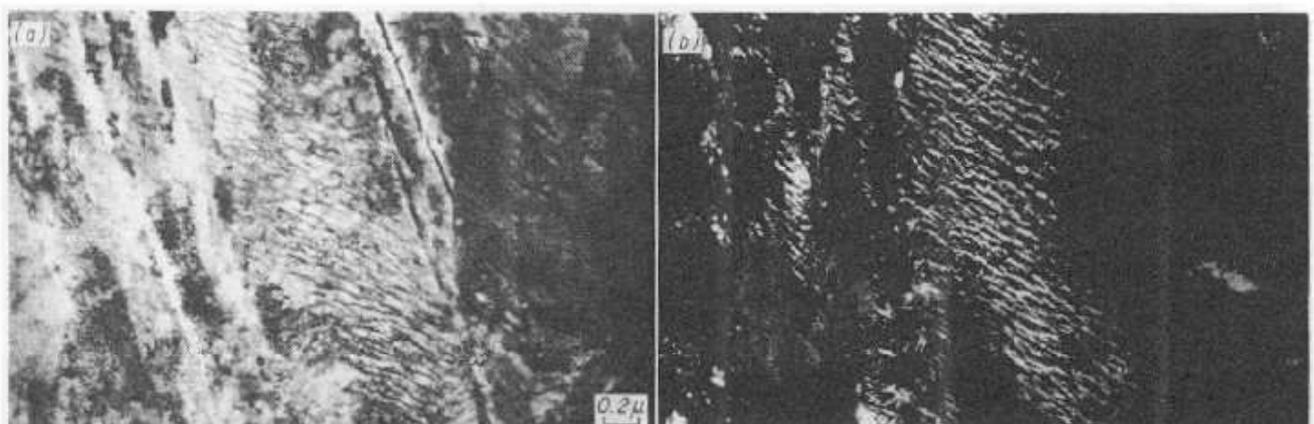


Figure III.22 : Observation MET de carbures ϵ visibles dans les premiers stades du revenu – a) Image en champ clair – b) Image en champ sombre Padmanabhan et Wood [Pad84]

	ϵ	η	ϵ'
Structure	hexagonale	orthorombique	hexagonale
Groupe d'espace	P63/mmc	P6322	Pnnm
Atome Fe par maille	2	4	6
Paramètres de maille	a=2,704 Å c=4,383 Å	a=4,404 Å b=4,318 Å c=2,830 Å	a=4,767 Å c=4,354 Å
Relations d'orientation	{0001} ϵ // {011}M <10-10> ϵ // <2-11>M <-12-10> ϵ // <11-1>M	(110) ϵ // (010)M [001] ϵ // [100]M	$\epsilon + 30^\circ / c$

Tableau I.23 : Cristallographie des carbures identifiés aux premiers stades du revenu [Hir72][Sid02]

Les différentes observations effectuées semblent montrer que la composition de l'acier joue un rôle important sur la morphologie des carbures qui se forment au cours de ce premier stade du revenu. Notons que pour des aciers alliés à faible teneur en carbone (inférieure à 0,2%), la précipitation de carbure ϵ ne se produit pas pour cette gamme de températures.

I.4.2.c Deuxième étape du revenu : transformation de l'austénite résiduelle

C'est au cours de cette étape que la transformation de l'austénite résiduelle obtenue après la trempe survient [Por31]. Le pourcentage d'austénite résiduelle présent dans la structure initiale dépend surtout de la teneur en carbone de l'acier. Ainsi, pour des aciers à faible teneur en carbone (inférieure à 0,5%), la teneur en austénite résiduelle reste négligeable (Figure I.20) [Con92], alors que pour des teneurs en carbone supérieures à 1%, une proportion d'austénite résiduelle supérieure à 30% est couramment observée.

La formation de la martensite α'' appauvrie en carbone a pour effet le relâchement des contraintes exercées sur l'austénite résiduelle. Celle-ci, initialement présente sous forme de films entre les lattes de martensite [Pad84], va alors se transformer dans cette gamme de température soit en martensite, soit en bainite, selon la température M_s de l'acier.

Pour les aciers à forte teneur en carbone, du carbure de Hägg, de structure monoclinique, et de composition intermédiaire entre les carbures ϵ et la cémentite peut se former aux joints de macles pour des températures de l'ordre de 200 à 300°C. Cette précipitation n'est toutefois pas observée dans les aciers à bas carbone, ou seule la précipitation de cémentite a été reportée dans la littérature.

I.4.2.d Troisième étape du revenu : précipitation de la cémentite

C'est au cours de cette étape, débutant vers 250°C, que la cémentite commence à se former. Dans le cas où l'acier contient de l'austénite résiduelle, la formation de la cémentite se fait parallèlement à la transformation décrite à la deuxième étape. La germination de la cémentite peut s'effectuer sur plusieurs sites différents.

L'interface entre la matrice et les carbures ϵ précédemment formés constitue le premier site de nucléation de la cémentite. C'est le cas le plus fréquemment observé au cours du revenu. La croissance de la cémentite à cette interface conduit alors à la dissolution progressive des carbures ϵ présents au préalable.

Les joints de grains peuvent également servir de site de nucléation pour les particules de Fe_3C . On regroupe ici à la fois les joints interlattes et les joints de grains de la phase austénitique initialement présente avant trempe. Sur ces sites, la cémentite apparaît d'abord sous forme de fines lamelles qui vont progressivement se transformer en particules sphériques de Fe_3C .

Enfin, un dernier site de nucléation a été observé pour des martensites riches en carbone : la cémentite peut en effet se former et croître sur les macles. La croissance se fait alors préférentiellement le long des macles, impliquant alors une relation d'orientation [Jac74].



Wells [Wel64] a également montré l'existence de relations d'orientation entre les carbures ϵ , la maille de la cémentite et la maille martensitique.

Au cours de cette troisième étape, le retour à l'équilibre de la maille martensitique se traduit surtout par la perte de la tétragonalité de la maille. De plus, les plus petites particules se dissolvent, le carbone ainsi libéré servant alors à la croissance des plus grosses particules de cémentite. Ce phénomène de coalescence se produit à une température comprise entre 300°C et 400°C. La morphologie de la cémentite change : les particules deviennent progressivement sphériques. Ce changement se poursuit jusqu'à des températures de revenu de 700 °C. Ce sont essentiellement des considérations énergétiques qui expliquent cette transformation : les précipités se sphéroïdisent pour minimiser l'énergie d'interface. Ces

particules sphériques sont principalement localisées près des anciens joints de grains et près des interfaces interlattes, qui constituent des chemins de diffusion préférentiels pour le carbone. Toutefois, des particules sont aussi observées dans la matrice.

Parallèlement à la sphéroïdisation des particules de cémentite, on observe un réarrangement de la microstructure de la matrice. Les joints entre les lattes de martensite se réorganisent, et pour des températures de revenu élevées, les lamelles de la martensite initiale se transforment progressivement jusqu'à l'obtention d'une ferrite à grain équiaxe.

Pour les aciers non alliés, ces trois étapes décrivent l'ensemble des phénomènes qui se produisent au cours du revenu. Lorsque la température s'élève (tout en restant inférieure à A_{c1}), la coalescence des particules de cémentite se poursuit, la structure finale obtenue est une structure à grains grossiers équiaxes avec des particules de cémentite coalescés.

Dans le cas où l'acier contient des éléments d'alliage, il est nécessaire de considérer une quatrième étape due à la présence de ces éléments qui peuvent modifier les transformations qui se produisent.

1.4.2.e Cas des aciers alliés : quatrième étape du revenu

Dans les aciers contenant des éléments carburigènes et lorsque le revenu s'effectue au-delà d'une température de 500°C environ, il se forme des carbures enrichis en éléments d'alliage. Leur formation est justifiée par la recherche de l'équilibre du système, ces carbures étant thermodynamiquement plus stables que la cémentite. Contrairement au carbone qui se déplace dans les sites interstitiels, ces éléments sont en substitution. Une température plus importante est donc nécessaire pour activer leur diffusion, ce qui explique que ce n'est que pour des températures supérieures à 500 °C que la nucléation et la croissance de ces carbures peuvent se produire.

Deux cas peuvent se présenter : soit l'apparition de carbures distincts, soit un enrichissement de la cémentite en élément d'alliage. La formation de carbures spécifiques est constatée en présence de Cr, V, Mo, W et Ti en teneur suffisante. D'autres éléments, comme le manganèse, ne forment pas de carbures mais se trouvent en solution solide dans la cémentite.

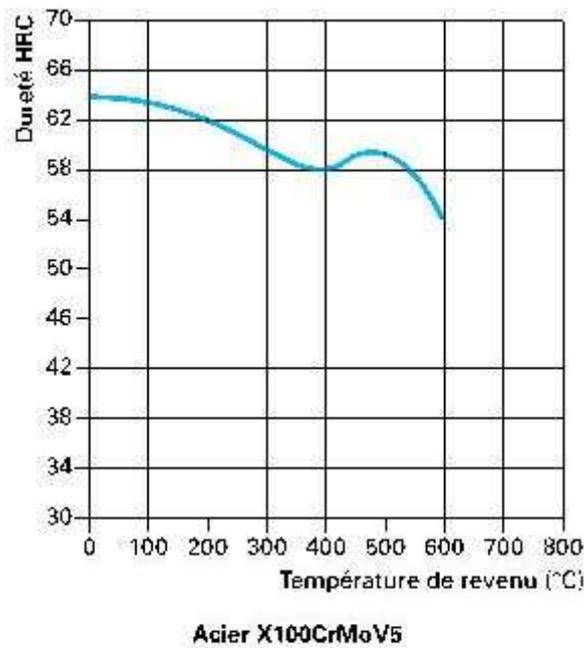


Figure I.24 : courbe de revenu de l'alliage X100CrMoV5 [Lev04]

L'apparition des carbures alliés peut conduire à un phénomène de durcissement secondaire. Comme pour tout durcissement par précipitation, l'importance de l'effet dépendra de manière classique de la taille et de la distribution des carbures. On observera un effet maximal à une température de revenu proche de 500°C dans la plupart des cas, mais dont la valeur précise dépendra de la composition de l'alliage. A titre d'exemple, la courbe de revenu de l'alliage X100CrMoV5 est présentée Figure I.24 : un pic de dureté est observé pour une température de revenu de 490°C.

I.4.3 Effet des éléments d'alliage

Nous avons souligné le fait qu'en présence d'éléments d'alliage, une quatrième étape peut apparaître au cours du revenu des structures martensitiques. Cependant, la présence de tels éléments influe à la fois sur les transformations (cinétique de transformation, type de carbures formés) et sur les propriétés mécaniques de l'acier (dureté, fragilité au revenu). L'influence des éléments d'alliage dans les aciers alliés prend une large part de la bibliographie des aciers. Une tentative de synthèse des principales conclusions est proposée dans la suite de ce chapitre.

I.4.3.a Sur la cinétique du revenu

Dans le cas des aciers non alliés, la martensite perd sa tétragonalité pour des températures de revenu proches de 300°C. La présence d'éléments d'alliage modifie la stabilité de la

martensite sursaturée. En particulier en présence de Cr, Mo, W, V ou Si, stabilisant la maille martensitique, une maille tétragonale peut encore être observée pour des températures de revenu de 400°C, voire même 500°C. Des éléments comme le manganèse ou le nickel favorisent quant à eux le retour à l'équilibre, donc la perte de la tétragonalité de la maille.

Pour des températures de l'ordre de 400°C à 700°C, un autre effet des éléments d'alliages peut être observé. Le chrome, le molybdène, le tungstène et le silicium limitent la coalescence des particules de cémentite dans cette gamme de températures, permettant alors de conserver une microstructure fine. Bien que les mécanismes de ces effets ne soient pas encore expliqués, ces éléments permettent, en limitant le grossissement de la structure, de ralentir la chute de la dureté au cours du revenu.

I.4.3.b Sur la germination et croissance des carbures alliés

Comme souligné précédemment, la présence d'élément d'alliage dans l'acier peut conduire à l'apparition d'une quatrième étape lors du revenu de la martensite, au cours de laquelle des carbures alliés précipitent dans la matrice. Pour des raisons cinétiques, ces derniers ne sont pas toujours la forme finale du carbure : dans certains cas, plusieurs carbures alliés peuvent se former successivement pour conduire à la forme finale stable du carbure.

La germination de ces carbures peut se faire de différentes manières :

Ces carbures peuvent se former sur l'interface entre la matrice et les particules de cémentite déjà formées. Dès lors, leur croissance se fait par diffusion du carbone de la cémentite vers les nouveaux carbures formés. La particule de cémentite servant à la germination du carbure allié disparaît alors progressivement pendant la croissance de ce dernier.

Les joints de grains de l'ancienne austénite, et les joints interlattes peuvent également servir de site de nucléation. Ces sites sont énergétiquement favorables et constituent également des chemins préférentiels de diffusion. C'est pourquoi, la précipitation aux joints de grains ou entre les lattes de martensite est généralement la plus avancée avec une taille de particules supérieure à celles observées dans la matrice.

Enfin, les dislocations présentes dans la structure martensitique après la trempe, peuvent également constituer un site de nucléation pour les carbures alliés.

I.4.3.c Sur l'évolution des caractéristiques mécaniques

La présence des éléments d'alliage joue un rôle essentiel dans l'évolution de la dureté de la martensite au cours du revenu. A titre d'exemple nous citons par la suite certains résultats de nombreux auteurs qui se sont intéressés à la détermination des conditions de revenu pour l'optimisation des valeurs de la dureté [Pay59][Spe69][Hon74][Gra77][Kuo56]. En particulier, Grange et al. ont étudié l'effet des éléments d'alliage sur la dureté de la martensite après un revenu d'une heure à différentes températures. En faisant varier la teneur en élément d'alliage, ces auteurs ont pu reporter l'augmentation de dureté conférée par l'élément d'alliage. Les résultats obtenus au cours de leur travaux pour des températures de revenus de 204°C, 316°C, 538°C et 649°C sont présentés sur la Figure I.25.

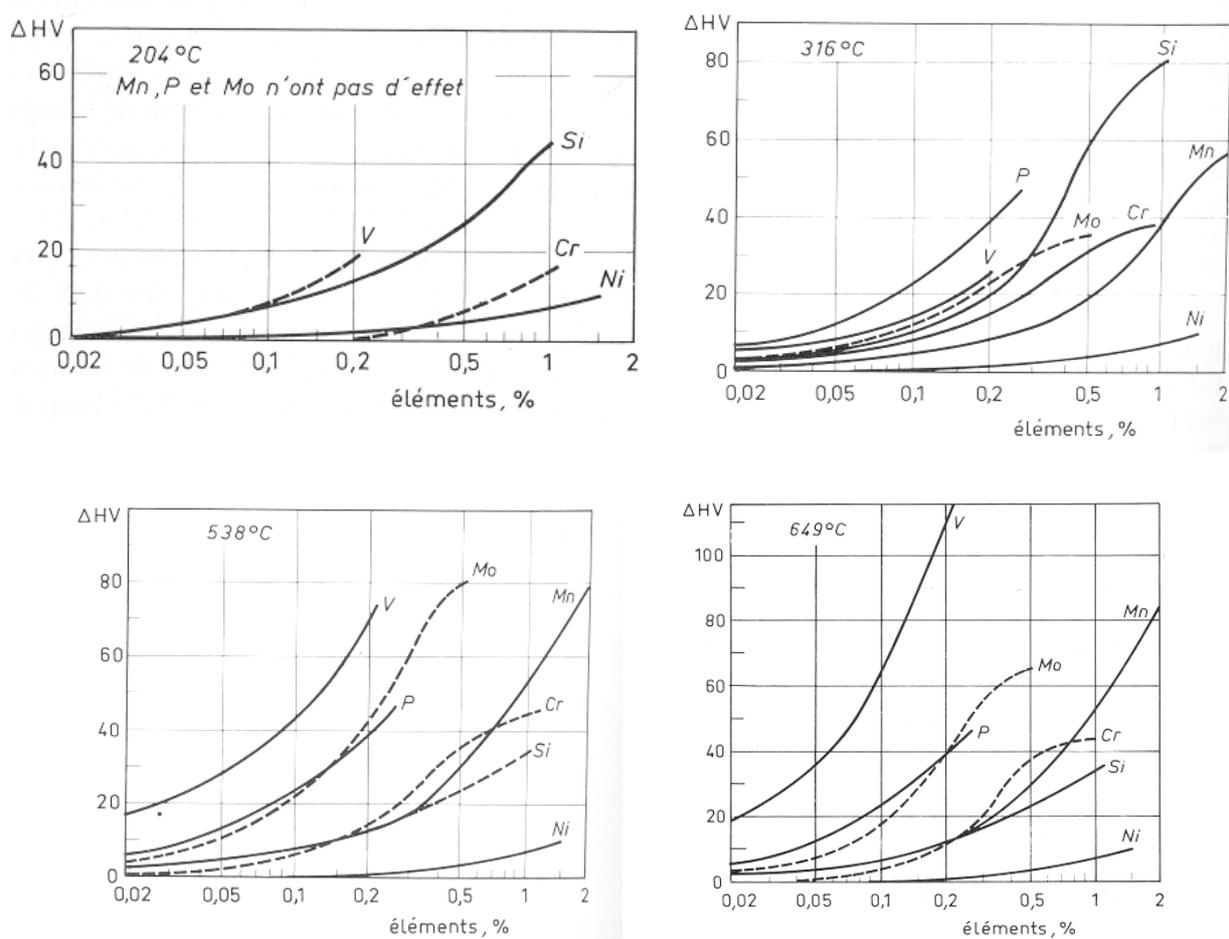


Figure I.25 – Effet des éléments d'alliage sur la dureté de la martensite après revenu de une heure à différentes températures : 204°C, 316°C, 538°C et 649°C [Gra77] –

1.4.3.d Sur la fragilité au revenu

La présence de certains éléments d'alliage influe sur la quantité de l'austénite résiduelle obtenue après trempe. A titre d'exemple, dans un alliage de composition 0,2%C-4%Mo, l'état martensitique contient moins de 2% d'austénite résiduelle, contre 5% environ pour un alliage de composition 0,2%C-5%V. Or, il a été précisé que l'austénite résiduelle conduit à la formation de cémentite interlattes au cours du revenu. Sa présence peut provoquer la germination de fissures qui se propagent ensuite à travers les lattes de la martensite revenue, fragilisant alors la structure. Il peut ainsi être utile de limiter la formation de l'austénite résiduelle lors de la trempe en jouant sur les compositions des alliages traités.

Une autre source de fragilité peut venir avec la présence d'impuretés dans les aciers. En effet, des aciers contenant du soufre, du phosphore, de l'arsenic, ou de l'antimoine qui ségrègent aux joints de grains, sont sujets à des problèmes de fragilité au revenu. Or, certains éléments comme le manganèse ou le chrome [Gut73], sont connus pour favoriser une coségrégation des impuretés aux joints de grains, notamment le phosphore, favorisant alors la fragilité au revenu. D'autres éléments comme le vanadium ou le molybdène repoussent, quant à eux, ces impuretés en ségrégeant, seuls, aux joints de grains, ce qui permet de limiter le phénomène de fragilité au revenu des aciers contenant ces éléments [Dum80][Lei90][Zvo69].

1.4.4 Rôle des éléments d'alliages choisis pour l'étude : Cr, Si, V, Mn

Les études des effets des éléments d'alliage dans les aciers sont très nombreuses dans la littérature. Dans la suite de ce chapitre, nous nous limiterons à présenter en détail les effets de quatre éléments présélectionnés pour notre étude : le manganèse, le silicium, le chrome et le vanadium.

1.4.4.a Rôle du silicium

N'étant pas un élément carburigène, le silicium ne participe pas à la formation de carbures lors du revenu. Toutefois, cet élément retarde la baisse de la dureté et des études ont montré que le silicium retarde l'apparition de la cémentite lors du revenu [Miy07][Hob72][Koz08]. Le Tableau I.26 présente ces résultats. Ainsi, on constate que dans le cas d'un alliage contenant du silicium, la cémentite n'est pas encore observée même après un long revenu de 1200 s à 250°C, contrairement aux deux autres nuances étudiées.

	250°C		450°C			
	30 s	1200 s	30 s	120 s	300 s	1200 s
Fe-0.6C	ϵ	Fe ₃ C	Fe ₃ C	-	-	Fe ₃ C
Fe-0.6C-2Mn	ϵ	Fe ₃ C	Fe ₃ C	-	-	Fe ₃ C
Fe-0.6C-2Si	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ et Fe ₃ C	Fe ₃ C	Fe ₃ C

Tableau I.26 : Carbures présents dans la microstructure après différents temps de revenu à 250°C ou 450 °C [Miy07]

Le silicium présente toutefois un autre effet sur le revenu : comme observé sur la Figure I.27, il retarde considérablement le mécanisme de coalescence des particules de Fe₃C dans la gamme de températures allant de 400°C à 600°C [Koz08]. Les précipités conservent alors une taille plus fine pour des températures de revenu plus élevée, retardant alors la chute de dureté. Notons toutefois que le manganèse présente les mêmes caractéristiques.

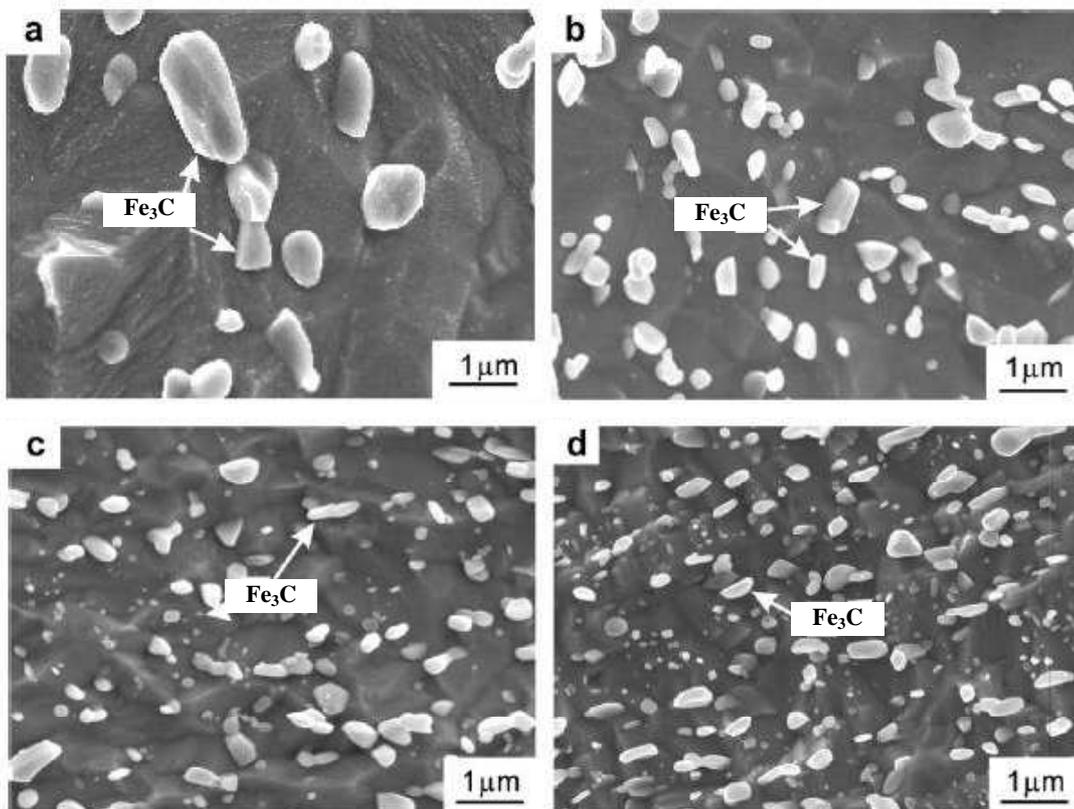


Figure I.27 : Observation au MEB de la martensite revenue à 650°C pendant 18 ks – a) alliage Fe-0,6C - b) alliage Fe-0,6C-2Si c) Fe-0,6C-1Mn d) Fe-0,6C-2Mn [Miy07]

Cet effet pourrait s'expliquer par la très faible solubilité du silicium dans la cémentite. Le silicium est alors rejeté au fur et à mesure que la croissance des particules progresse, ce qui augmente la teneur en silicium au voisinage des carbures formés, créant ainsi une barrière de diffusion pour le carbone [Koz08].

1.4.4.b Rôle du chrome

Le chrome est un élément fortement carburigène. Alors que sa présence reste sans effet pour des basses températures de revenu, pour des températures supérieures à 450°C il joue un rôle considérable puisque des carbures de chrome, dont la nature dépend de la teneur en chrome, se forment.

Dans le cas d'une faible teneur en chrome (inférieure à 2%), ce dernier diffuse progressivement dans les particules de Fe_3C , et une cémentite enrichie en chrome est observée.

Dans le cas d'une forte teneur en chrome, la cémentite peut être totalement remplacée par des carbures de chrome responsables d'un phénomène de durcissement secondaire. Deux types de carbures peuvent être observés. Il s'agit du Cr_7C_3 , de structure trigonale et du Cr_{23}C_6 de structure cubique. Les carbures Cr_7C_3 précipitent les premiers puis ceux-ci se transforment progressivement en Cr_{23}C_6 . Il faut toutefois noter que les carbures Cr_{23}C_6 ne précipitent pas dans des aciers dont la teneur en chrome n'excède pas les 7% sauf si d'autres éléments d'alliage, tels le molybdène par exemple, sont également présents.

1.4.4.c Rôle du vanadium

Le vanadium est un élément carburigène dont l'affinité avec le carbone est plus grande que celle du molybdène ou du chrome. On constate la formation des carbures de vanadium VC de structure cubique à faces centrées même pour des teneurs en vanadium extrêmement faibles, de l'ordre de 0,1%. Pour des températures élevées, la stœchiométrie des carbures de vanadium en équilibre avec l'austénite est V_4C_3 [Bak59][Mar04][Yam03]. La structure cristallographique de ce carbure est reporté sur la Figure I.28.

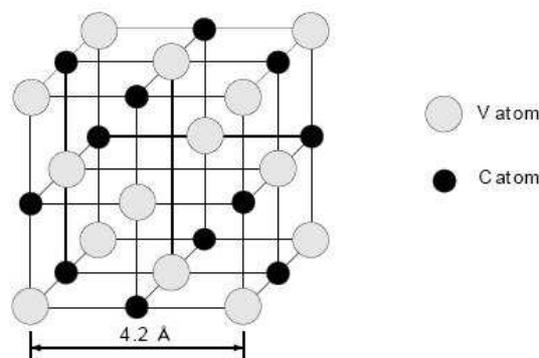


Figure I.28 : Schématisation de la structure du carbure V_4C_3 [Yam04]

Toutefois, les récentes observations de Epicier et al. [Epi08] ont mis en évidence une structure V_6C_5 en soulignant l'ambiguïté de la littérature sur ce sujet.

Ces carbures sont présents sous forme d'une fine dispersion de l'ordre de 2 à 3 nm en taille qui persiste jusqu'à des températures de revenu supérieures à 700°C. Bien qu'il soit très difficile de les mettre en évidence par des observations MET, des mesures de diffraction RX peuvent permettre leur identification si leur fraction volumique dans l'alliage est suffisante.

I.5 Contexte et problématique de l'étude

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre en lumière l'importance des principaux facteurs dans la compréhension des transformations de phases courantes dans les aciers. Nous avons vu que le choix des vitesses d'échauffement ou de refroidissement joue un rôle considérable sur les températures de transformations, ou sur les structures obtenues au cours du refroidissement de la phase austénitique. Les éléments d'alliages, quant à eux, ont également une influence sur les points caractéristiques de transformation, mais certains, tel le vanadium, de par leur rôle carburigène, peuvent permettre un contrôle de la croissance des grains austénitiques au cours du traitement d'austénitisation. Ces éléments améliorent aussi la trempabilité de l'acier et peuvent être responsables d'un retard à l'adoucissement, ou d'un phénomène de précipitation secondaire, pour des températures de revenu de l'ordre de 500°C à 550°C. Un rôle particulier du silicium a pu être souligné : il retarde l'apparition de la cémentite au cours du revenu en stabilisant les premiers carbures de transition.

Dans le contexte industriel, l'alliage doit être mis en forme par tréfilage pour l'obtention d'un fil de faible diamètre final : une importante ductilité et une résistance mécanique élevée sont nécessaires. La nuance industrielle *60SiCrV7* présélectionnée ne présentant pas des propriétés satisfaisantes, l'optimisation de sa composition est recherchée. Il est donc apparu indispensable de comprendre les transformations de phases et l'influence des éléments d'alliages dans ces transformations : c'est l'objet de ce travail.

La quantité immense des études existantes met en évidence la complexité des phénomènes faisant intervenir plusieurs facteurs interagissant, parmi lesquels, la pureté des alliages joue certainement un rôle prépondérant. Afin d'étudier la nature des transformations au revenu, et en particulier le rôle *individuel* de chaque élément d'alliage, une série d'alliages ternaires *modèles* de haute pureté et de compositions choisies sera élaborée.

Dans un premier temps nous déterminerons les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de structures initiales comparables pour la série d'alliages *modèles* et deux alliages industriels présélectionnés. Ces conditions établies, nous analyserons et comparerons le comportement au revenu des différents alliages afin de d'identifier le rôle individuel des quatre éléments étudiés : le chrome, le vanadium, le silicium et le manganèse. Enfin, en fonction des résultats obtenus, de nouvelles compositions d'acier seront proposées et étudiées.

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Les alliages étudiés

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à différentes classes d'alliages :

- deux alliages industriels : une nuance 60SiCrV7, contenant du silicium, du manganèse, du chrome et du vanadium, que nous nommerons *nuance industrielle* dans la suite de ce mémoire, et une nuance industrielle au chrome et au manganèse que nous noterons *FeCCrInd*.
- des alliages *modèles* ternaires de haute pureté à 0,6% de carbone, de types Fe-0,6%C-X, où X représente Si, Mn, Cr ou V, ainsi qu'un alliage binaire Fe-0,6%C. Leur composition a été choisie en fonction de la composition de la nuance industrielle.

Afin d'obtenir des structures comparables pour l'ensemble des nuances étudiées, une partie des alliages industriels, livrés sous la forme de fil machine de 5,5 mm de diamètre, a été refondue de manière à subir les mêmes procédés de mise en forme que les alliages ternaires élaborés au sein du laboratoire.

II.1.1 Élaboration des alliages *modèles* ternaires de haute pureté

Ces alliages ont été élaborés au laboratoire de l'École des Mines de Saint-Étienne par fusion en nacelle horizontale et sous atmosphère contrôlée (Figure II.1). L'élaboration se décompose en deux étapes distinctes : la purification du fer puis l'introduction des éléments d'alliage.

Purification du fer

Le métal est fondu en *creuset froid* réfrigéré par circulation d'eau. Selon la procédure unique développée au laboratoire, le procédé de purification du fer nécessite six fusions successives. Les trois premières fusions permettent de décarburer le métal et sont réalisées sous argon. Les trois dernières fusions, sous hydrogène, servent à enlever l'oxygène excédentaire.

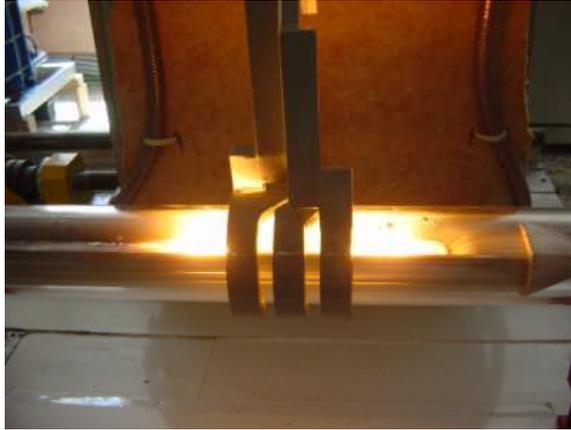


Figure II.1 Élaboration des alliages modèles par fusion en nacelle horizontale

Le fer ainsi purifié possède une très faible teneur en impuretés puisque des concentrations en carbone, soufre, oxygène et azote inférieures à 5 ppm massique peuvent être approchées.

Introduction des éléments d'alliage

Le fer obtenu à l'issue du procédé de purification va ensuite servir de base pour l'élaboration des alliages recherchés. Les éléments d'alliages sont alors introduits en teneurs souhaitées, et plusieurs fusions d'homogénéisation sont effectuées pour obtenir le lingot final.

Une mise en forme à chaud au marteau pilon est ensuite effectuée, puis le diamètre final des barres d'alliages est approché par passage à froid dans une machine à rétreindre. A la fin du procédé d'élaboration, nos alliages se présentent sous la forme de barres cylindriques d'environ 11 mm de diamètre.

II.1.2 Compositions chimiques des alliages

Le Tableau II.2 résume les compositions des alliages élaborés, ainsi que leur nomenclature adoptée par la suite. Les compositions réelles données ici ont été obtenues par des analyses chimiques réalisées par la méthode de spectrométrie d'absorption atomique.

Bien que le mode d'élaboration choisi pour nos nuances ternaires permette de s'affranchir de toute impureté, dans nos alliages industriels, les teneurs en éléments résiduels ne sont pas nulles. A titre d'exemple, le Tableau II.3 présente les teneurs en ces éléments pour la nuance industrielle. Au cours de cette étude, ces teneurs n'ont pas été vérifiées. Les valeurs indiquées ici sont celles du fournisseur.

Nuance	%wt. C	%wt. Si	%wt. Cr	%wt. Mn	%wt. V
industriel	0,58	1,48	0,54	0,49	0,17
industriel refondu	0,58	1,47	0,55	0,46	0,18
FeCCrInd	0,58		0,2	0,4	
FeC	0,61	-	-	-	-
FeCSi	0,58	1,51	-	-	-
FeCCr	0,6	-	0,58	-	-
FeCMn	0,62	-	-	0,47	-
FeCV	0,61	-	-	-	0,18
FeCCr0,2	0,58	-	0,2	-	-

Tableau II.2 : Compositions chimiques des alliages modèles élaborés

Nuance	%wt. P	%wt.S	%wt. Ni	%wt. Mo	%wt. Cu	%wt. N	%wt. Al
Industriel	0,006	0,009	0,047	0,014	0,025	0,004	0,001

Tableau II.3 : Composition de la nuance industrielle 60SiCrV7 et de la nuance industrielle FeCrInd en pourcentage massique

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Dureté

Afin d'estimer les caractéristiques mécaniques et le rôle des éléments d'alliage sur l'évolution de la dureté, des mesures de dureté Vickers, sous 40kg, sont réalisées après un polissage mécanique de la surface des échantillons. Les échantillons ayant fait l'objet de ces mesures sont des cylindres de diamètre 9mm et de longueur 10mm.

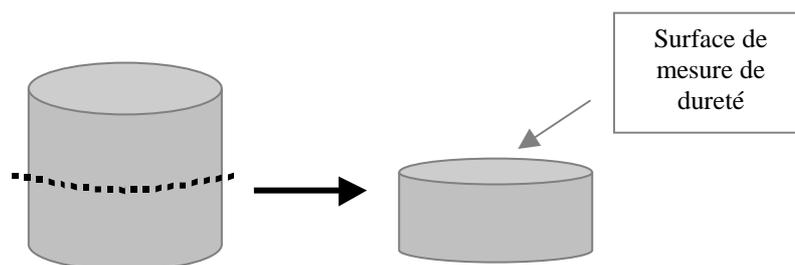


Figure II.4 – Mesure de dureté à cœur des échantillons -

De manière à obtenir la dureté à cœur, les mesures de dureté après traitement thermique ont été effectuées sur la surface intérieure des demi-cylindres (Figure II.4). La valeur de la dureté pour chaque état a été déterminée sur une moyenne de 6 empreintes.

II.2.2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Dans le but d'étudier les transformations de phases au cours du revenu de la martensite, la technique de calorimétrie différentielle à balayage a été employée. L'appareil utilisé ici a permis des revenus jusqu'à la température de 500 °C. Le principe de cette méthode se base sur la mesure des dégagements ou des absorptions de chaleur liés à un changement de phases. Ainsi, en mesurant le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon du matériau étudié à la même température qu'une référence inerte, on peut déterminer les températures auxquelles se produisent les transformations de phases. En général, un phénomène de précipitation est exothermique puisqu'il conduit à un dégagement de chaleur, alors qu'une dissolution est endothermique.

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié le comportement au cours du revenu, de la nuance FeC, des nuances ternaires FeCCr, FeCSi, FeCMn et de la nuance industrielle, suivant le cycle de mesure présenté sur la Figure II.5.

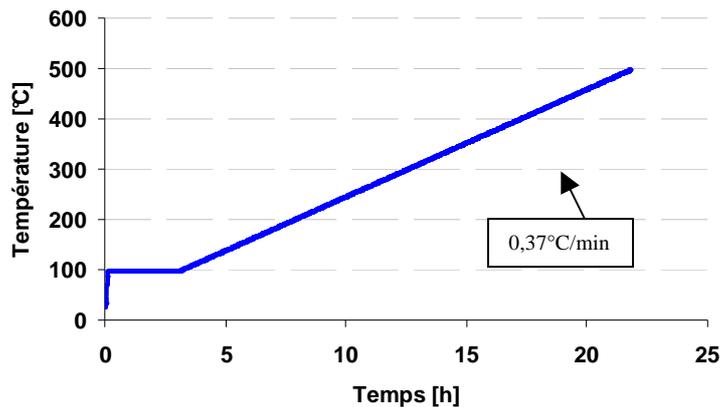


Figure II.5 – Cycle thermique appliqué au cours des essais de DSC -

Après une stabilisation de 3 heures à 100°C, la montée en température se fait lentement afin d'approcher les conditions d'équilibre et d'assurer une meilleure répétabilité des résultats. La vitesse de 0,37°C/min a été choisie pour des raisons pratiques afin que la durée des essais n'excède pas 24 heures. Les éprouvettes utilisées se présentent sous la forme de petit cylindre de 5 mm de diamètre et de 3 mm de hauteur. Elles ont été austénitisées à 850°C pendant 30 minutes sous balayage d'argon puis trempées. Avant les essais, les échantillons ont été polis pour éliminer la couche d'oxyde formée au cours de la trempe. Un rinçage à l'éthanol a ensuite été opéré et les échantillons ont été séchés.

II.2.3 La dilatométrie

Afin de déterminer les points caractéristiques des transformations de nos alliages (A_{c1} , A_{c3} , A_{r1} et A_{r3}), et de caractériser les transformations se produisant au cours du revenu, des essais de dilatométrie ont été réalisés. L'appareil de mesure utilisé est un dilatomètre SETARAM TMA 92-16.18. Tous les essais ont été réalisés sous balayage d'argon.

Lors de l'essai, l'échantillon est placé sur un support vertical en alumine. Un palpeur, placé au contact de la face supérieure de l'échantillon, mesure la dilatation ou la contraction de l'échantillon durant le cycle thermique imposé. Les échantillons cylindriques, de diamètre 9 mm et de longueur 10 mm, ont été soigneusement découpés de manière à ce que les faces touchant respectivement le support et le palpeur soient rigoureusement parallèles. Ils sont ensuite polis et leur longueur est mesurée grâce à un pied à coulisse.

Pour la détermination des points caractéristiques de transformation au chauffage et au refroidissement, deux cycles thermiques ont été programmés. Ils sont présentés sur la Figure II.6. Le premier cycle, que nous nommerons *cycle rapide* dans la suite, a servi de base pour une rapide estimation des températures de transformations. Suite à cette première étude, nous avons déterminé que pour toutes les nuances, à la température de 860°C, les transformations étaient achevées. Un deuxième cycle, calibré à partir des mesures précédemment effectuées, a donc été programmé. La température maximale a été abaissée, et la vitesse de descente en température a été fortement diminuée pour approcher l'équilibre. Ce deuxième cycle sera nommé *cycle lent*.

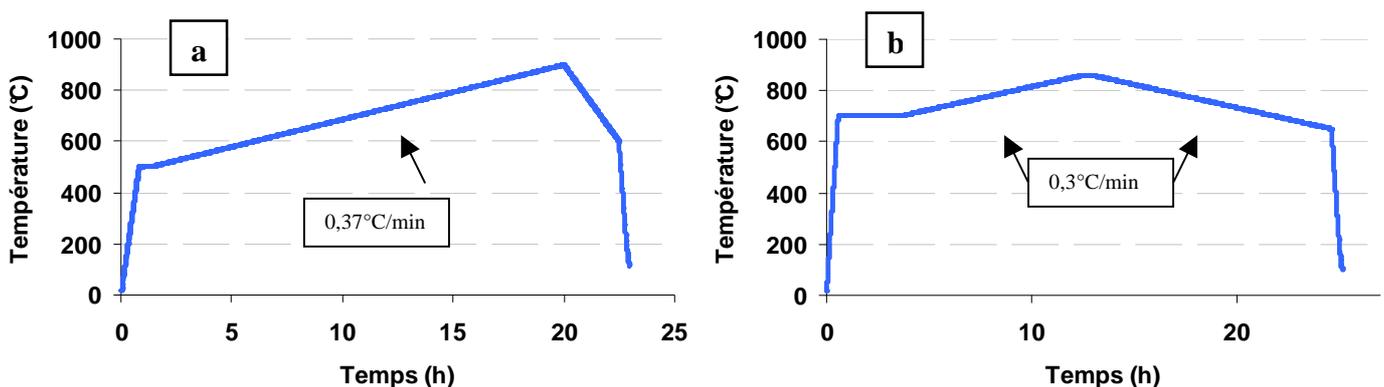


Figure II.6 : Représentation des cycles thermique effectués sur les alliages étudiés – a) montée à 900 °C à 0,37°C/min et descente à 2°C/min – b) montée à 860°C à 0,3°C/min et descente à 0,3 °C/min

Pour la détermination des *transformations au cours du revenu*, le cycle programmé est le même que celui proposé pour l'étude en DSC. Seule la température de fin de revenu est différente puisque l'appareil utilisé en dilatométrie nous a permis d'étudier le comportement de l'alliage jusqu'à une température de 650 °C contre une température de 500 °C pour les mesures effectuées en DSC. La Figure II.7 présente le cycle programmé.

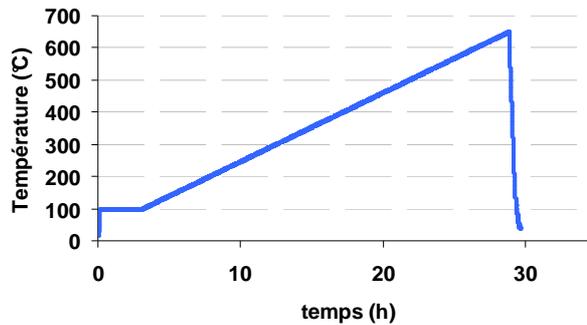


Figure II.7 : Cycle thermique en dilatométrie, imposé aux alliages pour le suivi du revenu martensitique

Pour étudier les *transformations se produisant au cours de la trempe*, un autre appareil a dû être utilisé, celui dont nous disposons ne permettant pas de tremper les échantillons. Nous avons ainsi utilisé un dilatomètre à cycle rapide permettant le refroidissement brutal et le suivi des échantillons au sein même de l'appareil. L'appareil de mesure utilisé a été développé et est situé à l'Institut Jean Lamour (Anciennement laboratoire LSG2M de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nancy).

Cet appareil permet de mesurer des déplacements sur une gamme de $\pm 2,5$ mm et autorise une température maximale de travail de 1500 °C. Il est composé d'un four à lampe, contenant 4 lampes de 25 cm de longueur, délivrant chacune une puissance de 1500 W. Étant disposées aux quatre coins du four, leur rayonnement converge sur l'échantillon placé sur un support en silice. La mesure s'effectue par déplacement de la tige supérieure en silice lors du traitement thermique. Ce déplacement est transmis à un capteur LVDT qui le converti alors en tension positive ou négative. Après amplification, cette tension est alors traduite en déplacement. Les résultats obtenus permettent ensuite de reconstruire les diagrammes TRC des alliages étudiés et de déterminer la température de début de transformation martensitique.

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé cette méthode sur la nuance industrielle et sur la nuance binaire FeC. Le procédé consistait à porter l'alliage à la température d'austénitisation de 850°C, puis à effectuer la trempe. Plusieurs vitesses de trempe, plus ou

moins rapides, ont ainsi été réalisées de manière à reconstruire les diagrammes TRC des nuances étudiées.

II.2.4 Méthode d'extraction électrolytique des carbures

Une méthode d'extraction des carbures par une dissolution préférentielle de la matrice ferritique au cours d'une électrolyse a été utilisée [Led98]. La Figure II.8 présente le mode opératoire suivi pour cette électrolyse.

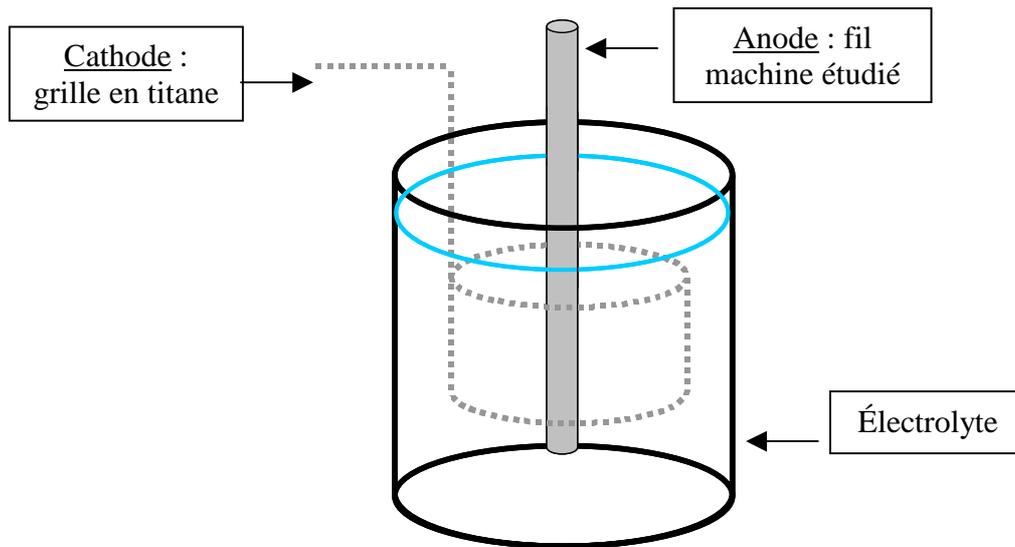


Figure II.8 : Principe de la méthode d'extraction des carbures par électrolyse

Pour la mise en place de la méthode, nous avons utilisé le protocole établi par P. Leduc [Led98]. La composition de l'électrolyte utilisé est donnée sur le Tableau II.9. L'électrolyse se fait à une intensité constante calculée sur la base d'une densité de courant de 9 mA/cm². Nous avons immergé environ 5 cm de fil de diamètre 5,5mm, ce qui nous donne un courant d'électrolyse de 78 mA environ. Avant l'électrolyse, le fil est poli mécaniquement puis décapé pendant 30 min à température ambiante dans de l'acide HCl dilué à 15%.

Composition de l'électrolyte
40g d'acide salicylique
30g de chlorure de Lithium
1l de méthanol

Tableau II.9 – Composition de l'électrolyte utilisé -

La durée du processus de dissolution électrolytique est de 6 heures. Ensuite, le fil est retiré du bain puis passé aux ultrasons dans du méthanol, de manière à récupérer les carbures après dissolution de la ferrite. La solution est alors placée sous une hotte pendant 3 jours afin de

permettre l'évaporation du méthanol. La poudre de carbures ensuite récupérée, puis analysée en diffraction X. La même poudre est par ailleurs observée au microscope électronique en transmission.

II.3 Les observations microstructurales

Afin de caractériser les microstructures de nos alliages, trois principales méthodes d'observations ont été retenues. Il s'agit de la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET). Les surfaces observées sont toujours les surfaces intérieures des demi-cylindres (Figure II.4).

II.3.1 La microscopie optique

Cette méthode d'observation est utilisée pour étudier la microstructure des alliages avec un grossissement allant jusqu'à 1000 fois. Les images obtenues peuvent être traitées par le logiciel AnalySIS par exemple. C'est par ce mode d'observation que la taille de grains austénitiques de nos alliages a été estimée. Cependant, la mise en évidence des anciens grains austénitiques à partir des structures martensitiques, s'est révélée un point délicat, c'est pour cela que plusieurs conditions d'attaque de la structure ont été testées avant d'obtenir des résultats satisfaisants. Les protocoles expérimentaux des différentes attaques sont présentés sur le Tableau II.10. Avant chacune des attaques employées, la surface des échantillons a été polie jusqu'au 1 μm ou au $\frac{1}{4}$ de μm .

Notons que la technique EBSD pour la détermination des anciens joints de grains austénitique, bien qu'envisagée au cours de cette étude, n'a finalement pas été utilisée. L'approche de la détermination des joints de grains par cette technique est possible [Cay07] mais reste complexe à mettre en œuvre, puisqu'il faut reconstruire la phase mère en fonction de l'orientation des différents variants de la martensite.

nom de l'attaque	Composition chimique		Conditions d'attaque
Nital	5ml de HNO ₃ 95ml d'éthanol		entre 5 et 10 secondes
Béchet-Beaujard	solution 1	solution 2	attaque : 20 sec par solution 1 préalablement portée à 70°C l'échantillon est rincé puis séché attaque : 15 sec par solution 2
	195ml d'acide picrique 5ml de teepol	4g d'acide oxalique 1,5ml de HF 2ml de H ₂ SO ₄ 100ml de H ₂ O ₂ 140ml d'eau	
Acide picrique à chaud	80g d'hydroxyde de sodium 145ml d'eau distillée 16g d'oxyde chromique		immersion des échantillons : 2 heures dans la solution portée à 120°C
Acide picrique à froid	10g d'acide picrique 8ml d'acide acétique 10ml de HCl 100ml d'éthanol		5 secondes

Tableau II.10 – Protocole expérimental des diverses attaques chimiques testées -

Attaque chimique au nital

Ce réactif, souvent utilisé pour révéler les microstructures des aciers perlitiques, n'a pas permis de révéler correctement les anciens joints de grains austénitiques dans le cas de nos alliages.

Attaque chimique de Béchet-Beaujard [Bec55]

Cette attaque complexe, puisque s'effectuant en deux temps, doit être suivie d'un léger repolissage des échantillons au ¼ µm de manière à ce que seuls les joints de grains austénitiques se retrouvent marqués par l'attaque. Hélas, dans le cas de notre étude, cette méthode n'a pas donné de résultats satisfaisants, les joints de grains n'étant pas correctement dessinés à la suite de l'attaque.

Attaque par l'acide picrique à chaud.

Pour cette méthode uniquement, un enrobage des échantillons dans une résine à chaud (bakélite), a dû être réalisé au préalable. A l'issue de l'attaque chimique, un léger polissage des échantillons est réalisé de manière à enlever le dépôt formé au cours de l'attaque. Cette méthode ne nous a pas donné satisfaction, les joints de grains de l'austénite n'étant pas marqués de manière évidente, et les surfaces des échantillons étant trop altérées au cours de l'attaque à chaud (Figure II.11).

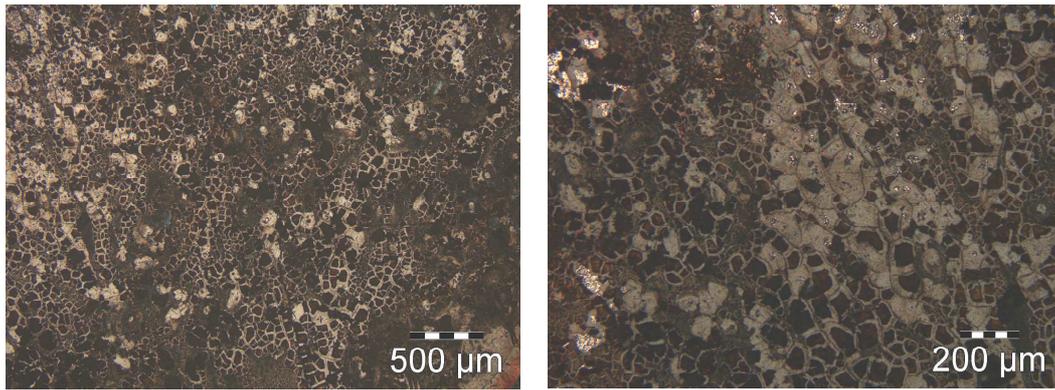


Figure II.11 – Révélation des anciens joints de grains austénitique par la méthode d’attaque. Microstructure obtenue pour l’alliage industriel après 2 heures d’immersion de l’échantillon dans le réactif maintenu à la température appropriée.

Attaque chimique par l’acide picrique à froid

Cette attaque, bien que n’agissant pas de manière homogène sur l’ensemble de la surface de l’échantillon a donné les résultats les plus satisfaisant au cours de nos essais. C’est donc ce réactif qui a été retenu pour la mise en évidence des anciens joints de grains austénitiques à partir de nos états martensitiques.

II.3.2 La microscopie électronique à balayage : le MEB – FEG

Au cours de cette étude, du fait de leur finesse, les microstructures ont été observées au MEB-FEG JEOL JSM 6500F. Nous avons travaillé sous une tension d’accélération de 15kV avec une résolution théorique de l’appareil proche de 1,5 nm. Par ailleurs, ce microscope est équipé d’un système de microanalyse EDX permettant d’effectuer des analyses chimiques locales.

II.3.3 La microscopie électronique en transmission

Le MET a été utilisé pour trois types d’observation dans cette étude : des observations sur des lames issues du matériau massif, des observations sur des répliques au carbone, et enfin, des observations sur la poudre de carbures obtenue après le procédé d’extraction électrolytique.

Les observations sur les lames prélevées sur le massif ont été réalisées à *l’Université Polytechnique de Varsovie*, sur des microscopes électroniques à transmission JEOL à 120 kV ou 300 kV.

Les autres observations, sur la poudre ou sur les répliques au carbone, ont été réalisés au sein du laboratoire. Le MET utilisé est un Philips CM 200 équipé d'un filament de LaB₆ et fonctionnant sous une tension d'accélération de 200 kV de résolution théorique de 0,24nm. Ce microscope, équipé d'un porte objet double-tilt, permet de faire varier de manière importante l'angle d'observation des échantillons : des angles α de +/- 45° et des angles β de +/- 25° peuvent être balayés. Tout comme le MEB-FEG, ce microscope est équipé d'une sonde de microanalyse EDX permettant d'effectuer des analyses chimiques sur les précipités observés.

Préparation des lames minces sur le matériau massif

Dans un premier temps, des cylindres de 3 mm de diamètres sont découpés. De fines lamelles de 100 μm d'épaisseurs sont alors prélevées au moyen d'une scie à fil de tungstène utilisant SiC comme solution abrasive. Les lames minces obtenues sont ensuite amincies par polissage électrolytique grâce à un Tenupol 5 de Struers. La composition de l'électrolyte utilisé, ainsi que les conditions de polissage, sont données sur le Tableau II.12.

Composition chimique	Conditions d'attaque	
	Température	tension
10% d'acide perchlorique 90% d'acide acétique	~ 14°C	~ 13V

Tableau II.12 – Conditions expérimentales pour l'amincissement électrolytiques des lames minces -

Préparation des répliques au carbone

Les répliques au carbone sont couramment utilisées lorsque l'on souhaite observer une fine précipitation dans un alliage métallique en s'affranchissant de l'influence de la matrice [Bra65]. Elles permettent d'étudier la morphologie et la distribution des précipités dont la taille peut varier entre quelques nanomètres et quelques micromètres. Les analyses EDX locales sur ces précipités sont également possibles et ne sont plus influencées par le signal de la matrice métallique. Les fines précipitations sont alors plus facilement observables. La méthode de préparation des répliques est illustrée sur la Figure II.13.

Leur préparation consiste à polir jusqu'au ¼ de micron un échantillon, puis d'effectuer une première attaque au Nital. Le but de cette attaque est de permettre l'apparition d'un relief de précipités à la surface de l'échantillon en dissolvant la matrice. Un fin dépôt de carbone est alors effectué sur l'échantillon de manière à emprisonner dans la couche de carbone les précipités ainsi révélés. Il est réalisé sous vide en faisant passer un fort courant dans deux

électrodes de graphites mises au contact l'une de l'autre. Lorsque le courant passe, les pointes de ces deux électrodes, en s'échauffant, libèrent du carbone qui vient se condenser à la surface des échantillons.

Le dernier point délicat réside dans le décollement de ces répliques : des rayures sont tracés sur le dépôt de carbone contenant les précipités, jusqu'à la matrice initiale, puis une nouvelle attaque chimique, permettant au réactif d'emprunter les rayures ainsi formées pour dissoudre la matrice à l'interface métal / dépôt de carbone, est effectuée. Les répliques se décolle ainsi localement lorsque l'échantillon est immergé dans un bûcher d'eau distillé, et sont récupérées au moyen de microgrilles adaptées à l'observation MET.

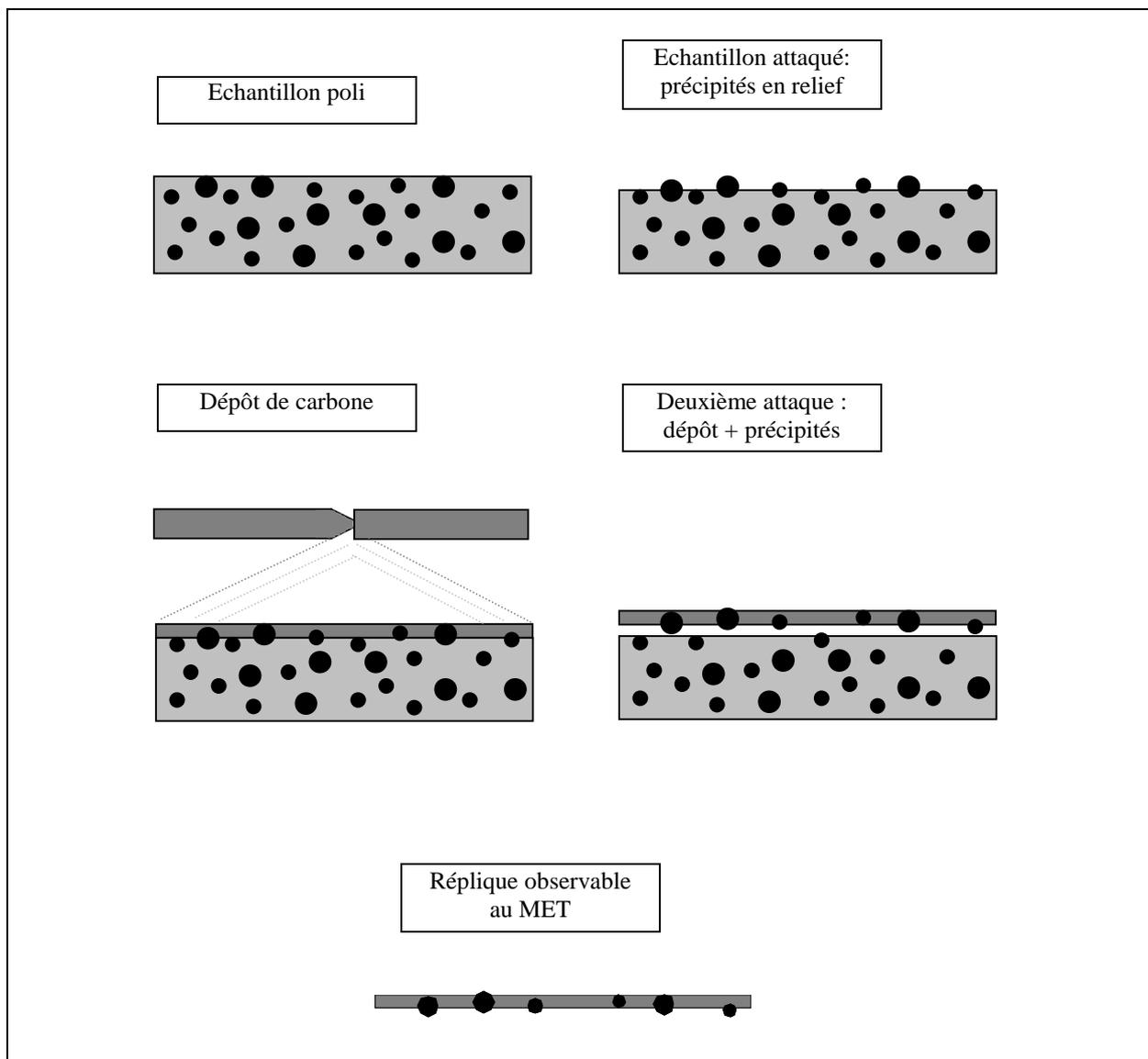


Figure II.13 – Mode opératoire de la préparation des répliques au carbones -

Préparation des échantillons de poudre de carbures

Les poudres de carbures que nous avons obtenues à l'issue des essais de dissolution électrolytique de la matrice martensitique ont fait l'objet d'observation au MET. A l'issue du procédé de dissolution, les carbures formant la poudre récupérée sont agglomérés. Afin de préparer les échantillons pour l'observation microscopique, il a donc fallu désagglomérer les carbures. Ainsi, pour chaque état étudié, une faible quantité de poudre de carbures a été placée dans un becher contenant de l'eau distillée. Après passage aux ultrasons pour séparer les carbures, ces derniers sont récupérés au moyen de fines grilles adaptées à l'observation au MET.

II.4 Le logiciel ThermoCalc™

Au cours de cette étude, nous avons eu recours à l'utilisation du logiciel ThermoCalc™ [Therm]. Ce logiciel est couramment utilisé pour calculer les diagrammes de phases à l'équilibre pour des alliages de composition complexe, contenant plusieurs éléments d'alliages. Ainsi, il est donc particulièrement utile pour l'étude des phénomènes de précipitation. Toutefois, sa principale limitation vient du fait que seuls les calculs à l'équilibre peuvent être effectués.

Il existe de nombreuses bases de données disponibles pour les différentes gammes de matériaux. Pour nos calculs, nous avons utilisé la base TCFE5, particulièrement adaptée pour l'analyse de la thermodynamique des aciers. Les phases graphite et diamant ont systématiquement été écartées dans nos calculs.

Chapitre III

Caractérisation des états initiaux des différents alliages

Afin de pouvoir comparer le comportement des différents alliages *modèles* avec celui des alliages industriels, il est nécessaire que l'état microstructural initial des alliages élaborés soit proche de celui des nuances alliées. Ainsi, le premier problème qui s'est posé, a été d'affiner la structure des alliages *modèles* pour la rendre comparable à celle des alliages industriels. L'élaboration de nos matériaux *modèles* repose sur des savoirs-faire artisanaux ne permettant pas d'assurer un forgeage isotherme. Le contrôle des conditions de forge n'est donc pas précis et s'appuie en grande partie sur l'expérience du technicien.

Ainsi, la première étape de cette étude aura été de caractériser et d'optimiser les états *brut de forge*, de manière à valider l'état initial de nos alliages.

III.1 État *brut de forge* des différents alliages

III.1.1 Structures initiales *brut de forge* après forgeage à 1050 °C

Lors de la première élaboration des alliages *modèles*, un forgeage à chaud, vers une température de 1050°C, a été effectué. L'ensemble des structures observées pour les ternaires *modèles* FeC, FeCCr, FeCMn, FeCSi et FeCV est présenté sur la Figure III.1 et comparé à la structure de l'alliage industriel. Les structures sont de types ferrito-perlitique : les zones de ferrite entourent les plages perlitiques.

Ces observations montrent que pour la température de forgeage de 1050°C, les structures obtenues dans le cas des alliages binaire ou ternaires, sont bien plus grossières que la structure *brut de forge* de la nuance industrielle. De plus, en fonction des nuances étudiées, la structure de la perlite varie. Ainsi, si pour les nuances FeC, FeCV, FeCSi on observe de larges zones de perlite lamellaire et des zones plus petites de perlite globulaire, pour les nuances FeCCr et FeCMn, les zones de perlite globulaire sont majoritaires.

L'hétérogénéité de structure de certaines nuances a pu être mise en évidence au cours de ces observations, la finesse des réseaux ferritiques variant considérablement en fonction des zones observées. La Figure III.2 souligne l'hétérogénéité de structure observée pour la nuance FeCMn. Les alliages présentant une forte hétérogénéité sont surtout les ternaires FeCMn, FeCCr et le binaire FeC. La nuance industrielle et les nuances FeCV et FeCSi présentent,

quant à elles, une structure *brut de forge* assez homogène. Une structure fibrée est à souligner pour l'alliage ternaire FeCSi (Figure III.3).

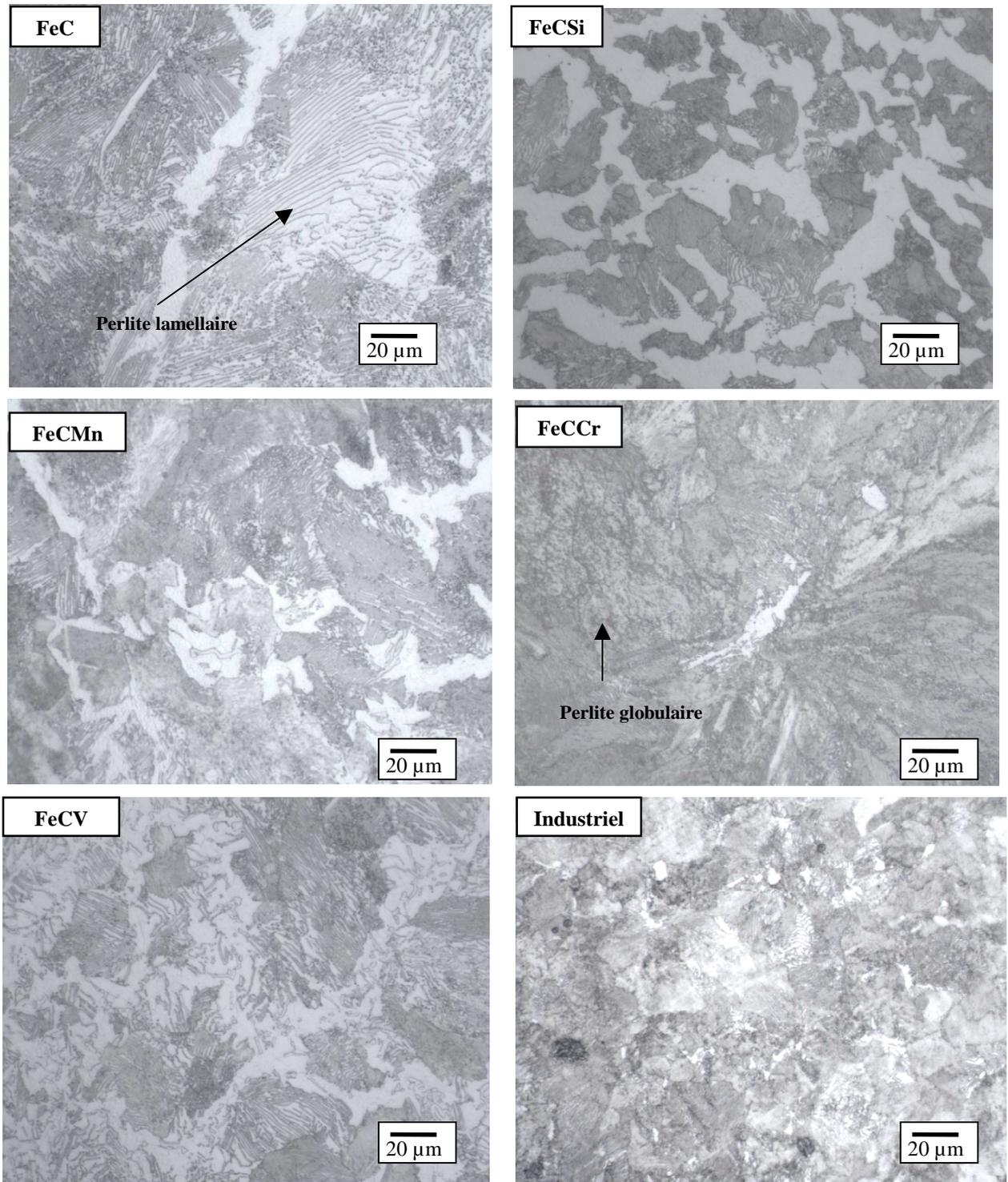


Figure III.1 : Observation optique des structures brut de forge à 1050°C

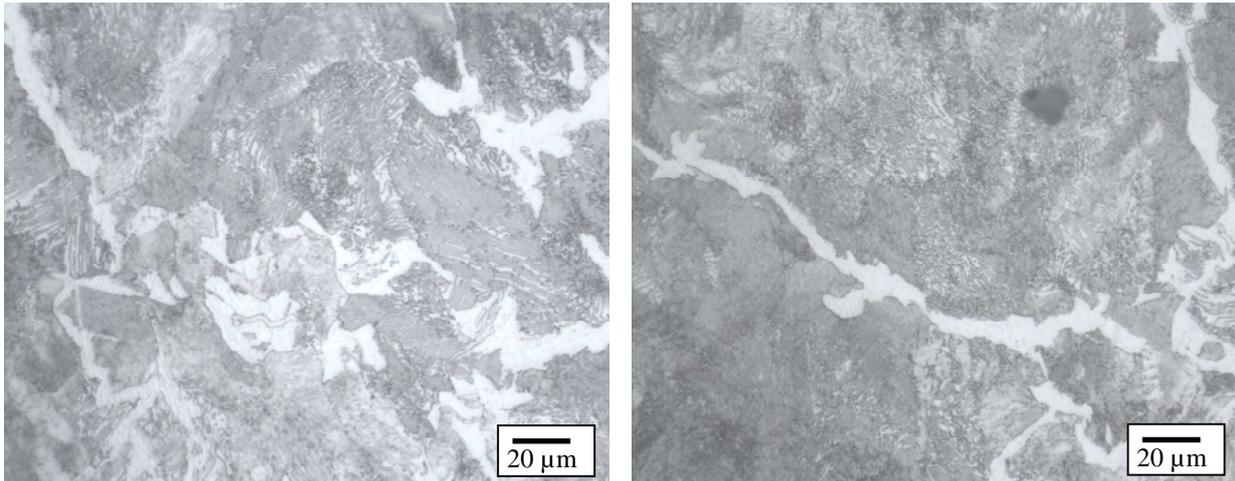
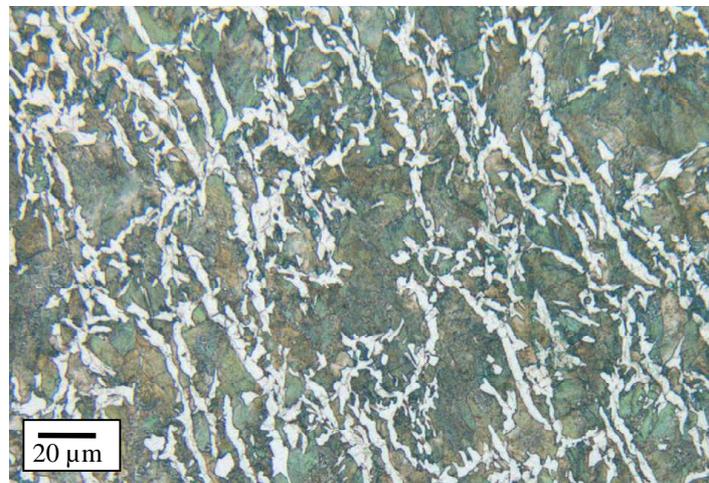


Figure III.2 : Observation optique de l'échantillon FeCMn forgé à 1050°C : hétérogénéité de structure

Figure III.3 : Structure fibrée de la nuance FeCSi – Observation optique



La taille des réseaux ferritiques des structures *brut de forge* a été caractérisée par les indices de taille de grains de la norme NFA 04 102 déterminés par comparaison de nos structures avec des images types. (Tableau III.4) . Les différences de finesse de la structure en fonction de la zone observée conduisent à des plages d'indices très larges pour les nuances présentant une structure hétérogène.

nuance étudiée	FeC	FeCCr	FeCSi	FeCMn	Industriel	FeCV
indices	- 4 à 5	0 à 7	5à 7	2 à 8	5 à 7	5 à 8

Tableau III.4 : Indice de taille de réseaux ferritiques des différentes nuances à l'état brut de forge

Bien que les structures obtenues soient très hétérogènes et moins fines que la structure de l'alliage industriel, des traitements d'austénitisation ont tout de même été effectués sur ces échantillons, afin d'étudier l'influence de l'état initial *brut de forge* sur la taille de grains austénitique.

III.1.2 Structure des alliages trempés après forgeage à 1050°C

Les observations effectuées sur les états martensitiques des nuances étudiées sont présentées sur la Figure III.5. Elles montrent les différences de structure entre les divers alliages étudiés après une austénitisation de 30 min à 850°C suivie d'une trempe. Notons qu'au cours de nos travaux, les mesures de diffraction X n'ont jamais mis en évidence la présence d'austénite résiduelle sur les états trempés.

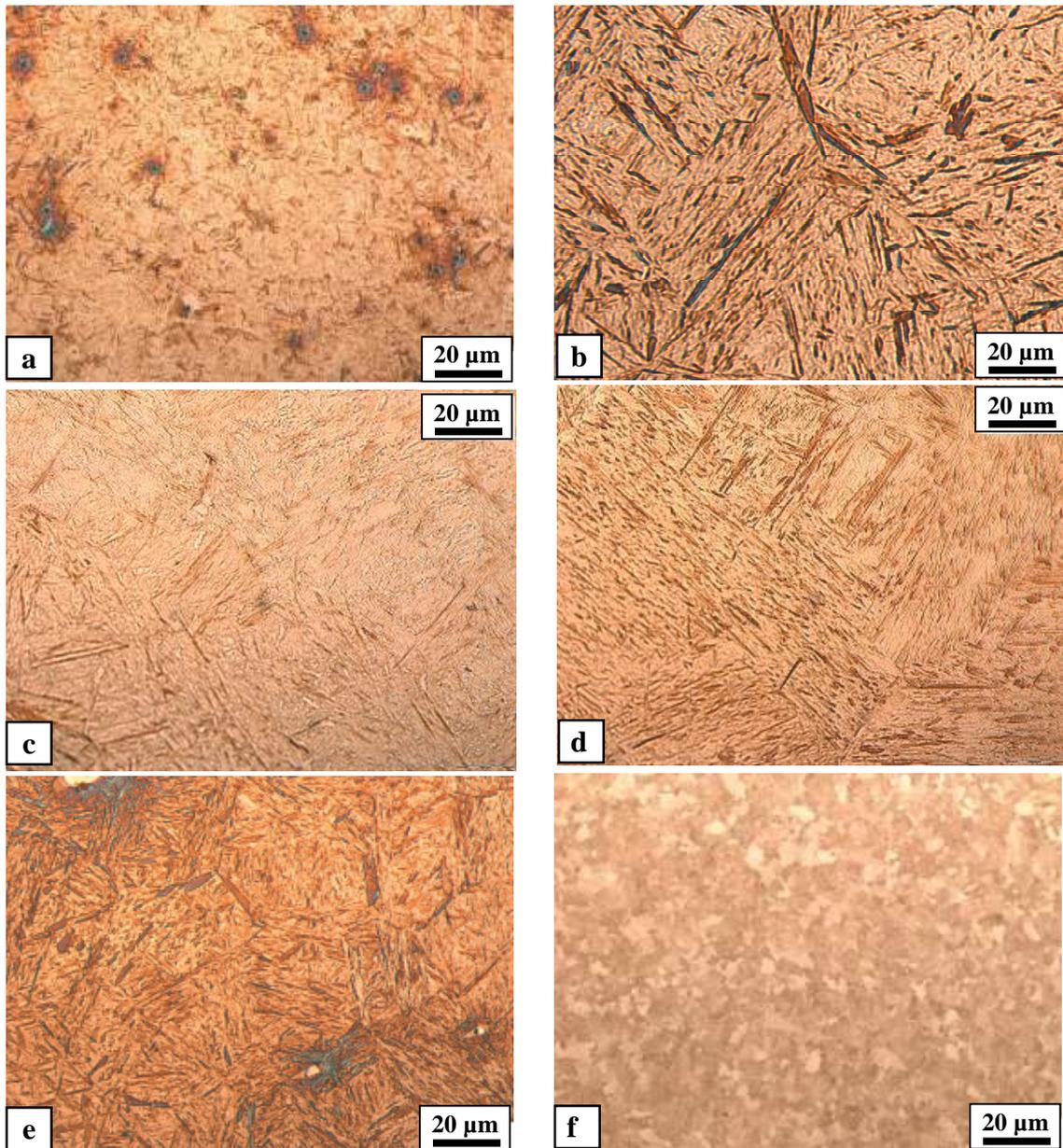
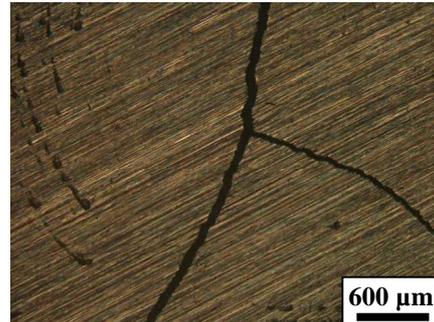


Figure III.5 : Observation optique des structures martensitiques obtenues après austénitisation de 30 min à 850 °C puis trempe à l'eau - a) nuance industrielle - b) FeC - c) FeCMn - d) FeCCr - e) FeCSi - f) FeCV

La martensite formée dans l'alliage industriel est bien plus fine que dans le cas des autres alliages, la taille de grains austénitiques de cet alliage étant nettement inférieure à celle des autres. Les structures martensitiques des nuances FeCCr, FeCMn et FeCSi sont comparables entre elles. Enfin, la structure obtenue dans l'alliage ternaire FeCV pourrait s'expliquer par le choix d'une température d'austénitisation trop faible, ne permettant pas la totale remise en solution des carbures.

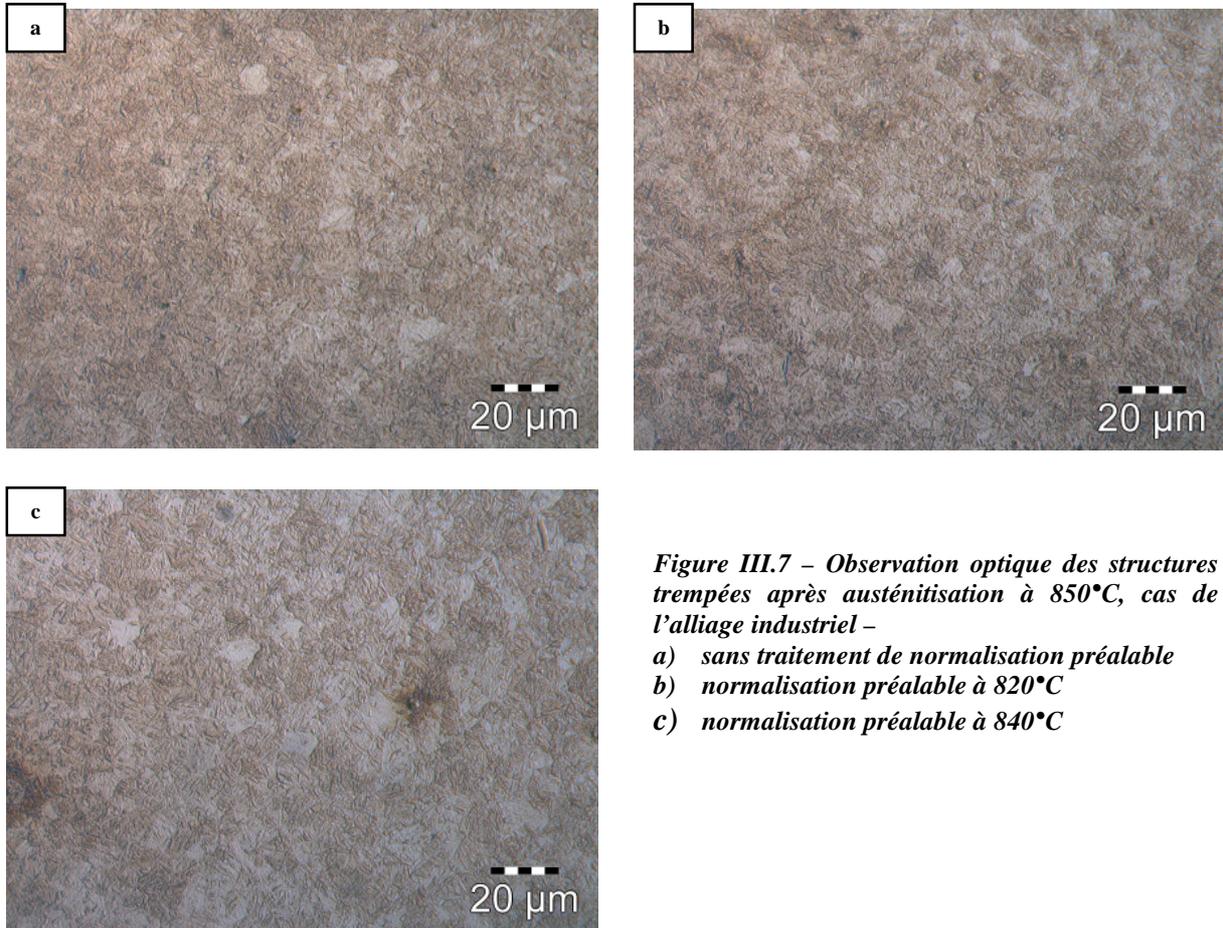
Il est à noter que lors du refroidissement brutal, tous les alliages étudiés ont présenté des tapures de trempe (Figure III.6). Ce genre de phénomène est régulièrement observé au cours de la trempe brutale des aciers [Gui28][Sme32] et est causé par les tensions internes qui s'appliquent au matériau lors du refroidissement rapide et de la formation de la martensite, laquelle entraîne une augmentation de volume. Des études ont montré que les alliages mangano-silicieux, contenant de 1.5 à 2% de silicium et entre 0.5 et 0.7% de manganèse, sont moins sujets à ce type de fissuration [Sme32]. C'est le cas de la nuance industrielle que nous étudions. Toutefois, des fissurations de trempe ont tout de même été observées sur cet alliage au cours de notre étude.

Figure III.6 - Observation au microscope optique d'une tapure de trempe à la surface d'un échantillon de la nuance FeCCr –



Nous avons souhaité étudier l'influence d'un traitement de normalisation sur la taille de grains initiale de nos alliages. Cet essai consiste, dans le cas des aciers hypoeutectoïdes, à effectuer un traitement thermique de maintien à la température $A_{c3} + 25^{\circ}\text{C}$, puis à refroidir lentement l'alliage [Bar92]. Le but d'un tel traitement est d'obtenir une structure ferrito-perlitique très homogène et d'affiner la taille de grains de l'austénite. Le traitement d'austénitisation est ensuite réalisé à la température de $A_{c3} + 50^{\circ}\text{C}$, sur les états normalisés. Ces essais ont été réalisés dans le cas de l'alliage industriel, la température A_{c3} , de 810°C , ayant été déterminée grâce à la formule d'Andrews [And65]. Ainsi, les températures de 820°C et 840°C (correspondant dans le cas de cet alliage aux températures $A_{c3} + 10^{\circ}\text{C}$ et $A_{c3} + 30^{\circ}\text{C}$) ont été retenues pour les traitements de normalisation.

Pour les deux températures étudiées, les structures obtenues après austénitisation de 30 minutes à 850°C puis trempe sont présentées sur la Figure III.7. Elles sont semblables à la structure de l'état non normalisé. Le traitement de normalisation n'a donc pas d'effet sur la structure des échantillons après austénitisation, et il n'est pas possible d'affiner la taille de grains de nos alliages via un tel traitement.



III.1.3 Étude des conditions de forgeage

Nous avons constaté que les structures martensitiques des alliages *modèles* élaborés au laboratoire sont plus grossières que la structure martensitique de la nuance industrielle, et qu'un traitement de normalisation semble sans effet sur la taille de ces structures. Nous avons donc opté pour une refonte et une optimisation de leur mise en forme par forgeage. Cette étude a été réalisée sur la nuance ternaire FeCMn : les résultats obtenus sont présentés par la suite.

Deux conditions différentes de forgeage ont été étudiées puis comparées aux conditions de forgeage initialement utilisées. Ces conditions, variant principalement au niveau de la température de mise en forme ainsi que du diamètre final de la pièce forgée, sont présentées sur le Tableau III.8. Dans chacun des cas, la mise en forme de l'alliage s'achève par une réduction du diamètre final à 10,7 mm par passage à froid dans une machine à retreindre.

	forgeage initial	refonte puis forgeage	
		forge 2	forge 3
température	1050 °C	900 °C	950 °C
diamètre final à chaud	14 mm	16 mm	18 mm

Tableau III.8: Conditions de forgeage choisies

III.1.3.a Structure brut de forge

Les structures *brut de forge* ont été comparées afin de comprendre l'influence du procédé de forgeage. Elles sont présentées sur la Figure III.9. On observe une structure ferrito-perlitique classique avec des zones blanches de ferrite et des zones plus sombres de perlite pour les deux températures étudiées. La seule différence observée sur les deux états se manifeste au niveau de la finesse de la microstructure, la structure *brut de forge* de l'alliage mis en forme à 900°C étant bien plus fine que celle obtenue après forgeage à une température de 950 °C.

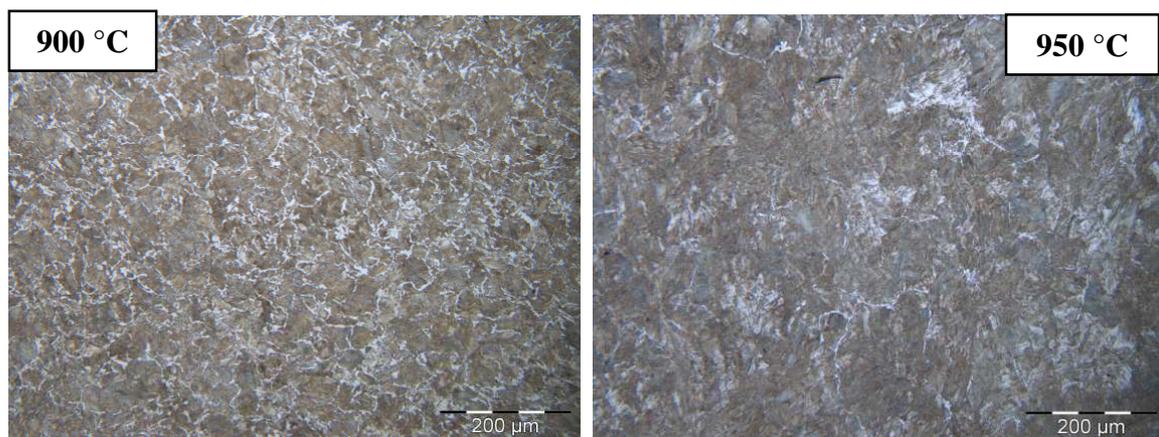


Figure III.9: Observation optique des structures brut de forge de l'alliage FeCMn après mise en forme a) 900 °C - b) 950 °C

Dans la suite de l'étude, la température de forge choisie pour les alliages *modèles* est de 900°C. Le Tableau III.10 montre l'évolution de la taille de grains des alliages *brut de forge* pour les deux températures de forge de 1050°C et 900°C, soulignant ainsi l'obtention d'un réseau ferritique plus fin lors d'une élaboration à plus basse température.

Alliage	indice NFA 04 102	
	forgeage à 1050 °C	reforgeage à 900°C
FeC	-4-5	2-5
FeCr	0-7	5-8
FeSi	5-7	6-8
FeMn	2-8	5-7

Tableau III.10 : Taille de grains de l'état brut de forge des alliages modèle mis en forme à 1050°C ou 900°C

III.1.3.b Structure martensitique après trempe

Nous avons alors austénitisé ces alliages à la température de 850 °C, puis trempé, de manière à étudier l'influence de l'état initial *brut de forge* sur la structure martensitique obtenue après trempe. Les observations effectuées sont présentées sur la Figure III.11.

Les structures obtenues sont sensiblement semblables, quelles que soient les conditions de forgeage utilisées. De plus une hétérogénéité de la taille de grains est constatée pour les trois états étudiés. On peut donc conclure que la température de forgeage influe sur la structure ferrito-perlitique obtenue mais ne semble pas altérer de manière conséquente la taille de grains de l'alliage, et par conséquent, la finesse de la martensite formée après trempe. L'effet de la structure initiale sur la transformation austénitique a été mis en évidence par Orlich et al. [Orl73]. Ces études ont conduit à la détermination des domaines de transformation d'un acier 50CrMo4 en fonction de la structure initiale de l'alliage. Nous pouvons ainsi observer qu'une perlite grossière et globulisée se transforme moins rapidement qu'une perlite fine. Or, dans le cas de notre alliage FeCMn, nous avons pu observer que quelle que soit la température de forgeage choisie, la structure *brut de forge* était composée de perlite globulaire et de ferrite. Ainsi, la structure initiale *brut de forge* étant similaire et les conditions d'austénitisation identiques, la taille de grains austénitique obtenue à l'issue du traitement à 850°C est comparable quelle que soit la température de forge initialement choisie.

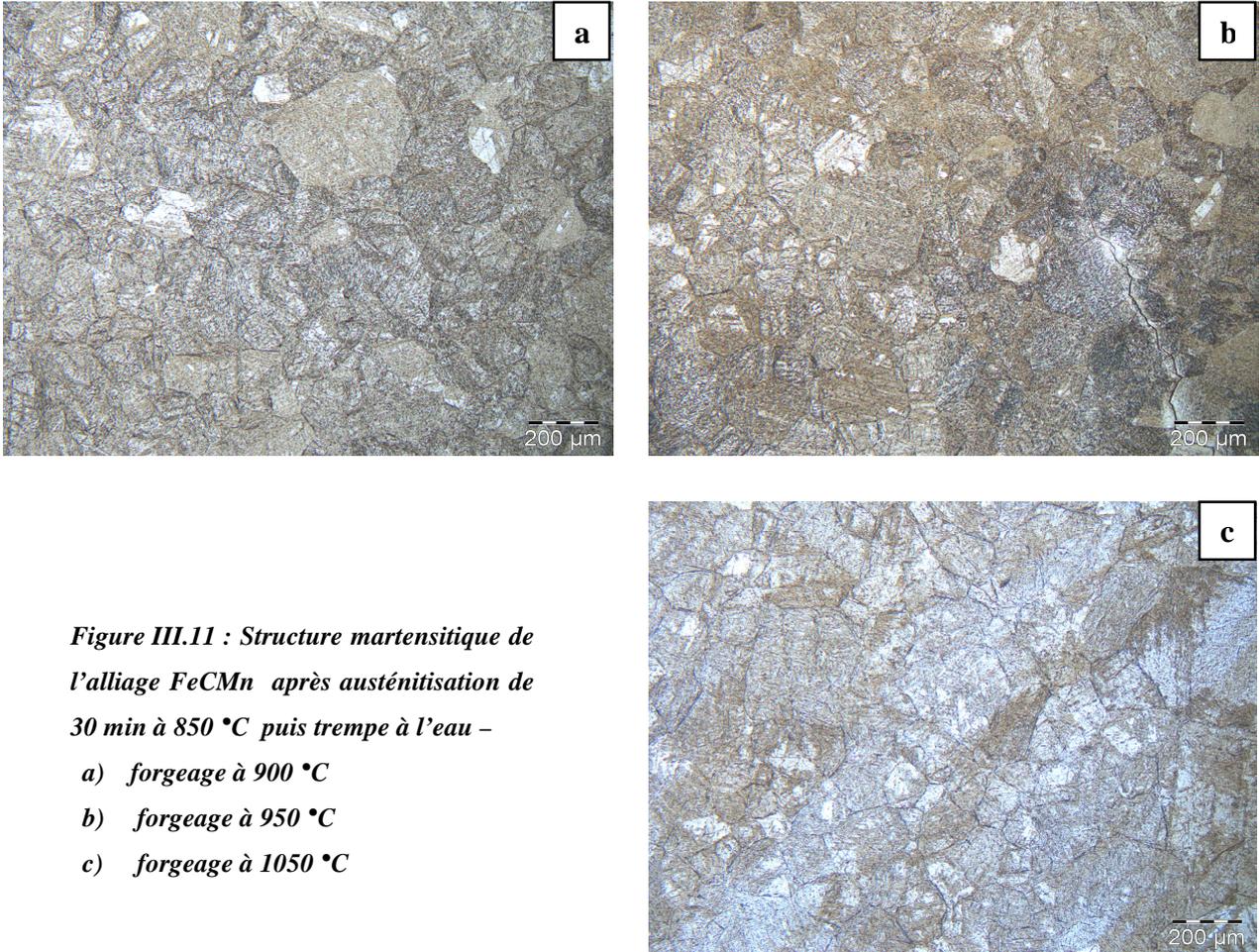


Figure III.11 : Structure martensitique de l'alliage FeCMn après austénitisation de 30 min à 850 °C puis trempe à l'eau –

- a) forgeage à 900 °C**
- b) forgeage à 950 °C**
- c) forgeage à 1050 °C**

La température d'austénitisation de 850°C est ainsi trop élevée pour que la finesse de la structure obtenue pour une température de forge plus basse soit conservée au cours de l'austénitisation. Nous nous sommes alors interrogées sur l'influence de la température d'austénitisation sur la taille de grains des structures trempées.

III.2 Détermination des points caractéristiques Ac1, Ac3, Ar1, Ar3 et Ms

Afin de déterminer les points caractéristiques des transformations de phases dans nos alliages, nous avons étudié leur comportement par une méthode de dilatométrie au cours d'une montée et une descente contrôlées en température.

III.2.1 Cycles thermiques imposés aux alliages

A titre de rappel, les deux cycles thermiques utilisés au cours de ces essais sont présentés sur la Figure III.12. L'ensemble des nuances d'alliages dont nous disposons ont fait l'objet de cette étude, hormis les nuances FeCCr0,2 et FeCCrInd, qui n'ont été étudiées qu'au moyen du *cycle lent*.

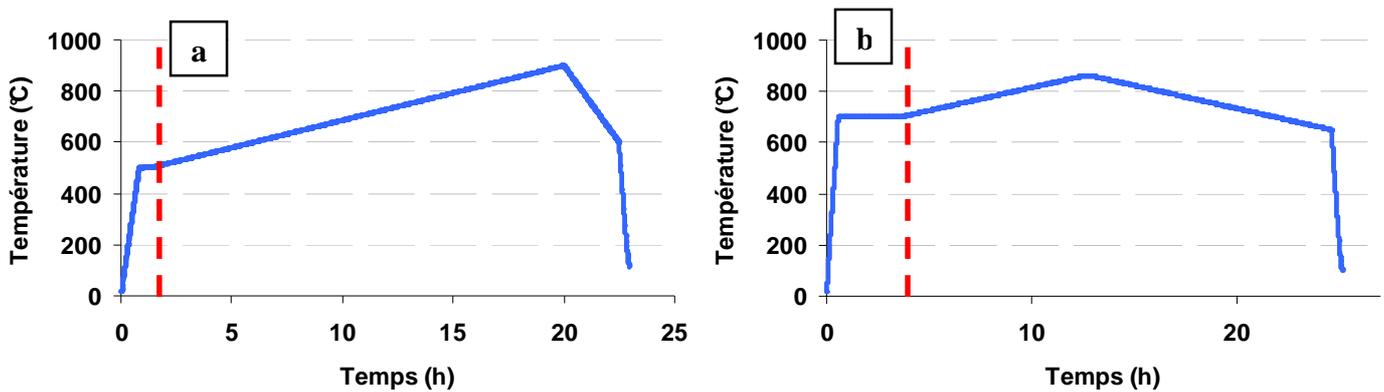


Figure III.12 : Représentation des cycles thermique effectués sur les alliages étudiés – a) cycle rapide : montée à 900 °C à 0,37°C/min puis descente à 2°C/min – b) cycle lent : montée à 860°C à 0,3°C/min et descente à 0,3 °C/min

Dans les deux cas, la montée lente en température nous permettant d'étudier les températures de transformation, est amorcée après un pallier de stabilisation à 500°C et 700°C, respectivement, pour les *cycles rapide* et *lent*.

III.2.2 Détermination de A_{c1} , A_{c3} , A_{r1} et A_{r3}

A titre d'exemple, les courbes dilatométriques obtenues pour l'alliage industriel, l'alliage industriel fondu, ainsi que la nuance binaire FeC pour le *cycle lent* sont exposées sur la Figure III.13. L'ensemble des résultats obtenus pour toutes les nuances étudiées est donné en Annexe 1.

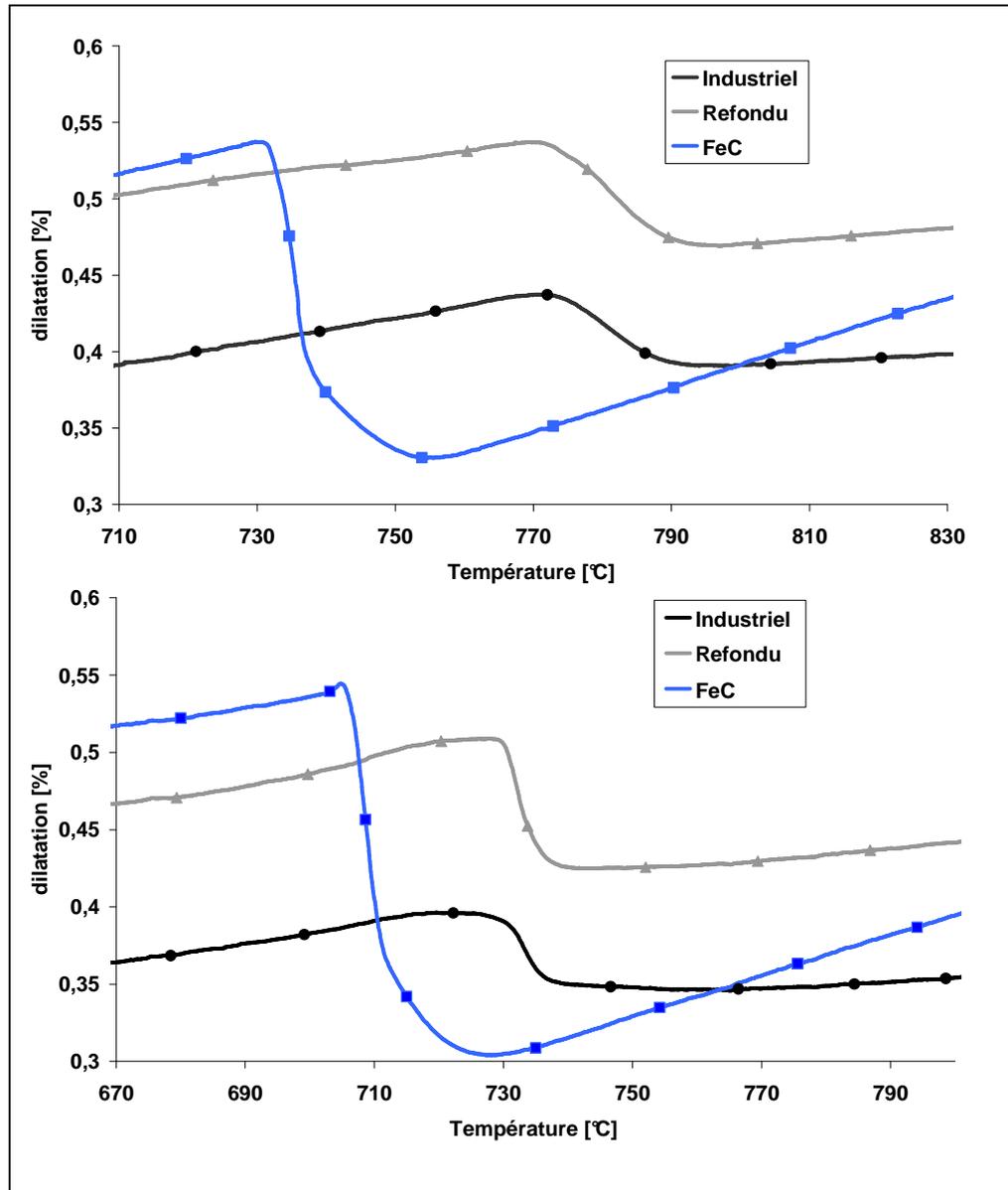


Figure III. 13 : Courbes de dilatation des alliages : industriel, industriel refondu et FeC, au cours du cycle thermique appliqué- a) au cours du chauffage – b) au cours du refroidissement

A partir de ces essais, les points caractéristiques de transformation A_{c1} et A_{c3} correspondant au transformation au chauffage, et les points A_{r1} et A_{r3} observables au cours du refroidissement ont pu être déterminés. La procédure que nous avons utilisée pour l'identification de ces points, décrite en Annexe 2, est basée sur les travaux de Caballero et al. [Cab03]. Ces températures ont été déterminées sur les courbes obtenues à l'issue du cycle thermique *rapide* ou du cycle *lent*. Le Tableau III.14 présente les températures que nous avons déterminées pour les alliages étudiés.

	Cycle rapide		Cycle lent		Cycle rapide		Cycle lent	
	montée 0,37 °C/min		montée 0,3 °C/min		descente 2°C/min		descente 0,3 °C/min	
	Ac1	Ac3	Ac1	Ac3	Ar1	Ar3	Ar1	Ar3
Industriel	761	811	769	814	698	726	717	760
Refondu	757	803	771	807	695	724	716	762
FeC	730	760	731	756	686	715	703	738
FeCCr	740	764	742	763	688	710	708	742
FeCV	734	765	734	768	696	743	707	777
FeCMn	726	751	727	752	668	697	688	736
FeCCr0,2	x	x	734	757	x	x	705	738
FeCrInd	x	x	737	761	x	x	695	737

Tableau III.14 : Points caractéristiques A_{c1} , A_{c3} , A_{r1} et A_{r3} pour chacune des nuances étudiées

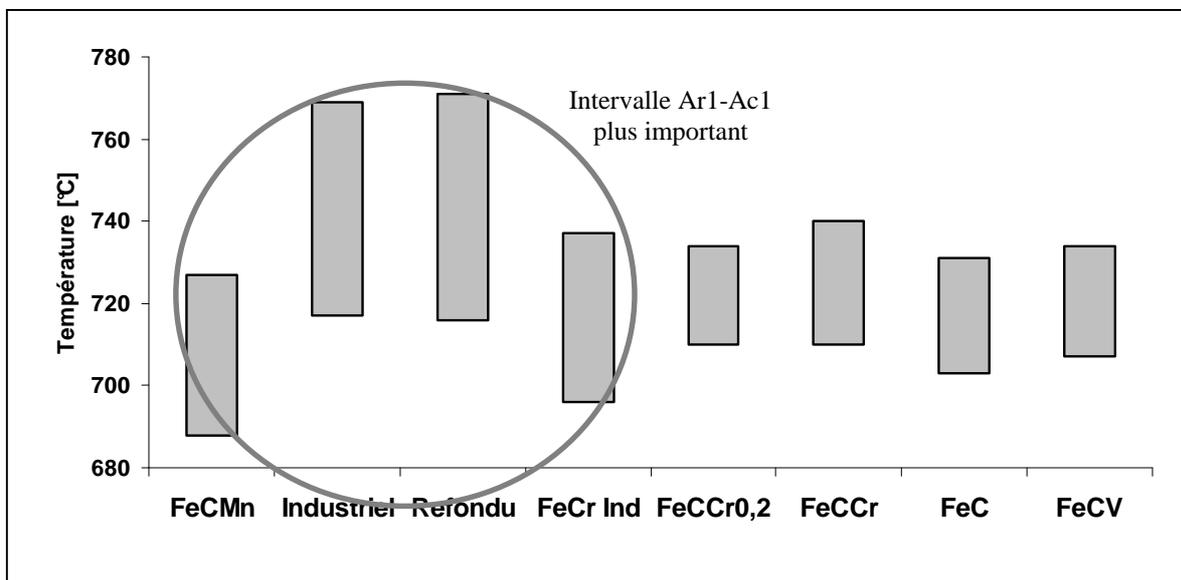


Figure III.15 – Écart entre les températures $Ar1$ et $Ac1$ des diverses nuances étudiées

Le comportement de l'alliage industriel et de l'alliage industriel refondu sont similaires, et les températures de transformations déterminées pour ces deux nuances sont très proches. En comparaisons de la nuance industrielle, les points de transformation sont décalés vers de plus basses températures pour toutes les nuances ternaires ou binaire: un décalage de 30°C à 40°C est observé au niveau des points A_{c1} et A_{c3} . Ce décalage semble moins prononcé pour les points caractéristiques A_{r1} et A_{r3} , puisqu'il est de l'ordre de 20°C à 25°C. Nous pouvons cependant constater qu'au refroidissement, l'alliage ternaire FeCV présente la température A_{r3} la plus élevée, devant l'alliage industriel refondu et la nuance industrielle.

Dans le cas des alliages ternaires FeCV et FeCCr, les transformations se produisent pour des températures sensiblement plus élevées que dans le cas de la nuance binaire FeC. Ces résultats sont en bon accord avec les données bibliographiques : le vanadium et le chrome

étant deux éléments carburigènes et surtout α -gènes, ils élèvent les températures A_{c1} et A_{c3} . La température A_{c1} de la nuance FeCMn est la plus basse parmi de toutes les nuances étudiées. En étudiant l'intervalle de température A_{r1} - A_{c1} (Figure III.15), le rôle important du manganèse au cours des transformations, a pu être mis en évidence. Pour les nuances contenant du manganèse (la nuance ternaire FeCMn, la nuance FeCCrInd, et la nuance industrielle) on remarque que l'intervalle A_{c1} - A_{r1} est plus important que dans le cas des nuances n'en contenant pas. Ces résultats sont en accord avec les propriétés gammagènes de cet élément puisqu'il stabilise la phase austénitique : la température A_{r1} est donc abaissée au cours d'un tel refroidissement.

L'alliage FeCSi montre, quant à lui, un comportement particulier lors de la montée en température à l'approche des 700°C. (Figure III.16). Ses points de transformation A_{c1} et A_{c3} ne sont alors pas marqués de manière évidente sur la courbe dilatométrique. Ce comportement a été observé uniquement pour cette nuance.

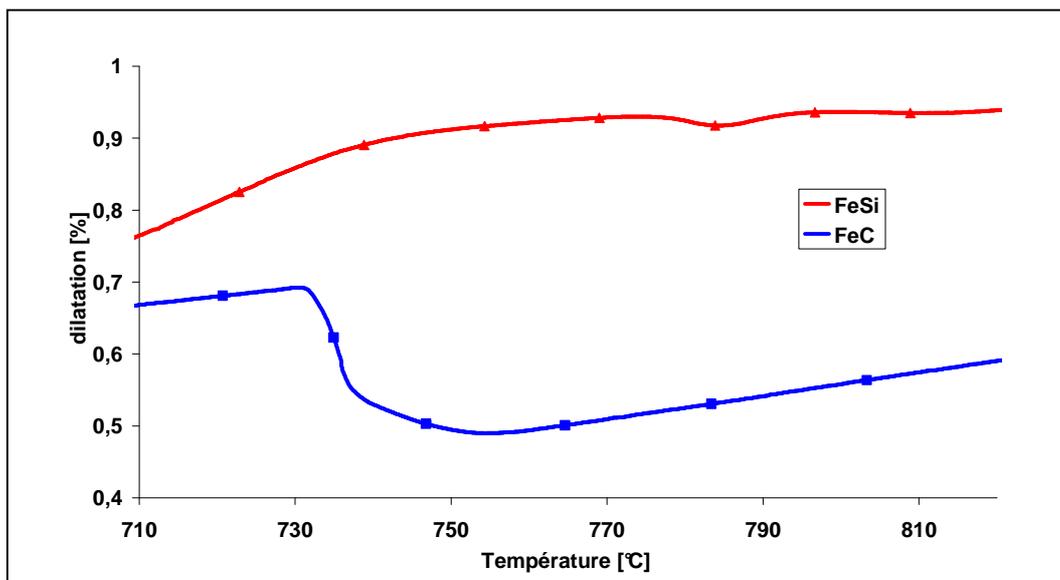


Figure III. 16 : Courbes de dilatation au chauffage de la nuance FeCSi- Comparaison avec les résultats de la nuance binaire FeC

Les données du Tableau III.13 permettent de mettre en évidence un dernier résultat. Au cours du refroidissement de la nuance FeCCr à 2 °C/min, la température A_{r3} vaut 710°C. Par contre, au cours d'un refroidissement moins brutal à 0,3 °C/min, cette température vaut 742°C. Il y a ainsi un décalage de 30 °C en température : la transformation commence plus tôt lors d'un refroidissement plus lent. Ceci est vrai pour tous les alliages étudiés. En abaissant la vitesse de refroidissement, les conditions d'équilibres sont approchées.

III.2.3 Comparaison avec les formules empiriques d'Andrews et les calculs effectués à partir du logiciel ThermoCalc™

Afin de valider nos résultats expérimentaux, nous avons comparé les températures caractéristiques déterminées par dilatométrie avec celles calculées à partir des formules d'Andrews [And65]. De plus, des calculs des températures de transformation ont également été réalisés grâce au logiciel ThermoCalc™, pour l'ensemble des nuances étudiées.

La Figure III.17 montre les domaines de stabilité des phases en fonction de la température pour les alliages FeCCr et FeCMn.

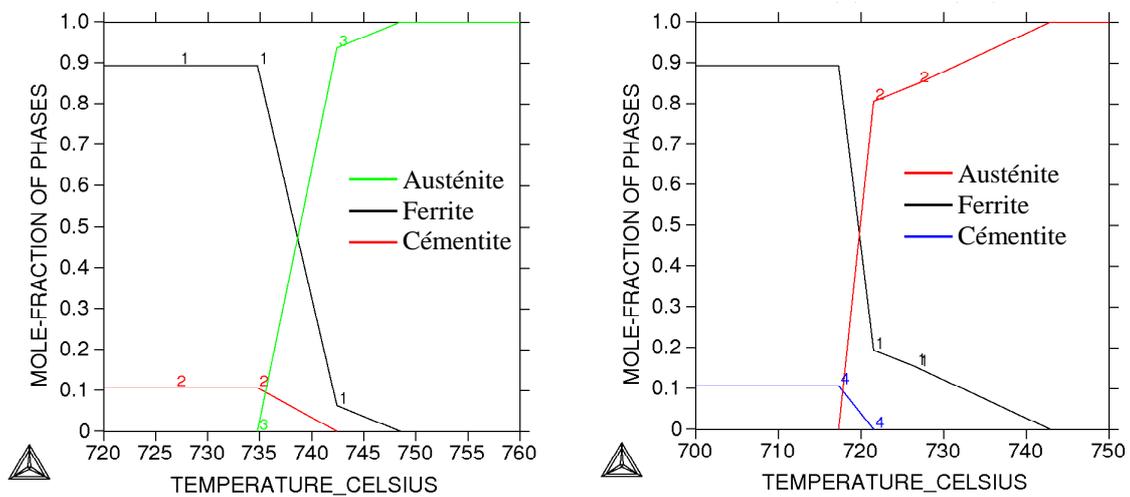


Figure III.17– Stabilité des phases en fonction de la température – a) alliage FeCCr – b) alliage FeCMn -

A partir de ces diagrammes, les points caractéristiques A_1 et A_3 des transformations à l'équilibre, correspondant au température de début et de fin de la dissolution de la ferrite, ont pu être déterminés puis comparés au résultats expérimentaux et au résultats obtenus via les formules d'Andrews.

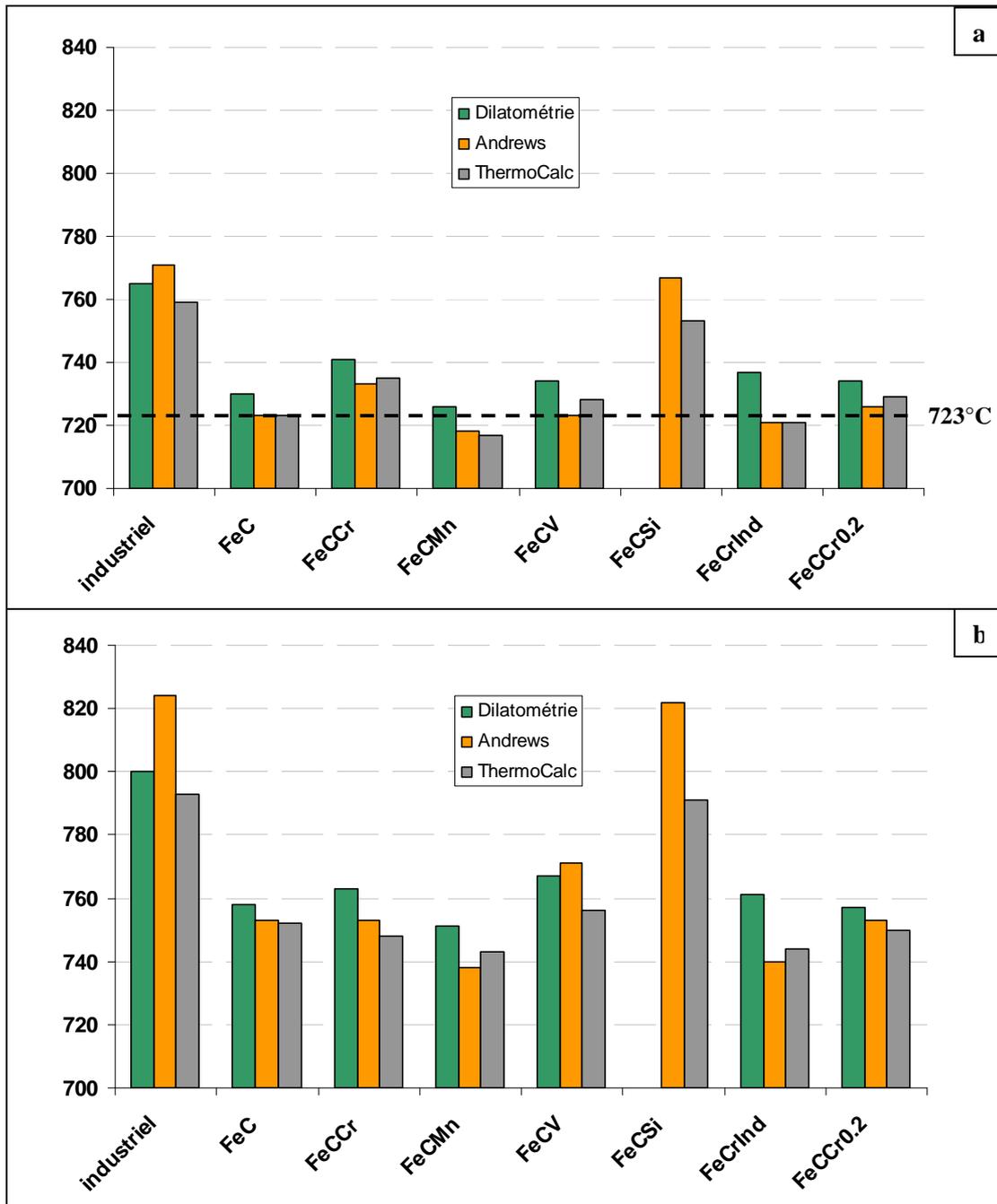


Tableau III.18 : Comparaisons entre les différentes méthode d'estimation des points A_{c1} et A_{c3} – a) comparaisons des températures A_{c1} – b) comparaisons des températures A_{c3} . La ligne en pointillée représente la température classique $A_1 = 723^\circ\text{C}$ du binaire FeC -

Le Tableau III.18 compare les résultats obtenus pour chacune des méthodes utilisées. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentales que nous avons réalisées.

Toutefois, un léger décalage entre les températures obtenues via l'utilisation de la formule d'Andrews et les températures calculées avec ThermoCalc™ est constaté. Ces dernières ont été obtenues en conditions d'équilibre, alors que les formules d'Andrews ont été obtenues par

corrélation statistique de données expérimentales pour des vitesses de chauffage de l'ordre de 2°C/min à 5°C/min. De plus, les formules d'Andrews étant applicables sur les aciers dont la teneur en carbone ne dépassent pas les 0,6%, nous sommes à la limite de leur domaine de validité.

III.2.4 Détermination de Ms et établissement des diagrammes TRC

Afin de tracer les diagrammes TRC des alliages et de pouvoir déterminer la température Ms de nos alliages, nous avons procédé à des essais de dilatométrie de trempe à l'École Nationale Supérieure des Mines de Nancy. Dans un premier temps, les essais ont été réalisés sur la nuance industrielle et comparés au diagramme TRC fourni par le fournisseur de l'alliage, de manière à valider l'approche expérimentale suivie. La nuance binaire FeC a également fait l'objet de cette étude. Par la suite, devant la charge d'occupation de l'appareil, et sa localisation dans un laboratoire extérieur, nous avons fait le choix d'abandonner ces essais de caractérisation pour les autres nuances. Les résultats que nous avons obtenus sur la nuance industrielle et la nuance binaire FeC sont tout de même présentés dans la suite de ce chapitre.

III.2.5.a Cycle thermique imposé aux alliages

Dans le but d'étudier le comportement des alliages au cours du refroidissement rapide, les échantillons sont austénitisés 30 min à la température de 850°C puis trempés dans l'enceinte du dilatomètre de manière à mesurer les variations dimensionnelles au cours de la trempe. Le cycle thermique imposé aux échantillons est montré sur la Figure III.19.

Plusieurs vitesses de refroidissement ont été étudiées afin de mettre en évidence les transformations de phases qui peuvent se produire pour des conditions différentes de refroidissement. La vitesse de refroidissement maximale est limitée par les caractéristiques de l'appareil de mesure.

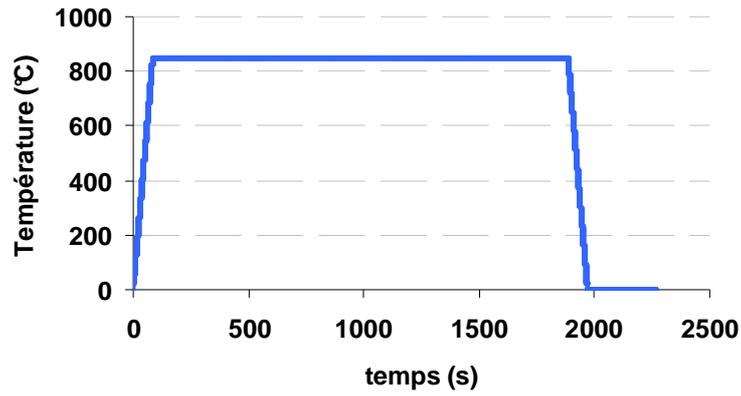


Figure III.19 : Cycle thermique imposé aux alliages au cours des essais de dilatométrie de trempe

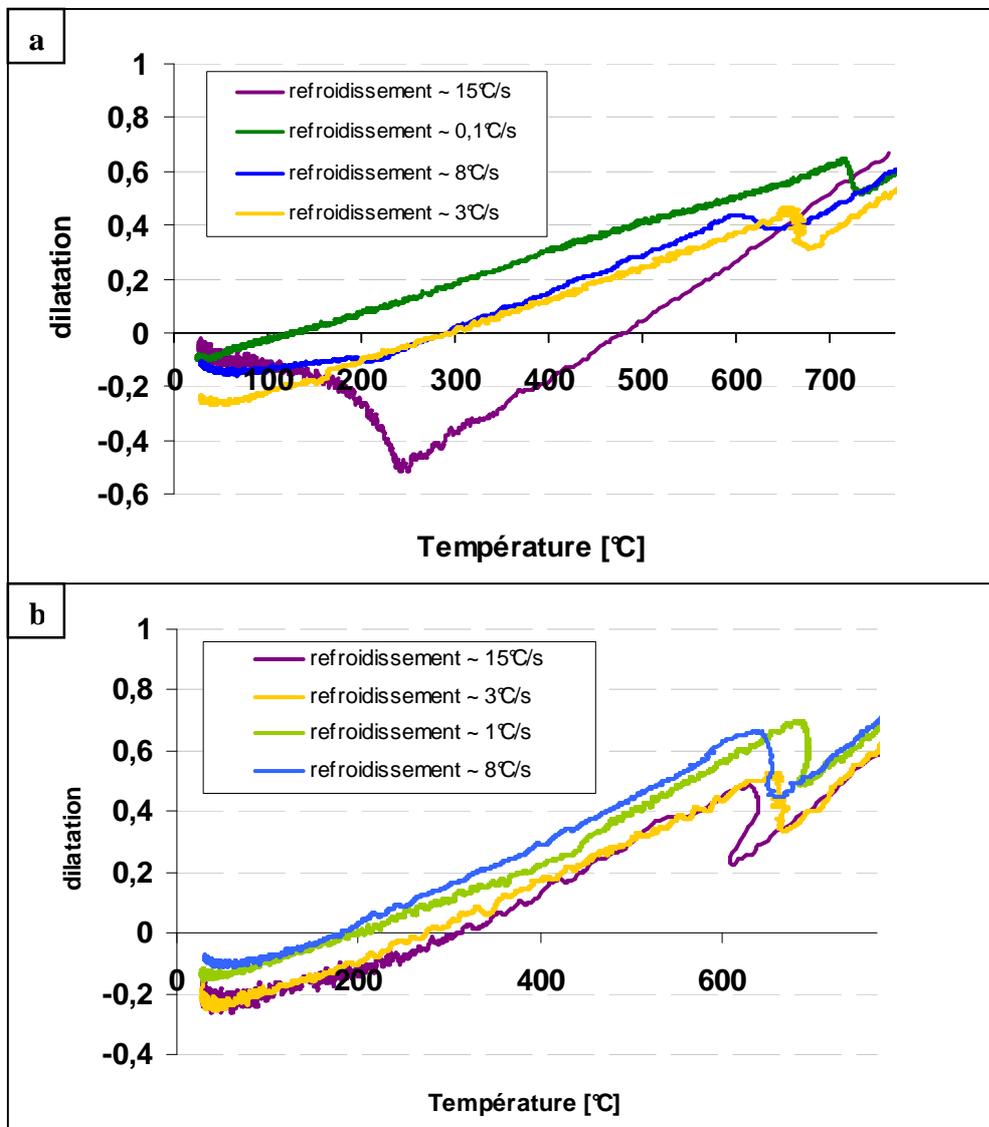


Figure III.20 : Comportement des alliages étudiés au cours du refroidissement – a) nuance industrielle – b) alliage binaire FeC

III.2.5.b Courbes de dilatométrie et construction des diagrammes TRC

Les résultats de ces essais sont donnés sur la Figure III.20. On remarque que seul l'alliage industriel présente un comportement différent en refroidissement et ce, uniquement pour le refroidissement le plus rapide (courbe rouge Figure III.20a). La transformation martensitique se produit alors au cours d'un tel refroidissement et la température M_s peut être déterminée : elle vaut 240°C . Pour toutes les autres vitesses de refroidissement imposées, on retrouve la transformation perlitique classique. L'alliage industriel a aussi fait l'objet d'une étude en refroidissement très lent : de $0,1^\circ\text{C/s}$. On constate, pour cette vitesse, un déplacement des températures de début et de fin de transformation vers des températures plus hautes, par rapport aux essais à refroidissement plus rapide. Ces résultats sont, une nouvelle fois, cohérents avec les observations que nous avons présentées au paragraphe III.3.

A partir des essais réalisés, les diagrammes TRC ont été partiellement déterminés pour les deux alliages analysés. Ils sont présentés sur la Figure III.21. Dans le cas de la nuance industrielle, le diagramme qui nous a été fourni par le fabricant de l'acier est superposé aux résultats obtenus.

Lors des essais effectués sur la nuance industrielle, la transformation bainitique n'a pas pu être observée : il n'a pas été possible d'imposer des vitesses de refroidissement intermédiaires permettant de former la bainite au cours du refroidissement. Ainsi, une partie de diagramme correspondant à ces vitesses est manquante.

En ce qui concerne l'alliage binaire FeC, les vitesses de refroidissements n'ont pas été suffisamment élevées pour provoquer la transformation martensitique. Même aux vitesses de refroidissement les plus rapides, la transformation perlitique est observée, d'où la difficulté d'établir le diagramme TRC dans son intégralité pour cette nuance. La trempabilité de la nuance binaire étant très faible, il est normal de constater l'absence de la transformation martensitique même pour des refroidissements très rapides. A titre de comparaison, les diagrammes TRC (Figure III.22) existant dans la littérature pour la nuance XC55 à 0,52% de carbone, montrent que même pour des vitesses de refroidissement très rapides il n'y a pas de formation de constituant de type martensitique : seules les structures ferrito-perlitiques se forment.

A l'issue des essais de dilatométrie, des mesures de dureté ont été réalisées sur chacune des éprouvettes utilisées. On constate que pour l'alliage binaire FeC, la dureté varie de 263 à 168 Hv, la valeur la plus élevée étant bien évidemment obtenue pour le refroidissement le

plus rapide. Pour la nuance industrielle, la gamme de dureté s'étend de 740 à 263 Hv. La dureté de 740 Hv, obtenue suite au refroidissement le plus rapide, est bien compatible avec la présence de la structure martensitique.

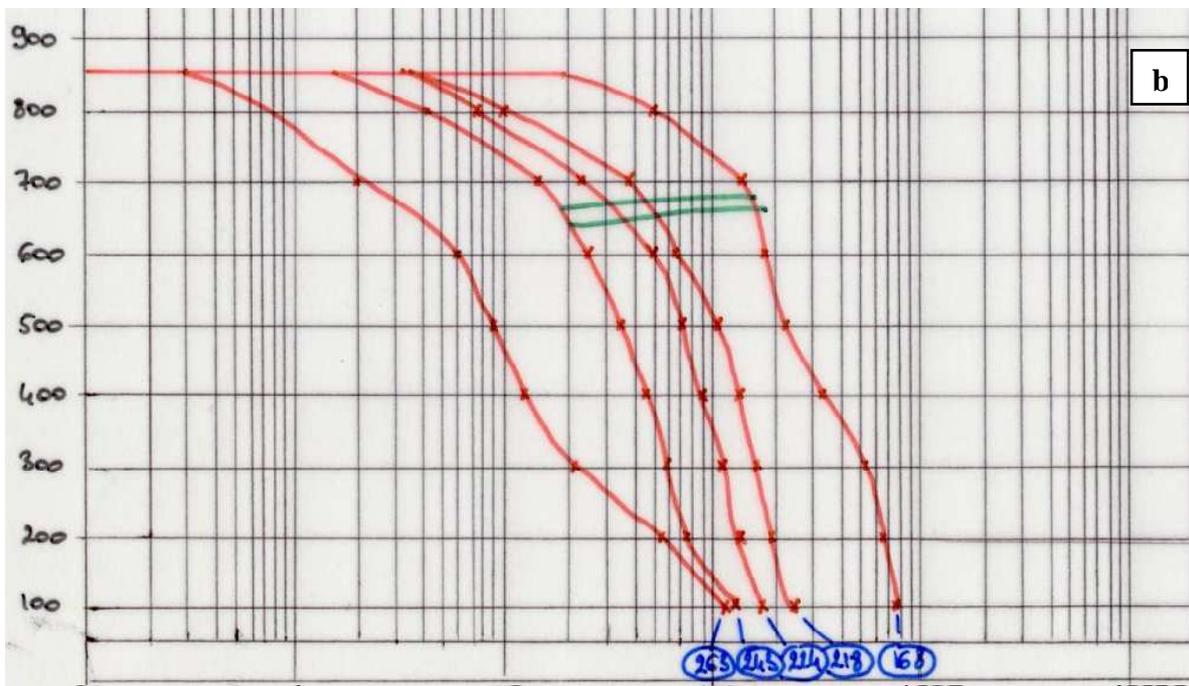
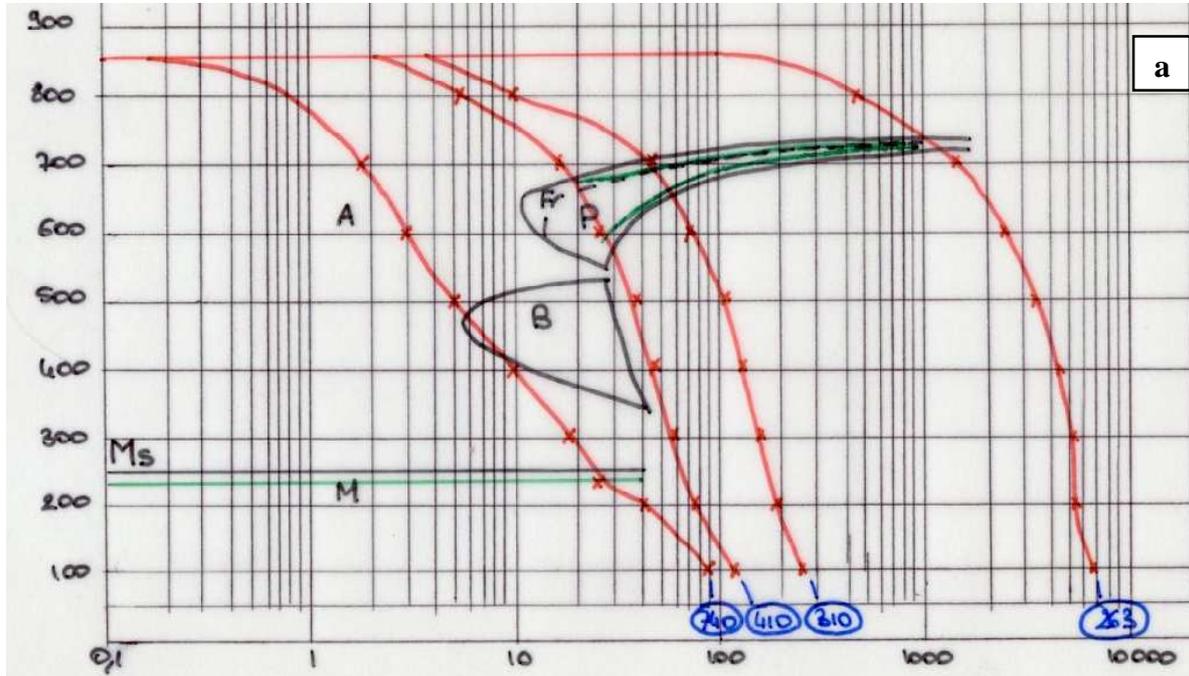


Figure III.21 : Diagrammes TRC déterminés par dilatométrie de trempe – a) nuance industrielle : en noir, diagramme théorique - en vert, diagramme expérimental – b) nuance FeC-

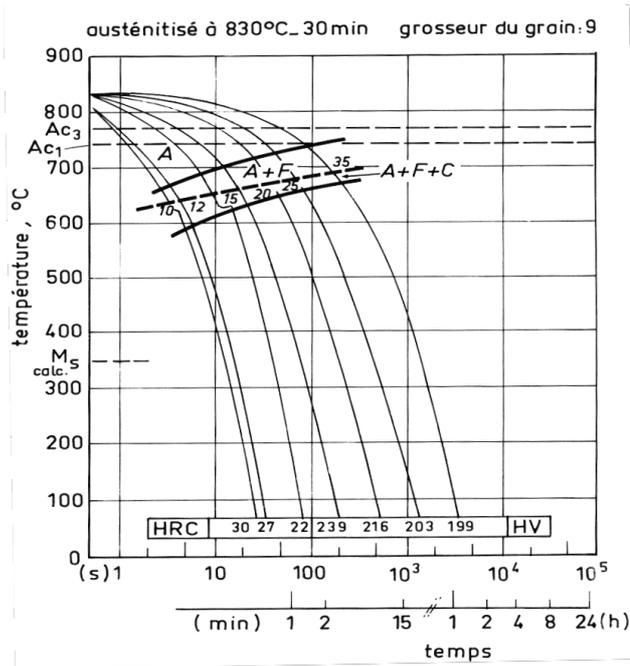


Figure III.22 : Diagramme TRC de l'alliage XC 55

III.2.5.c Comparaison de $M_{s_{exp}}$ avec les formules de M_s théoriques

On trouve un grand nombre de formules d'estimation de la température de début de transformation martensitique M_s dans la littérature [And65][Ste56][Neh46]. Nous nous sommes donc servi de ces formules pour estimer la température M_s de notre nuance industrielle. Le Tableau III.23 présente les résultats obtenus expérimentalement et numériquement.

	Ms Mesurée	Nehrenberg	Steven-Haynes	Andrews
nuance industrielle	240 °C	275 °C	251 °C	264 °C

Tableau III.23 : Température M_s expérimentale et théoriques

De plus, le diagramme TRC du fabricant de l'alliage indique une température M_s de l'ordre de 250 °C après une austénitisation de 20 minutes à 850°C. Il semblerait alors que la meilleure approximation théorique de la température M_s dans le cas de nos alliages, soit donnée par la formule de Steven et Haynes. Celle-ci a été établie par l'utilisation de la méthode expérimentale décrite par Greninger et Troiano [Gre40], pour 65 nuances distinctes d'aciers faiblement alliés. La formule d'Andrews, plus récemment établie, s'applique quand à elle pour des aciers dont la teneur en carbone ne dépasse pas 0,6%. Nous nous trouvons alors à la limite de validité de cette expression.

III.3 Influence de la température d'austénitisation sur l'état de trempe

Nous devons garder à l'esprit qu'au cours de la mise en forme des aciers par le procédé industriel de tréfilage, le traitement thermique continu est effectué à des vitesses qui ne permettent pas d'approcher les conditions d'équilibre. Les températures de transformations estimées au préalable ne sont pas toujours représentatives des conditions réelles. Nous avons donc souhaité étudier la sensibilité des microstructures de nos aciers à la température d'austénitisation appliquée.

III.3.1 Cas des alliages modèles

Afin de s'approcher au mieux de la structure fine de l'alliage industriel refondu, des essais d'austénitisation à basse température ont été réalisés sur les alliages ternaires. La Figure III.24 présente les observations effectuées sur les alliages modèles FeC et FeCCr austénitisés à la température $A_{c3} + 20^{\circ}\text{C}$ (780°C et 785°C respectivement). Ces structures sont comparées à celles des alliages austénitisés à 850°C .

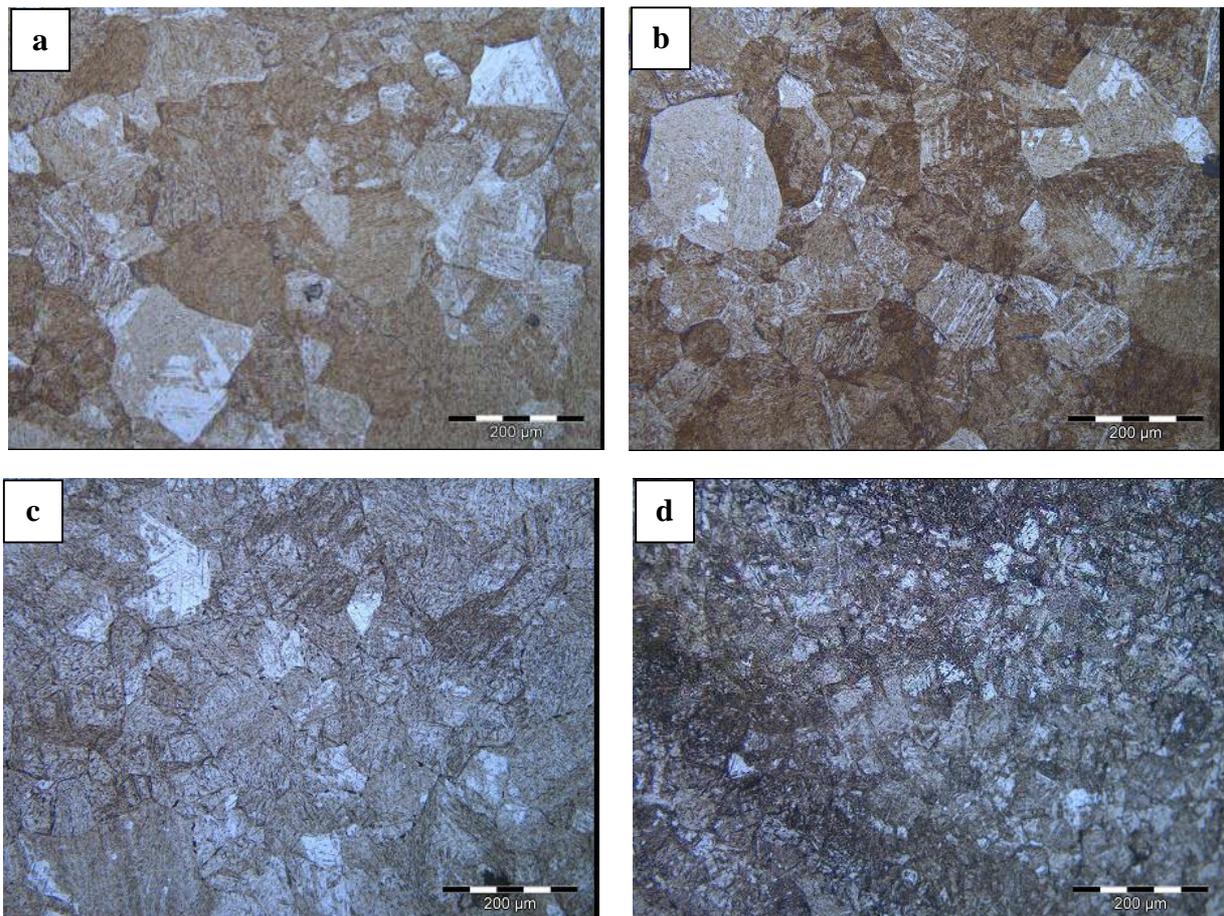


Figure III.24 : Observation optique de la structure martensitique obtenue après austénitisation puis trempe –
a) Austénitisation à 850°C de l'alliage FeC – b) austénitisation à 850°C de l'alliage FeCCr – c)
Austénitisation à $A_{c3}+20^{\circ}\text{C}$ de l'alliage FeC – d) Austénitisation à $A_{c3} + 20^{\circ}\text{C}$ de l'alliage FeCCr

Une austénitisation à $A_{c3} + 20^{\circ}\text{C}$ permet de limiter la croissance des grains au cours du traitement d'homogénéisation. Cet effet est particulièrement visible dans le cas de l'alliage ternaire au chrome. A l'issue d'une austénitisation à 785°C , les indices de taille de grains pour l'alliage FeCCr peuvent ainsi être estimés à 5 à 8, alors que pour une austénitisation à 850°C , ces indices vont de 2 à 5. La structure de l'alliage FeC reste, quant à elle, grossière même dans le cas d'une austénitisation à la plus basse température possible. Néanmoins, les observations que nous avons effectuées sur l'état *brut de forge* de cette nuance laissaient apparaître une structure assez grossière.

Pour la suite de l'étude, et afin de se rapprocher des indices de tailles de grains de l'alliage industriel fondu, les traitements d'austénitisation sur les alliages ternaires FeCMn, FeC et FeCCr seront effectués à $A_{c3} + 20^{\circ}\text{C}$. Pour obtenir une taille de grains similaire, l'austénitisation du ternaire FeCSi se fera à 850°C .

Dans le but de caractériser les états bruts de trempe, des mesures de dureté Vickers à cœur sur les états martensitiques ont été effectuées sur toutes les nuances après le choix de la bonne température d'austénitisation (Figure III.25).

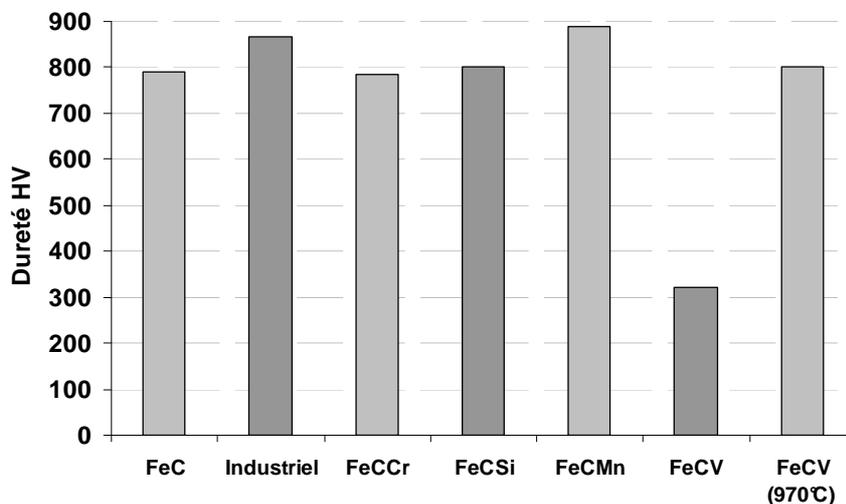


Figure III.25 – Comparatif des duretés des états martensitiques pour chacune des nuances étudiées- La température d'austénitisation est de 850°C , sauf indiqué différemment pour FeCV (970°C) -

La faible dureté obtenue pour l'alliage ternaire FeCV pourrait s'expliquer par une température d'austénitisation choisie trop basse, ne permettant pas la remise en solution de tous les carbures. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures de dureté complémentaires, sur ce même alliage austénitisé à 970°C puis trempé, ont été réalisées. Elles mettent en évidence

une dureté de 800 HV contre environ 320 HV pour un échantillon trempé depuis 850°C. Dans la suite de l'étude, la nuance ternaire FeCV sera austénitisé à 1050°C, de manière à s'assurer de la dissolution complète des carbures de vanadium.

Par ailleurs, en ce qui concerne les autres nuances étudiées, une dureté plus élevée est mesurée pour l'alliage industriel et la nuance FeCMn. Un gain de 100 HV environ est en effet observé pour ces deux nuances en comparaison de l'ensemble des autres alliages. La présence du manganèse, élément gammagène et favorisant la dissolution des carbures pour l'obtention d'une austénite homogène, pourrait expliquer ces différences. En effet, des études ont montré qu'une meilleure mise en solution des carbures abaisse les vitesses critiques de trempe augmentant ainsi la trempabilité [Eco67][Con92][Baï00]. Une meilleure trempabilité pourrait expliquer l'obtention d'une dureté plus élevée lors de la trempe.

III.3.2 Traitement thermiques effectués sur l'alliage industriel

Afin de caractériser les effets de la température d'austénitisation choisie sur la microstructure et le comportement de l'alliage industriel refondu, une série de traitements d'austénitisation de 30 minutes sur une gamme étendue de température a alors été effectuée :

- de 850°C à 1050°C par pas de 50°C
- resserrement entre 900°C et 1000°C : un pas de 25°C

Une trempe à l'eau est ensuite réalisée à l'issue du traitement.

III.3.2.a Évolution de la taille de grains en fonction de la température

L'évolution de la taille des grains austénitiques en fonction de la température d'austénitisation a été évaluée pour chaque état selon la norme NFA 04 102 (Figure III.26).

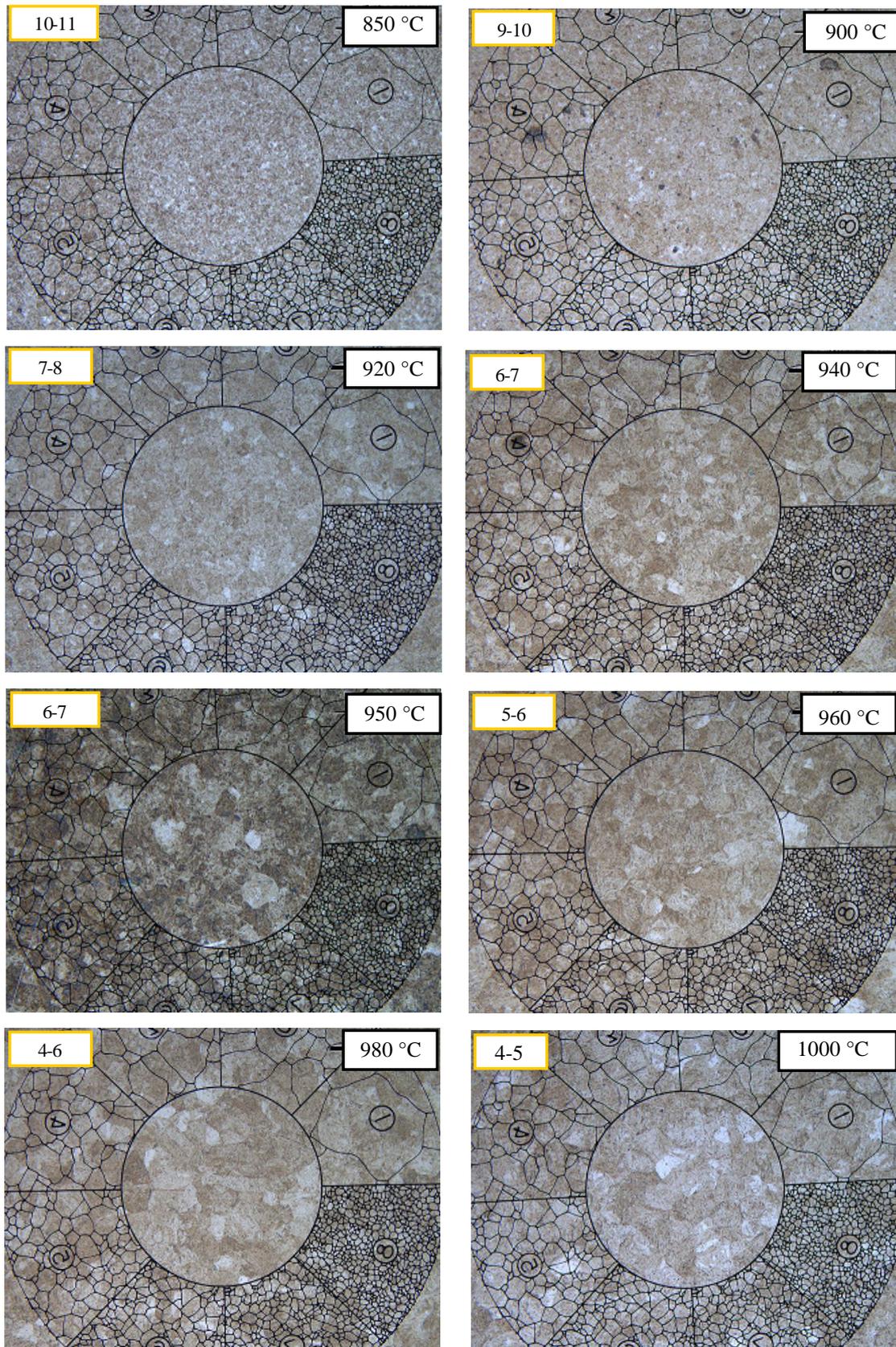


Figure III.26 : Évolution de la taille de grains en fonction de la température d'austénitisation, les indices sont reportés sur les images correspondantes – La structure est au centre, les structures typiques normalisées sont sur le pourtour de l'image-

Les indices G de tailles de grains ainsi déterminés, nous avons pu estimer l'évolution de la taille de grains en fonction de la température d'austénitisation appliquée. La grosseur de grain est mesurée par un indice G défini par la relation :

$$m = 8 \times 2^G$$

où m représente le nombre de grains par mm² de surface de l'échantillon. La correspondance entre la dimension moyenne des grains et le nombre G peut alors être établie. La Figure III.27 présente les résultats obtenus au cours de l'observation, après mise en correspondance entre les indices et la taille de grains réelle de l'alliage.

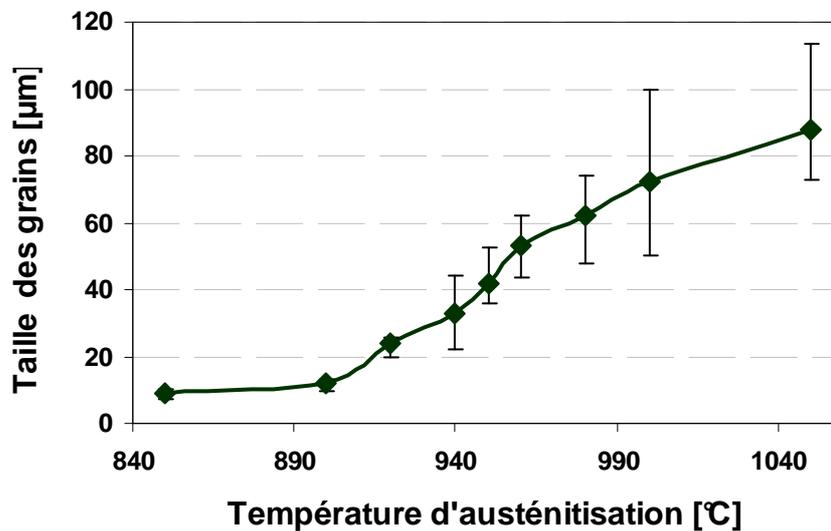


Figure III.27 : Évolution de la taille de grains en fonction de la température d'austénitisation

La taille de grains reste stable pour des températures d'austénitisation comprise entre 850°C et 900°C. Ensuite, son augmentation rapide est observée dans la gamme de températures de 900°C à 1050°C. Ainsi, dans un intervalle de température de 150°C seulement, la taille de grains de la phase austénitique passe d'une taille de 10 µm environ à une taille de plus de 80 µm.

III.3.2.b Discussion

Il est *a priori* surprenant de voir une augmentation de la taille de grains très brusque au delà de 900 °C. Il existe dans la littérature plusieurs modèles théoriques de prédictions de la croissance des grains austénitiques [Yos92][Giu99][Ris88]. Ces modèles contiennent des données thermodynamiques qui ne sont pas facilement déterminables, comme les énergies

d'activation par exemple. C'est pourquoi, certains auteurs ont établi des équations empiriques de prédiction de la croissance des grains en fonction du temps et de la température d'austénitisation [Ane92][Ret01][Lee08].

Nos grains étant homogènes sur l'ensemble de la surface, nous avons souhaité comparer nos résultats avec la formule de prédiction de croissance des grains austénitiques de Lee [Lee08], obtenue à partir de mesures expérimentales sur des alliages de composition proches des nôtres, contenant notamment du chrome. Leur estimation de l'évolution de la taille de grains en fonction du temps et de la température d'austénitisation s'exprime comme suit en fonction de nos éléments d'alliage :

$$d=76671*\exp\left(\frac{89098+3581\%C+1443\%Cr}{RT}\right)t^{0.211}$$

Avec : **R** - constante des gaz parfait (8,314 J/mol/K) ; **T** – température d'austénitisation en Kelvin ; **t** – temps de maintien en seconde ; **%X** – la teneur en l'élément X.

La Figure III.28 compare nos résultats expérimentaux, à ceux obtenus via la formule de prédiction de croissance des grains de Lee.

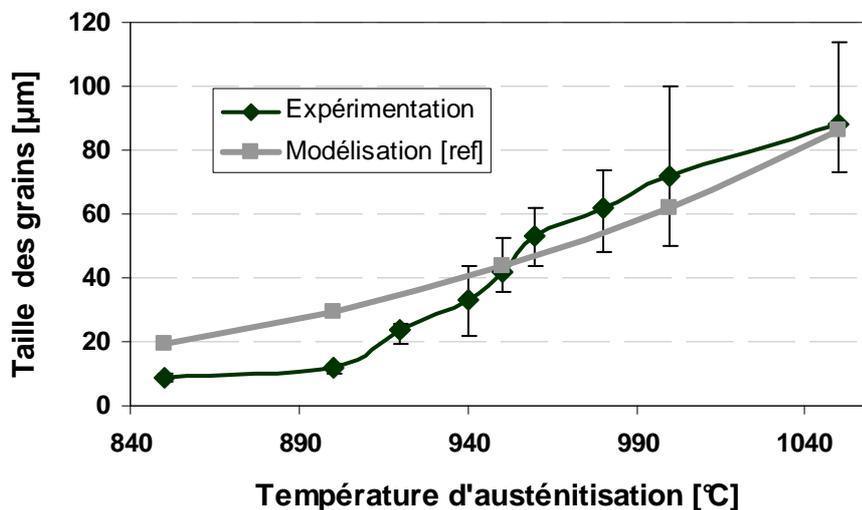


Figure III.28 – Comparaison entre nos mesures expérimentales et le modèle de croissance des grains austénitique de Lee et al. [Lee08]

La comparaison présentée sur la Figure III.28 confirme que la croissance de grains est initialement retardée pour de basses températures d'austénitisation, la taille de grains réelle étant inférieure à celle attendue.

Une explication classique à ce phénomène pourrait être avancée. Le blocage de la croissance des grains par de fins précipités aux joints de grains, est couramment observé dans les aciers. Dès que la température d'austénitisation est suffisamment élevée pour permettre la dissolution de ces précipités, la croissance des grains peut se faire librement. Or, au cours de notre étude, nous avons déjà évoqué lors des mesures de dureté effectuées sur le ternaire FeCV, qu'une température d'austénitisation trop basse de 850 °C ne permettait pas la remise en solution de tous les carbures (Figure III.25)

Des calculs sur la nuance industrielle ont été réalisés sur ThermoCalc™ afin d'étudier la stabilité à haute température des carbures de vanadium. La courbe verte de la Figure III.29 représentant la stabilité des carbures, met en évidence leur dissolution progressive pour une gamme de température de 820°C à 1050°C environ.

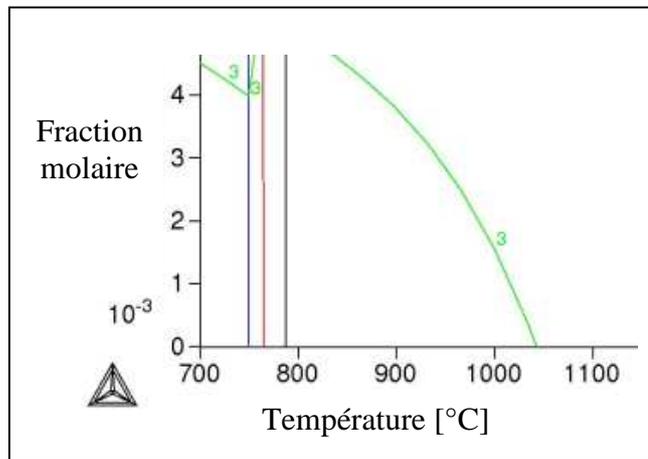


Figure III.29 – Courbe de stabilité des carbures de vanadium : calculs ThermoCalc™ -

Les observations effectuées par Maropoulos et al [Mar04], et présentées sur la Figure I.8 confirment que la dissolution des carbures de vanadium se fait dans cette gamme de température et mettent en relation les cinétiques de dissolution des carbures de vanadium avec la croissance des grains austénitiques : à mesure que la dissolution des carbures de vanadium se poursuit, la croissance des grains austénitiques est de plus en plus rapide.

Ainsi, dans la nuance industrielle, la dissolution aux joints de grains des carbures de vanadium initialement présents dans la matrice pourrait expliquer que la croissance des grains n'est plus bloquée au-delà de cette température. Afin de confirmer expérimentalement la dissolution des carbures de vanadium dans cet intervalle de température, les microstructures de trempe de l'alliage industriel austénitisé à 850°C et à 1050°C ont été observées au MET (Figure III.30)

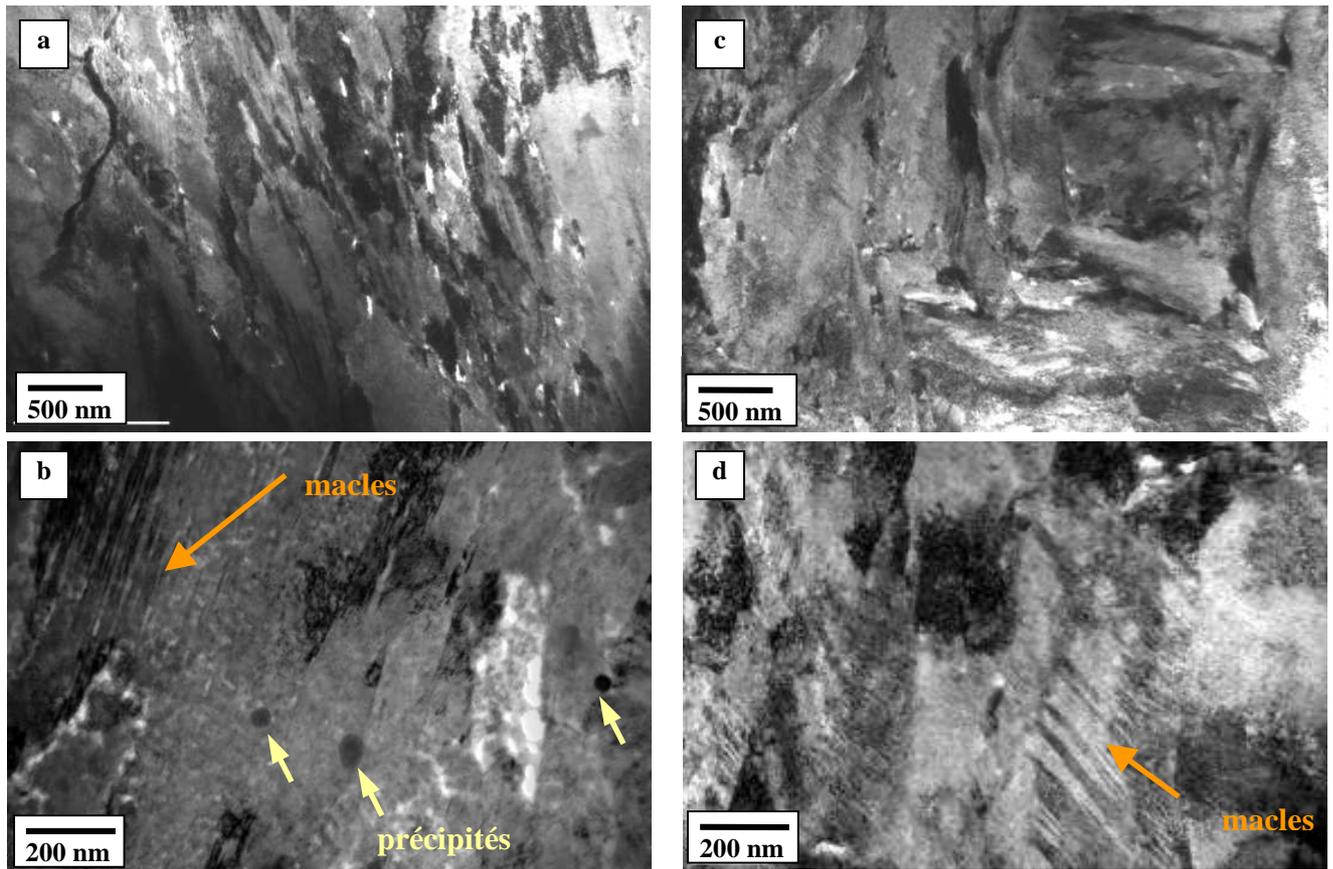
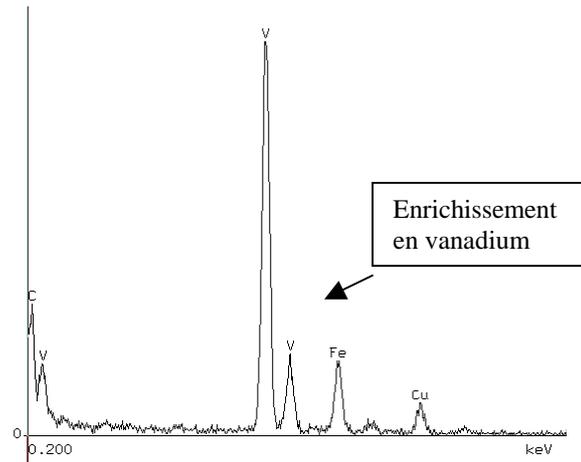


Figure III.30 : Microstructure de l'alliage industriel refondu à l'état brut de trempe- Observation MET en champ clair- a) et b) Alliage austénitisé à 880°C puis trempé -c) et d) Alliage austénitisé à 1050°C puis trempé

On remarque une différence entre les deux états brut de trempe. En effet, des précipités de l'ordre de 30-50 nm sont visibles dans l'état austénitisé à 880°C alors qu'ils sont absents dans la structure martensitique obtenue après une austénitisation à 1050°C. Des analyses chimiques MET-EDX ont été effectuées sur ces précipités mettant en évidence un enrichissement local en vanadium (Figure III.31). Ainsi, des carbures de vanadium sont présents après une austénitisation à 880 °C alors qu'une austénitisation à 1050°C entraîne la dissolution de ces carbures pendant le traitement d'homogénéisation. La présence de fines macles, observée aussi par de nombreux auteurs [Kra71][Kel61][Pat64] est également à souligner sur ces états martensitiques. Ces défauts se forment lors de la transformation de la phase mère en phase martensitique. De par la nécessité de la cohérence entre les phases et à cause du changement de volume qu'engendre la transformation, la martensite se trouve fortement déformée par maillage.

Figure III.29 : Spectre d'analyse EDX d'un précipité présent à l'état brut de trempe sur l'alliage austénitisé à 880°C



Afin de vérifier la température de mise en solution totale des éléments dans la matrice austénitique, la composition chimique des phases à l'équilibre en fonction de la température a été calculée via ThermoCalc™ (Figure III.32). On constate bien que tous les éléments d'alliage, ainsi que le carbone, sont en solution solide dans la matrice après 1045°C, correspondant à la température de fin de dissolution des carbures de vanadium.

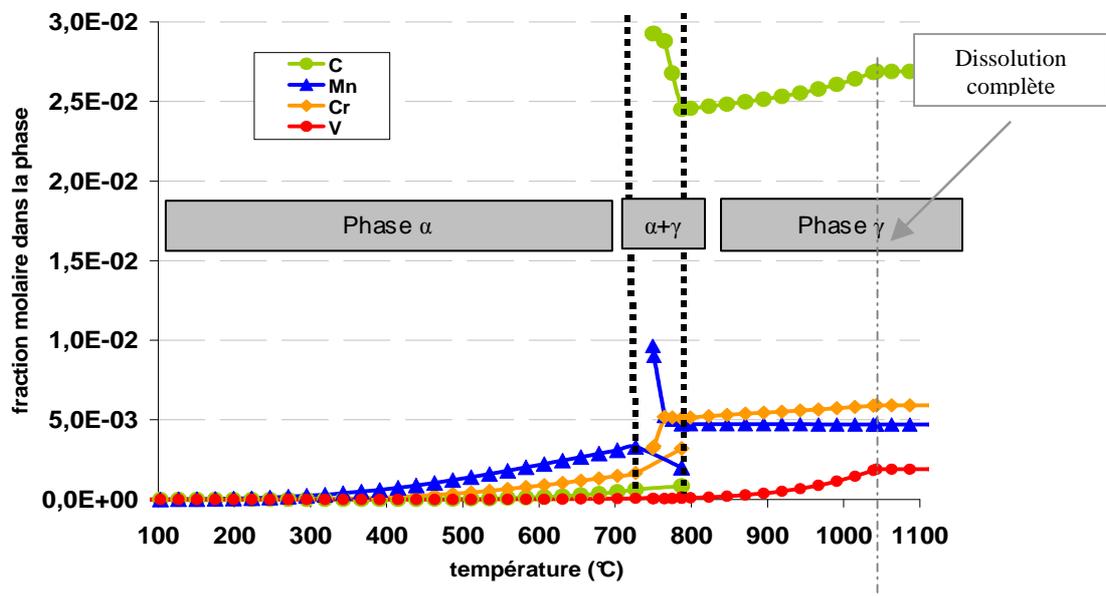


Figure III.32 – Composition chimique des phases en fonction de la température -

Tous les résultats convergent pour affirmer qu'en deçà d'une température d'austénitisation de 900°C, les carbures de vanadium présents au sein de la matrice bloquent la croissance des

grains au cours du traitement d'homogénéisation. Lorsque la température est plus élevée, ces carbures se dissolvent, et la croissance des grains peut s'effectuer librement.

III.4 Conclusion

Avant de caractériser le comportement de nos alliages au revenu, il nous était nécessaire de caractériser les structures initiales de toutes les nuances élaborées. Plusieurs points se sont dégagés à l'issue de cette étude.

Nous avons établi que le choix de la température d'austénitisation influe de manière importante sur la taille de grains des nuances étudiées.

Dans le cas de l'alliage industriel, nous avons mis en évidence le rôle des carbures de vanadium qui bloquent la croissance des grains austénitiques lorsque la température d'austénitisation choisie n'est pas suffisamment élevée pour permettre leur dissolution. Un accroissement brutal de la taille de grains se produit lorsque ces carbures commencent à se dissoudre dans l'austénite, ce qui se produit pour une température supérieure à 900°C. Toutefois, la présence de ces carbures dans la nuance industrielle fait qu'une large gamme de températures d'austénitisation est possible, tout en gardant une taille de grains fine.

En revanche, en ce qui concerne les autres nuances étudiées, une grande sensibilité à la température, pour la croissance des grains, a pu être observé. Pour garder une taille de grains faible durant l'austénitisation, un traitement à la température classique $A_{c3} + 20^{\circ}\text{C}$ est nécessaire.

Les conditions d'austénitisation nécessaires à l'obtention d'un état initial comparable pour chacune des nuances étudiées ayant été établies, la suite du travail a consisté en l'étude du comportement de ces nuances au cours du revenu, à l'échelle macroscopique, et à l'échelle microscopique.

Chapitre IV

Évolution de la précipitation au cours du revenu

IV.1 Étude macroscopique du comportement au revenu de l'alliage industriel

Afin d'étudier le comportement au revenu de l'alliage industriel, des courbes de revenu et des essais de dilatométrie en montée continue ont été effectués sur nos échantillons ayant au préalable subi un traitement thermique d'austénitisation puis une trempe. Les études précédentes ayant montré une forte augmentation de la taille de grains pour une faible plage de température (Figure III.26), nous avons souhaité confronter le comportement au revenu pour un alliage à grains fins et pour un alliage à gros grains. Ainsi, deux températures d'austénitisation (880°C et 1050°C) ont été choisies pour cet alliage industriel, conduisant à une taille de grains inférieure à 10 μm ou plus élevée, de l'ordre de 70 μm . Dans la suite, ces deux états seront notés *Industriel 880°C* et *Industriel 1050°C* respectivement.

IV.1.1 Suivi des transformations au revenu par analyses dilatométriques

IV.1.1.a Le cycle thermique utilisé

Le cycle thermique utilisé pour la caractérisation en dilatométrie est représenté sur la Figure IV.1. Il s'agit d'un palier de stabilisation de 3 heures à 100 °C suivi d'un revenu continu à la vitesse de chauffe de 0,37°C/min. Le traitement s'effectue jusqu'à une température de 650°C, puis l'échantillon est refroidi rapidement.

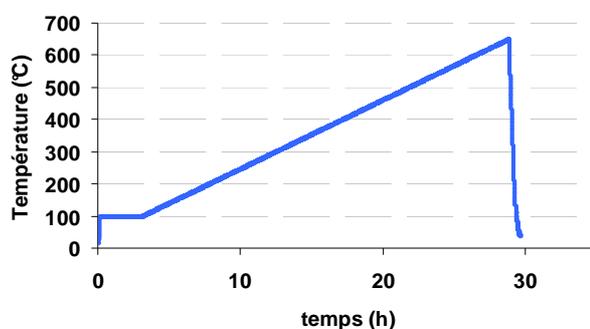


Figure IV.1 : Cycle thermique en dilatométrie, imposé aux alliages pour le suivi du revenu martensitique

IV.1.1.b Comportement au revenu

Les deux échantillons *Industriel 880°C* et *Industriel 1050°C* ont subi ce cycle thermique de revenu en dilatométrie. La Figure IV.2 montre les résultats obtenus pour les deux états.

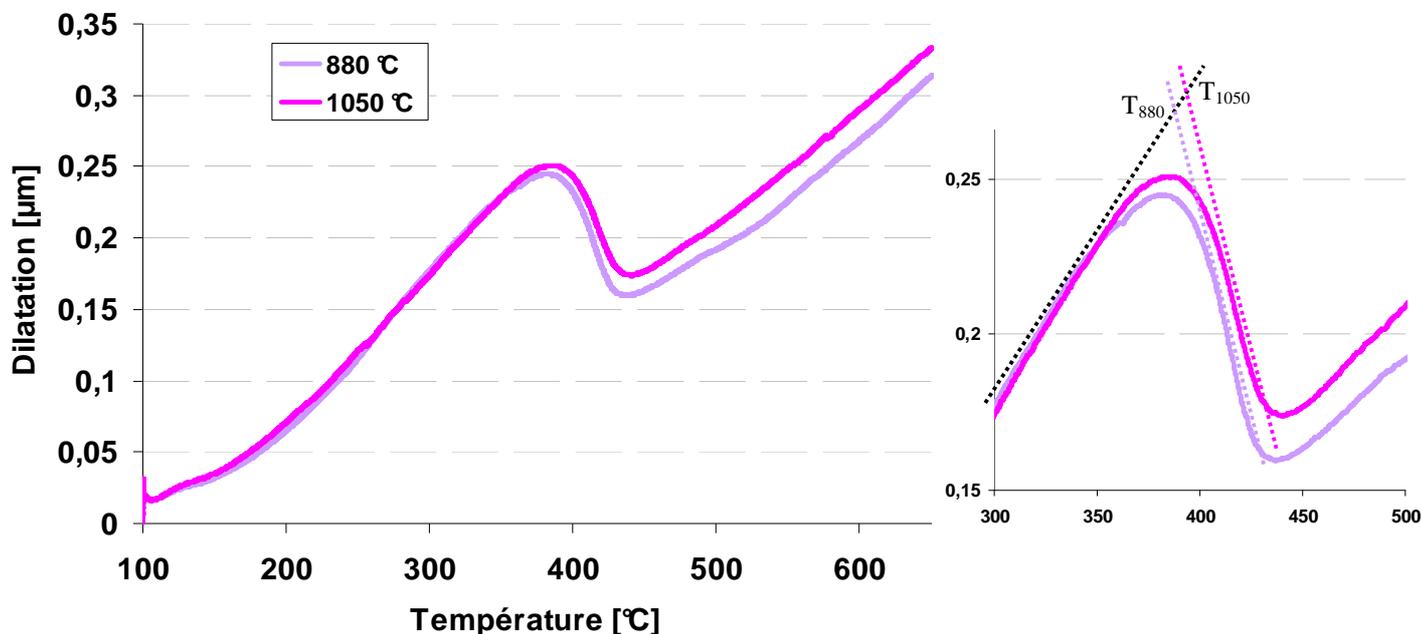


Figure IV.2 : Dilatation de l'alliage industriel au cours du traitement de revenu en montée continue pour deux températures d'austénitisation correspondantes à des structures initiales différentes

Pour les deux alliages, une contraction est observée vers une température de revenu de 380°C environ. Dans cette gamme de température, nous avons constaté précédemment que deux changements structuraux peuvent se produire. Le premier consiste à la transformation de l'austénite résiduelle pour des températures de revenu de l'ordre de 200°C à 250°C, le deuxième, à la précipitation des carbures.

Or, au cours de l'étude des structures martensitiques de nos aciers, les mesures de diffraction RX sur les états brut de trempe, n'ont pas mis en évidence la présence d'austénite résiduelle. De plus, la décomposition de l'austénite résiduelle au cours du traitement de revenu s'accompagne classiquement d'une dilatation [Pei76]. Ainsi, même si une faible quantité d'austénite résiduelle, non détectable par des mesures RX, est présente dans notre matériau, la contraction observée lors du traitement de revenu n'est pas associée à sa décomposition. C'est l'apparition de la cémentite, à l'origine d'une forte contraction volumique au moment de sa précipitation, qui permet d'expliquer la transformation observée.

Les résultats de la Figure IV.2 mettent en évidence un comportement similaire pour les deux états étudiés. Seul un décalage d'environ 10°C est observé entre les deux échantillons austénitisés à des températures différentes, la transformation pour l'alliage austénitisé à 880°C se faisant pour une température légèrement plus basse. Il semblerait donc qu'à cette échelle, la taille de grains de l'austénite initiale n'ait que très peu d'influence sur les transformations qui se produisent au cours du revenu. D'autre part, nous avons vu que dans le cas de l'alliage *Industriel 1050°C*, les carbures de vanadium sont dissous au cours du traitement d'austénitisation. La composition chimique de la matrice pour les deux états étudiés est alors légèrement différente, le carbone étant totalement remis en solution pour l'alliage austénitisé à plus haute température. Les essais effectués en dilatométrie montrent que cette différence de composition de la matrice n'a qu'un très faible effet sur la température à laquelle la contraction de produit au cours du revenu.

IV.1.2 Évolution de la dureté au cours du revenu

IV.1.2.a Courbes de revenu

Des mesures de dureté sur les états revenus à différentes températures ont été réalisées pour les deux températures d'austénitisation précédemment définies : 880°C et 1050°C. Après un traitement d'austénitisation de 30 min, un revenu isotherme d'une heure a été réalisé sur une gamme de 200°C à 600°C par pas de 50°C. La dureté Vickers a ensuite été mesurée pour chacun des échantillons. La Figure IV.3 présente les courbes de revenu ainsi obtenues pour chacun des deux états structuraux initiaux choisis.

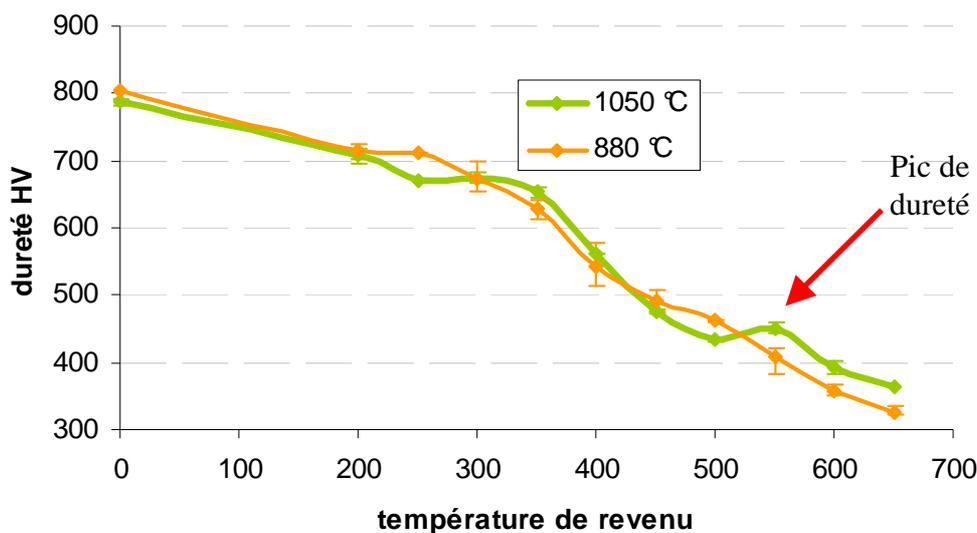


Figure IV.3 : Évolution de la dureté en fonction de la température de revenu pour les deux températures d'austénitisation de 880°C et 1050°C

Contrairement aux observations effectuées suite aux essais de dilatométrie, une différence de comportement est observée entre les deux états considérés. Dans le cas de l'alliage *Industriel 880°C*, seule une chute progressive et régulière de la dureté est observée au cours du revenu : elle correspond à l'adoucissement de la matrice lors de son retour progressif à l'équilibre. Par contre, pour l'alliage *Industriel 1050°C*, une légère réaugmentation de la dureté est visible autour de 550°C. Pour des températures de revenu de 600 et 650°C, la dureté de l'alliage austénitisé à 1050°C reste alors supérieure à celle de la dureté de l'alliage *Industriel 880°C*.

IV.1.2.b Discussion

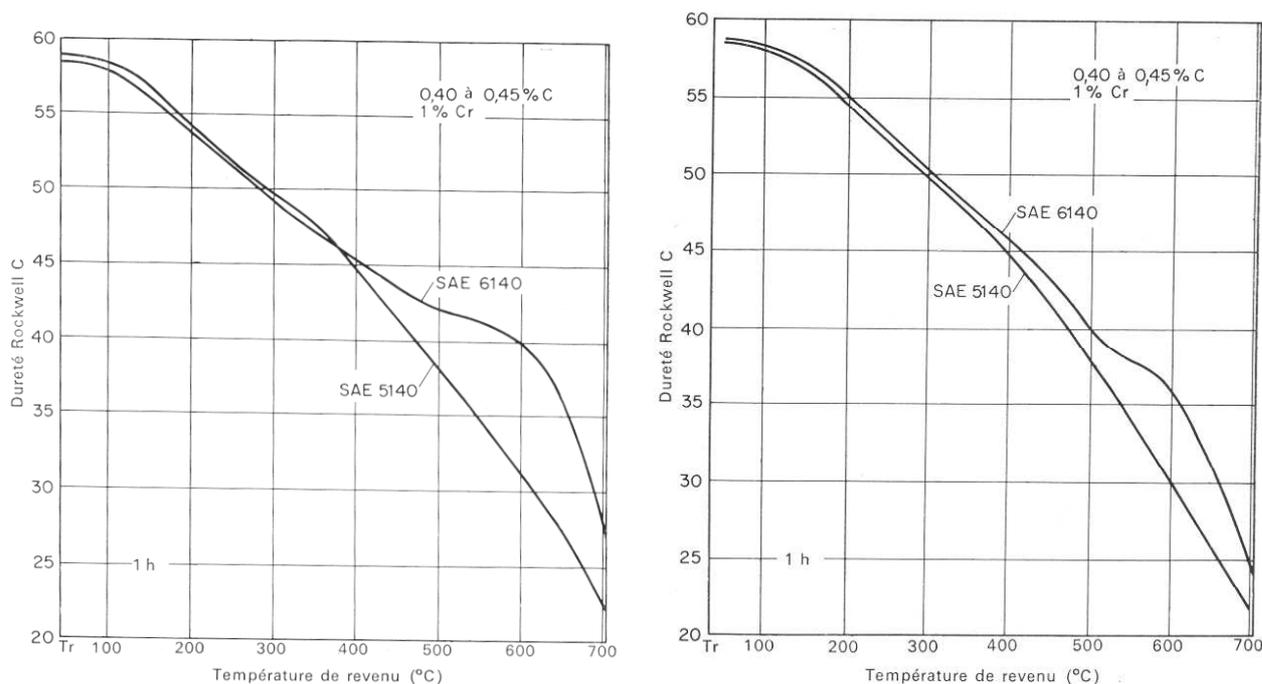
Un phénomène de durcissement secondaire, résultant de la précipitation de carbures alliés (de chrome ou de vanadium) pourrait expliquer la légère augmentation de dureté que nous observons pour l'alliage industriel refondu austénitisé à 1050°C après un revenu d'une heure à 550°C. Généralement, ce sont des précipités fins, dispersés et qui se développent selon des relations d'orientations privilégiées avec la matrice qui sont responsables d'un tel phénomène.

L'augmentation de la dureté observée est de l'ordre de 40 HV et ne se produit que pour l'alliage austénitisé à 1050°C. Nous avons pu montrer au cours du chapitre III, que la composition chimique initiale de la matrice des deux états austénitisés à différentes température était différente :

- pour l'alliage austénitisé à 850 °C : faible taille de grains et vanadium piégé sous forme de carbures non dissous.
- pour l'alliage austénitisé à 1050 °C : taille de grains plus élevée et vanadium remis en solution solide dans la matrice.

La précipitation de carbures enrichis en vanadium pourrait expliquer que l'effet de durcissement secondaire soit observé uniquement dans le cas de l'alliage austénitisé à plus haute température. De tels phénomènes de durcissement ont déjà pu être observés dans les aciers. La Figure IV.4a issue des travaux de Houdremon et al [Hou32], montre l'influence de 0,16% de vanadium sur l'évolution de la dureté au cours du revenu d'un alliage contenant 0,45% de carbone et 1% de chrome, la température d'austénitisation étant choisie de manière à dissoudre la totalité des carbures.

L'hypothèse retenue par les auteurs pour expliquer le phénomène de durcissement secondaire est la précipitation de carbures de vanadium de petites dimensions pour les températures considérées. Nous reviendrons sur ces questions dans la suite de notre étude.



- Figure IV.4 – Effet de 0,16% de vanadium sur un alliage contenant 0,40-0,45% C et 1% Cr, la nuance SAE 5140 est la nuance dépourvue en vanadium, SAE 6140 contenant 0,16% de vanadium – a) alliage austénitisé à 980°C – b) alliage austénitisé à 885°C -

IV.2 Étude microscopique du comportement au revenu de l'alliage industriel

IV.2.1 Choix des structures pour l'étude du revenu au MET

Afin d'étudier les transformations de la microstructure qui se produisent pendant le revenu, trois températures différentes de revenu ont été choisies à partir des mesures de dureté Vickers. Ainsi, pour les deux températures d'austénitisation de 880°C et 1050°C, des traitements d'1 heure à 200°C, 400°C et 600°C, correspondant à des stades plus ou moins avancés de la transformation de la structure, ont été appliqués pour l'alliage industriel refondu. Des lames minces pour l'observation au MET ont ensuite été préparées pour observer l'évolution de la structure martensitique et de la précipitation fine.

IV.2.2 Évolution de la microstructure de l'alliage refondu au cours du revenu

IV.2.2.a État brut de trempe

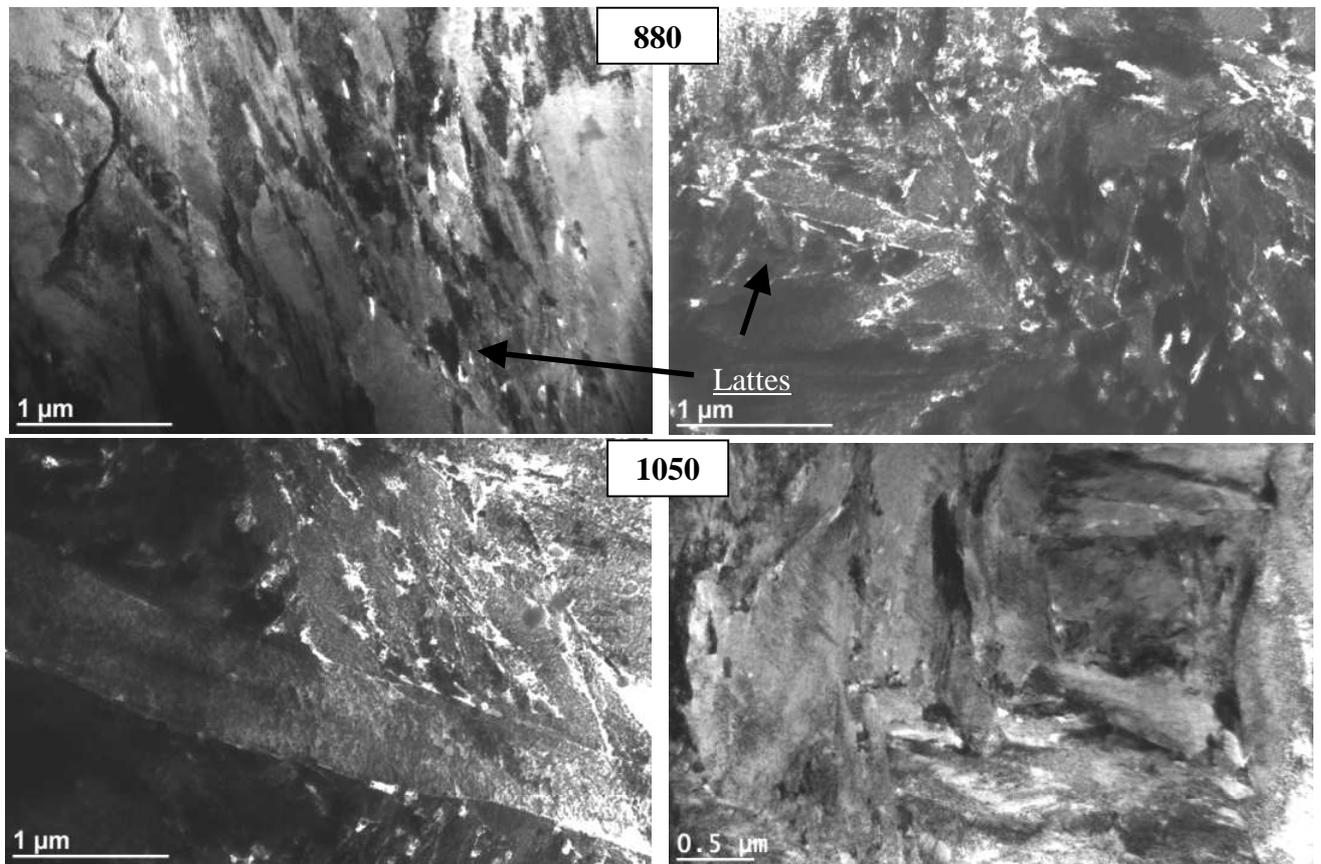


Figure IV.5 : Microstructure de l'alliage industriel refondu à l'état brut de trempe - Observation MET en champ clair

La Figure IV.5 compare les microstructures martensitiques brut de trempe de l'alliage austénitisé à 880°C et de l'alliage austénitisé à 1050°C. Nous pouvons observer l'hétérogénéité de la structure sur les clichés IV.5a et IV.5b pris au même grandissement : les lattes de martensites peuvent être de taille très différentes, conformément aux mécanismes connus de la formation de la martensite. De plus, de par la différence de la taille de grains austénitiques initiale pour les deux températures choisies, nous aurions pu nous attendre à une morphologie plus grossière des lattes de la martensite dans le cas de l'alliage Industriel 1050°C. De par les observations effectuées ici, il est cependant difficile de conclure sur la finesse de la martensite pour l'une ou l'autre des deux températures.

La Figure IV.6 montre les deux états trempés observés à un plus fort grandissement.

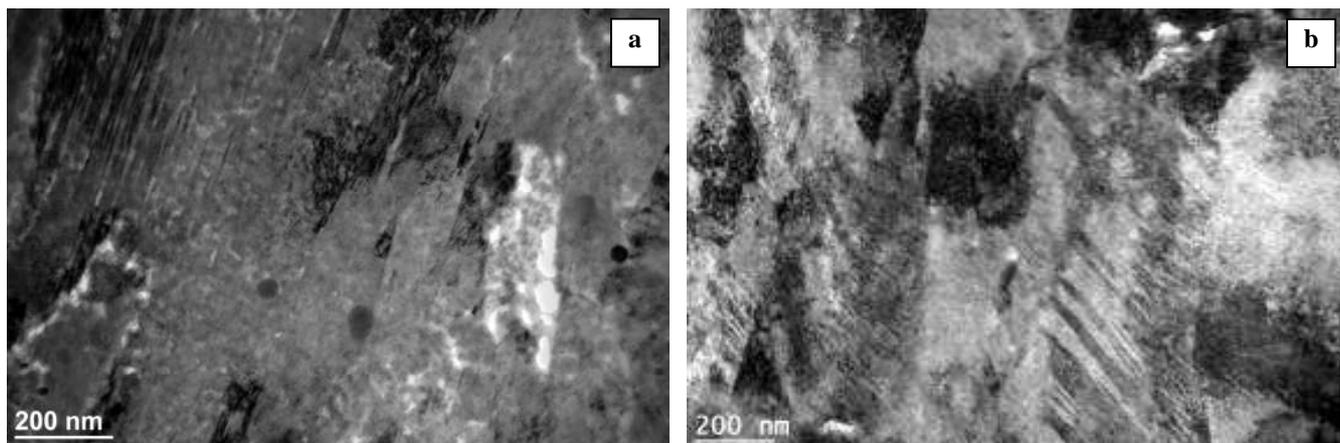


Figure IV.6 : Observation MET en champ clair de la microstructure de l'alliage industriel refondu à l'état brut de trempe- a) Alliage austénitisé à 880°C puis trempé –b) Alliage austénitisé à 1050°C puis trempé

Si dans la structure Industriel 1050°C aucune précipitation fine n'est visible, on observe la présence de fines particules (de l'ordre de 30 à 50nm) dans la structure Industriel 880°C. Des analyses chimiques MET-EDX déjà présentées au chapitre III ont révélé un enrichissement local en vanadium (Figure III.29), traduisant la non remise en solution des carbures de vanadium après une austénitisation à 880 °C.

IV.2.2.b État revenu 1h à 200°C

La Figure IV.7 présente les observations effectuées après un traitement thermique de revenu d'une heure à 200°C. Les carbures de vanadium sont toujours observés dans l'alliage austénitisé à 880°C. Ces observations sont une nouvelle fois confirmées par des analyses chimiques locales sur ces précipités. De plus, l'absence de tels carbures est toujours constatée pour l'alliage austénitisé à plus haute température, confirmant les observations effectuées sur l'état brut de trempe.

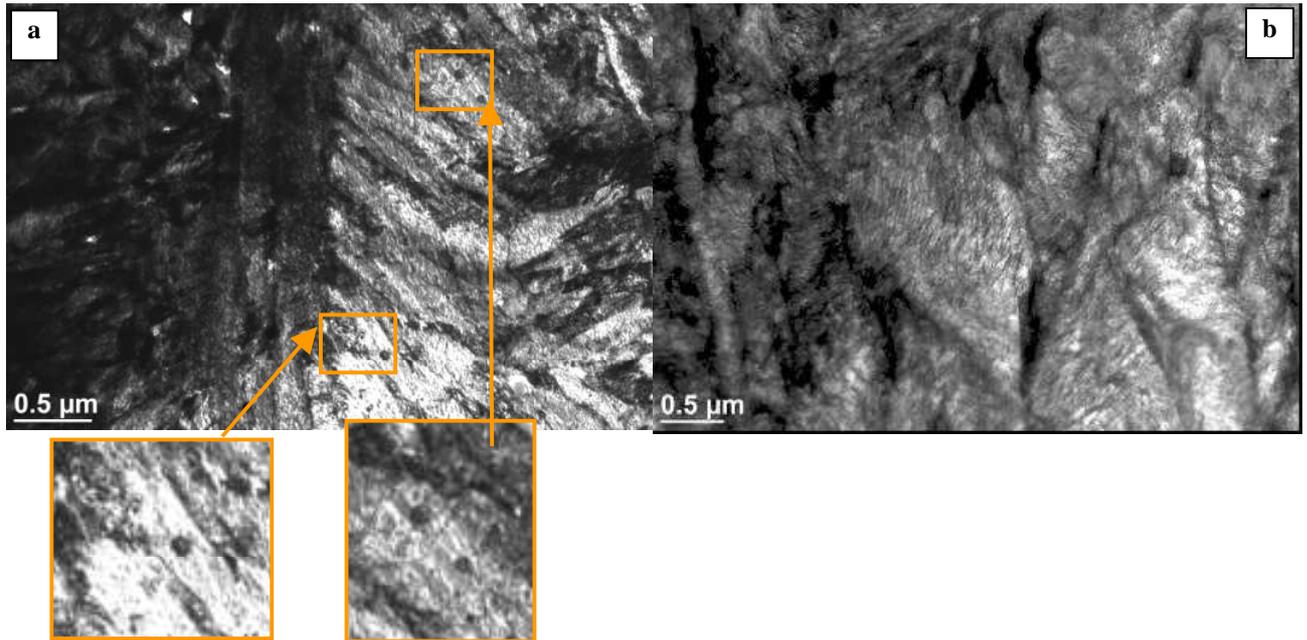


Figure IV.7 : Microstructure de l'alliage industriel refondu revenu 1 heure à 200°C : observation MET en champs clair - a) Alliage austénitisé à 880°C -b) Alliage austénitisé à 1050°C

Par contre, à plus fort grossissement, une fine précipitation orientée préférentiellement dans les lattes de la martensite est visible (Figure IV.8). Cette précipitation est observée à la fois sur les lames de l'alliage austénitisé à 880°C et sur celles de l'alliage austénitisé à 1050°C.

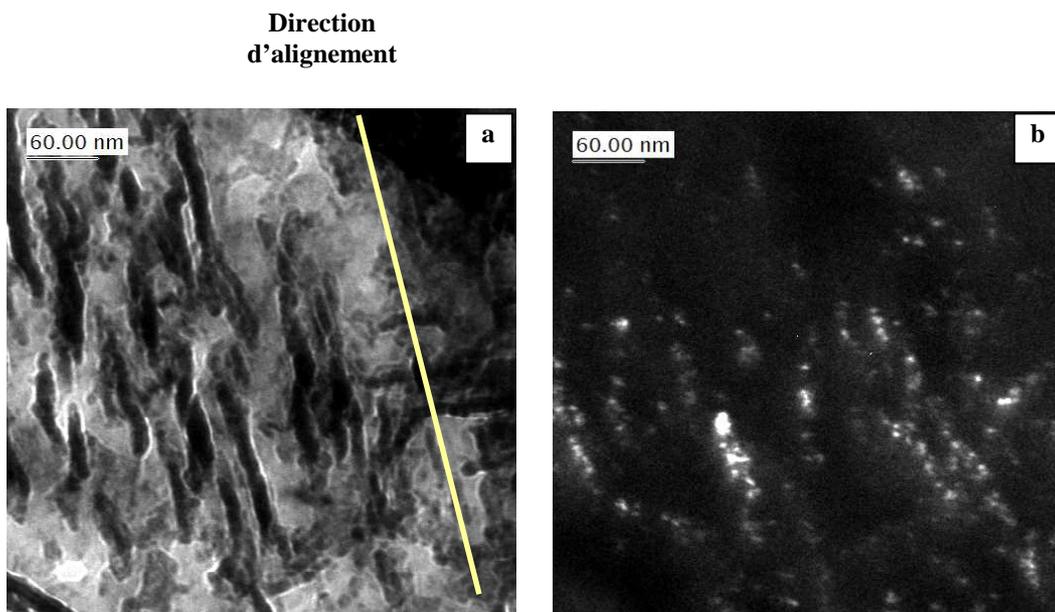


Figure IV.8 : Fine précipitation sur l'alliage industriel refondu austénitisé à 880°C et revenu 1 heure à 200°C - a) Image en champ clair -b) Image en champ sombre

Les précipités que nous observons ici sont probablement les carbures ϵ de transition qui précipitent dans les premiers stades du revenu de la martensite [Rob53][Hof66][Pad84][Hir72]. Au cours de notre étude, nous n'avons pas réussi à obtenir un signal de diffraction de qualité suffisante pour nous permettre d'identifier correctement ces précipités, nos lames étant bien trop épaisses au regard de la finesse de cette précipitation.

Nous nous basons donc sur l'étude bibliographique pour analyser nos résultats. En particulier, Padmanabhan et al [Pad84], dans des observations effectuées sur des états martensitiques revenu 1h à 280°C sur un alliage de composition 0,42%C-0,79%Mn-1,64%Si-0,79%Cr-1,84%Ni, ont montré, par l'analyse de clichés de diffraction, que dans des conditions de revenus proches des nôtres, des morphologies de précipités similaires à celles que nous avons observées, correspondaient au carbures de transition ϵ

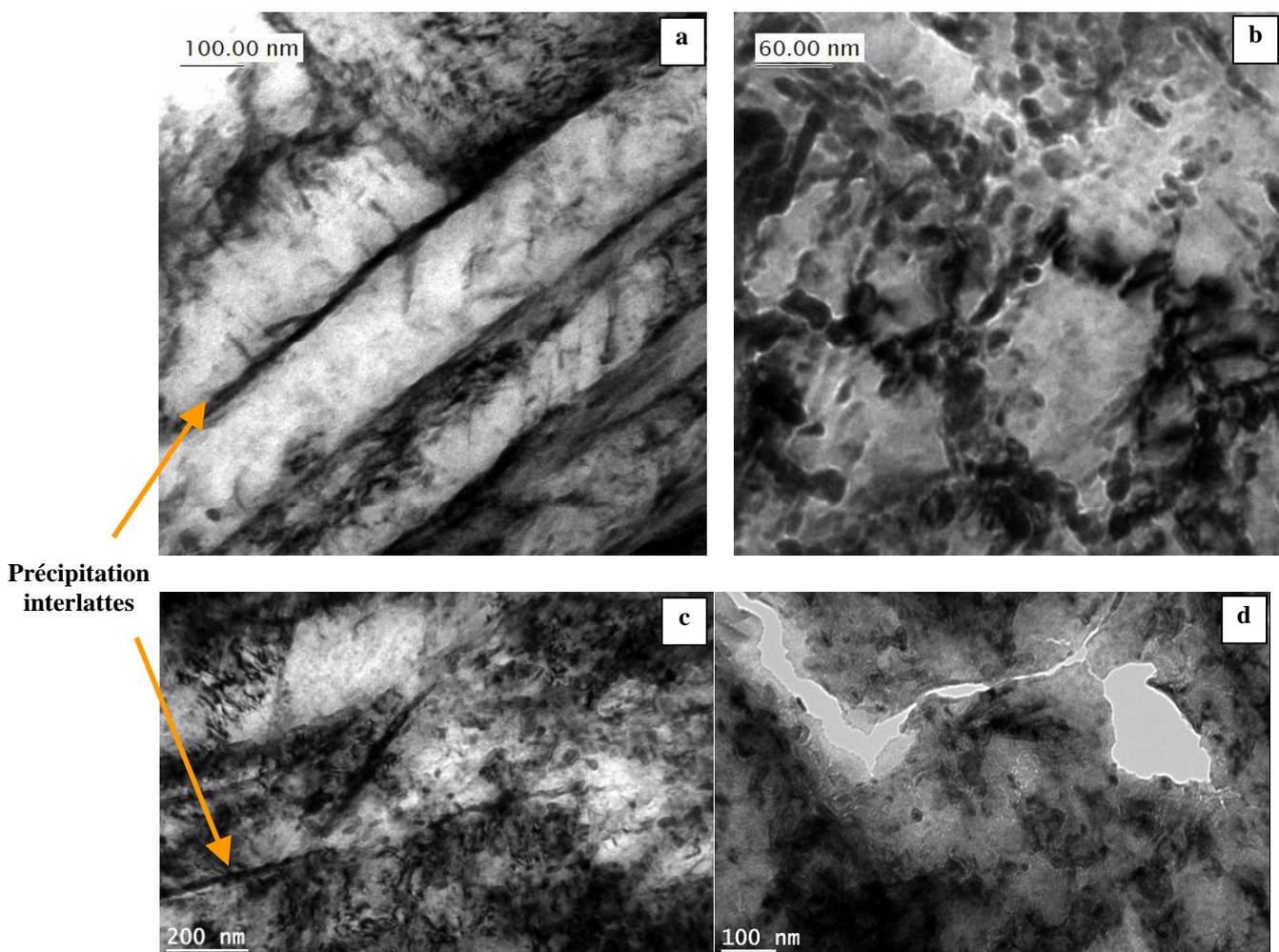


Figure IV.9 : Structure de l'alliage industriel revenu 1 heure à 400°C : observation MET en champs clair -
- a et b) alliage austénitisé à 880°C - c) et d) alliage austénitisé à 1050°C

IV.2.2.c État revenu 1h à 400°C

Les observations de l'alliage revenu 1 heure à 400°C sont présentées sur la Figure IV.9. La précipitation semble être très hétérogène dans le matériau, avec des zones riches en carbures et d'autres dans lesquelles peu de précipités sont observés. Une précipitation de cémentite aux joints de lattes de la martensite est visible (Figure IV.9a). Le même type de précipités est également observé dans l'alliage *Industriel* 1050°C. Il est cependant délicat de conclure quant à la différence de cinétique de précipitation pour les deux températures d'austénitisation choisies, dans la mesure où l'observation MET de la quantité de précipités est sensible à l'épaisseur de la lame.

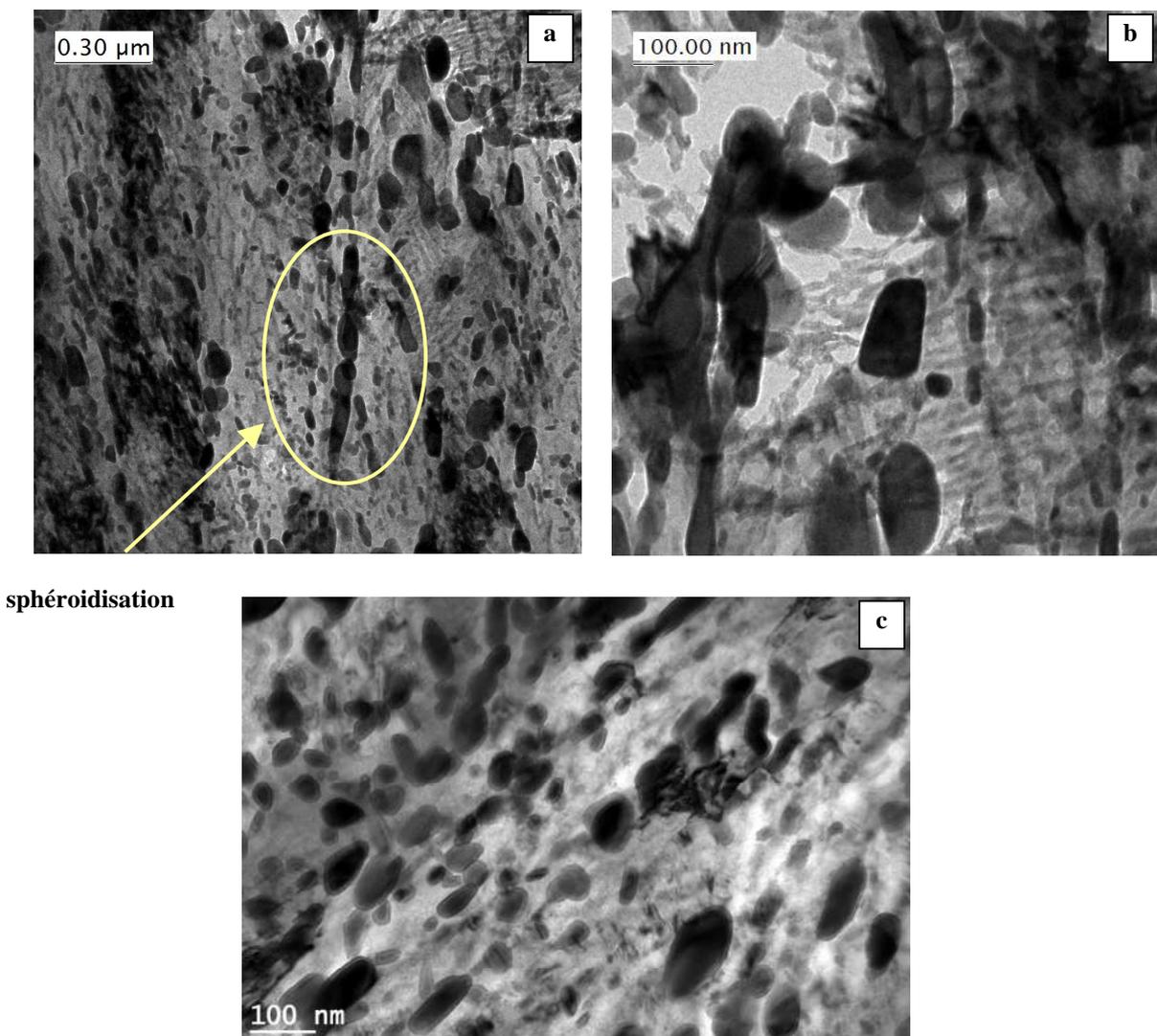


Figure IV.10 : Observation MET en champs sur l'alliage industriel et revenu 1 heure à 600°C -
- a) et b) alliage austénitisé à 880°C - c) alliage austénitisé à 1050°C

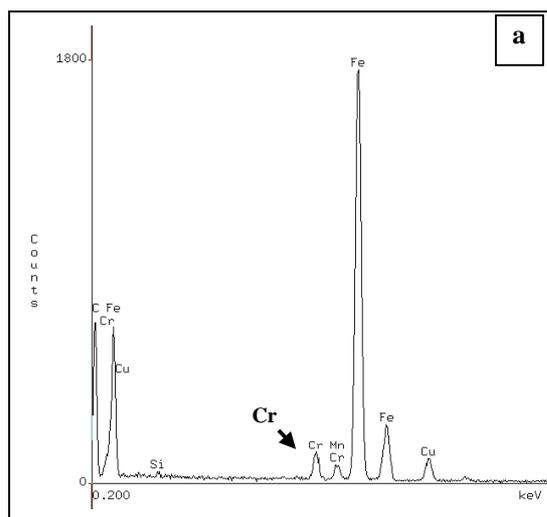
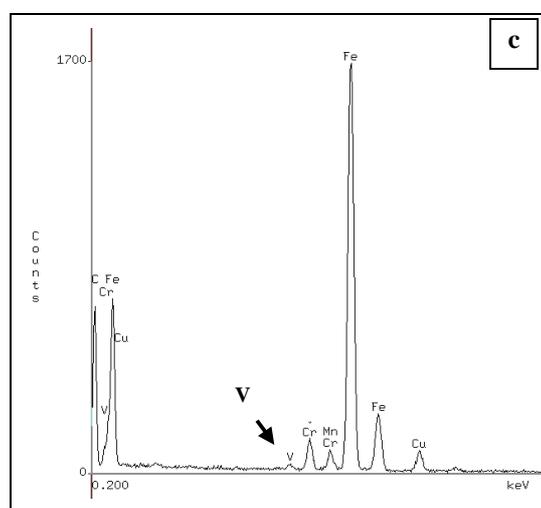
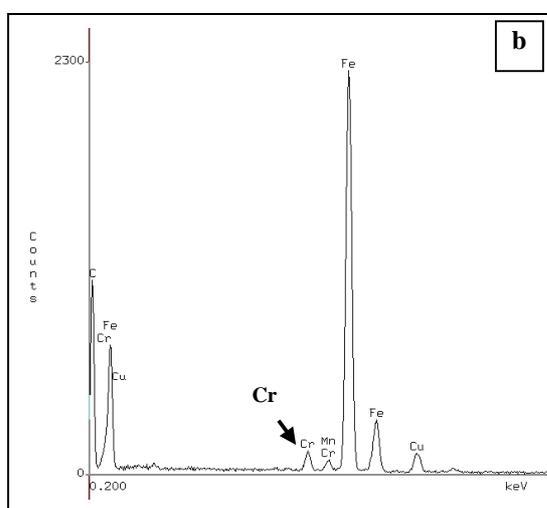


Figure IV.11 : Analyses MET-EDX sur des précipités de l'alliage industriel refondu revenu 1 h à 600°C – a) enrichissement en chrome pour l'alliage austénitisé à 880°C – b) enrichissement en chrome pour l'alliage austénitisé à 1050°C - c) enrichissement en vanadium et en chrome pour l'alliage austénitisé à 1050°C pour un autre précipité analysé



IV.2.2.d État revenu 1 heure à 600°C

Les observations effectuées pour cet état structural sont présentées sur la Figure IV.10. Une précipitation homogène est visible pour les deux températures d'austénitisation étudiées. Sur la Figure IV.10a, nous pouvons également observer le processus de sphéroidisation de la cémentite bien visible sur les précipités interlattes qui se trouvaient sous forme de plaquette pour l'alliage revenu à 400°C et qui après un revenu à 600°C forment maintenant un alignement de précipités de formes sphériques.

Des analyses chimiques MET-EDX locales réalisées sur ces précipités, et dont les résultats sont présentés sur la Figure IV.11, montrent des différences entre les échantillons austénitisés à des températures différentes. Dans l'alliage *Industriel* 880°C, seuls des précipités enrichis en chrome sont observés alors que dans l'alliage *Industriel* 1050°C, en plus des précipités enrichis en chrome, des précipités enrichis en chrome et en vanadium sont également observés. Ainsi, il semblerait que dans le cas de l'alliage austénitisé à une

température de 1050°C, les carbures de vanadium étant dissous lors de l'austénitisation, le vanadium n'est alors plus piégé dans ces carbures et peut précipiter au cours du revenu. Ce phénomène n'est pas présent pour l'alliage austénitisé à 880°C, la température d'austénitisation ne permettant pas la mise en solution du vanadium. Ces considérations pourraient expliquer le phénomène de durcissement secondaire observé au cours du revenu à 550°C uniquement dans le cas de la nuance austénitisée à 1050°C (Figure IV.3). Nous reviendrons sur ces considérations au cours du chapitre V.

IV.2.3 Analyse des carbures précipitant au cours du revenu par la méthode d'extraction électrolytique

Les observations réalisées précédemment au MET et les analyses chimiques locales qui les accompagnaient, ont permis d'obtenir des renseignements quant à la composition chimique des précipités. Afin d'obtenir une information plus générale sur la nature des précipités qui apparaissent au cours du revenu, une méthode de dissolution électrolytique de la matrice pour l'extraction des carbures formés, a été utilisée. Le mode opératoire de cette méthode a été décrit au chapitre II. Avant de réaliser l'étude sur des structures martensitiques qui risquaient de se révéler difficiles, les conditions d'expérimentations ont été ajustées via l'étude d'un échantillon de fil machine n'ayant pas subi de traitement thermique particulier, donc de structure ferrito-perlitique. Les résultats de l'analyse RX de la poudre obtenue à l'issue du procédé sont présentés sur la Figure IV.12.

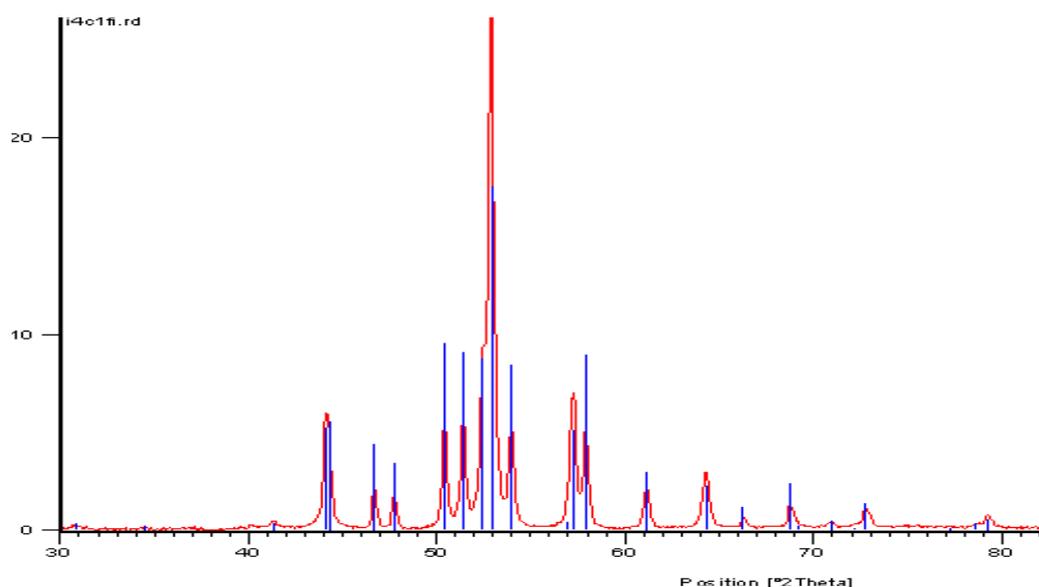


Figure IV.12 : diagramme RX de la poudre obtenue après extraction électrolytique de la cémentite sur le fil machine non traité thermiquement

Les pics correspondant au signal de Fe₃C, ce diagramme nous permet de confirmer que la poudre extraite correspond bien à la cémentite, et qu'il y a donc bien eu dissolution de la matrice au cours de l'électrolyse. A l'issue de l'électrolyse, la pesée des fils montre une perte en masse de 705 mg et nous récoltons 59 mg de poudre de cémentite, soit environ 8,36% massique. Or, pour un acier à 0,6% de carbone, la proportion des phases à l'équilibre est donnée par la relation des segments inverses dans le diagramme de phases :

$$\text{Fraction massique de perlite} = (0,6-0,02)/(0,77-0,02) = 77,3\%$$

Notons également que la perlite est biphasée et composée à 89% de ferrite et 11% de cémentite. La valeur théorique de concentration massique de la cémentite dans notre acier est donc de 8,5% environ. La valeur théorique (8,5%) et la valeur expérimentale obtenue par pesée de la poudre extraite (8,36%) sont donc en accord tout à fait satisfaisant.

La méthode a ensuite été utilisée pour l'analyse de nos structures martensitiques à plusieurs étapes du revenu après s'être assuré que la matrice martensitique se dissolvait pour les mêmes conditions expérimentales. Les essais d'extraction de carbures ont donc été réalisés sur l'alliage industriel austénitisé à 880°C et 1050°C pour chacun des états suivants :

- état brut de trempe
- état revenu une heure à 200°C
- état revenu une heure à 400°C
- état revenu une heure à 600°C

La Figure IV.13a présente les quantités de matrice dissoute pour chacun des états, ainsi que la masse de la poudre obtenue à l'issue des essais de dissolution. L'évolution du pourcentage massique de carbures en fonction de la température de revenu est également reportée sur la Figure IV.13b.

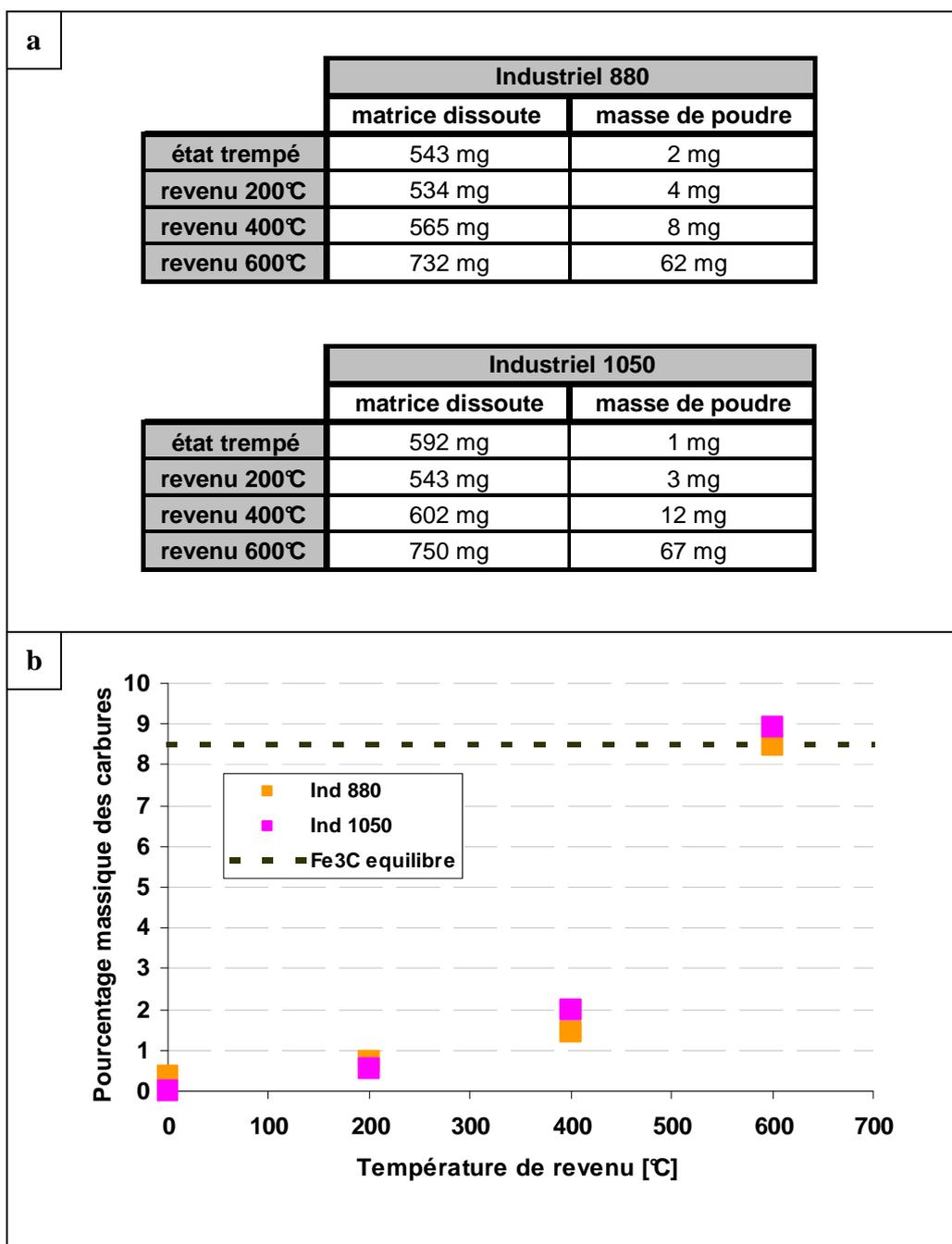


Figure IV.13 – a) Masses des poudres obtenues à la fin du procédé d'électrolyse. Le poids de la matrice dissous est aussi indiqué – b) Évolution du pourcentage massique des carbures avec la température de revenu

Ces résultats soulignent la faible masse de poudre obtenue pour certains des états étudiés. Entre 1 et 4 mg de poudre sont récoltés pour les états brut de trempe ou les états revenu à basse température (200°C). La Figure IV.13b montre que le pourcentage de carbures précipités est d'autant plus important que la température de revenu est élevée. On constate toutefois que la précipitation semble plus avancée après un revenu à 400°C pour la nuance

austénitisée à 1050°C, le pourcentage de carbures étant légèrement plus élevé pour ces états. Enfin, sur cette même Figure, le pourcentage théorique de cémentite à l'équilibre est reporté.

Le dépouillement des mesures RX obtenues lors de l'analyse de la poudre a permis de mettre en évidence les carbures présents à chacune des étapes du revenu. Ces résultats sont présentés sur le Tableau IV.14.

	Brut	Revenu 200	Revenu 400	Revenu 600
FeInd 880	VC	VC + Fe ₅ C ₂	VC+ Fe ₃ C + Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C
FeInd 1050	-	Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C + Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C

Tableau IV. 14 – Carbures en présence après diverses étapes du revenu - Analyse par diffraction X de la poudre des carbures extraite après électrolyse de la matrice martensitique -

Une différence est à souligner pour les deux températures d'austénitisation choisies. Pour l'alliage austénitisé à 880°C, des carbures de vanadium sont observés sur les échantillons brut de trempe et ceux revenus à 200°C et 400°C, alors que ce n'est pas le cas pour l'alliage austénitisé à 1050°C. Ces résultats confirment une nouvelle fois que pour une température d'austénitisation trop basse, les carbures de vanadium ne sont pas dissous lors du traitement de remise en solution. Il peut *a priori* apparaître comme surprenant de ne pas observer ces carbures après un revenu à 600°C. La fraction volumique de ces précipités (estimée ici à 0,6% environ) est trop faible pour qu'ils puissent être détectés au cours de l'analyse RX, au vu de la quantité de cémentite formée après un revenu à haute température.

Les carbures de transition Fe₅C₂ sont observés dès le revenu effectué à 200°C pour les deux températures d'austénitisation choisies. Après un revenu effectué à 400°C, ces carbures sont toujours présents dans la matrice mais la cémentite est également détectée. Par contre, après un revenu à 600°C, seule la cémentite est observée dans la poudre analysée. La température d'austénitisation semble donc ne pas avoir d'influence majeure sur la nature des carbures qui précipitent au cours du revenu.

Il convient toutefois ici de nuancer l'analyse de ces résultats, la méthode utilisée ne permettant pas de conclure sur l'enrichissement de la cémentite en élément d'alliage, ni même de manière sûre sur la quantité des carbures précipités. En effet, l'analyse des carbures reste très complexe au vu de plusieurs paramètres :

- les structures étudiées sont des structures hors d'équilibre

- le signal des carbures intermédiaires est proche de celui de la cémentite
- les quantités de poudre obtenues à l'issue de l'électrolyse peuvent avoisiner les 2mg seulement.

IV.3 Étude du comportement au revenu des alliages *modèles*. Comparaison avec la nuance industrielle

Le but de ce travail étant de comprendre le rôle des éléments d'alliage sur le comportement au revenu d'un acier, nous avons élaboré une série d'alliages *modèles* ternaires, de composition générique Fe-0,6C-X (X= Si, Mn, Cr, V). Les mêmes essais de caractérisation que ceux précédemment effectués sur la nuance industrielle ont été utilisés pour étudier le comportement au revenu de ces alliages.

IV.3.1 Suivi du comportement au revenu par dilatométrie et DSC

IV.3.1.a Cycle thermique utilisé

Afin de comparer le comportement des alliages entre eux, le cycle thermique utilisé pour l'étude dilatométrique est le même que celui présenté dans le cas de la nuance industrielle (Figure IV.1). En ce qui concerne l'étude en DSC, la vitesse de montée en température est la même que celle choisie pour la caractérisation dilatométrique, mais la température maximale de l'essai est limitée à 500°C. Cette différence provient des conditions de sécurité imposées par l'appareil de mesure utilisé.

IV.3.1.b Comportement au revenu

La Figure IV.15 présente les résultats obtenus en DSC et en dilatométrie pour chacun des alliages étudiés. Les alliages ternaires FeCMn, FeCSi, FeCCr, la nuance industrielle et le binaire FeC ont fait l'objet des études en DSC. On constate que, indépendamment de la technique de mesure utilisée, des différences dans le comportement au revenu des alliages étudiés, sont mises en évidence.

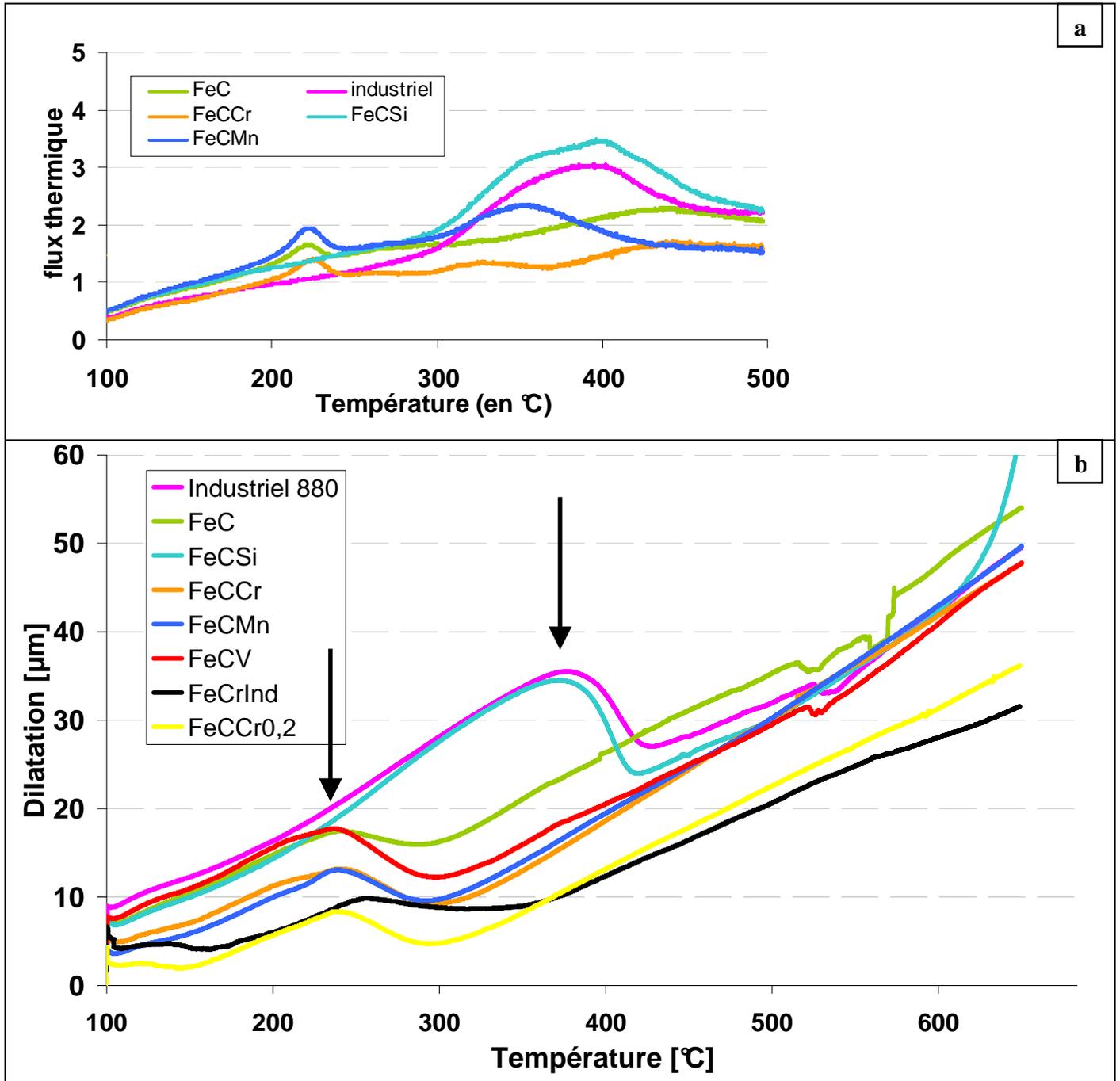


Figure IV.15 : Suivi des transformations au cours du revenu – a) DSC – b) dilatométrie

Les essais en dilatométrie corroborent les analyses en DSC, les températures de transformation sont cependant légèrement plus basses en DSC. Deux groupes d'alliages sont à distinguer à l'étude de ces résultats :

- les alliages pour lesquels une transformation se produit aux alentours de 230°C

- les alliages pour lesquels une transformation est observée pour des températures proches de 380°C-400°C

Autour de 230°C, une transformation se produit pour l'ensemble des nuances *modèles*, hormis la nuance FeCSi. Pour ces alliages, la précipitation de la cémentite est observée pour des températures inférieures à 250°C.

Autour de 380-400°C, une transformation est visible pour la nuance industrielle et le ternaire FeCSi. Pour ces deux alliages seulement, la transformation se produit un peu avant 400°C, soit pour des températures de revenu plus élevées. Pour l'alliage FeCSi, on remarque également une discontinuité de la courbe de dilatation au-delà de 650 °C. Le même comportement, bien que non compris, avait été observé au cours des essais de détermination des points de transformation des alliages (Figure III.16), ne permettant pas l'exploitation des résultats expérimentaux pour cette nuance.

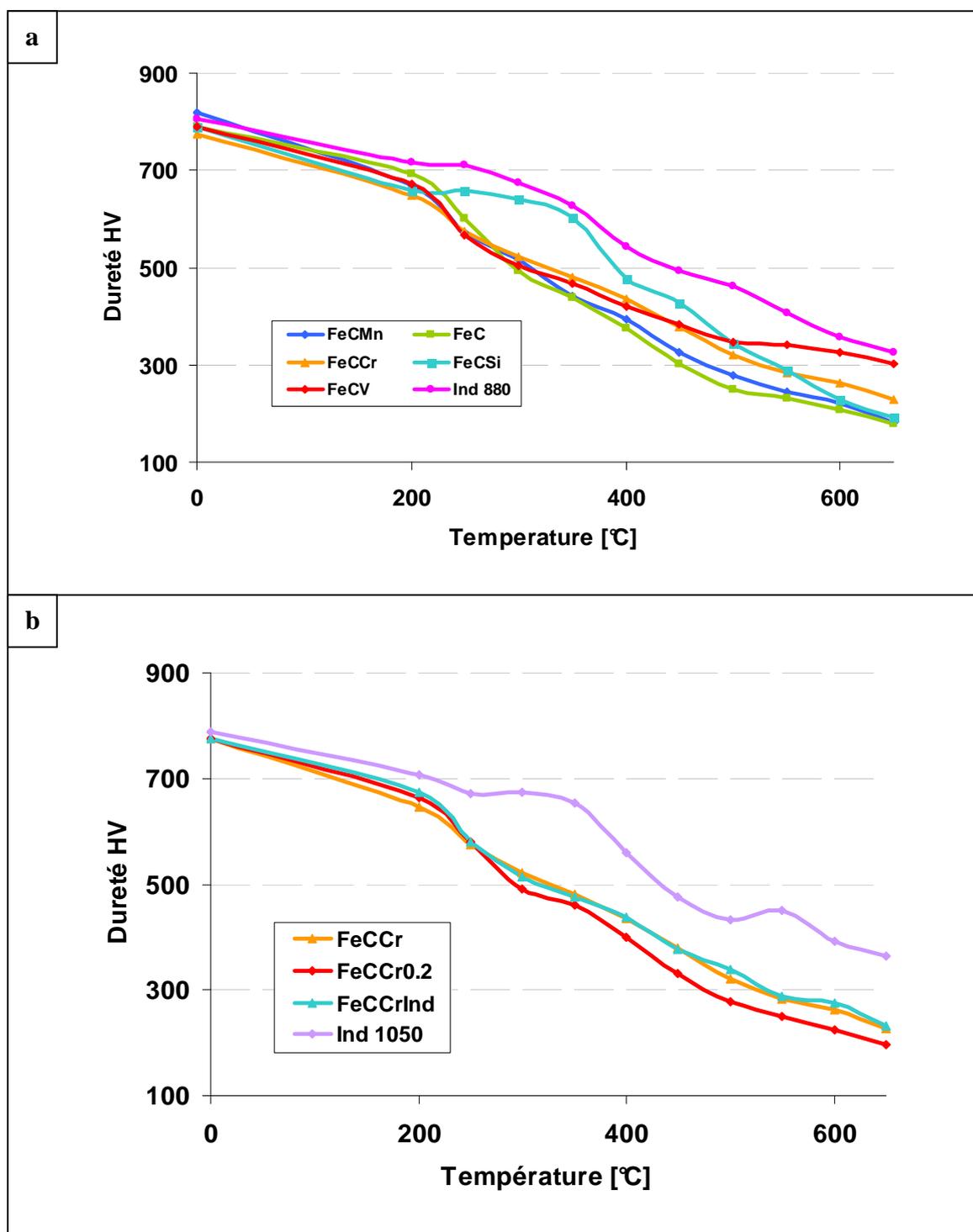
La différence de comportement observée entre la nuance ternaire FeCSi et la nuance industrielle par rapport aux autres alliages étudiés suggère un rôle important du silicium. Cet élément déplace la précipitation de la cémentite au cours du traitement de revenu de la martensite vers des températures plus élevées.

Parmi tous les alliages étudiés, l'alliage FeCrInd présente un comportement particulier. Sa transformation au cours du revenu démarre vers 240°C, comme pour l'ensemble des alliages du premier groupe, mais elle s'étend sur une plus large gamme de température : elle ne s'achève que vers 360°C. Rappelons que cette nuance n'est pas une nuance *modèle*. Elle contient donc de faibles quantités d'autres éléments résiduels auquel cet effet pourrait être attribué. Ces éléments pourraient être responsables d'une précipitation plus lente de la cémentite. Le fait que leurs effets ne soient pas visibles sur l'alliage industriel, contenant également des impuretés, pourrait s'expliquer par la présence du silicium retardant les transformations dans le cas de cet alliage.

IV.3.2 Évolution de la dureté au cours du revenu

Les courbes de revenu de tous les alliages étudiés ont été déterminées suivant le même mode opératoire qui a été utilisé précédemment pour étude de l'alliage industriel. Les alliages ternaires ont été austénitisés à $Ac_3 + 20^\circ C$, hormis FeCV, austénitisés à 1050°C Les résultats

obtenus pour l'ensemble des alliages sont présentés sur la Figure IV.16. Pour une meilleure lisibilité des résultats, les courbes de revenu des nuances au chrome sont présentées séparément.



- Figure IV.16 : Courbes de revenu des différentes nuances étudiées a) Nuances Industriel 1050°C, Industriel 880°C et alliages modèles – b) Nuances au chrome-

Jusqu'à la température de revenu de 200°C, tous les alliages se comportent de manière similaire. Au delà de cette température, deux groupes d'alliages se différencient. Seules la nuance industrielle et la nuance ternaire FeCSi conservent une dureté élevée pour des températures de revenu allant jusqu'à 350°C. Cet effet pourrait être attribué à la présence de silicium dans ces nuances. En ce qui concerne les autres alliages étudiés, une baisse progressive et continue de la dureté avec des températures de revenu croissantes est observée. De plus, contrairement à ce que nous avons pu observer dans le cas de l'alliage *Industriel* 1050°C, aucun phénomène de durcissement secondaire n'est observé au-delà d'un revenu à 500°C pour les nuances ternaires étudiées. Finalement, la nuance *modèle* FeCV conserve une dureté relativement élevée pour des températures de revenu supérieures à 550°C, un aplatissement de la courbe de dureté étant observé dans cette gamme de températures.

Le chrome étant un élément fortement carburigène, nous aurions pu nous attendre à un phénomène de durcissement secondaire sur les nuances au chrome pour des températures de revenu de l'ordre de 500-550°C, comme observé dans le cas de l'alliage industriel. En effet, dans les aciers au chrome, le durcissement secondaire observé pour des températures de revenu élevées est attribué à la précipitation de carbures de type M_7C_3 ou $M_{23}C_6$ se développant selon des orientations privilégiées avec la matrice [Por92]. Outre le fait que ces carbures, en constituant une précipitation grossière, ne participent au durcissement secondaire structural que tant qu'ils conservent leur relation d'orientation, la teneur en chrome doit être suffisamment élevée pour que la précipitation de ces carbures soit possible.

Nous nous sommes interrogés afin de déterminer si la teneur en Cr dans nos alliages est suffisante pour qu'une précipitation de carbures de chrome puisse être observée. Afin de répondre à cette question, des estimations de la stabilité des phases ont été réalisées à l'aide du logiciel ThermoCalc™. La Figure IV.17 présente les phases stables à 650°C pour une nuance ternaire FeCCr, à 0,6% de carbone, et ceci en fonction de la teneur massique en chrome. Dans le cas de l'alliage que nous étudions ici, la teneur en chrome est de 0,57%. D'après les calculs ThermoCalc™, une telle composition est inférieure à la solubilité du chrome à cette température, elle n'est donc pas suffisante pour que la précipitation des carbures Cr_7C_3 ou $Cr_{23}C_6$ puisse se produire au cours du revenu.

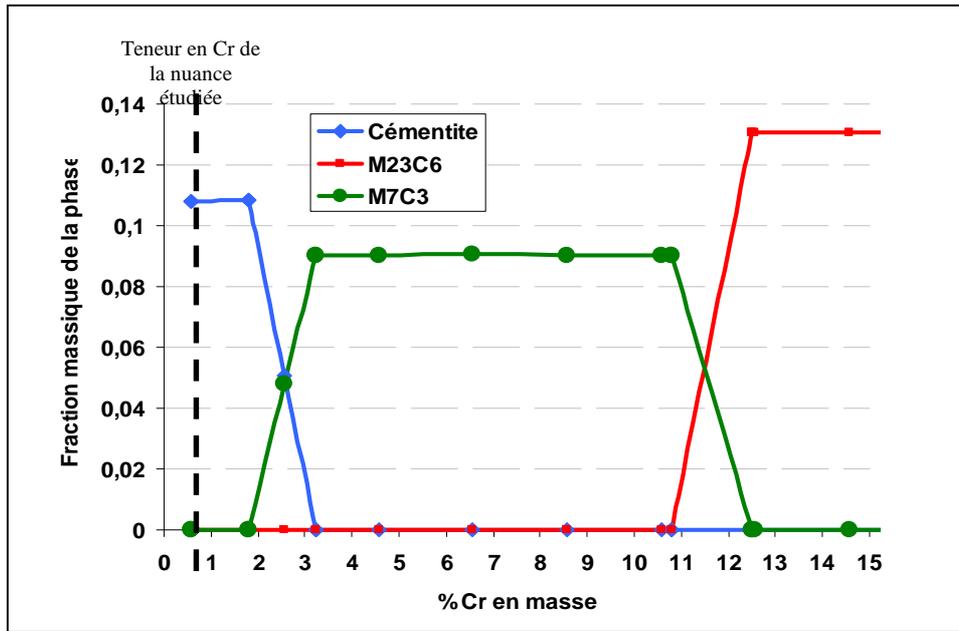


Figure IV.17 – Domaine de stabilité des phases à 650°C en fonction de la teneur en chrome dans un acier FeCCr à 0,6% de carbone -

IV.3.3 Évolution de la microstructure des alliages modèles au cours du revenu

L'évolution de la microstructure au cours du revenu des alliages modèles austénitisés puis trempés a été étudiée à l'aide d'un MEB-FEG, pour des échantillons revenu à 200°C, 400°C ou 600°C pendant une heure. Les résultats de ces observations sur la nuance modèle binaire FeC sont présentés sur la Figure IV.18. Les observations des autres nuances ternaires sont présentées sur la Figure IV.19 et les microstructures des nuances au chrome sont présentées sur la Figure IV.20.

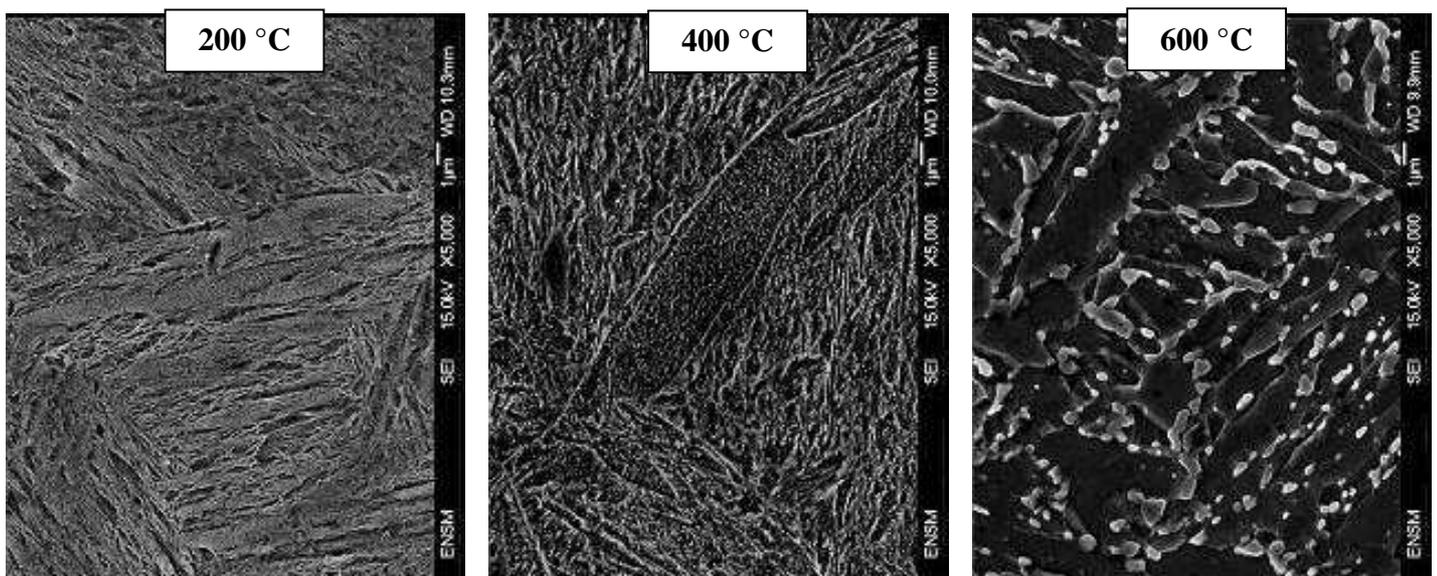


Figure IV.18 – Évolution de la structure de la nuance FeC au cours du revenu – Observation MEB-FEG.

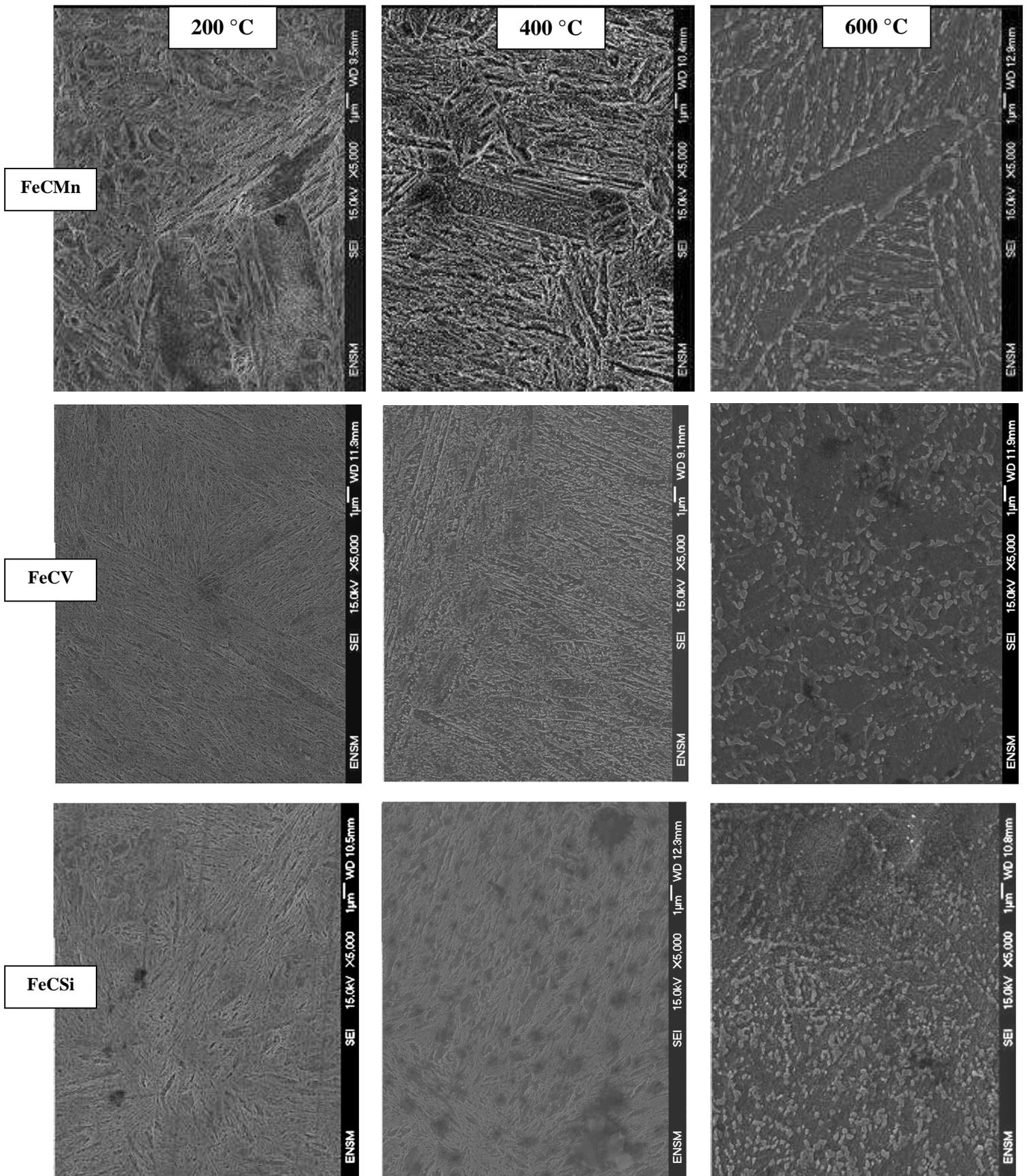


Figure IV.19 : Évolution au cours du revenu de la structure des alliages modèles FeCMn, FeCV et FeCSi austénitisés puis trempés : observation des états revenu à 200°C, 400°C et 600°C-

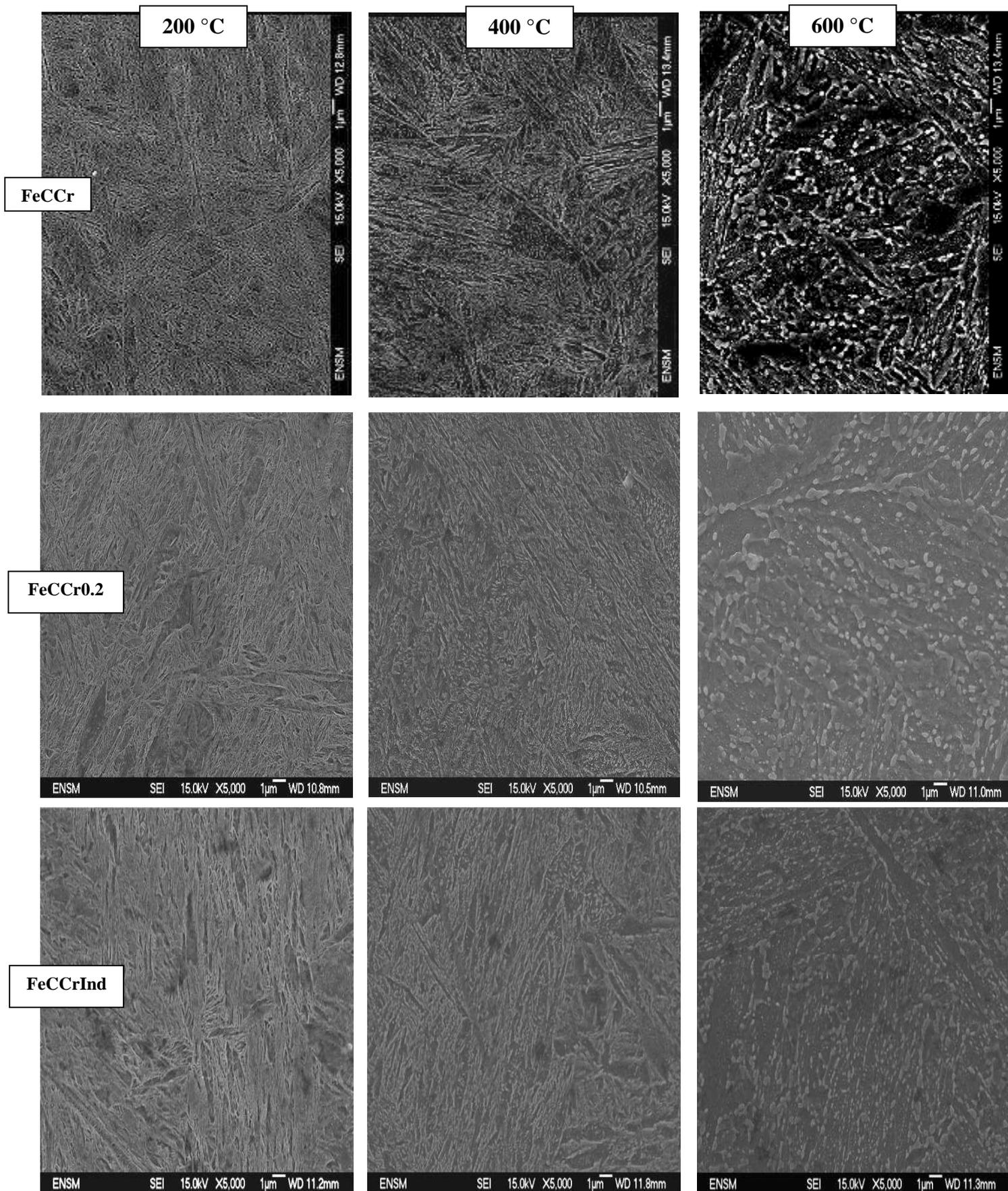


Figure IV.20 : Évolution au cours du revenu de la structure des nuances au chrome : observation des états revenu à 200°C, 400°C et 600°C-

Les observations ci-dessus sont toutes effectuées au même grandissement. Elles permettent ainsi de comparer la finesse des structures pour l'ensemble des alliages étudiés. La structure de l'alliage ternaire FeCCr (Figure IV.19) semble être la plus fine et conserve sa finesse au cours du traitement du revenu. Au contraire, la structure la plus grossière correspond à l'alliage binaire FeC (Figure IV.17). Nous avons montré précédemment (III.1) qu'il nous était impossible d'affiner la structure de l'alliage binaire FeC afin de la rendre comparable à celle des autres alliages.

Les observations des Figures IV.17, IV.18 et IV.19 mettent en évidence les changements microstructuraux de la matrice martensitique au cours du revenu. Après un revenu d'une heure à 200°C, la structure est encore fortement martensitique pour l'ensemble des alliages étudiés, les lattes martensitiques étant bien visibles.

Après un revenu à 400°C, pour toutes les nuances observées, des précipités de petites dimensions sont visibles dans la matrice alors qu'ils ne le sont pas pour un revenu à 200°C. Toutefois, pour un revenu effectué à 400°C, la structure de la nuance FeCSi est encore très fortement martensitique en comparaison des autres nuances, et la précipitation, bien que visible, est moins avancée pour cet alliage.

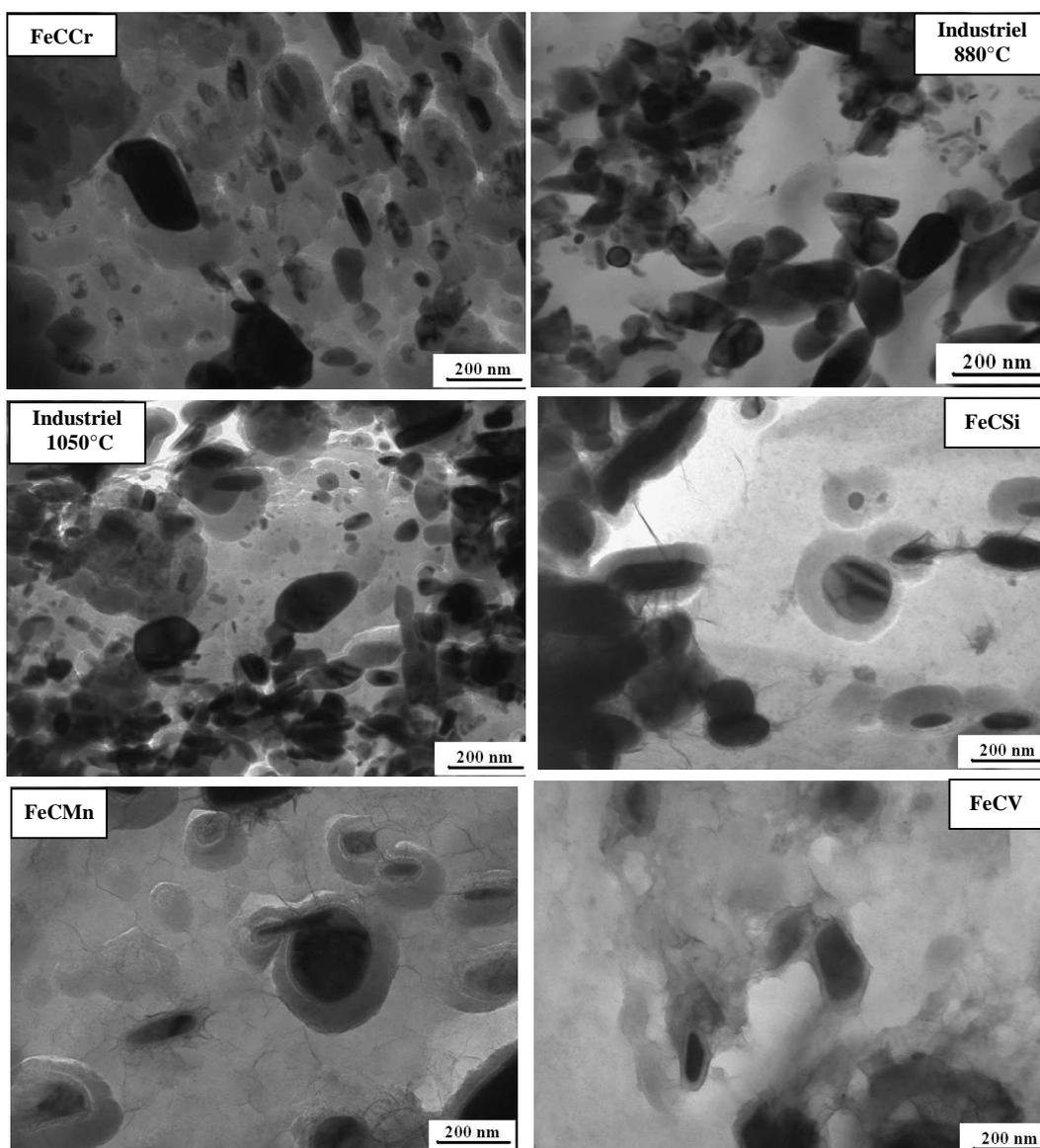
Après un revenu à 600°C, on observe pour l'ensemble des alliages étudiés, une précipitation homogène de cémentite dans la matrice. Le phénomène de sphéroidisation de la cémentite est clairement visible. En effet, afin de diminuer l'énergie d'interface, les précipités prennent progressivement une forme plus sphérique ; ce phénomène reste majoritairement visible sur les précipités qui se sont formés entre les lattes de martensite. Toutefois, la sphéroidisation de la cémentite semble être retardée en présence de Mn : à 600°C, celle-ci reste encore sous forme allongée dans le ternaire FeCMn ainsi que dans la nuance FeCCrInd qui contient également du manganèse. Cette observation est en accord avec les analyses de Miyamoto et al [Miy07] sur la cinétique de croissance des particules de cémentite dans des alliages à 0,6% de carbone contenant 1 et 2% de manganèse.

Afin d'approfondir les analyses de la précipitation en ce qui concerne la nature, la taille et la répartition des carbures, des observations MET seront réalisées dans la suite de ce travail.

IV.3.4 Nature et composition des précipités formés

IV.3.4.a Alliages modèles FeC, FeCMn, FeCSi et FeCV

Afin de pouvoir s'affranchir de l'effet de la matrice au cours de la microanalyse chimique sur les précipités formés pour une température de revenu étudiée (1 heure à 400°C ou 600°C), des répliques au carbone ont été réalisées sur les alliages ternaires *modèles* ainsi que sur la nuance industrielle austénitisée à 880°C ou 1050°C. Ces analyses ont permis d'étudier l'enrichissement en élément d'alliage des carbures. La Figure IV.21 présente les observations MET de la précipitation sur les états revenus à 600°C.



- Figure IV.21- Observation MET de la précipitation sur les répliques au carbone réalisées sur les échantillons revenus une heure à 600°C après trempe -

Ces observations mettent en évidence la présence de précipités de taille différente pour chacun des états étudiés. Ainsi, pour l'ensemble des alliages, on observe des précipités fins de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre et des précipités de taille supérieure, de l'ordre de 150 à 350 nm. De plus, on remarque que certains précipités se présentent sous la forme de bâtonnets semblant posséder une même orientation, alors que d'autres sont sphériques. Ces observations pourraient être expliquées par une durée de revenu insuffisante pour permettre la sphéroidisation de toutes les particules.

Des clichés de diffractions ont été réalisés sur ces précipités pour déterminer leur structure cristallographique. Les résultats obtenus sont similaires pour chacune des nuances considérées et mettent en évidence la présence de la cémentite. La Figure IV.22 présente un de ces clichés de diffraction réalisé sur un des précipités de la nuance FeCMn revenue une heure à 600°C.

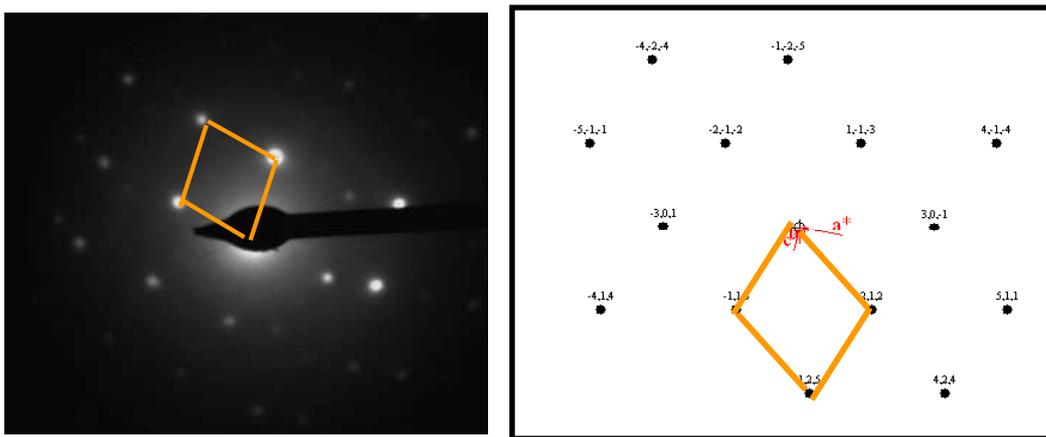


Figure IV.22 – Dépouillement d'un cliché de diffraction obtenu sur un précipité de la nuance FeCMn – a) Mise en évidence de la cémentite – axe de zone : $[1-83]$ – b) Simulation du cliché de diffraction à l'aide du logiciel CaRine –

Ainsi, pour l'ensemble des nuances étudiées, seuls les précipités de cémentite sont observés après un traitement de revenu à 600°C. Nous avons souhaité étudier la composition chimique de la cémentite, pour chacune des nuances, au moyen de microanalyses chimiques, afin de mieux appréhender les phénomènes de diffusion mettant en jeu les éléments d'alliages présents dans nos aciers.

La Figure IV.23 présente les résultats de la microanalyse réalisée sur les précipités de cémentite observés sur les états revenus à 400°C et 600°C dans le cas de l'alliage industriel austénitisé à 1050°C. Alors que la cémentite formée pendant un revenu à 600°C est enrichie à la fois en Mn, en Cr et en V, celle formée à 400°C ne présente qu'un léger enrichissement en

Cr. Le pic non indexé dans cette Figure correspond au pic du cuivre, le signal provenant du porte-objet utilisé.

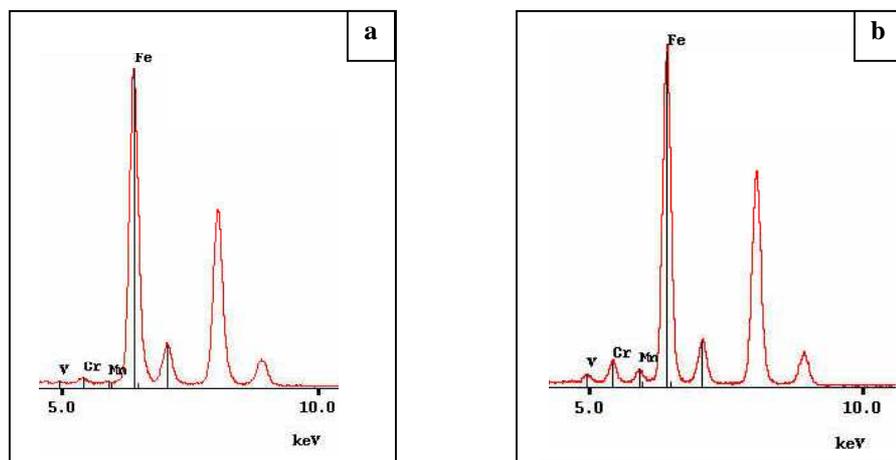


Figure IV23 – Résultats de la microanalyse effectuée sur les précipités de cémentite des états revenu de l’alliage industriel austénitisé à 1050°C- a) revenu une heure à 400°C – b) revenu une heure à 600°C–

Les mêmes analyses ont été effectuées sur les nuances ternaires et la nuance binaire FeC. Le Tableau IV.24 présente l’ensemble des résultats de l’analyse de la composition chimique des précipités.

	Revenu à 400°C	Revenu à 600°C
FeCMn	Fe ₃ C	(Fe,Mn) ₃ C
FeCCr	(Fe,Cr) ₃ C	(Fe,Cr) ₃ C
FeCV	Fe ₃ C	(Fe,V) ₃ C
FeCSi		Fe ₃ C
Industriel 880°C	Carbures de vanadium (Fe,Cr) ₃ C	Carbures de vanadium (Fe,Cr,Mn) ₃ C
Industriel 1050°C	Pas de carbures de vanadium (Fe,Cr) ₃ C	Pas de carbures de vanadium (Fe,Cr,Mn,V) ₃ C

Tableau IV. 24 – Composition chimique des précipités de cémentite-

L’étude de la nuance industrielle et de la nuance FeCMn montre que le manganèse n’est pas détecté dans la cémentite après un revenu à 400°C, alors que pour un revenu à 600°C, de la cémentite enrichie en manganèse est observée. Le manganèse diffuse donc dans la cémentite pour des températures de revenu supérieures à 400°C. En ce qui concerne le

chrome, nous constatons sa diffusion efficace dans la cémentite dès 400°C, puisque la cémentite est déjà enrichie en Cr pour une telle température de revenu. Le chrome diffuse donc à plus basse température que le manganèse. Pour la nuance ternaire FeCSi, on remarque que même pour une température de revenu élevée, le silicium a tendance à rester dans la ferrite et ne diffuse pas dans la cémentite. Enfin, lorsque l'on compare la structure de l'alliage industriel austénitisé à 880°C ou 1050°C, nous observons que seulement dans ce dernier la cémentite analysée après un revenu à 600°C est enrichie en V. Ce n'est pas le cas lorsque le vanadium n'a pas été remis en solution.

IV.3.4.b Cas des nuances au chrome

Les deux nuances FeCCr_{0,2} et FeCCrInd n'ayant pas fait l'objet de l'étude précédente, nous avons utilisé la méthode de dissolution électrolytique pour étudier la précipitation au revenu de ces deux alliages. Les états : brut de trempe et revenu à 200°C, 400°C et 600°C ont été étudiés. Les résultats obtenus à l'issue des mesures RX sur la poudre de carbures obtenue après chaque électrolyse sont présentés dans le Tableau IV.25, et comparés à ceux déjà obtenus pour l'alliage industriel.

	Brut	Revenu 200	Revenu 400	Revenu 600
FeInd 880	VC	VC + Fe ₅ C ₂	VC+Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C
FeInd 1050	-	Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C + Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C
FeCrInd	-	Fe ₃ C (mc)	Fe ₃ C (mc)	Fe ₃ C
FeCCr	-	X	Fe ₃ C (mc)	Fe ₃ C

Tableau IV.25 – Résultats des analyses RX réalisées sur les poudres de carbures obtenues après dissolution électrolytique de la matrice [légende : mc = mal cristallisée et X = résultat non disponible]-

Alors que dans le cas de la nuance industrielle les carbures de transition Fe₅C₂ sont observés dès les températures de revenu de 200°C et sont encore visibles pour des revenus de 400°C, ils ne sont pas observés sur les nuances FeCCrInd et FeCCr_{0,2}, et ce, quelle que soit la température de revenu considérée. En effet, pour ces deux alliages, seule la cémentite *mal cristallisée*² est observée pour des basses températures de revenu. La présence de silicium uniquement dans la nuance industrielle pourrait expliquer les différences observées dans la nature des précipités présents. Il stabiliserait les carbures de transitions métastables qui se forment pour des basses températures de revenu, retardant alors la précipitation de la

² On parle de cémentite *mal cristallisée* puisque les pics obtenus au cours de l'analyse sont mal définis et très larges du fait de la finesse des carbures analysés [Bru08]

cémentite, et l'adoucissement de la martensite. Ces résultats confirment en effet les analyses macroscopiques (dilatométrie, dureté) présentées plus tôt au cours de cette étude.

IV.3.5 Évolution de la taille des précipités

L'étude de la cinétique de croissance des précipités au cours du revenu a impliqué plusieurs méthodes de quantification de la taille des carbures se formant au cours du revenu. La méthode *a priori* la plus simple pour cette caractérisation est l'observation MEB-FEG. Toutefois, nous avons cherché, dans un premier temps, à utiliser d'autres méthodes pour l'étude de la taille des précipités, l'analyse au MEB-FEG ne paraissant pas être la plus adaptée au vu de la finesse des structures.

La première méthode employée est la mesure par granulométrie des poudres. Les poudres de carbures obtenues à l'issue des essais de dissolution électrolytique ont fait l'objet de cette étude. Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence de particules de l'ordre de 150 μm à 250 μm , en contradiction avec les observations microscopiques que nous avons pu mener au MEB-FEG et au MET laissant apparaître des précipités ne dépassant pas les 0,5 μm en taille. Cette contradiction a pu être levée par l'observation MEB-FEG de la poudre de carbures extraite. La Figure IV.26 présente les observations effectuées.

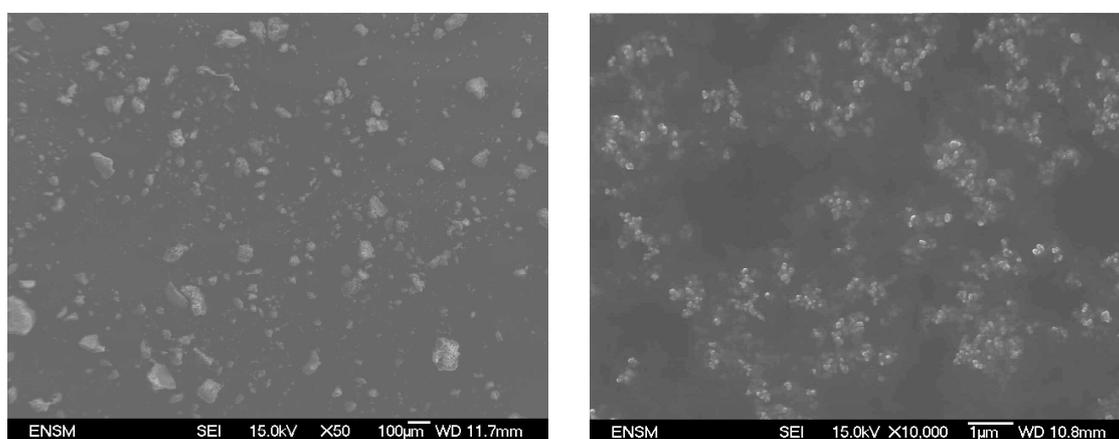


Figure IV.26 – Observation directe au MEB-FEG de la poudre obtenue lors de l'électrolyse des échantillons – a) poudre brute obtenue – b) poudre observée après désagglomération aux ultrasons –

Ces observations mettent en évidence le fait que la poudre de carbures s'agglomère très fortement. En effet, des agglomérats de l'ordre de 150 à 200 μm sont visibles sur la Figure IV.26a, confirmant les résultats de l'analyse granulométrique. Après un passage aux ultrasons, la poudre se désagglomère mais des amas de carbures sont toujours présents bien

que leur taille soit diminuée jusqu'à 200nm à 300nm. Toutefois, ces résultats montrent qu'il n'est pas possible d'obtenir par la méthode de granulométrie la taille des particules qui précipitent au cours du revenu, la présence d'agglomérats de carbures faussant les résultats.

Nous avons préparé des échantillons de poudre désagglomérée sur des grilles de films en carbone pour l'observation directe des carbures au MET. La Figure IV.27 présente les observations effectuées sur l'alliage industriel austénitisé à 880°C et revenu à 600°C.

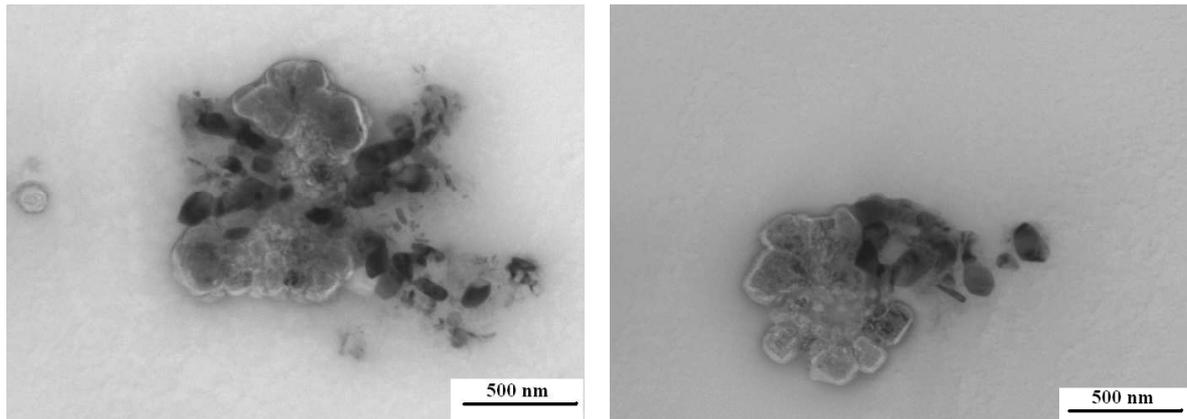


Figure IV.27 – Observation de la poudre au MET – Alliage industriel austénitisé à 880°C et revenu une heure à 600°C

Bien que ces observations permettent de visualiser les carbures présents, la quantification de la taille de précipités est délicate puisque certains carbures peuvent se superposer dans l'épaisseur du dépôt. En fait, seul l'imagerie en champ sombre peut donner avec certitude la taille des précipités. Malheureusement, ce type d'images ne peut être obtenu que précipité par précipité ce qui rend l'analyse extrêmement fastidieuse et l'obtention d'une bonne statistique pratiquement impossible.

Au vu de ces difficultés, nous avons décidé de nous limiter aux observations MEB-FEG, tout en étant conscient des limitations quant à la taille des particules analysables. La nuance industrielle, la nuance binaire FeC, et les nuances ternaires FeCCr, FeCV, FeCMn et FeCSi ont été soumises à des observations dans l'optique de quantifier les tailles de précipités présents (Figure IV.28).

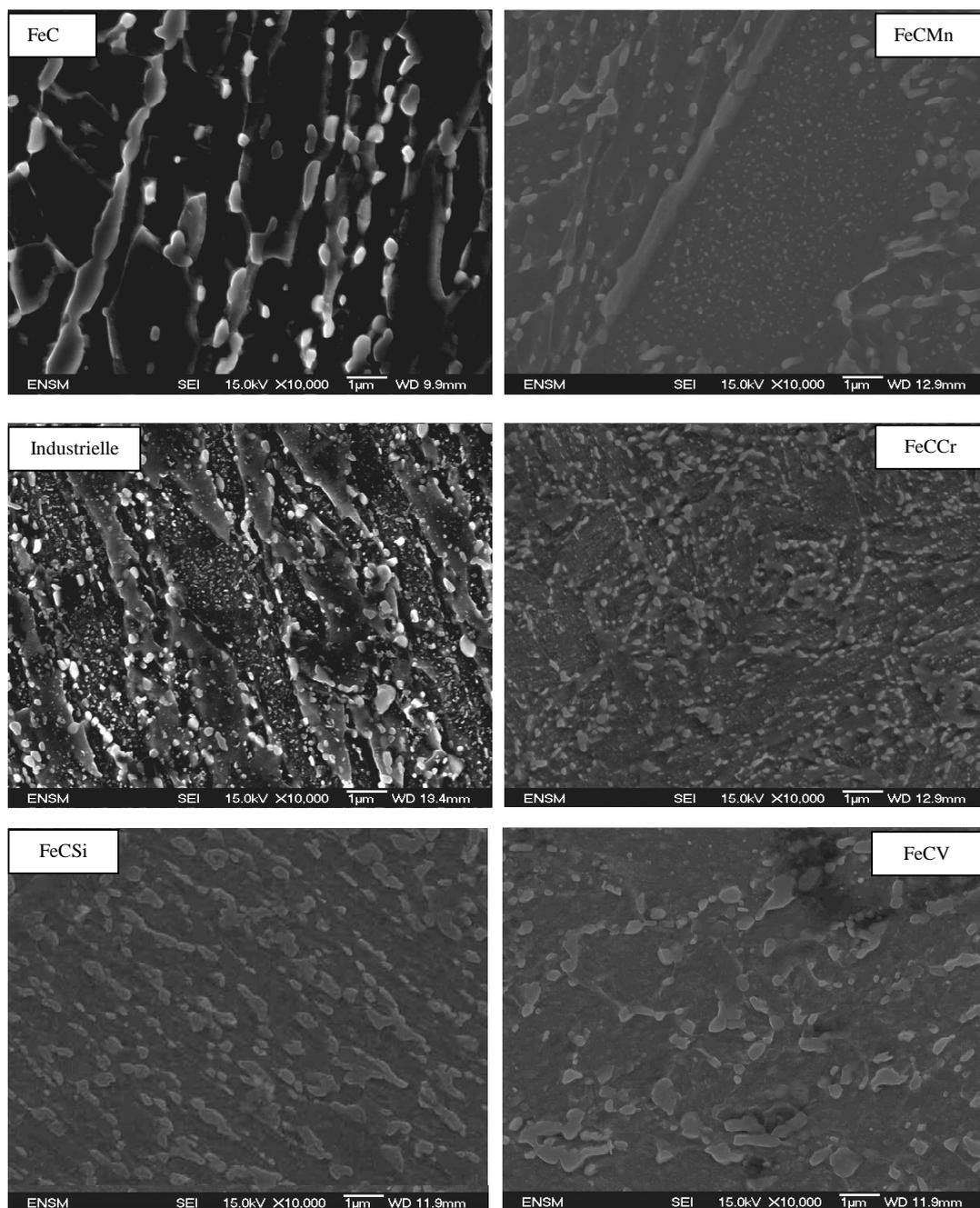


Figure IV.28 – Observation MEB-FEG de l'état de la précipitation à 600°C pour les différentes nuances étudiées –

La Figure IV.29 donne la taille approximative des carbures observés dans chaque nuance. Ces résultats ont été obtenus grâce à l'utilisation du logiciel AnalySis, par détermination du diamètre moyen des particules observées. Une statistique sur 300 à 400 particules a été réalisée pour chacune des nuances analysées.

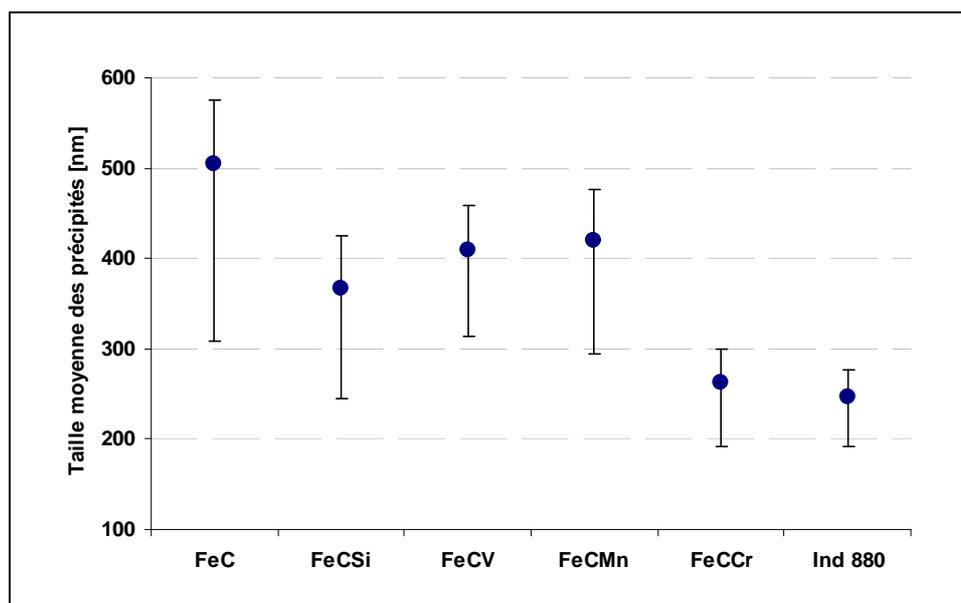


Figure IV.29 – Diamètre moyen des précipités de cémentite observée sur les états revenus 1h à 600°C pour chacune des nuances étudiées –

On remarque que les précipités de taille la plus fine sont obtenus pour la nuance industrielle et la nuance FeCCr, le diamètre moyen des plus gros précipités étant inférieur à 300nm pour ces deux alliages. Les carbures observés sur les nuances FeCV et FeCMn sont de tailles comparables. Par contre, les précipités de cémentite présents dans l’alliage binaire FeC sont les précipités de taille la plus importante. Ainsi, l’absence d’élément d’alliage dans cette nuance conduit à la formation d’une cémentite plus grossière. En présence de silicium, de manganèse ou de vanadium, la croissance des particules de cémentite est freinée par rapport à la nuance FeC non alliée. En présence de chrome, l’effet semble même davantage marqué. Il existe dans la littérature des études qui confirment que l’addition de manganèse, de silicium ou de chrome est connue pour retarder remarquablement la croissance de la cémentite [Hob72][Mmu69][Air68][Sak80][Bjö72]. L’effet de ces éléments d’alliage sur la croissance des particules s’explique par leur partitionnement entre la matrice et les précipités de cémentite.

Chapitre V

Un bilan : rôle des éléments d'alliage. Effets synergiques

La comparaison des structures et des comportements entre les alliages *modèles* et l'alliage industriel nous a permis de séparer les influences des éléments d'alliage qui entrent dans la composition de l'acier étudié. Dans ce chapitre, nous allons synthétiser les principales conclusions avancées précédemment.

V.1 Effet du manganèse

Le manganèse est un élément d'ajout classique dans les aciers. Il est couramment employé pour son influence sur le comportement mécanique mais également pour ses capacités à piéger le soufre sous forme de sulfure de manganèse MnS. Le soufre est nocif puisqu'il fragilise les aciers par un mécanisme de ségrégation intergranulaire. Dans de rares cas, nous avons observé des sulfures MnS dans la nuance industrielle, la taille des particules variant de 300 à 700 nm environ. La Figure V.1 expose les résultats d'analyse chimique d'une de ces inclusions.

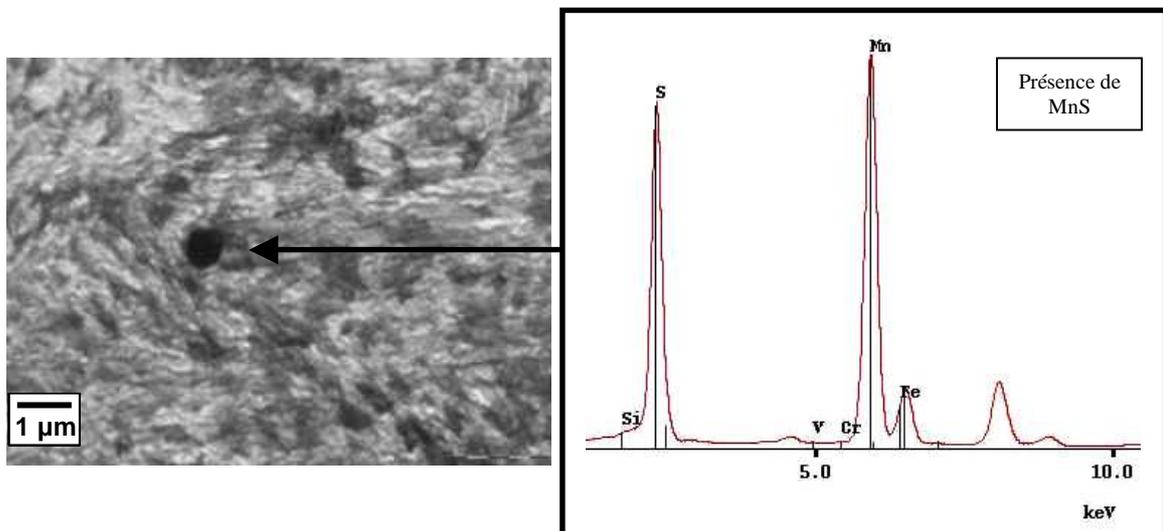


Figure V.1 – Résultats de microanalyse chimique MET-EDX mettant en évidence la présence de sulfures MnS dans l'alliage industriel. Analyse effectuée sur une réplique au carbone –

Le manganèse est le seul élément gammagène de l'acier étudié. Ce rôle stabilisateur de la phase austénitique a été mis en évidence par l'abaissement de la température de

transformation Ar_1 des nuances contenant du manganèse (Figure III .24). Nous avons constaté que dans les conditions de revenu étudiées, Mn diffuse dans la cémentite si la température de revenu est supérieure à 400°C. Par ailleurs, nous avons pu établir que le procédé de sphéroidisation de la cémentite est freiné en présence de Mn. En effet, la cémentite précipitant entre les lattes de martensite garde une forme allongée pour des températures de revenu aussi élevées que 600°C (Figure V.2).

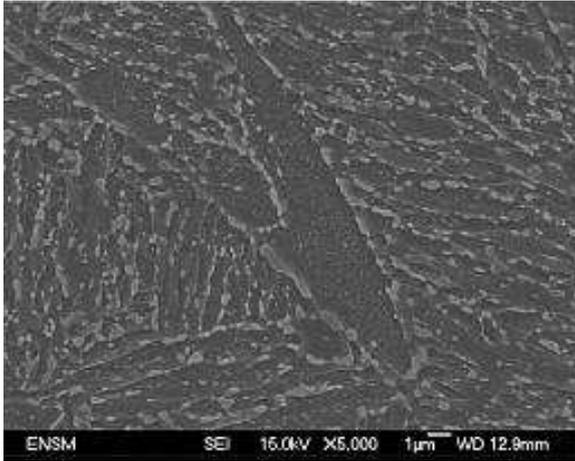


Figure V.2 –Observation MEB-FEG de la microstructure de l'alliage FeCMn revenu une heure à 600°C – photo déjà présentée Figure IV.19

V.2 Effet du chrome

Le chrome est couramment utilisé dans les aciers pour ses propriétés carburigènes. Pour des teneurs en Cr suffisamment élevée (> 2% massique), de par la précipitation de carbures de chrome (Cr_7C_3 et $Cr_{23}C_6$) vers des températures de revenu de l'ordre de 500°C à 550°C, un phénomène de durcissement secondaire peut être observé [Lev04].

Dans nos alliages, la teneur en chrome (proche de 0,57%) est insuffisante pour que ces carbures précipitent : pour des températures de revenu de l'ordre de 550-600°C, seule une chute progressive de la dureté a été observée. Cependant, la forte affinité du chrome pour le carbone conduit à la formation d'une cémentite enrichie en Cr dès que les conditions de diffusion le permettent : la cémentite alliée de type $(Fe,Cr)_3C$ est présente après un revenu à 400°C (Tableau IV.24).

Un effet de durcissement en solution solide est observé dans les nuances ternaires FeCCr et FeCCr0.2, contenant respectivement 0,57% et 0,2% de chrome, pour des températures de revenu supérieures à 400°C. Une variation de dureté, de l'ordre de 50 à 60 HV entre les deux

nuances est constatée, la nuance la plus enrichie en chrome présentant la dureté la plus élevée (Figure IV.16b).

V.3 Effet du vanadium

Le vanadium est un élément qui possède un pouvoir carburigène très élevé. Dans notre étude, sa présence dans l'acier étudié s'est révélée essentielle pour ses caractéristiques.

D'une part, le vanadium bloque la croissance du grain austénitique jusqu'à une température T_0 de l'ordre de 900°C (Figure III.27). Ce sont les carbures de vanadium, stables jusqu'à cette température qui sont responsables de ce phénomène. La dissolution de ces carbures dans la matrice est à l'origine d'une croissance des grains austénitiques extrêmement rapide pour des températures d'austénitisation supérieures à T_0 . De part la présence des carbures de vanadium, l'acier industriel est très sensible à la température d'austénitisation. Deux états structuraux peuvent alors être obtenus en fonction de la température d'austénitisation choisie :

- une structure à grains fins (environ 10 μm), avec une matrice appauvrie en vanadium puisque celui-ci se retrouve piégé dans les particules de carbures.
- une structure à gros grains (de taille supérieure à 70 μm), avec une matrice enrichie en vanadium.

Nous avons montré que le choix de l'état structural de l'acier conditionne son comportement au revenu en particulier pour des hautes températures de revenu (supérieures à 500-550°C).

D'autre part, au cours de l'étude du comportement au revenu de la nuance *modèle* ternaire FeCV, un léger *aplatissement* de la courbe de revenu est observé pour les températures de revenu de l'ordre de 550-600°C. (Figure IV.16). L'origine de ce phénomène pourrait être attribuée à la présence d'une fine précipitation de carbures de vanadium, comme suggéré par certaines études bibliographiques [Lee08].

V.4 Synergie du chrome et du vanadium

Nous avons observé un phénomène de durcissement secondaire sur la nuance industrielle austénitisée à 1050°C pour des températures de revenu proches de 550°C. La Figure V.3 synthétise les résultats obtenus pour les alliages *Industriel 1050°C*, *Industriel 880°C* ainsi que les nuances *modèles* ternaires FeCCr et FeCV.

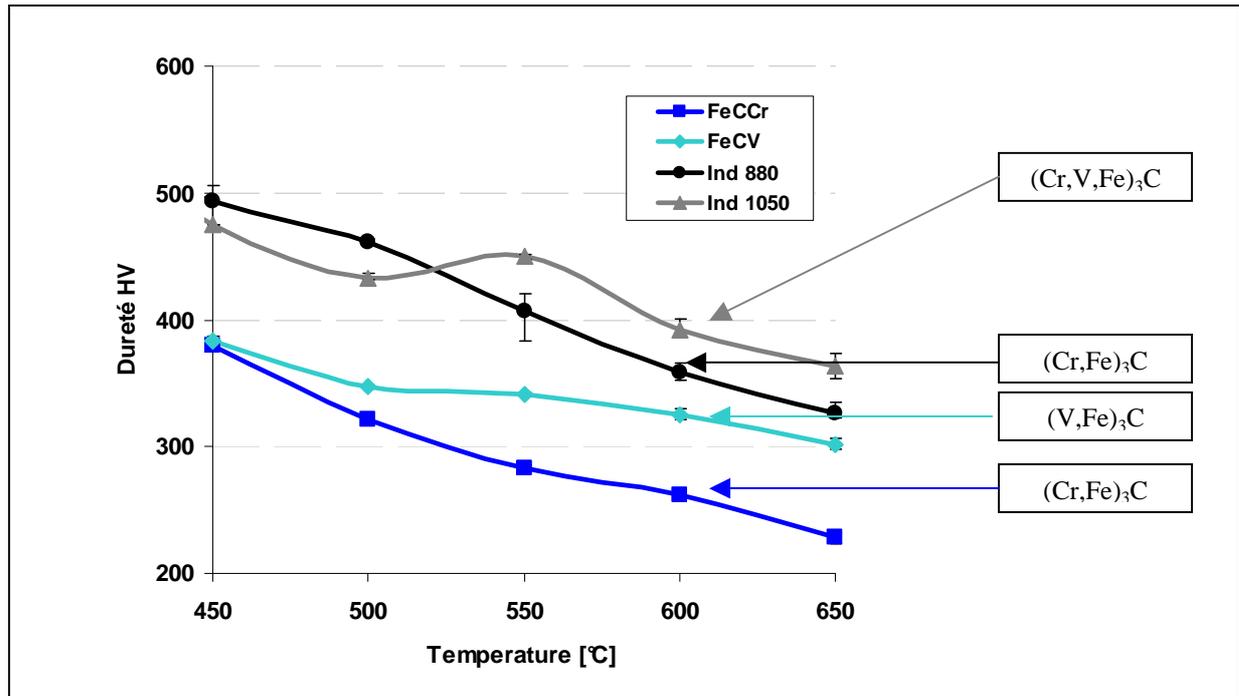


Figure V.3 – Courbes de dureté pour la gamme de températures de revenu de 450°C à 650°C – Nuance industrielle austénitisée à 1050°C ou 880°C, nuance FeCCr et FeCV – En encadré : type de précipités observés après un revenu d'1 heure à 600°C -

Ainsi, au vu de ces résultats, il apparaît que le phénomène de durcissement secondaire n'est visible que pour la nuance industrielle austénitisée à haute température. L'absence de ce phénomène sur la nuance industrielle austénitisée à 880°C souligne la nécessité de la remise en solution du vanadium au cours du traitement d'austénitisation pour l'apparition du durcissement secondaire. De plus, le vanadium seul ne suffit pas à expliquer la présence de ce durcissement secondaire puisque seul un ralentissement de la perte de dureté est observé dans cette gamme de température pour la nuance ternaire FeCV. Dans la nuance ternaire FeCCr, dépourvue de vanadium, le durcissement secondaire n'est pas non plus observé.

La présence seule du chrome ou du vanadium dans la cémentite pour des températures de revenu élevées ne suffit donc pas à expliquer le phénomène de durcissement secondaire observé dans la nuance industrielle mais pas dans les nuances ternaires. Dans la nuance industrielle austénitisée à 1050°C, la cémentite de type $(Cr,V,Fe)_3C$ semble donc être responsable du durcissement secondaire observé.

Nous avons cherché à quantifier les effets individuels des éléments d'alliage sur la dureté. Pour cela, nous avons déterminé le gain de dureté ΔHv constaté en présence de l'élément X (X= Cr, V et Mn), l'alliage binaire FeC étant considéré comme l'alliage de référence. Les résultats sont présentés en fonction de la température de revenu sur la Figure V.4. Pour compléter cette analyse, nous nous sommes basés sur les résultats obtenus par Grange et al [Gra77], en fonction de la composition de nos alliages (0,18% de vanadium, 0,57% de chrome et 0,48% de manganèse).

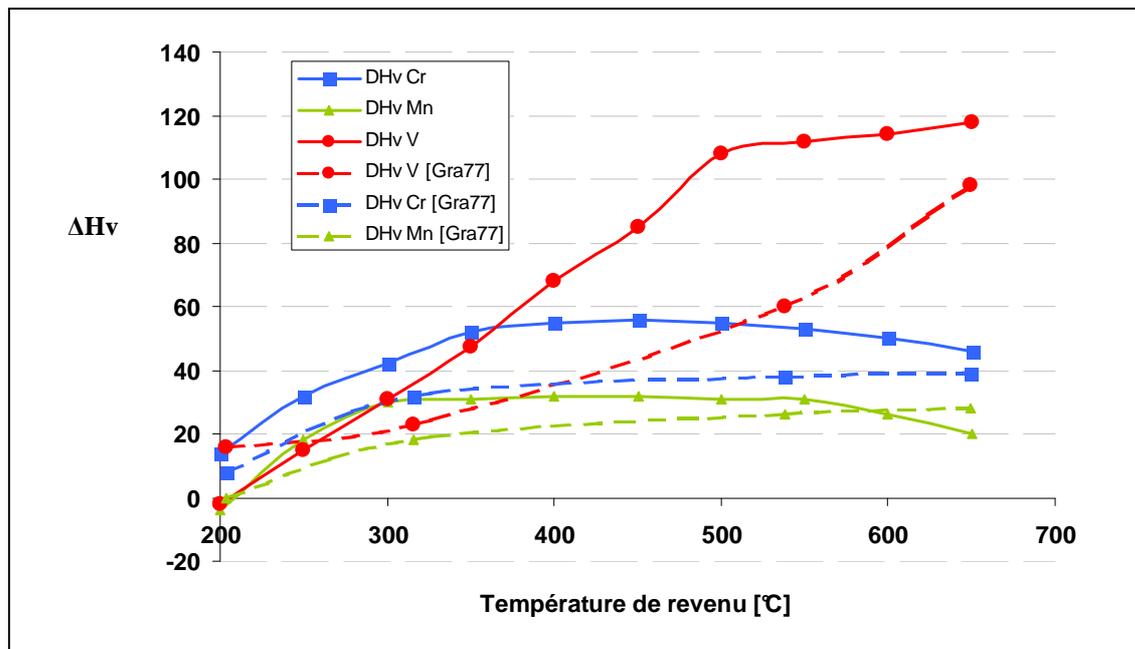


Figure V.4 – Effet de la teneur en élément d'alliage sur l'augmentation de la dureté en fonction de la température de revenu appliquée. Comparaison entre nos travaux et les travaux de Grange et al [Gra77]. -

Un bon accord existe entre nos résultats et ceux de Grange et al. Effectivement, nous constatons que le manganèse et le chrome présentent un faible effet sur la dureté, et celui-ci n'est que très peu dépendant de la température de revenu. Par contre, en ce qui concerne le vanadium, son effet sur l'augmentation de la dureté est important et il augmente fortement avec la température de revenu. Après un revenu à 650°C, une augmentation de près de 120 HV est visible, pour seulement 0,18% de vanadium.

Nous avons également déterminé la variation de la dureté au cours du revenu entre la nuance binaire FeC et la nuance *Industriel 1050°C*. Les résultats ont été comparés à la somme des variations de dureté déterminées précédemment. La Figure V.5 présente les résultats obtenus.

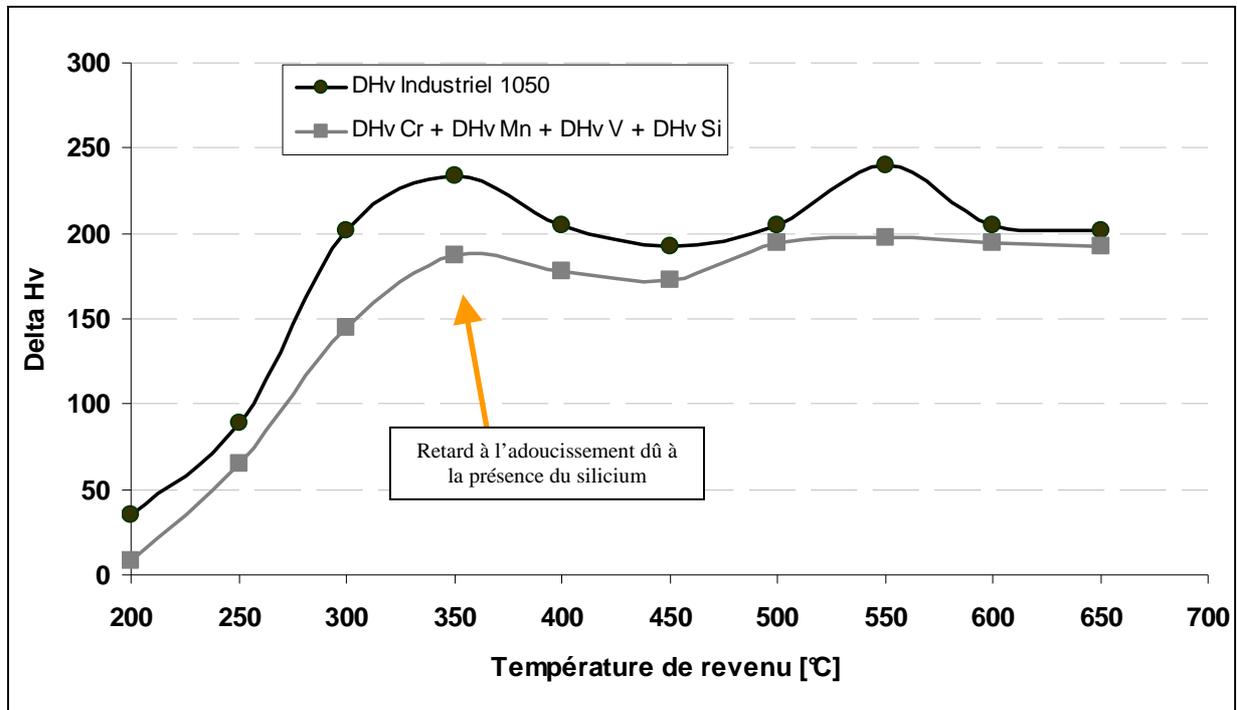


Figure V.5 – Comparaison entre le gain de dureté constaté sur la nuance *Industriel 1050°C* et la somme des gains de dureté des nuances ternaires -

Dans toute la gamme de températures, la variation de la dureté de l'alliage *Industriel 1050°C* est supérieure à la somme des variations de dureté dues aux éléments d'alliages qu'elle contient. La présence conjointe des éléments d'alliage permet donc le maintien d'une dureté plus élevée au cours du revenu.

Ainsi, l'étude de la présence conjointe de plusieurs éléments pourrait être intéressante pour la compréhension de certains phénomènes se produisant au cours du revenu. Dans le cas des éléments d'alliages présents dans l'acier étudié, des effets synergiques dus à la présence du chrome et du vanadium sont constatés.

V.5 Effet du silicium

Après un revenu à 400°C, la structure de l'alliage ternaire *modèle* FeCSi est encore fortement martensitique (Figure IV.19). La présence de silicium dans l'acier permet de retarder de manière considérable la perte de la dureté se produisant au cours du revenu, pour une gamme de température comprise entre 200°C et 350°C. (Figure IV.15).

Son effet sur la précipitation se traduit par la stabilisation des carbures métastables Fe₅C₂ jusqu'à des températures de revenu de 400°C (Figure IV.25). La cémentite précipite alors pour des températures de revenu plus élevées qu'en absence de silicium.

Parmi tous les éléments d'alliage étudiés au cours de ce travail, le silicium est le seul qui permet de conserver une dureté élevée pour les faibles températures de revenu.

Chapitre VI

Perspectives : Le silicium est-il indispensable ?

I.1 Introduction

VI.1.1 Rôle bénéfique du silicium

Au cours de cette étude, l'influence du silicium comme élément d'alliage dans les aciers au carbone, a été fortement mise en évidence. Il est apparu deux effets majeurs du silicium en tant qu'élément d'addition :

- il provoque le retard de l'adoucissement de la martensite au cours du revenu
- il retarde la transformation des carbures en cémentite via la stabilisation des premiers carbures métastables $\epsilon\text{-Fe}_5\text{C}_2$

Ainsi, la présence d'un tel élément est bénéfique à nos aciers, puisqu'il permet d'en améliorer la résistance au revenu.

Néanmoins, du point de vue technologique, la présence de silicium dans l'acier étudié s'est montrée être un paramètre bloquant pour son utilisation. En effet, au cours du processus de mise en forme de l'acier, un état d'oxydation dû à la transformation à chaud est observé en surface en présence de silicium. Ces oxydes sont extrêmement nocifs pour le procédé de mise en forme utilisé. La suite de notre étude sera alors consacrée à la recherche d'une nouvelle composition d'acier, qui pourrait garder les principaux avantages de la nuance industrielle, sans la présence gênante du silicium dans sa composition.

Une étude bibliographique sur divers éléments pouvant se substituer au silicium a alors été effectuée en ce sens, dans le but d'élaborer et d'étudier de nouvelles nuances pouvant correspondre au besoin exprimé.

VI.1.2 Quel élément pour se substituer au silicium ?

Le silicium dans l'acier :

- est un élément α -gène
- est non carburigène
- présente une grande solubilité dans la ferrite et n'est donc pas présent dans Fe_3C

- retarde le retour à l'équilibre de la maille martensitique

Nous avons donc soumis à une analyse critique l'ensemble des éléments chimiques pouvant être employés dans les aciers, en cherchant celui ou ceux qui présenteraient des caractéristiques similaires à celles du silicium.

Nous avons considéré en premier lieu les éléments α -gènes. L'aluminium, le béryllium, le tungstène, le vanadium, le titane, le chrome et l'arsenic répondent à ce critère. Parmi eux, seuls l'aluminium, le béryllium et l'arsenic sont à la fois α -gènes et non carburigènes. Nous avons donc choisi dans la suite de cette étude de nous intéresser à ces trois éléments chimiques en particulier.

VI.1.2.a Cas particulier de l'arsenic

De nombreuses sources ont montré l'influence néfaste de la présence d'arsenic dans les aciers alliés. En effet, comme l'étain, le phosphore ou l'antimoine, cet élément élève la température de transition ductile / fragile de l'acier avant traitement thermique et encore plus après un traitement de revenu [Ben71]. Tel le phosphore et l'antimoine, l'arsenic ségrègerait sur les joints de grains de l'ancienne austénite et les fragiliserait. De plus, ce phénomène de ségrégation est renforcée dans le cas où les aciers contiennent certains éléments d'alliage (comme le manganèse et le chrome), ou des impuretés, qui favorisent alors la coségrégation.

De part les mauvaises propriétés que l'ajout d'arsenic peut apporter à nos alliages, l'utilisation de cet élément pour remplacer le silicium a été écartée.

VI.1.2.b Étude des propriétés du béryllium et de l'aluminium

Il convient maintenant d'analyser les effets possibles d'un ajout d'aluminium ou de béryllium. Le Tableau VI.1 résume les propriétés de ces deux éléments obtenues à partir des données bibliographiques.

	Silicium	Aluminium	Beryllium
Structure	Diamant a = 5,430 Å	Cfc a = 4,0409Å	Hexagonal a = 2,2410 Å c = 3,5771 Å c/a = 1,57
Température de fusion	1410 °C	660 °C	1280 °C
densité	2,53	2,70	1,82
Solubilité dans α	13,5%	12%	7,5%
Solubilité dans γ	2%	0,6%	inconnue
Effets dans l'acier	Alphagène Non carburigène Graphitisant Désoxydant	Alphagène Non carburigène Graphitisant jusqu'à 4% Désoxydant	Alphagène Non carburigène
Autres effets	↑ la trempabilité ↑ la résistance au revenu	Précipitation de AlN aux joints de grains	

Tableau VI.1 – propriétés des éléments aluminium et béryllium – comparaison avec le silicium -

L'addition du béryllium dans les aciers pose des difficultés. D'abord, son incorporation se fait généralement sous forme d'alliage-mère à base de cuivre, à faible teneur en béryllium, impliquant ainsi l'introduction d'importante quantité de cuivre. De plus, les oxydes de béryllium étant extrêmement toxiques, il est nécessaire de prendre des précautions de sécurité lors de l'addition de cet élément. Quant à l'aluminium, son utilisation en tant qu'élément d'alliage s'avère plus simple et il possède des propriétés plus proches de celles du silicium. Pour ces raisons, et puisque l'aluminium semble davantage correspondre aux effets que nous recherchons, l'addition de béryllium a été écartée au profit d'un ajout d'aluminium.

L'aluminium est souvent employé dans les aciers contenant de l'azote pour ses capacités à former une fine dispersion de nitrures AlN qui ralentissent la croissance du grain austénitique. [Pit31]. De faibles ajouts d'aluminium dans les aciers, de l'ordre de 0,10%, suffisent à produire ces effets. De nombreux travaux ont été conduits pour comprendre le rôle de ces nitrures stables à haute température. Cependant, il existe peu d'études sur le comportement au revenu des aciers martensitiques à l'aluminium. Citons toutefois les travaux de Leslie et al. [Les78] qui ont mis en évidence le rôle de l'aluminium sur le retard à la précipitation de la cémentite, sur des aciers à très faible teneur en carbone (de l'ordre de 0,023% massique). Ces auteurs ont observés que pour un alliage ne contenant pas d'aluminium, pour des revenus de l'ordre d'une heure, les carbures ϵ sont déjà entièrement remplacés par la cémentite après un revenu à 250°C alors que pour un même alliage contenant 0,43% d'aluminium, les deux

sortes de carbures coexistent encore pour cette température de revenu. L'effet de l'aluminium sur le retard à la précipitation de carbures (dans l'austénite) a également été souligné par Girault et al. [Gir02] pour des aciers TRIP à 0,1% massique de carbone, bien que cet effet soit moins marqué pour l'aluminium que pour une même quantité de silicium.

VI.1.2.c Détermination de la teneur en aluminium

Notre choix se portant sur l'aluminium en substitution du silicium, des calculs via le logiciel ThermoCalc™ ont été réalisés de manière à ajuster la teneur en aluminium et ne pas modifier trop fortement les températures de transformation de l'alliage (en l'occurrence A_{c3} et M_s) (Figure VI.3). On remarque alors que la teneur en aluminium influe de manière plus importante sur la température A_3 de l'alliage que celle de silicium. A titre d'exemple, une teneur en aluminium de 1% élève la température de mise en solution d'environ 150°C par rapport à un alliage ne contenant pas d'aluminium, tandis que l'effet d'une même teneur en silicium augmente de seulement 30°C cette même température. Afin de conserver une température A_3 suffisamment proche à celle d'un alliage contenant 1,5% de silicium, une teneur en aluminium ne dépassant pas 0,5% est à envisager.

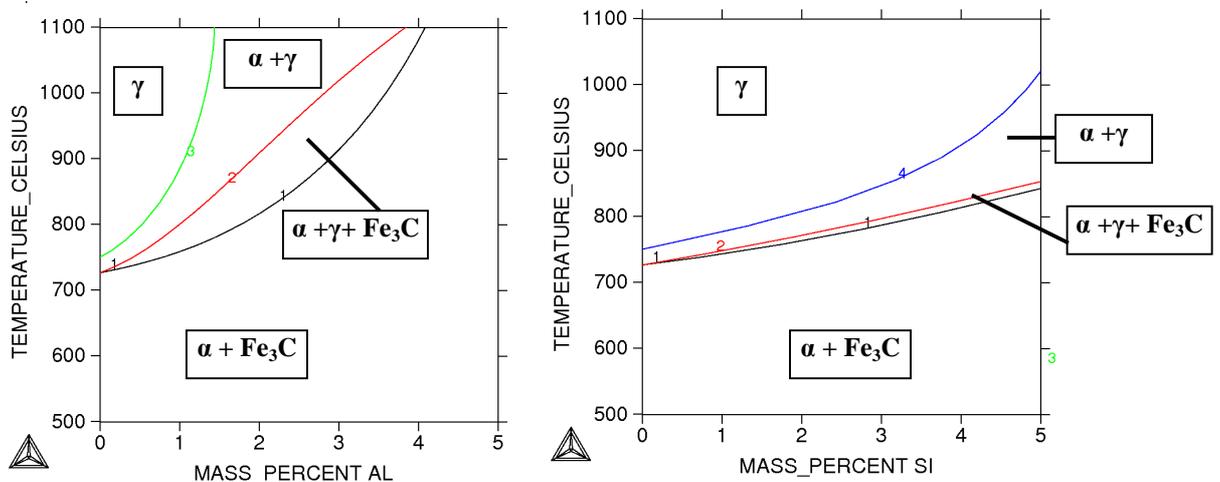


Figure VI.2 – Diagramme de phase des alliages – a) Alliage ternaire FeAl – b) alliage ternaire FeSi

De plus, d'autres études ont montré l'influence de l'aluminium sur la température M_s (Figure VI.3). Contrairement aux autres éléments présents dans l'alliage, la température de début de transformation martensitique augmente avec la teneur en aluminium.

Au vu de ces différentes constatations, nous avons opté pour une teneur finale d'aluminium avoisinant 0,35% massique. Cette teneur permet d'obtenir une température

d'austénitisation proche de celle de l'alliage contenant 1,51% de silicium sans modifier considérablement la température de début de transformation martensitique.

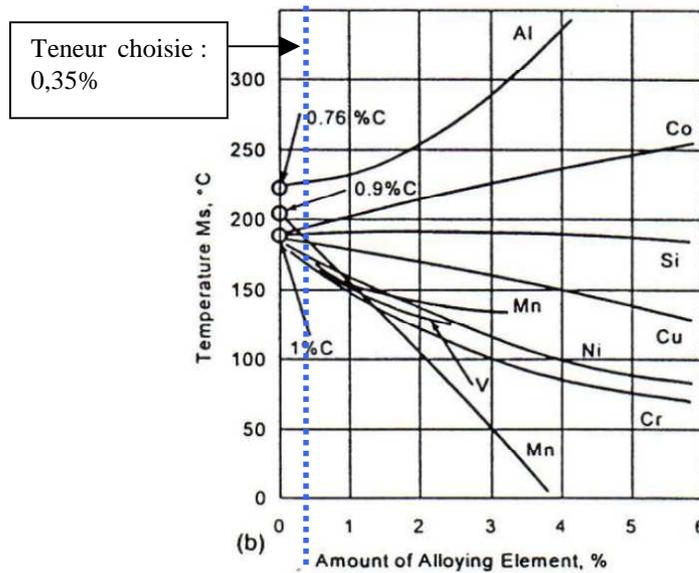


Figure VI.3 – Influence de divers éléments d’alliage sur la température M_s

VI.I.3 Élaboration des nouvelles nuances

Deux nuances à l’aluminium ont alors été élaborées au laboratoire selon le mode opératoire décrit au chapitre II : une nuance ternaire $FeCAI$, et une nuance que nous noterons $FeCAIX$ dont la composition est proche de celle de la nuance industrielle, seul le silicium étant remplacé par l’aluminium. La composition réelle de ces deux alliages est précisée sur le Tableau VI.4.

	C	Al	Cr	Mn	V
FeCAIX	0,6	0,33	0,57	0,48	0,18
FeCAI	0,59	0,35	-	-	-

Tableau VI.4 – Composition des deux nuances à l’aluminium

Afin d’étudier les propriétés que l’aluminium confère à nos alliages, ces deux nuances ont fait l’objet des mêmes études de caractérisation que les nuances initialement élaborées. Tout d’abord la caractérisation des structures initiales a été réalisée. Des études de dilatométrie pour la détermination des points de transformation ont également été conduites. Le comportement au revenu de ces deux nuances a ensuite été étudié, et la précipitation au revenu a été analysée par le couplage des méthodes de dissolution électrolytique et de diffraction RX.

VI.2 Comportement des alliages à l'aluminium

VI.2.1 Caractérisation des structures initiales des nuances

A titre d'exemple, les structures obtenues pour les températures extrêmes d'austénitisation sont montrées sur la Figure VI.5. Les résultats de l'analyse quantitative de la taille de grains en fonction de la température d'austénitisation sont présentés sur la Figure VI.6. Dans toute la gamme de températures étudiée (850°C à 1050°C), la structure de l'alliage FeCAIX est bien plus fine que celle de l'alliage ternaire FeCAI. De plus, l'évolution de la taille de grains avec la température est bien différente.

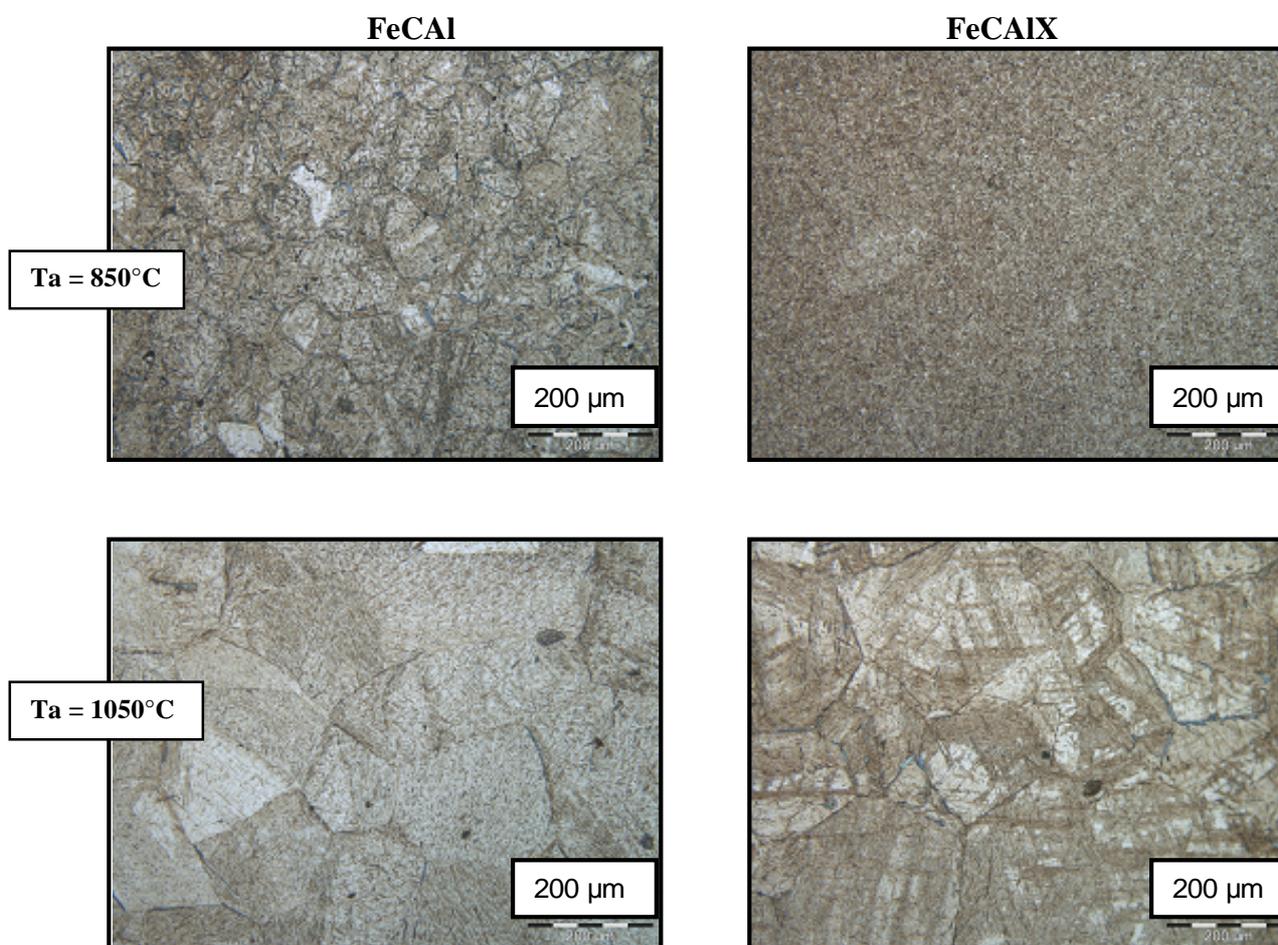


Figure VI.5 – Observation optique de l'influence de la température d'austénitisation sur la taille de grains austénitiques des alliages FeAl et FeCAIX

Alors que l'effet des carbures de vanadium sur le blocage de la croissance des grains est de nouveau observé pour l'alliage FeCAIX, sa taille de grains commençant à croître pour des températures d'austénitisation supérieures à 900°C, dans le cas de l'alliage FeCAI, dépourvu de vanadium, la croissance des grains est bien plus rapide et commence dès les plus basses températures.

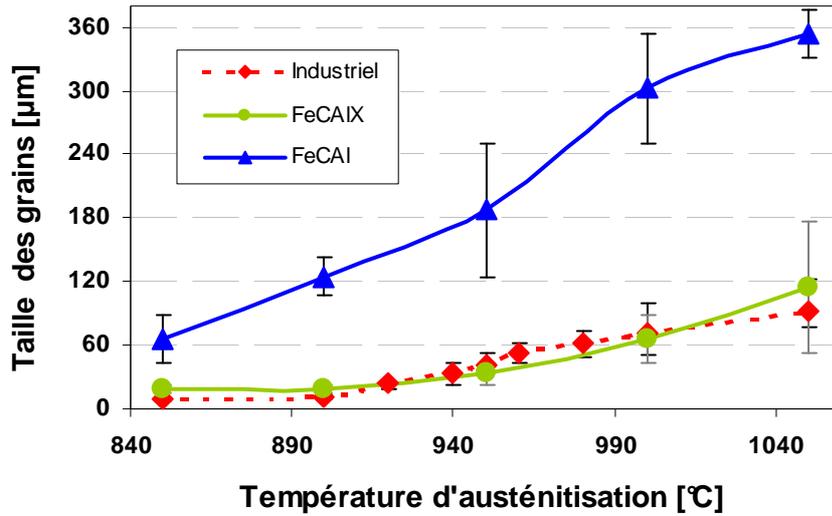


Figure VI.6 – Evolution de la taille de grains en fonction de la température d'austénitisation appliquée – cas des alliages FeCAI, FeCAIX et industriel.

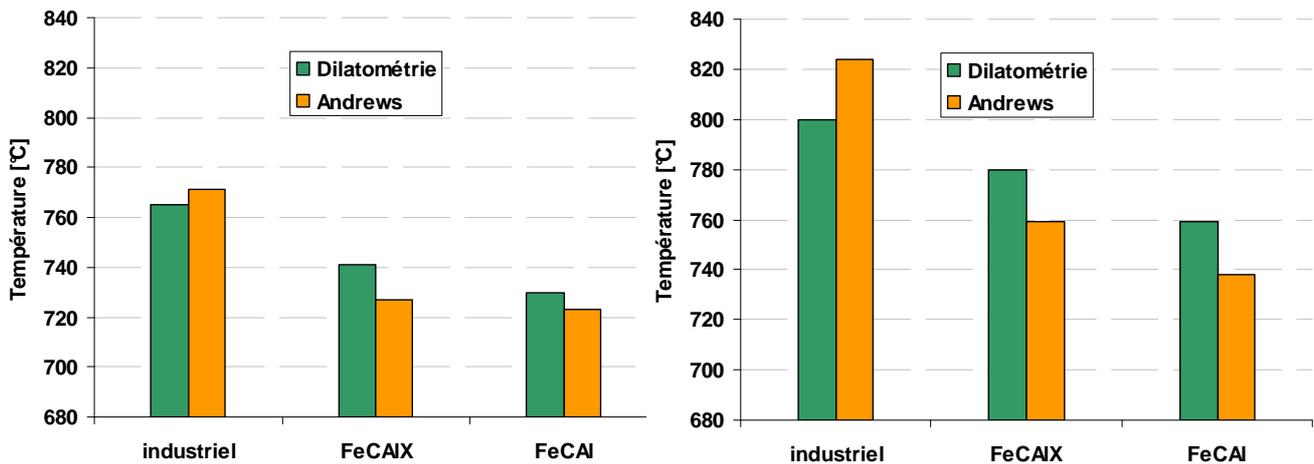


Figure VI.7 – Comparaison des températures de transformation au cours du chauffage ou du refroidissement des alliages -

VI.2.2 Détermination des points caractéristiques de transformation

Les températures de transformations des deux alliages à l'aluminium ont été déterminées par des mesures dilatométriques puis comparées aux résultats obtenus sur la nuance industrielle (Figure VI.7). Les températures de transformation au chauffage des nuances FeCAIX et FeCAI sont inférieures à celle de l'alliage industriel. Les températures de transformations les plus basses sont celles de la nuance ternaire FeCAI. Sur la Figure VI.7, les températures obtenues avec la formule d'Andrews ont également été reportées, elles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus.

Après la caractérisation de ces états initiaux, l'étude du comportement au revenu de ces deux nuances à l'aluminium a été réalisée.

VI.2.3 Étude du comportement au revenu des nuances à l'aluminium

VI.2.3.a Étude macroscopique

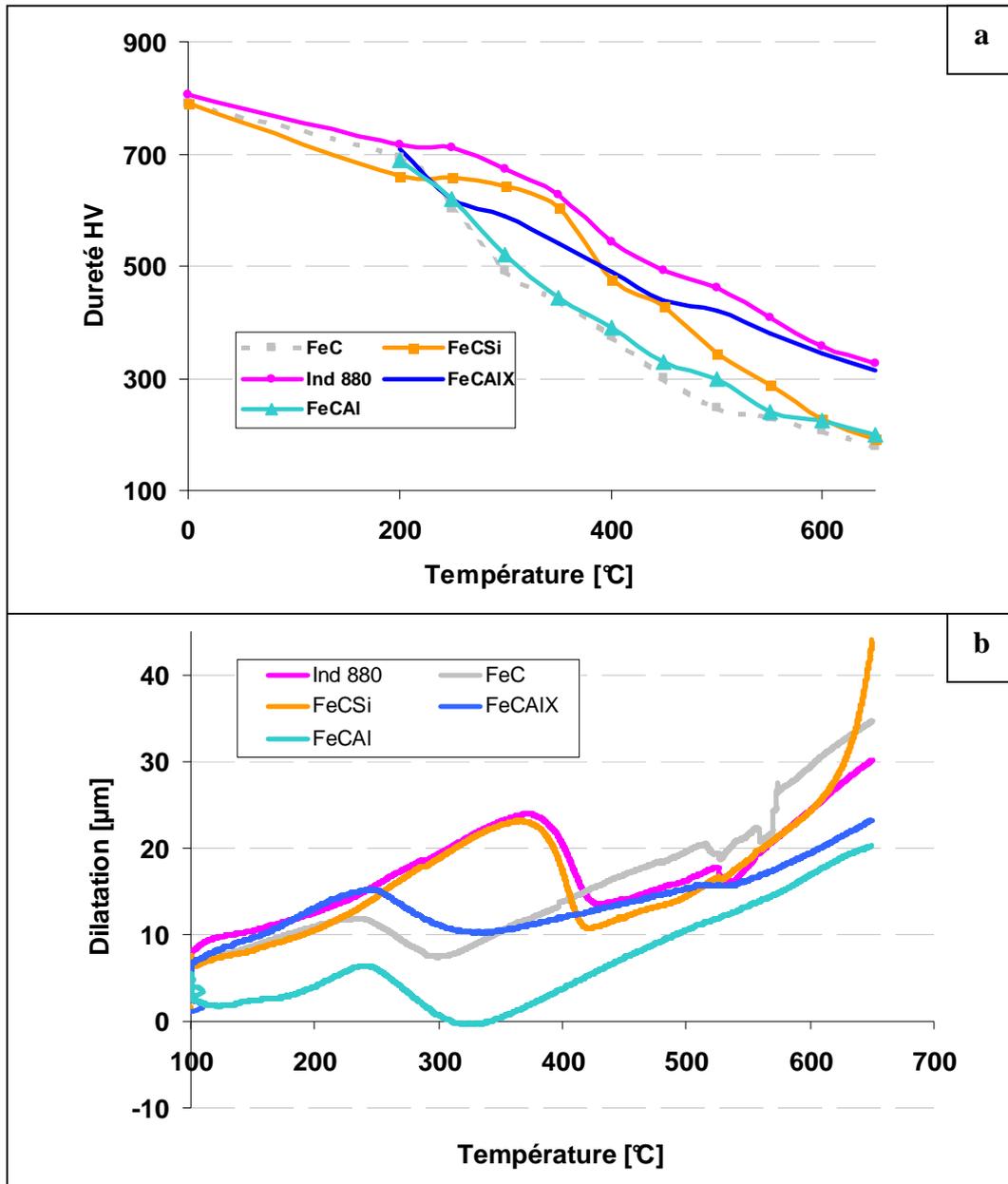


Figure VI.8– Comparaison du comportement au revenu des diverses nuances – a) Courbes de revenu – b) Suivi dilatométrique au chauffage

Le comportement au revenu de ces deux nuances a été étudié au moyen de mesures de dureté après revenu isotherme et par des essais de dilatométrie de montée lente en température

(Figure VI.8a et Figure V.8b). Au cours du revenu isotherme, la dureté de la nuance ternaire FeCAI chute rapidement, son comportement se rapprochant de celui de l'alliage binaire FeC (Figure VI.8a). De même, quelle que soit la nuance à l'aluminium considérée, les transformations au cours du revenu commencent vers des températures de l'ordre de 250°C contre des températures de l'ordre de 380°C pour les nuances contenant du silicium (Figure VI.8b).

Toutefois, un certain affaiblissement de la perte de la dureté est observé dans l'alliage FeCAIX comparé aux alliages ternaires. De plus, pour des températures de revenu élevées, supérieures à 550°C, la dureté finale obtenue est comparable à celle de la nuance industrielle. Ainsi, il existe la possibilité d'obtenir les propriétés désirées de résistance au revenu, sans que l'alliage ne contienne de silicium.

Il reste cependant à statuer sur les origines du comportement observé sur la nuance FeCAIX. En particulier, le rôle de l'aluminium dans la bonne résistance au revenu constatée sur cette nuance reste à déterminer : Intervient-il dans les mécanismes de précipitation ou reste-t-il neutre ?

VI.2.3.b Étude microstructurale de la précipitation au revenu

L'observation des microstructures des états revenus a été effectuée au MEB. La Figure VI.9 compare les microstructures obtenues avec celles des états revenus de l'alliage ternaire *modèle* FeCSi pour les mêmes conditions de revenu : 1h à 200°C, 400°C et 600°C.

La structure de l'alliage ternaire FeCAI se montre nettement plus grossière que celle de la nuance FeCAIX, comme le laissent supposer les premières observations menées au microscope optique. De plus, après un revenu à 200°C, nous n'observons pas de carbures pour la nuance ternaire FeCSi : c'est également le cas pour les deux nuances à l'aluminium, les quelques particules blanches observées à la surface des échantillons étant des traces de pollution. Lorsque la température de revenu est plus élevée, des différences existent entre les nuances à l'aluminium et celle au silicium. Pour un revenu effectué à 400°C, la structure de la nuance FeCSi est encore très fortement martensitique, alors que pour les deux nuances à l'aluminium, de nombreux carbures sont visibles. Dans le cas des échantillons revenus à 600°C, nous observons pour les trois alliages le même type de structure avec des précipités de taille approximativement comparables.

L'aluminium ne possède donc pas le même effet retardateur que le silicium sur la précipitation de la cémentite.

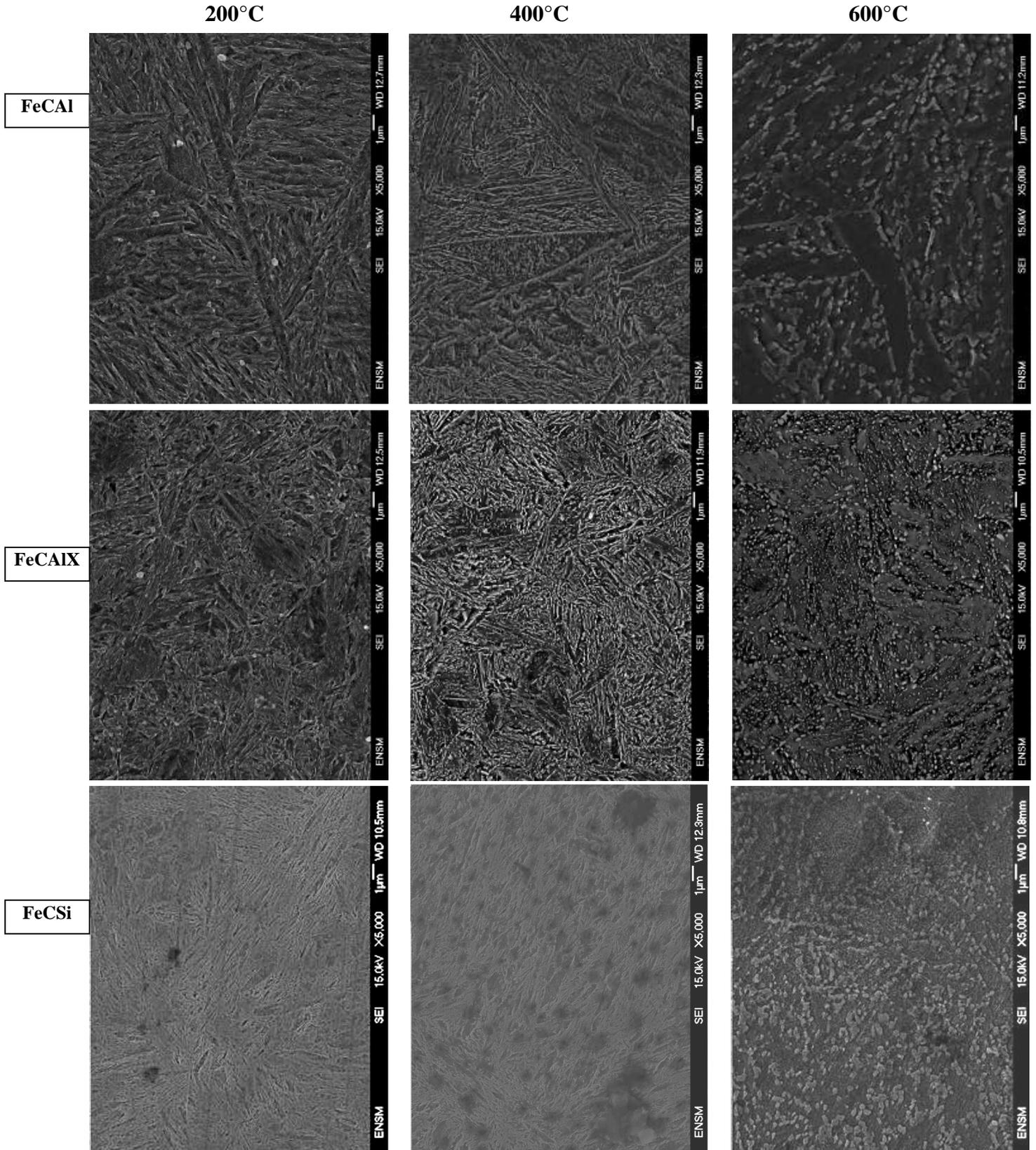


Figure VI.9 – Observation des états revenu à 200°C, 400°C et 600°C pendant une heure sur les nuances FeAl, FeAlX et FeCSi

Les états brut de trempe et revenus à 200°C, 400°C et 600°C de la nuance FeCAIX austénitisée à 880°C ont fait l'objet d'essais d'extractions des carbures par dissolution préférentielle de la matrice. Le Tableau VI.10 donne l'évolution des phases en présence pour les différents états étudiés et compare les résultats avec ceux obtenus sur l'alliage industriel austénitisé à 880°C ou 1050°C.

	Brut	Revenu 200	Revenu 400	Revenu 600
FeInd 880	VC	VC + Fe ₅ C ₂	VC+Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C
FeInd 1050	-	Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C + Fe ₅ C ₂	Fe ₃ C
FeCAIX	VC	Fe ₃ C (mc) + VC	Fe ₃ C (mc) + VC	Fe ₃ C

Tableau VI.10 – Évolution de la nature des carbures présents en fonction du traitement de revenu effectué -

Alors qu'après un revenu à 200°C, ce sont les premiers carbures de transitions que l'on observe dans l'alliage industriel contenant du silicium, on constate la présence de particules de cémentite Fe₃C mal cristallisée dans l'alliage FeCAIX. L'aluminium ne retarde donc pas la précipitation de la cémentite comme le fait le silicium. Ces résultats sont en contradiction avec nos attentes et avec certaines données bibliographiques [Les78].

Sur la Figure VI.11 nous avons présenté l'évolution du pourcentage massique de carbures obtenue à la fin de l'électrolyse pour différents états de revenu sur les nuances *Industriel 880°C*, *Industriel 1050°C* et la nuance FeCAIX.

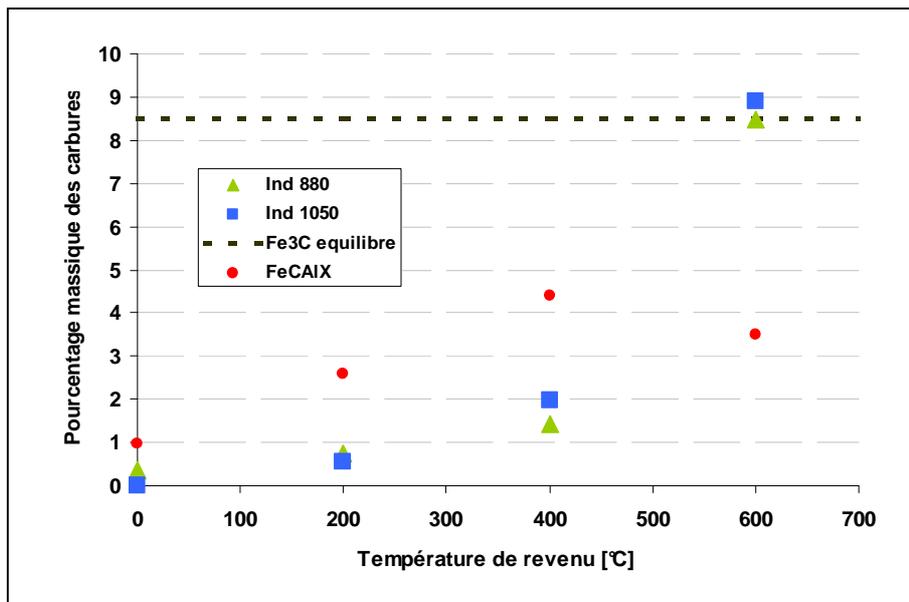


Figure VI.11 – Evolution du pourcentage massique de carbures en fonction des conditions de revenu pour les nuances FeCAIX et la nuance industrielle austénitisée à 880°C ou 1050°C -

En ce qui concerne la valeur obtenue dans le cas de l'alliage FeCAIX après un revenu de 600°C, une erreur expérimentale est à envisager. En effet, pour un tel état, dans des conditions proches des conditions d'équilibre, la quantité de carbures précipités obtenue doit être plus importante que dans l'état revenu à 400°C. Les observations MEB sur l'état revenu à 600°C ont par ailleurs mis en évidence une importante densité de carbures dans la matrice. Nous n'avons cependant pas pu refaire l'essai par manque de matière disponible. La comparaison des concentrations de carbures obtenus sur les états revenus jusqu'à 400°C montrent que la quantité obtenue sur l'alliage FeCAIX est plus importante à chaque étape du revenu que celle obtenue pour la nuance industrielle, indépendamment de la température d'austénitisation choisie.

La poudre a ensuite fait l'objet d'une préparation pour l'observation au MET. Les états bruts puis revenus à 200°C et 600°C ont été étudiés. Le Tableau VI.12 résume les résultats obtenus au cours de cette observation.

	État brut de trempe	État revenu à 200°C	État revenu à 400°C
Quantité de carbures	Très peu de carbures	Peu de carbures	Beaucoup de carbures visibles
Taille moyenne et morphologie	sphériques : 20-40 nm	sphériques : 20-60 nm	sphériques : 20-40 nm / 200-300 nm allongés : 300-400 nm

Tableau VI.12 – État de la précipitation de la nuance FeCAIX austénitisé à 880°C puis trempée pour les différents stades du revenu

Les carbures observés sur l'état brut de trempe, de taille moyenne comprise entre 20 et 40 nm sont les carbures de vanadium que les analyses RX ont mis en évidence. Après un revenu à 600°C, plusieurs morphologies de carbures sont observées. Les précipités sphériques de l'ordre de 20 à 40 nm sont les carbures de vanadium, qui bien que non détectés par les analyses RX du fait de leur faible concentration volumique relative, sont toujours présents, puisque non altérés au cours du revenu. Les précipités allongés ou sphériques mais de plus grosses dimensions, sont des particules de cémentite alliée. Les particules allongées se sont très certainement formées aux joints de lattes de la martensite, et leur sphéroidisation n'est pas complète pour un revenu d'une heure à température.

Les diverses observations que nous avons pu mener à l'échelle macroscopique ou à l'échelle microscopique, confirment que l'aluminium ne retarde pas la précipitation au cours

du revenu. Cependant, nous avons constaté que la nuance alliée FeCAIX dépourvue de silicium, présentait de bonnes propriétés de résistance au revenu, sa dureté étant de niveau comparable à celle de la nuance industrielle pour un revenu à une température supérieure à 550°C. Il nous a semblé judicieux d'élaborer une nouvelle nuance FeCMnCrV de même teneur en élément d'alliage, mais ne contenant ni silicium, ni aluminium, pour statuer sur le rôle éventuel de l'aluminium sur la bonne résistance au revenu constatée sur l'alliage FeCAIX.

VI.3 Étude d'une nuance FeCMnCrV : industrielle sans silicium

VI.3.1 Composition de la nuance élaborée

Le Tableau VI.13 présente la composition de la nouvelle nuance *modèle* FeCMnCrV élaborée au laboratoire, selon le procédé décrit au chapitre II. Sa composition chimique est proche de la nuance industrielle, seul le silicium n'a pas été ajouté.

Seule la courbe de revenu a été étudiée sur cette nuance dans le but de vérifier l'apport des éléments d'alliage sur la dureté de la nuance au cours du revenu, en fonction de la température de revenu appliquée.

	C	Cr	Mn	V
FeCMnCrV	0,59	0,57	0,49	0,18

Tableau VI.13- Composition de la nuance FeCMnCrV – les teneurs sont données en pourcentage massique

VI.3.2 Courbe de revenu de la nuance FeCMnCrV

La courbe de revenu de l'alliage FeCMnCrV est présentée sur la Figure VI.14 et comparée aux courbes de revenu de plusieurs nuances pertinentes : la nuance industrielle, la nuance FeCAIX et la nuance binaire FeC.

L'évolution de la dureté de la nouvelle nuance est en accord parfait avec celle de la nuance FeCAIX. L'aluminium présent dans la nuance FeCAIX n'intervient donc pas dans les processus de précipitation et c'est la présence des autres éléments d'alliage qui contribue au maintien d'une dureté élevée pour des températures de revenu importantes.

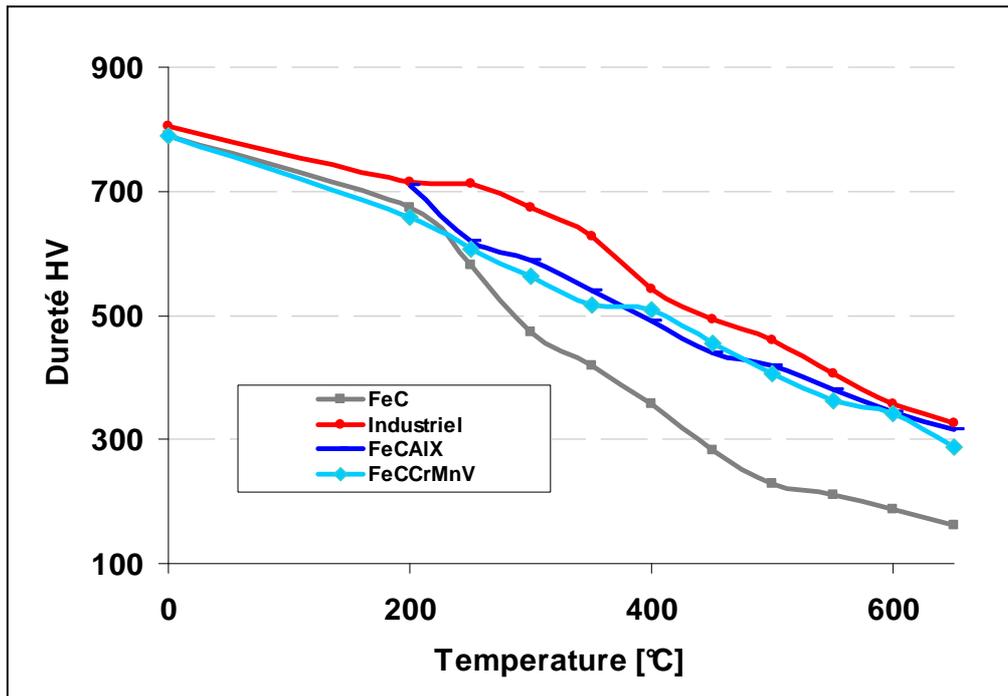


Figure VI.14 – Courbe de revenu de certains des alliages étudiés

Nous pouvons donc confirmer qu'il est possible d'obtenir un alliage de résistance au revenu comparable à celle observée dans la nuance industrielle considérée comme l'alliage de référence, et ne contenant ni silicium, ni aluminium. Il se pose alors la question de l'effet synergique des éléments d'alliage. La présence conjointe du vanadium, du chrome et du manganèse semble être essentielle à l'obtention de ces bonnes caractéristiques.

VI.4 Conclusions

Contrairement à nos attentes, l'étude de plusieurs nuances à l'aluminium nous a amené à conclure que cet élément n'avait pas le même effet que le silicium pour les basses températures de revenu. En effet, nos résultats montrent clairement que la présence d'aluminium dans l'alliage ne retarde pas les phénomènes de précipitation au cours du revenu.

Par contre, le comportement de la nuance FeCAIX, présentant une bonne résistance au revenu pour les températures de revenu supérieures à 500°C, laisse entrevoir la possibilité d'obtenir un alliage ne contenant pas de silicium (néfaste au cours du procédé industriel utilisé pour la mise en forme de l'acier) et possédant une résistance mécanique proche de celle obtenue sur la nuance industrielle pour des mêmes températures de revenu. L'étude d'une nuance de composition proche de la nuance industrielle mais dépourvue de silicium a montré

un comportement similaire à la nuance à l'aluminium, permettant de conclure quant à la neutralité de l'aluminium dans l'acier.

L'effet synergique du chrome, du vanadium et du manganèse est alors à l'origine du bon maintien des caractéristiques mécaniques pendant les traitements de revenu.

Conclusions et Perspectives

Nous avons analysé le comportement d'un alliage industriel et de différentes nuances ternaires de haute pureté avec l'objectif d'optimiser la composition d'un alliage qui garderait des bonnes résistances mécaniques au cours d'un traitement de revenu. L'étude des alliages modèles nous a permis d'analyser et de comprendre les effets séparés de quatre éléments d'alliage présents dans la nuance industrielle : V, Cr, Mn et Si.

Le *manganèse* joue un rôle sur la sphéroidisation de la cémentite pour des températures élevées de revenu : en sa présence, les particules de cémentite conservent une forme allongée pour des états revenus à 600°C.

En présence de *vanadium*, les carbures de vanadium non dissous au cours du traitement d'austénitisation bloquent la croissance des grains austénitiques pour des températures d'austénitisation inférieures à 900°C, alors qu'un accroissement brutal de la taille de grains se produit lorsque ces carbures commencent à se dissoudre dans l'austénite. La conséquence pratique de la présence de ces carbures dans la nuance industrielle est qu'une large gamme de températures d'austénitisation permettant de conserver une taille de grains fines est possible.

Nous avons pu souligner le rôle particulièrement intéressant du *silicium* : cet élément décale la formation de la cémentite vers des températures de revenu plus élevées, en stabilisant les premiers carbures métastables Fe_5C_2 . Un retard à l'adoucissement est alors observé au cours du revenu. Cependant, un état d'oxydation en surface, nocif au cours de la mise en forme de l'alliage, est constaté en présence de silicium. C'est pourquoi, pour répondre aux exigences de notre partenaire industriel, la suite de notre étude s'est portée vers l'élaboration de deux nuances de composition proche de la nuance industrielle : une, ne contenant pas de silicium et une autre, dans laquelle le silicium a été remplacé par l'aluminium.

Nous avons montré que l'aluminium ne peut pas agir comme substituant du silicium pour les basses températures de revenu, puisque les propriétés de retard à l'adoucissement et à la précipitation n'ont pas été reproduites en sa présence. Toutefois, ces deux nuances libres de silicium présentent une bonne résistance au revenu pour les températures de revenu supérieures à 500°C. Il est donc possible de reproduire une bonne résistance au revenu en l'absence de silicium.

Nous avons mis en évidence l'apparition d'un pic de durcissement secondaire autour d'une température de revenu de 550°C, dans la nuance industrielle, lorsque le vanadium a été remis en solution à l'issue du traitement d'austénitisation. La seule présence du chrome et du vanadium ne permet pas d'expliquer ce durcissement, puisque ce phénomène n'a pas été observé dans les nuances ternaires modèles.

Ces résultats démontrent l'importance des effets synergiques des différents éléments d'alliage. Ils ont permis de souligner que la présence conjointe de plusieurs éléments modifie les propriétés de l'acier : dans notre alliage, c'est la présence conjointe du chrome et du vanadium, permettant la formation de la cémentite alliée de type $(\text{Fe,Cr,V})_3\text{C}$, qui est à l'origine du maintien d'une dureté élevée pour les hautes températures de revenu.

Ces conclusions constituent une première étape de l'étude d'une nouvelle nuance prometteuse, dépourvue de silicium et possédant des propriétés intéressantes pour l'application industrielle visée. Afin de pouvoir confirmer son intérêt, une caractérisation plus complexe de cette nuance est toutefois nécessaire. En particulier, il pourrait être intéressant d'étudier la trempabilité de cette nuance et son comportement en conditions anisothermes, plus proches des conditions de mise en forme du procédé industriel. Enfin, une étude structurale plus approfondie de cette nuance dépourvue de silicium pourrait conduire à une meilleure optimisation de sa composition.

Références bibliographiques

- [Ace07] D. Acevedo Reyes, these de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon intitulée *Évolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation d'aciers microalliés au vanadium et au niobium* (2007)
- [Afn80] Association Française de Normalisation, NF A 04-102, *Détermination de la grosseur du grain ferritique ou austénitique des aciers*, (1980)
- [Air68] G.P. Airey, T.A. Hugues, R.F. Mehl, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242, 1853 (1968)
- [And65] K.W. Andrews, *Empirical Formulae for the calculation of some transformation temperatures*, *J. Iron and Steel Inst.*, 203, p721 (1965)
- [Ane92] E. Anelli, Application of mathematical modelling to hot rolling and controlled cooling of wire rods and bars, *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol 32, p440-450, (1992)
- [Bag50] Y.A. Bagaryatskii, *Probable mechanism of martensite decomposition*, *Dokl. Acad. Nauk. SSR*, vol 73, p1161-1164 (1950), d'après [Con92]
- [Bai68] E.C. Bain, H.W. Paxton, *Les éléments d'addition dans l'acier*, Dunod, Traduit par C. Leymonie, (1968)
- [Baï00] J.P. Baïlon, J.M. Dorlot, *Des matériaux, troisième édition*, p487, (2000)
- [Bak59] R.G. Baker et J. Nutting, The tempering of a Cr-Mo-V-W and a Mo-V steel, *Precipitation Processes in steels*, Iron and steel institute, ISI special report) 64, p1-22, (1959)
- [Bar69] C.J. Barton, *The tempering of low carbon internally twinned martensite*, *Acta Met.*, 17, 1085 (1969)
- [Bar92] J. Barralis et G. Marder, *Précis de Métallurgie, Elaboration structures propriétés, normalisation* (1992)
- [Bec55] S. Bechet et L. Beaujard, *Nouveau réactif pour la mise en évidence micrographique du grain austénitique des aciers trempés ou trempés-revenus*, *Rev. Met.*, 52, p830 (1955)
- [Ben69] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie générale*, deuxième édition, (1969)
- [Ben71] R. Bensimon, *Les aciers, Tome 1, Généralité sur les propriétés d'élaboration des aciers et leurs incidences sur les propriétés d'emploi pratique. Théorie et applications des traitements thermiques des aciers*, Pyc Edition, Paris, (1971)
- [Bes84] J.M. Beswick, *The effect of prior cold on the martensite transformation in 52100 steel*, *Metall. Trans. A*, 15A, p299-306 (1984)
- [Bjö72] S. Björklund, L.F. Donaghey, M. Hillert, *Acta Met.*, 20, p867 (1972)
- [Bou56] C. Boulanger, *Contribution à l'étude de la purification du fer et à la détermination de ses points de transformation*, *Revue de métallurgie*, 53, p311-319, (1956)
- [Boz55] Z.S. Bozinski, W. Hume-Rottery, A.L. Sutton, *The lattice expansion of Iron*, *Proc. Roy. Soc.*, A229, p459-467 (1955)
- [Bra65] D.E. Bradley, *Replica and shadowing techniques*, *Techniques for Electron Microscopy*, Oxford, 1965

- [Bru08] H. Bruyas, Communication privée, (2008)
- [Bun53] R.F. Bunshah et R.F. Mehl, *Rate of propagation of martensite*, Trans. AIME, 197 (1953)
- [Cab03] F.G. Caballero, C. Capdevila et C. Garcia de Andres, *An attempt to establish the variables that most directly influence the austenite formation process in steels*, ISIJ International, Vol 43, p 726-735 (2003)
- [Cah62] J.W. Cahn et W.C. Hugel, *Theory of the pearlite reaction dans Décomposition of austenite by diffusional process*, proceeding, Interscience Publishers, (1962)
- [Cay07] C. Cayron, A computer program to automatically reconstruct the parent grains from electron backscatter diffraction data, *Journal of Apply Crystallography*, 40, 1183-1188, (2007)
- [Chi72] J. Chipman, *Thermodynamics and Phase diagram of the Fe-C system*, Met. Trans., vol 3, p55-64 (1972)
- [Coh49] M. Cohen, *Retained austenite*, Transaction of the ASM, 41, p35-94 (1949)
- [Con70] A. Constant, M. Grumbash, G. Sanz, *Étude des transformations de l'austénite et de l'évolution des précipités dans les aciers à dispersoïdes, conséquences pratiques*, Revue de Métallurgie, 67, p 918 (1970)
- [Con92] A. Constant, G. Henry et J.C. Charbonnier, *Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermochimiques des aciers*, Pyc Editions, (1992)
- [Del49] G. Delbart et M. Ravery, *Les recherches sur la trempe isotherme en France et à l'étranger*, Revue de Metallurgie, , 46, p475-502 (1949)
- [Del53] G. Delbart et F. Maratray, *Étude de quelques aciers à faibles teneurs en éléments d'alliage, traités par trempe classique et par trempe étagée*, Revue de métallurgie, 11, p781-806 (1953)
- [Dum80] P. Dumoulin, M. Guttman, M. Foucault, M. Palmier, M. Wayman et M. Biscondi, *Rôle of Molybdenum in phosphorus_induces teper embrittlement*, Metal Science, p1-14 (1980)
- [Dun71] D.P. Dunne et C.M. Wayman, *The crystallography of ferrous martensites*, Met. Trans., 2, 2327, (1971)
- [Dur03] M. Durand-Charre, *La microstructure des aciers et des fontes, Genèse et Interprétation*, (2003)
- [Eco67] M. Economopoulos, N. Lambert et L. Habraken, *Diagramme de transformation des aciers fabriqués dans le Bénélux*, CRM, Liège, (1967)
- [Eld71] G. Eldis, *Austforming and tempering of high alloy steels*, PhD thesis, MIT, (1971) d'après [Con92]
- [Epi08] T. Epicier, D. Acevedo, M. Perez, Crystallographic structure of vanadium carbide precipitates in a model Fe-C-V steel, *Philosophical Magazine*, vol 88, p31-45, (2008)
- [Fas67] E.J. Fasiska et H. Wagenblas, *Dilatation of alpha-iron by carbon*, Trans. AIME, 239, p1818 (1967)
- [Gir01] E. Girault, A. Mertens, P. Jacques, Y. Houbaert, B. Verlinde et J.V. Humbeeck, *Comparison of the effect of silicon and aluminium on the tensile behaviour of multiphase TRIP-assisted steels*, Scripta Mater 44, p885-892 (2001)
- [Giu99] A.K. Giumelli, M. Militzer, E.B Hawbolt, Analyse of the austenite grain size distribution in plain carbon steels, *Iron and Steel Institute*, 39, p271-280, (1999)

- [Gla74] T. Gladman et D. Dulieu, *Grain Size control in steels*, Metal Sci., p167-176, (1974)
- [Gla89] T. Gladman, *Physical metallurgy of microalloyed medium carbon engineering steels*, Iron making and steelmaking, vol 16, n°4, p241-245 (1989)
- [Gra56] R.A. Grange et R.W. Baughman, *Hardness of tempered martensite in carbon and low alloy steels*, Transaction of the ASM, vol 48, p165-197 (1956)
- [Gra77] R.A. Grange, C.R. Hribal et L.F. Porter, *Hardness tempered martensite in carbon and low alloy steels*. Metall. Trans. A, vol 8A, p1775-1785 (1977)
- [Gre40] A.B. Greninger et A.R. Troiano, Transaction of the ASM, vol 28, p537-563 (1940)
- [Gre49] A.B. Greninger et A.R. Troiano, Trans.AIME, 185, p590 (1949) d'après [Dur03]
- [Gui28] L. Guillet, *Trempe, recuit, revenu : traité théorique et pratique*, Edition Dunod, (1928)
- [Gut82] M. Guttman, P. Dumoulin, M. Wayman, *The thermodynamics of interactive cosegregation of phosphorus and alloying elements in iron and temper-brittle steels*, Metall. Trans., 13A, p1963 (1982)
- [Hit08] D.W. Hitzner et W.V. Geertruyden, *Crystallography and Metallography of carbides in High alloy steels*, Material characterization 59, p825-341 (2008)
- [Hir72] Y. Hirotsu and S. Nagakura, *Crystal structure and morphology of the carbides precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering*, Acta Met., vol 20, p645-653 (1972)
- [Hob72] R.M. Hobbs, G.W. Lorimer et N. Ridley, *Effect of silicon on the microstructure of quenched and tempered medium carbon steels*, Journal of Iron and Steel institute, vol 210, p757-764 (1972)
- [Hof66] D.W. Hoffman, *Ausforming strengthening of iron-nickel-carbon martensite*, PHD thesis, MIT (1966)
- [Hol45] J.H. Holomon et L.D. Jaffe, *Time Temperature relationships in tempering steel*, Trans. AIME, vol 162, p2023 (1945)
- [Hon74] R.W.K Honeycome, *Structure and strength of alloy steels*, publication de la Climax Molybdenum Company (1974) d'après [Con92]
- [Hou32] E. Houdremont, H. Bennek et H. Schrader, Arch Eisenhüttenw., 122, Groupe E, (1932) d'après [Bai68]
- [Hou71] H.P. Hougardy, H.J. Pietrzoniuk et A. Rose, Journée du CECA du 14 juin 1971, *Aciers de construction soudables à disperseïdes*, rapport EUR7492, p49-68 (1971) d'après [Con92]
- [Irs94] *Atlas des courbes de transformation des aciers de fabrication française*, IRSID, CPS, Paris, (1994)
- [Jac51] K.H. Jack, *Structural transformation in the tempering of high carbon martensitic steels*, Journal of the Iron and Steel Institute, vol 169, p26, (1951)
- [Jac74] D.H. Jack, *The orientation relationship of interstitial phase in iron*, Material Science and Engineering, vol 13, p19 (1974)
- [Jaf57] L. Jaffe et E. Gordon, Iron age, p 227-234 (1957) d'après [Ben71]

- [**Kal70**] D. Kalish et M. Cohen, *Structural changes and strengthening in the strain tempering of martensite*, Material Science and Engineering, 6, 156 (1970)
- [**Kal98**] W.J. Kaluba, R. Taillard et J. Foet, *The bainitic mechanism of austenite formation during rapid heating*, Acta Mater. 46, 16, 5917-5927 (1998)
- [**Kau58**] L. Kaufman et M. Cohen, *Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations*, Progress in Metal Physics, 7, 165, (1958)
- [**Kea67**] D.T. Keating et A.N. Coland, *Atomic displacements in martensite*, Acta Met., 15, 1805 (1967)
- [**Kel61**] P.M. Kelly et J. Nutting, *The morphology of martensite*, Journal of Iron and Steel Institute, 199, (1961)
- [**Koi59**] D.P. Koistinen et R.E. Marburger, *A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels*, Acta Met, 7, p59-60, (1959)
- [**Koz08**] K. Kozeschnik, H.K.D.H Bhadeshia, *Influence of silicon in cementite precipitation in steels*, Materials science and Technology, vol 24, p443-447 (2008)
- [**Kra71**] G. Krauss et A.R. Marder, *The morphology of martensite in Iron carbon alloys* Met. Trans, 2, p2343 (1971)
- [**Kun82**] C.Y. Kung et J.J. Rayment, *An examination of the validity of existing empirical formulae for the calculation of Ms temperature*, Met. Trans. A., vol 13A, p328-331 (1982)
- [**Kuo56**] K. Kuo, *Alloy carbides precipitated during the fourth stage of tempering*, J. iron and steel institute, vol 184, p258-268 (1956)
- [**Kur30**] G.V. Kurdjumov et G. Sachs, Z. Phys., 64, 325 (1930) d'après [Dur03]
- [**Lac90**] P. Lacombe, G. Béranger, *Structures et diagrammes d'équilibre des diverses nuances d'aciers inoxydables : conséquences sur leur traitements thermiques*, Les aciers inoxydables, Les éditions de physiques, p18-58 (1990)
- [**Lak78**] I. Lakhtine. *Métallographie et traitements thermiques des métaux*, Technique Soviétique, Editions MIR, Moscou, (1978)
- [**Lee08**] S.J. Lee et Y.K. Lee, *Prediction of austenite grain growth during austenitization of low alloy steels*, Materials and Design, 29, 2008, p1840-1844
- [**Led98**] P. Leduc, rapport de DEA de l'institut National Polytechnique de Grenoble intitulé *Dissolution de la cémentite au tréfilage de la perlite*, (1998)
- [**Lei90**] T.C. Lei, J. Sun, C.H. Tang et M. Lei, *Precipitation segregation mechanism for high temperature temper embrittlement of steel revealed by auger electron microscopy and internal friction measurements*, Material Science and Technology, 6, n°2, p124-133 (1990)
- [**Lem56**] B.S. Lement et M. Cohen, *A dislocation attraction model for the first stage of tempering*, Acta Met. 4, , 469, (1956)
- [**Les78**] W.C. Leslie et G.C. Rauch, *Precipitation of carbides in low-carbon Fe-Al-C alloys*, Metall. Trans., 9A, p343-349, (1978)

- [Lev04] R. Lévêque, *Aciers à outils : données numériques normalisées*, Technique de l'ingénieur, M4590, Traités Matériaux Métalliques, (2004)
- [Mar04] S. Maropoulos, N. Ridley et S. Karagiannis, *Structural variation in heat treated low alloy steels forging*, Mat. Sci. and Eng. A380, 79-92, (2004)
- [Mar67] A.R. Marder et G. Krauss, *The morphology of martensite in Iron-Carbon alloys*, Transaction of the ASM, vol 60, p651-660 (1967)
- [Meh37] R.F. Mehl et C. Wells, *Constitution of High purity iron carbon alloys*, Technical publication n°798, AIME, Iron and steel Division, 125, (1937)
- [Met73] Metals Handbook, Eight Edition, *Metallography, structures and phase diagrams*, vol 8, (1973)
- [Miy07] G. Miyamoto, J.C. Oh, K. Hono, T. Furuhashi, T. Maki, *Effect of partitioning of Mn and Si on the growth kinetics of cementite in tempered Fe-0.6%mass C martensite*, Acta Met., vol 55, p5027-5038, (2007)
- [Mmu69] T. Mukherjee, W.E. Stumpf, C.M. Sellars, Journal of Iron and Steel Institute, 207, p621, (1969)
- [Mos67] S.C. Moss, *Static atomic displacements in iron carbon martensite*, Acta Met., vol 15, p1815 (1967)
- [Mur98] G. Murry, *Transformation dans les aciers*, Techniques de l'ingénieur, M1115, Traités Matériaux Métalliques, (1998)
- [Neh46] Nehrenberg, A. E., Trans. AIME, 167, 494, (1946)
- [Nis34] Z. Nishiyama, Sci. Rep. Tohoku. Univ, 23, , 63 (1934) d'après [Con92]
- [Ols81] G.B. Olson et M. Cohen, Ann. Rev. Mat. Sci., Ed R.A. Huggins et al, Annual Reviews Inc, p1-30 (1981)
- [Orl73] J. Orlich, A. Rose et P. Wiest, *Atlas zur Warmbehandlung des stahle, Zeit temperatur austenitisierung schaubilder* MPI, TU Berlin d'après [Con92]
- [Pad84] R. Padmanabhan et W.E. Wood, *Precipitation of ϵ -carbides in Martensite*, Materials Science and Engineering, vol 65, p289-297, (1984)
- [Pal08] M. Palumbo, *Thermodynamics of martensitic transformations in the framework of the CALPHAD approach*, Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry, 32, p693-708 (2008)
- [Pat64] R.L. Patterson et C.M. Wayman, *Internal Twinning in Ferrous Martensite*, Acta Met., 12, 1306 (1964)
- [Pay59] P. Payson, *Tempered alloy martensites*, Transaction of the ASM, vol 51, p 60-93, (1959)
- [Pei76] F. Peilloud et M. Guillot, *Contribution à l'étude de la stabilité dimensionnelles des aciers à roulement*, Mécanique Matériaux Électricité, 316, p28-35, (1976)
- [Pit31] W. Pitsch, Journée d'information CECA, métallurgie physique, *Propriétés d'emploi et d'utilisation de l'acier*, Luxembourg, Novembre 1975, Rapport EUR5401, vol1, p 27-44 (1975) d'après [Con92]
- [Por31] A. Portevin et P. Chevenard, *Contribution à l'étude du revenue des aciers trempés*, Revue de Métallurgie, 23, n°1-2-3, , p 417-425, p503-517, p546-556 (1931)

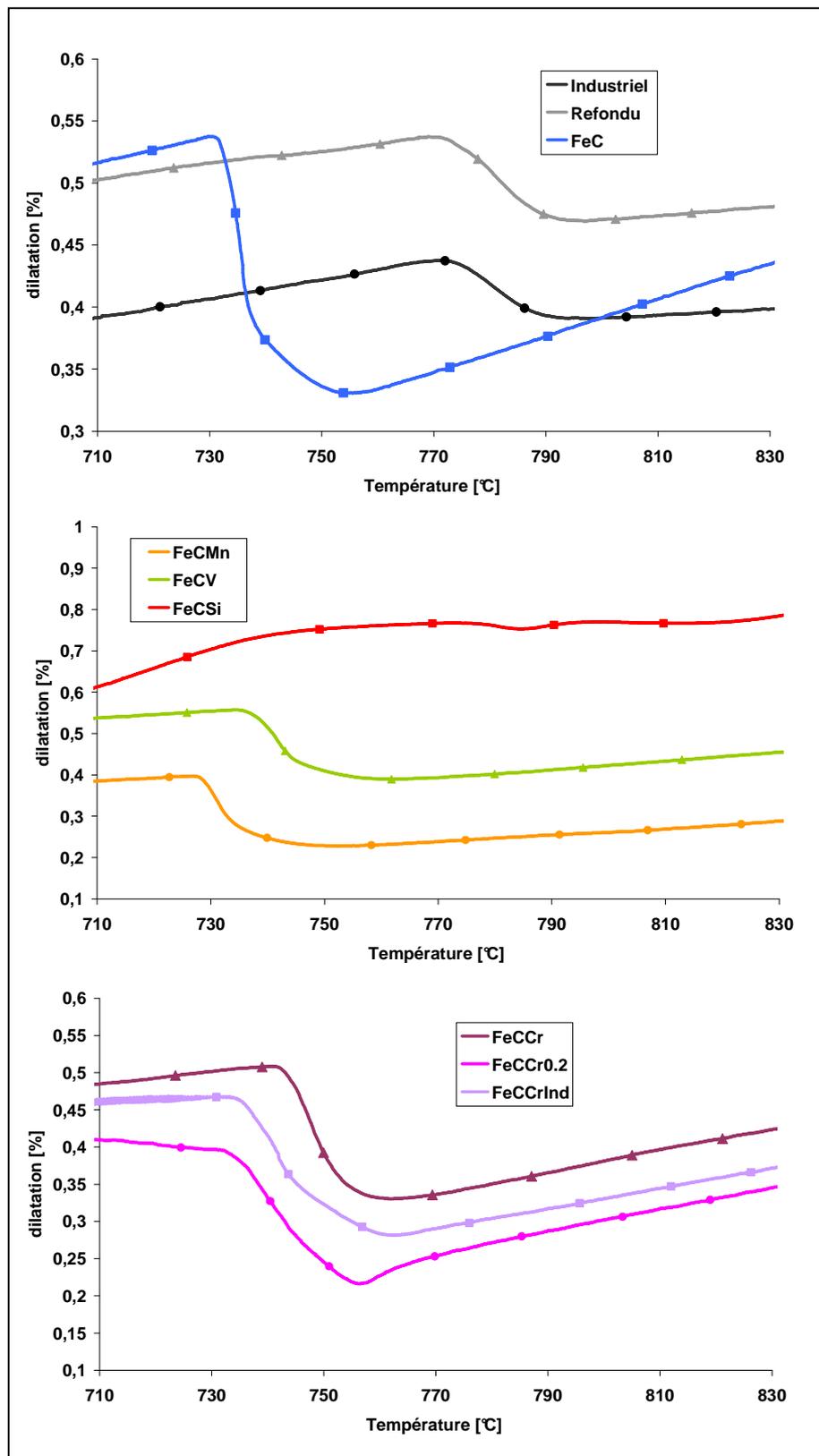
- [Por92] D.A. Porter et K.E. Easterling, *Phase transformations in Metals and Alloys*, second edition, Chapman and Hall, London (1992)
- [Ret01] T. Reti, Z. Fried, I. Felde, Computer simulation of steel quenching process using a multiphase transformation model, *Comput Mater Sci*, 22, p261-278, (2001)
- [Ris88] Research Institute of Industrial Science and Technology, Model for controlling and predicting of the quality in C-Mn steels, Technical report, (1988), d'après [Lee08]
- [Rob53] C.S. Roberts, *Effect of carbon on the volume fraction and lattice parameters of retained austenite and martensite*, *Journal of Metals*, 5, 208 (1953)
- [Rob53b] C.S. Roberts, B.L. Averbach et M. Cohen, *The mechanism and kinetics of the first stage of tempering*, *Transaction of the ASM*, vol 45, p576 (1953)
- [Sak80] T. Sakuma, N. Watanabe, T. Nishizawa, T. *Trans JIM*, 21, 159 (1980) d'après [Miy07]
- [Sht99] D.V. Shtansky, K. Nakai et I. Ohmori, *Pearlite to austenite transformation in an Fe-2.6Cr-1C alloy*, *Acta Mater.*, 47, n°9, 2619-2632 (1999)
- [Sid02] C. Sidoroff, thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon *Analyse microstructurale et modélisation des évolutions dimensionnelles de l'acier 100Cr6, structures martensitiques et bainitiques* (2002)
- [Sme32] G. Smet, *Pratique des traitements thermiques* (1932)
- [Spe69] G.R. Speich, *Tempering of low carbon martensite*, *Trans. AIME*, vol 245, p2253-2564 (1969)
- [Spe72] G.R. Speich et W.C. Leslie, *Tempering of steel*, *Met. Trans*, vol 3, p1043-1054 (1972)
- [Ste56] W. Stevens et A.G. Haynes, *The temperature of formation of martensite and bainite in low alloy steels, some effects of chemical composition*, *Journal of Iron and steel Institute*, 183, p349-359 (1956)
- [Therm] ThermoCalc Software, consultable sur <http://www.thermocalc.com>
- [Tho02] B. Thomas et J.H Schmitt, *Durcissement des aciers : rôle de la microstructure*, *Techniques de l'ingénieur*, M4341, *Traité Matériaux Métalliques* (2002)
- [Wel64] M.G.H. Wells, *An electron Transmission Study of the tempering of martensite in Fe-Ni-Alloy*, *Acta Met.*, 12, 389, (1964)
- [Woo79] J.H. Woodhead, *Vanadium in high strength steel*, *Vanite*, Proc. Sem., Chicago, Nov., p78 (1979) d'après [Con92]
- [Yam04] S. Yamasaki, thèse de doctorat de l'université de Cambridge intitulée *Modelling precipitation of carbides in martensitic steels* (2004)
- [Yaz04] Y. Yazawa, T. Furuhashi et T. Maki, *Effect of matrix recrystallisation on morphology, crystallography and coarsening behaviour of vanadium carbide in austenite*, *Acta Mater.*, 52, p3727-3736, (2004)
- [Yos92] A. Yoshie, M. Fujioka, Y. Watanabe, H. Nishioka, H. Morikawa, *Modelling of microstructural evolution and mechanical properties of steel plates*, *ISIJ International*, 32, p414-422, (1992)
- [Zvo69] J. Zvolkejš, G. Murry, A. Constant, *Étude de l'influence des éléments d'addition sur les propriétés de l'acier à 9% Ni*, *Revue de Métallurgie*, p25-35 (1969)

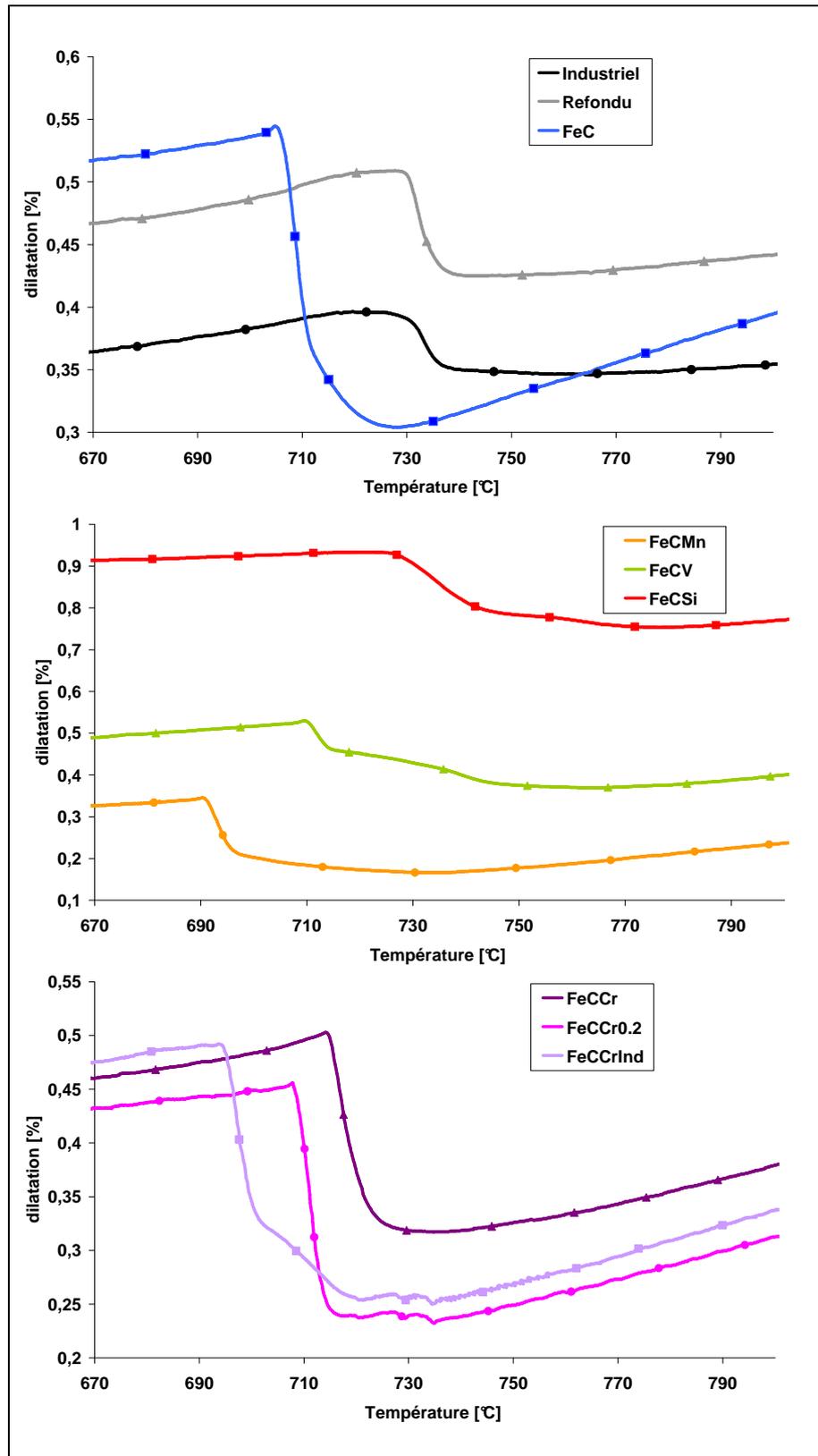
Annexes

Annexe 1 – Courbes de dilatation des alliages

Résultats obtenus au cours du *cycle lent*

Au cours de la montée en température :



Au cours du refroidissement

Annexe 2 – Principe de détermination des températures de transformations à partir des courbes dilatométriques

Les travaux de Caballero et al. [Cab03] soulignent les différences de comportement d'un acier pleinement perlitique ou ferritique au cours d'une montée en température (Figure A2.1).

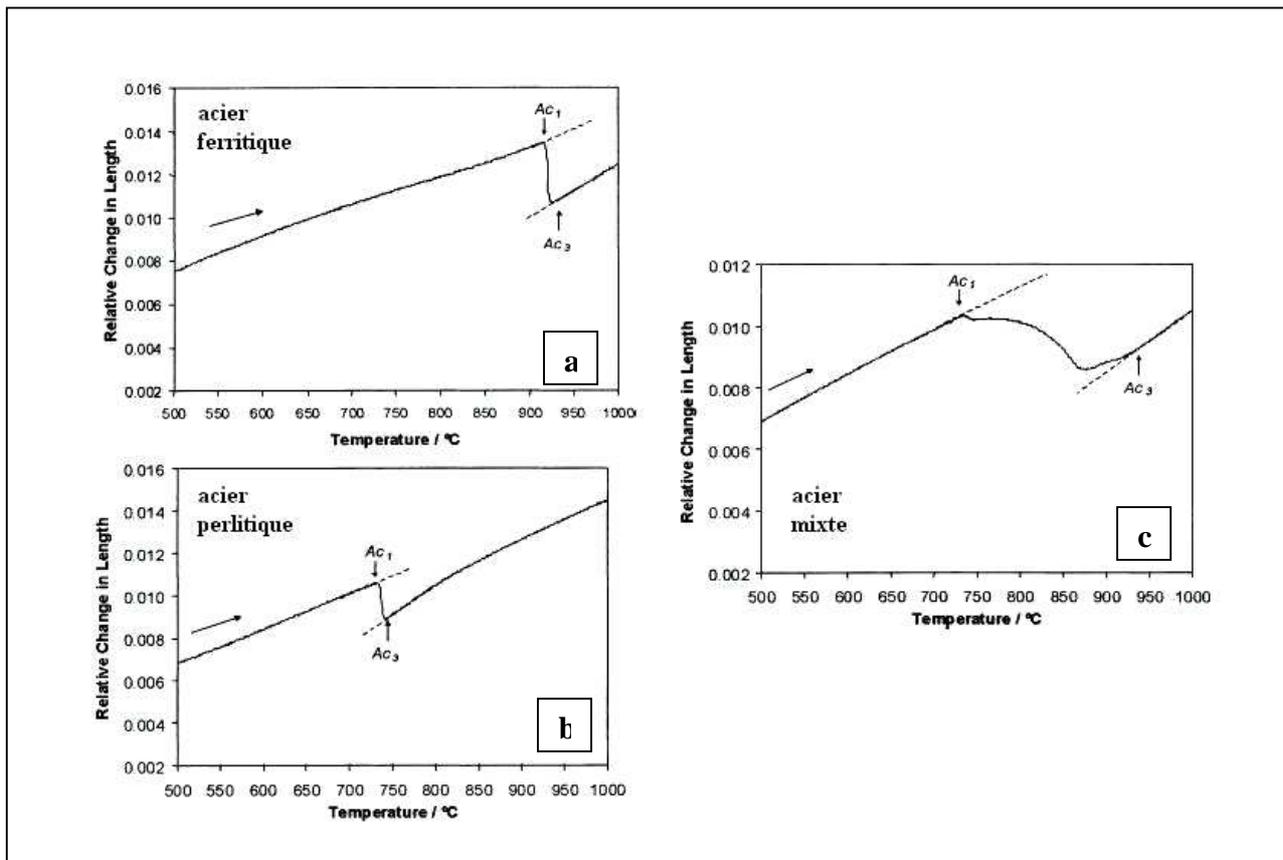


Figure A2.1 – Courbes de dilatométrie au cours d'une montée en température pour 3 sortes d'acier –a) acier ferritique à 0,002% de C – b) acier perlitique à 0,76% de C – c) acier mixte à 0,11% de C

Nos aciers contenant 0,6% de carbone, les courbes de dilatométrie obtenues se rapprochent de celle observée dans le cas d'un acier perlitique. Les points de transformations correspondent alors aux températures auxquelles la dilatation des échantillons ne suit plus un comportement linéaire : la discontinuité sur la courbe correspond au début ou à la fin de la transformation.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 2010 EMSE 0570

Muriel Hantcherli

Effects of alloying elements on the tempering behaviour of a low alloyed steel

Speciality : Science et Génie des Matériaux

Keywords : alloying elements, austenitisation, precipitation, tempering, martensite, silicon, vanadium, chromium, cementite.

Abstract :

The purpose of this work is to optimise the strength of a tempered martensitic medium C steel, containing low-level of Cr, V and Si/Al. A series of high purity "model" ternary alloys (Fe-C-X, X=Cr, V, Si, Al) was prepared (EMSE) by the cold crucible method. The initial structures of quenched alloys were optimised through appropriate austenitizing conditions. Analysis of alloys behaviour on tempering was performed through carbide precipitation characterisation (X-ray diffraction, SEM and TEM), completed by hardness and dilatometric measurements. The behaviour of "model" alloys was compared to that of the industrial material.

Vanadium addition is responsible for two effects: (i) vanadium carbides lock the grain growth during the austenitizing; (ii) dissolved vanadium promotes the precipitation of $(V,Cr)_3C$, that is at the origin of a secondary hardening peak near 550°C.

Silicon addition has an interesting effect, as it stabilises the martensitic matrix and increases the temperature of cementite precipitation. Therefore, a high value of hardness is conserved up to high tempering temperatures.

Unfortunately, because of some noxious properties, the industrial process in concern excludes the presence of Si. That's why two new model alloys have been prepared and tested, in which the silicon addition (i) was absent, or (ii) replaced by Al.

Aluminium has been shown to be "neuter" vs tempering behaviour. Moreover, the interesting effect of secondary hardening (550°C) has been observed in both Si-free steels, showing that alloying with only Cr and V can be enough to get the expected behaviour of the studied steel.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 2010 EMSE 0570

Muriel Hantcherli

Influence d'éléments d'addition dans les transformations de la martensite revenue dans les aciers faiblement alliés

Spécialité: Science et Génie des Matériaux

Mots clefs : éléments d'addition, austénitisation, précipitation au revenu, martensite, silicium, vanadium, chrome, cémentite alliée, résistance au revenu.

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'optimiser la résistance au revenu d'un acier martensitique à 0,6% de carbone, faiblement allié en Cr, V, et Si/Al. Une série d'alliage modèle ternaire de haute pureté (Fe-C-X, X=Cr, V, Si, Al) a été élaborée à l'EMSE par fusion en creuset froid.. L'étude du comportement des alliages a été réalisée au moyen d'une caractérisation fine de la précipitation (Diffraction RX, MEB-FEG, MET) complétée par des mesures dilatométriques. Le comportement des alliages modèles a été comparé à celui de l'alliage industriel.

Le vanadium est responsable de deux effets : (i) les carbures de vanadium bloquent la croissance des grains au cours de l'austénitisation ; (ii) le vanadium dissous permet la précipitation d'une cémentite $(V,Cr,Fe)_3C$ à l'origine d'un pic de durcissement secondaire pour un revenu vers 550°C.

Le silicium a un effet particulier : il stabilise la matrice martensitique et retarde la précipitation de la cémentite vers des températures de revenu plus élevées, augmentant ainsi la résistance au revenu. Cependant, le silicium se révèle nocif pour le procédé industriel de mise en forme utilisé. Deux nouveaux alliages ont alors été élaborés pour chercher un élément de substitution à l'aluminium : un alliage où le silicium est remplacé par l'aluminium, et un alliage où le silicium est absent.

L'aluminium reste neutre dans l'alliage mais l'étude de ces deux nuances a permis de mettre en évidence la possibilité d'utiliser une nuance ne contenant pas de silicium mais présentant une résistance au revenu comparable à celle de la nuance industrielle, du fait de la présence conjointe du chrome et du vanadium.