



HAL
open science

Etude multi-expérimentale des évolutions métallurgiques en température et de leur incidence sur les propriétés mécaniques usuelles d'un acier inoxydable martensitique "APX4"

Carole Dessolin

► **To cite this version:**

Carole Dessolin. Etude multi-expérimentale des évolutions métallurgiques en température et de leur incidence sur les propriétés mécaniques usuelles d'un acier inoxydable martensitique "APX4". Autre [cond-mat.other]. Université de Bourgogne, 2010. Français. NNT : 2010DIJOS049 . tel-00621215

HAL Id: tel-00621215

<https://theses.hal.science/tel-00621215>

Submitted on 9 Sep 2011

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.

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Physique - Chimie

par

Carole DESSOLIN

le 17 septembre 2010

Étude multi-expérimentale
des évolutions métallurgiques en température
et de leur incidence sur les propriétés mécaniques usuelles
d'un acier inoxydable martensitique « APX4 »

Directeur de thèse
Jean-Claude Mutin

Co-directeur de thèse
Lucien Allais

Jury

PEREZ Michel, Professeur, INSA Lyon	Rapporteur
CREPIN Jérôme, Maître de recherches, École des Mines Paris	Rapporteur
MUTIN Jean-Claude, Directeur de recherches CNRS, ICB Dijon	Directeur
ALLAIS Lucien, Ingénieur, CEA Saclay	Co-directeur
BERTRAND Gilles, Professeur, ICB Dijon	Président
SERVANT Colette, Directeur de recherches CNRS, Université Paris-Sud	Examineur
FARRE José, Ingénieur, CEA Valduc	Examineur
SCHAFF Hubert, Directeur R&D, Aubert & Duval Gennevilliers	Invité

*« Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas,
c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles. »*

Sénèque

Remerciements

Étant donné le nombre de personnes qui ont joué un rôle, majeur, important ou minime, au cours de ces quatre années de thèse, il va m'être bien difficile de remercier chacun avec le mot juste et de n'oublier personne... Je vais faire de mon mieux.

Ce qui me paraît évident, c'est la trop faible intensité des mots pour exprimer ma gratitude envers les proches qui m'ont soutenue et épaulée à chaque instant, voire parfois « repêchée »... Un immense merci à vous, compagnon, parents et ami(e)s, sans vous le but n'aurait jamais pu être atteint !

Je remercie très chaleureusement mon directeur, M. Jean-Claude Mutin, qui a su rendre supportables les moments d'incertitude, par sa grande humanité et sa patience bienveillante, et accompagner mes avancées de son enthousiasme scientifique.

Au quotidien, sur le centre CEA de Valduc, j'ai bénéficié de nombreux soutiens ; côté encadrement, je remercie vivement José Farré et Ghislain Pascal, Cyrille Roger, Stéphanie Thiébaud et François Delaunay, Jean-Marie Fontaine et Catherine Treimany. Pour leur amitié et pour les petites ou grandes discussions métallurgiques, j'exprime ici un grand merci à Éric Suzon, Sylvain Ringeval, Gwénaél Texier et Philippe de Boissieu. Pour le temps et l'aide aussi bien théorique que technique : Brice Ravat, Cyril Platteau, Benoît Oudot, Jacqueline Clémencelle, Yvan Brocart, Céline Vaney, Kévin Delhomme, Odile Ast et Annabelle Jacob m'ont été d'un grand secours. Pour ce qui est des simulations sous Abaqus, je n'aurais rien pu faire sans l'aide de Thierry Grunenwald et Eve Lariotte. Enfin pour le soutien psychologique et les repas partagés, j'ai toujours pu compter sur différentes amitiés, parmi elles celles de Caroline Maupoix et d'Anne Malicrot.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à tous les gens du SRMA qui ont participé de près ou de loin à mes travaux, et en particulier à Lucien Allais et Jean-Christophe Brachet, qui ont guidé la ligne conductrice desdits travaux. Pour leur aide pratique ou pour les discussions « éclairantes », de grands mercis également à Thomas Guilbert, Caroline Toffolon-Masclat, France Dalle, Françoise Barcelo, Jean-Luc Béchade, Ivan Tournier, Théo Cozzica, Matthieu Ratti et Julien Jourdan.

Du côté de l'Université de Bourgogne, j'ai eu la chance de pouvoir toujours compter sur l'aide amicale des ingénieurs du DAI : Rémi Chassagnon au MET, Ioana Popa (du département IRM M4OX) et Nicolas Geoffroy à la DRX, Olivier Heintz au SIMS, et puis de Stéphane Maître, Emmanuel Couqueberg et Claude Febvre aux ateliers ; je les en remercie sincèrement.

Enfin, au cours de collaborations ponctuelles, j'ai eu le plaisir de travailler avec Bruno Sitaud et Pier Lorenzo Solari au synchrotron Soleil, avec Florence Porcher au Laboratoire Léon Brillouin et avec Olivier Asserin (CEA Saclay/LTA) pour la simulation sous Castem.

Résumé

La Direction des Applications Militaires du Commissariat à l'Énergie Atomique ayant choisi l'APX₄ pour la fabrication d'un sous-ensemble à haute résistance mécanique, cette thèse se développe suivant trois grands axes. Premièrement, elle synthétise les connaissances antérieures concernant cet acier ainsi que des nuances voisines. Par ailleurs, elle établit une caractérisation précise de la matière effectivement utilisée pour la fabrication industrielle. Enfin, ce travail à forte connotation expérimentale s'attache à observer et interpréter les conséquences microstructurales et mécaniques de cycles thermiques appliqués à l'APX₄.

Les traitements thermiques étudiés sont l'austénitisation, la trempe, le chauffage interrompu à température variable (sans maintien avant refroidissement) et le revenu de durée et température variables. Grâce à des techniques d'analyse *in situ* (dilatométrie, calorimétrie, diffraction de rayons X...), on a pu enregistrer un certain nombre de signaux révélateurs des phénomènes se produisant pendant les phases de chauffage et de refroidissement des cycles thermiques. D'autre part, après refroidissement, d'autres moyens nous ont permis de caractériser à température ambiante les échantillons traités (essais mécaniques, observations microscopiques, DRX, pouvoir thermoélectrique...). L'interprétation des évolutions complexes de l'APX₄ au cours des cycles thermiques s'appuie sur le croisement multi-technique et multi-échelle des informations acquises expérimentalement et tirées de l'analyse bibliographique. Ce mémoire constitue pour le CEA DAM une base de travail solide et étendue, qui servira de point d'ancrage à des études futures, plus ciblées sur des problématiques de fabrication, de fonctionnement et de vieillissement.

Bénéficiant d'un large panel de techniques expérimentales, la thèse a été rendue possible par une collaboration entre les centres CEA de Valduc et de Saclay ainsi que l'Université de Bourgogne. Elle a été préparée au Laboratoire Expertise et Caractérisation Métallurgiques du Service Études de Métallurgie Physique, au Département Recherche sur les Matériaux Nucléaires, du centre CEA de Valduc, avec le concours du Service Recherche en Métallurgie Appliquée de la Direction de l'Énergie Nucléaire au CEA de Saclay et du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne de l'Université de Bourgogne à Dijon.

Mots-clefs :

Acier inoxydable martensitique, X₄CrNiMo_{16.5.1}, APX₄, métallurgie, propriétés mécaniques, austénitisation, trempe, revenu.

Abstract

The *Direction des Applications Militaires* at the *Commissariat à l'Énergie Atomique*, a French government-funded technological research organisation, selected a low carbon chromium rich martensitic stainless steel (APX₄) to manufacture components with high yield strength and ultimate tensile strength. As such, this thesis is developed around three main axes. Firstly, the thesis summarizes the existing bibliography on this steel as well as its neighboring nuances. Secondly, it engages in a precise characterization of the material that is currently used for industrial manufacturing. Finally, this highly experimental work undertakes to observe and interpret the micro-structural and mechanical consequences of thermal cycles applied to APX₄.

The following thermal treatments are examined: normalization, quenching, interrupted heating at variable temperatures and tempering at variable temperatures and for variable durations. Thanks to *in situ* analysis techniques (including dilatometry, calorimetry, X ray diffraction), we were able to record a certain number of indicators of the phenomena that occur in the heating and cooling phases of the thermal cycles. Furthermore, after cooling, other means enabled us to characterize the mechanical tests at room temperature (mechanical tests, microscopic observations, XRD, thermo-electrical power). The complex evolutions in the APX₄ are interpreted through the thermal cycles via multi-technical and multi-scale crossing of the information acquired experimentally and drawn from the bibliographical analysis. This thesis constitutes a wide, solid basis of work for the CEA, which will serve as the reference point for future studies that will focus more specifically on manufacturing, operational and ageing issues.

The thesis has benefited from a wide range of experimental techniques and has been made possible by a collaboration between the CEA centres in Valduc and Saclay and the *Université de Bourgogne*. It was prepared in the *Laboratoire Expertise et Caractérisation Métallurgiques* Laboratory of the *Service Études de Métallurgie Physique*, in the *Département Recherche sur les Matériaux Nucléaires* at the CEA centre in Valduc, with the aid of the *Service Recherche en Métallurgie Appliquée* of the *Direction de l'Énergie Nucléaire* in the CEA Saclay centre and the *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne* and the *Université de Bourgogne* in Dijon.

Key words:

martensitic stainless steel, X₄CrNiMo_{16.5.1}, APX₄, metallurgy, mechanical properties, normalization, quenching, tempering.

Table des matières

Introduction générale	19
Partie I. Revue bibliographique	22
I.1. Introduction aux aciers inoxydables.....	23
I.2. Glossaire des symboles utilisés dans le document.....	26
I.3. La famille des aciers inoxydables martensitiques à basse teneur en carbone	31
I.3.1. Présentation générale	31
I.3.2. Définition et propriétés de la nuance $X_4CrNiMo_{16.5.1}$ d'après la norme européenne en vigueur.....	33
I.4. Données bibliographiques relatives à l'évolution des phases des alliages $X_4CrNiMo_{16.5.1}$ et apparentés	36
I.4.1. Répartition des phases à l'équilibre	36
I.4.2. Répartition des phases après un refroidissement depuis la température de mise en solution	40
I.4.3. Microstructure de l'état trempé	42
I.4.4. Transformation inverse martensite \rightarrow austénite « de réversion » au cours du chauffage à partir de l'état trempé.....	44
I.4.5. Microstructure de l'état trempé - revenu	46
I.5. Données bibliographiques relatives à l'évolution des propriétés mécaniques des alliages $X_4CrNiMo_{16.5.1}$ et apparentés	51
I.5.1. Traction.....	51
I.5.2. Dureté.....	54
I.5.3. Résilience	56
I.6. Relations entre les propriétés mécaniques et les évolutions microstructurales des alliages $X_4CrNiMo_{16.5.1}$ et apparentés	60
I.6.1. Influence de la fraction d'austénite sur la dureté, l'élasticité et la résistance	60
I.6.2. Influence de la fraction d'austénite sur la résilience	62
I.6.3. Influence de l'état de précipitation	63
I.7. Conclusions de l'étude bibliographique centrée sur l'acier inoxydable martensitique $X_4CrNiMo_{16.5.1}$	66
I.8. Matériau objet de l'étude	68
I.9. Démarche.....	69
I.10. Techniques expérimentales	71

Partie II. Résultats de l'étude métallurgique fine..... 75

II.1. Résultats expérimentaux relatifs à l'analyse du traitement d'austénitisation – trempe 76

II.1.1. Effet de la température d'austénitisation, T_a79

II.1.2. Effet de la durée d'austénitisation, t_a83

II.1.3. Incidence de la vitesse de refroidissement, V_R 85

II.1.4. Effet de la température finale de trempe, T_f87

II.1.5. Caractérisations mécaniques et microstructurales de l'état trempé de référence88

II.2. Résultats relatifs à l'analyse du chauffage à partir de l'état trempé de référence 100

II.2.1. Analyse de la réversion $M \rightarrow \gamma$ à vitesse de chauffage, V_C , lente 102

II.2.2. Influence de la vitesse de chauffage, V_C , sur la réversion $M \rightarrow \gamma$ 114

II.2.3. Analyse de la transformation $M \rightarrow \gamma$ par chauffages interrompus 117

II.3. Étude de l'influence de la température, T_r , et de la durée, t_r , du revenu via l'analyse des propriétés mécaniques, de la microstructure et de la composition des échantillons d'APX4 trempé-revenu 124

II.3.1. Analyse de l'influence de la température, T_r , et de la durée, t_r , du revenu sur les propriétés mécaniques des échantillons trempés-revenus.....127

II.3.2. Analyse de l'influence de la température, T_r , et de la durée, t_r , du revenu sur la microstructure et la composition des échantillons trempés-revenus..... 139

Partie III. Synthèse et discussion des résultats de l'étude métallurgique et mécanique de l'APX4160

III.1. Synthèse et discussion des résultats expérimentaux concernant l'état trempé..... 161

III.1.1. Synthèse des résultats expérimentaux 161

III.1.2. Comparaison de nos résultats expérimentaux à ceux tirés des travaux antérieurs 162

III.2. Synthèse et discussion des résultats expérimentaux concernant les états trempés-revenus 166

III.2.1. Synthèse des résultats acquis concernant l'influence de la température, T_r , et de la durée, t_r , de revenu sur les propriétés mécaniques et sur les caractéristiques microstructurales de l'alliage étudié..... 167

III.2.2. Relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques de l'APX4 traité thermiquement..... 190

III.2.3. Discussion des résultats expérimentaux concernant les transformations de phases 205

Partie IV. Application aux préoccupations industrielles	221
IV.1. Caractéristiques des matériaux de base industriels trempés-revenus	223
IV.1.1. Histoire thermo-mécanique	223
IV.1.2. Propriétés mécaniques	225
IV.1.3. Caractéristiques microstructurales	226
IV.2. Soudure	229
IV.2.1. Comparaison du matériau de base optimisé et de la soudure	230
IV.3. Comparaison des états industriels avec les états traités en laboratoire.....	235
IV.4. Simulation du refroidissement des pièces massives lors de la trempe du traitement thermique d'Optimisation	238
IV.5. Simulation des paramètres du cycle thermique de soudage	241
Conclusion générale.....	245
Références	247
Annexes.....	252

Liste des tableaux

Tableau 1 : définition des quatre groupes d'aciers inoxydables martensitiques	25
Tableau 2 : évolution des aciers à haute résistance chez Aubert & Duval [RAV85]	32
Tableau 3 : composition chimique du X4CrNiMo16.5.1 d'après la norme NF EN 10088-1	33
Tableau 4 : caractéristiques mécaniques de la nuance X4CrNiMo16.5.1 selon l'épaisseur du produit et le type de traitement thermique d'après la norme NF EN 10088-3.....	35
Tableau 5 : propriétés physiques du X4CrNiMo16.5.1	36
Tableau 6 : composition chimique du X4CrNiMo 16.5.1 en % massiques	68
Tableau 7 : composition chimique du X4CrNiMo 16.5.1 en ppm.....	68
Tableau 8 : influence de la température finale de trempe sur la transformation martensitique ($T_a = 1030^\circ\text{C}$).....	87
Tableau 9 : propriétés de l'état trempé de référence en traction uniaxiale à 20°C	89
Tableau 10 : analyses chimiques par EDS, au MEB (pointés 1, 2 et 3) et au MET (LM)	97
Tableau 11 : caractéristiques métallurgiques de l'état trempé de référence	98
Tableau 12 : estimation de la température de Curie.....	103
Tableau 13 : A_s et A_f en fonction de la vitesse de chauffe	116
Tableau 14 : composition chimique moyenne de la martensite et de l'austénite (état trempé-revenu 1 h à 650°C , EDS sur lame mince au MET)	153
Tableau 15 : composition des précipités : résultats expérimentaux et calcul par ThermoCalc à 700°C	157
Tableau 16 : conséquences de la variation de T_r et t_r sur les propriétés mécaniques et la microstructure	159
Tableau 17 : comparaison des résultats expérimentaux et bibliographiques de traction et dureté, à 20°C	162
Tableau 18 : composition chimique des alliages :.....	162
Tableau 19 : comparaison des microstructures	163
Tableau 20 : paramètres de Hollomon et Jaffe correspondant aux traitements de revenu produisant les premières précipitations visibles par MET ou MEB (nos résultats en vert, ceux de Gherbi en blanc)	183
Tableau 21 : coefficients d'influence du carbone (et de l'azote) sur le PTE, tirés de travaux antérieurs	185
Tableau 22 : calcul de la quantité d'éléments interstitiels précipitée lors de deux revenus, à partir de nos mesures de PTE et des coefficients tirés des travaux antérieurs	186
Tableau 23 : effet de T_r sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'état trempé-revenu ($t_r = 1\text{ h}$).....	191
Tableau 24 : conséquences mécaniques de la précipitation	198
Tableau 25 : évolution de M_s en fonction de la composition calculée par ThermoCalc, pour différentes températures	217
Tableau 26 : propriétés mécaniques de résistance et d'élasticité mesurées en traction à 20°C : comparaison de l'état de livraison « standard » (APX4 S) et de l'état industriel « optimisé » (APX4 O).....	225

Tableau 27 : propriétés mécaniques de résilience mesurées en rupture par choc (géométrie mini-Charpy) : comparaison de l'APX4 S et de l'APX4 O	225
Tableau 28 : composition chimique de la martensite et de l'austénite, analysée par EDS au MET, sur lame mince (APX4O)	228
Tableau 29 : détermination du coefficient de joint soudé à différentes températures.....	230
Tableau 30 : caractéristiques thermiques et mécaniques des traitements de laboratoire qui permettent d'accéder aux caractéristiques fixées par le cahier des charges	236
Tableau 31 : comparaison des propriétés mécaniques de l'état industriel avec les états traités en laboratoire définis précédemment d'après l'étude fondamentale	236
Tableau 32 : résilience et limite d'élasticité de la soudure, comparées à celles de l'APX4 O et des états traités en laboratoire	237
Tableau 33 : valeurs expérimentales de C_p pour l'APX4.....	239
Tableau 34 : caractéristiques thermiques du X ₅ CrNi18.10	239
Tableau 35 : calcul des vitesses de refroidissement des points appartenant à la fois aux axes et aux pièces finales.	240
Tableau 36 : simulation V_C , V_R , T_{max}	242
Tableau 37 : composition chimique des nuances étudiées dans le chapitre bibliographique, correspondant à la nuance X ₄ CrNiMo16.5.1 (% massique).....	253
Tableau 38 : composition chimique des nuances étudiées dans le chapitre bibliographique, voisine de la nuance X ₄ CrNiMo16.5.1 (% massique).....	253
Tableau 39 : fraction de phase en fonction de la température, calcul à l'équilibre thermodynamique, sous ThermoCalc.....	255
Tableau 40 : données microstructurales tirées des travaux antérieurs concernant le X ₄ CrNiMo16.5.1 à l'état trempé.....	256
Tableau 41 : données microstructurales tirées des travaux antérieurs pour les nuances proches du X ₄ CrNiMo16.5.1 à l'état trempé.....	257
Tableau 42 : quantité d'austénite résiduelle dans le X ₄ CrNiMo16.5.1 à l'état trempé-revenu, d'après les travaux antérieurs.....	258
Tableau 43 : quantité d'austénite résiduelle dans les nuances voisines du X ₄ CrNiMo16.5.1 à l'état trempé-revenu, d'après les travaux antérieurs.....	259
Tableau 44 : propriétés mécaniques usuelles du X ₄ CrNiMo16.5.1 à l'état trempé-revenu, d'après les travaux antérieurs	260
Tableau 45 : dimensions des éprouvettes normalisées pour essais de rupture par choc	265
Tableau 46 : caractéristiques du diffractomètre 3T2.....	274
Tableau 47 : caractéristiques de la ligne MARS.....	275

Liste des figures

Figure 1 : variétés allotropiques du fer pur	23
Figure 2 : représentation schématique du déplacement des atomes lors de la transformation martensitique, d'après Bletton [LAC90c]	24
Figure 3 : schéma de principe des évolutions métallurgiques engendrées par les traitements thermiques d'austénitisation, trempe et revenu	28
Figure 4 : schéma de principe de la dureté Vickers.....	29
Figure 5 : courbe contrainte – déformation typique d'un matériau ductile.....	29
Figure 6 : enregistrement de la force en fonction du temps lors d'un essai Charpy et définitions des divers paramètres normalisés [FRA07]	30
Figure 7 : intervalles des teneurs en éléments d'addition principaux des nuances étudiées	33
Figure 8 : teneurs des éléments majoritaires des nuances étudiées (composition chimique complète en annexe A).....	34
Figure 9 : système Fe-Cr-C, section isoplète à 14 % de chrome [DUR03]	37
Figure 10 : système Fe-C-Cr-Ni, influence de la teneur en Ni sur le domaine austénitique (d'après [BRE83] cité par Bletton [LAC90c]).....	38
Figure 11 : évolution des phases en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique, d'après ThermoCalc (base de données « TCFE6 »).....	39
Figure 12 : diagramme de Schaeffler [DEL60].....	40
Figure 13 : diagramme TRC de l'alliage Zo6 CND17-04-02 pour une température d'austénitisation $T_a = 1100^\circ\text{C}$ [GHE85]	41
Figure 14 : évolution de la quantité de ferrite δ en fonction de la température d'austénitisation, T_a [A&Do7].....	42
Figure 15 : quantité d'austénite résiduelle dans l'état trempé, $\gamma_{\text{rés } 1}$, en fonction de la vitesse de refroidissement, V_R , après $t_a = 30$ min d'austénitisation à $T_a = 1050^\circ\text{C}$ [A&Do7]	43
Figure 16 : schéma de principe de la réversion $M \rightarrow \gamma$ par processus diffusifs	45
Figure 17 : effets du traitement de revenu selon la plage de température.....	47
Figure 18 : quantité d'austénite résiduelle à 20°C dans l'état trempé-revenu, $\gamma_{\text{rés } 2}$, en fonction de la température ($X_4\text{CrNiMo}16.5.1$: losanges verts ; aciers de la même famille : croix noires).....	49
Figure 19 : représentation schématique de l'état trempé-revenu	50
Figure 20 : limite d'élasticité à 20°C du $X_4\text{CrNiMo}16.5.1$ (losanges verts) et des nuances proches (croix noires) en fonction de la température de traitement thermique.....	51
Figure 21 : résistance à la rupture à 20°C du $X_4\text{CrNiMo}16.5.1$ (losanges verts) et des nuances proches (croix noires) en fonction de la température de traitement thermique.....	52
Figure 22 : R_m et $R_{p0.2}$ en fonction de la dureté.....	53
Figure 23 : dureté de l'APX4 (losanges verts : HV) et des nuances proches (croix vertes : HV ou HB et croix rouges : HRC) en fonction de la température de traitement thermique (données tabulées en annexe D)	54
Figure 24 : énergie de rupture par choc à 20°C en fonction de la température de revenu ($X_4\text{CrNiMo}16.5.1$: losanges verts et jaunes et nuances proches : croix noires)	56
Figure 25 : relation empirique entre la striction et l'énergie de palier ductile* obtenue sur une grande variété d'aciers martensitiques 9 - 12 Cr avant et après traitement thermique à $400 - 600^\circ\text{C}$ pendant 10 000 à 20 000 heures [BRA02]	57

Figure 26 : relations entre l'énergie de rupture par choc (essai à 20°C) et (a) la striction, (b) l'allongement pour le X ₄ CrNiMo16.5.1 (losanges verts), les nuances proches (croix noires) et des aciers 9-12 Cr [BRA02], pour des éprouvettes de résilience standards ou peu différentes (état trempé-revenu)	58
Figure 27 : dureté en fonction de la fraction d'austénite résiduelle après revenu (X ₄ CrNiMo16.5.1 en HV : losanges verts, aciers de la même famille en HV : croix vertes et aciers de la même famille en HRC : croix rouges)	61
Figure 28 : relations entre la fraction d'austénite résiduelle et (a) la résistance maximale, (b) la limite d'élasticité à 20°C après le revenu (X ₄ CrNiMo16.5.1 : losanges verts, aciers voisins : croix noires, 16Cr - 7Ni - 2Cu : ligne pointillée [NAK00])	62
Figure 29 : corrélation entre la résilience et la fraction d'austénite résiduelle à température ambiante après le revenu (X ₄ CrNiMo16.5.1 : losanges verts, aciers voisins : croix noires, 16Cr - 7Ni - 2Cu : ligne pointillée rouge [NAK00])	63
Figure 30 : résistance au mouvement des dislocations [BAR00][CHA63][COL00]	64
Figure 31 : cohérence des précipités par rapport à la matrice [CHA63]	64
Figure 32 : évolution de la limite élastique du système {matrice + précipités} en fonction de la taille des précipités [CHA63].....	64
Figure 33 : micrographie de l'acier trempé à 1050°C [BAL98].....	65
Figure 34 : variation de la dureté avec la température de revenu [BAL98].....	65
Figure 35 : micrographie de l'APX ₄ standard brut de livraison, attaque de Honda	69
Figure 36 : schéma des méthodes de dépouillement particulières des cycles de dilatométrie ...	73
Figure 37 : dilatation relative au cours d'un refroidissement à 50°C/min à partir de 1050°C et sa dérivée. La figure se lit de droite à gauche : de 1000 à 20°C.....	77
Figure 38 : comparaison de la dilatation relative et du flux de chaleur au cours d'un refroidissement à 50°C/min à partir de 1050°C.	78
Figure 39 : flux de chaleur au cours de refroidissements à 0,83°C/s (50°C/min) à partir de différentes T _a	79
Figure 40 : évolution de la température de début de transformation martensitique au refroidissement, M _s , en fonction de la température d'austénitisation T _a (t _a = 300 s).....	80
Figure 41 : évolution de la taille des anciens grains γ et de la dureté en fonction de la température d'austénitisation T _a (t _a = 300 s)	81
Figure 42 : micrographie optique de l'échantillon traité 5 min à 1320°C ; les îlots de ferrite ont été artificiellement colorés en bleu afin de les rendre plus visibles	82
Figure 43 : évolution (a) de la température de début de transformation martensitique au refroidissement, M _s , (b) de la taille de grain γ et de la dureté en fonction de la durée d'austénitisation (T _a = 1050°C)	83
Figure 44 : diagramme TRC de l'APX ₄ (austénitisation à T _a = 1050°C et t _a = 1800 s)	86
Figure 45 : exemple d'une courbe de traction expérimentale obtenue sur l'état trempé de référence, à 20 °C	89
Figure 46 : courbes en (a) énergie, (b) cristallinité et (c) expansion latérale en fonction de la température d'essai, pour l'état trempé de référence (T _a = 1030°C, t _a = 15 min)	90
Figure 47 : faciès de rupture des éprouvettes de résilience dans l'état trempé de référence, rompues à différentes températures.....	92
Figure 48 : micrographies (MO) de l'état trempé de référence (T _a = 1030°C, t _a = 15 min).....	94
Figure 49 : micrographie par MEB de l'état trempé de référence (T _a = 1030°C, t _a = 15 min)	94

Figure 50 : MET sur lame mince (a) imagerie en champ clair, (b) Nano Beam Diffraction et (c) simulation du cliché de diffraction théorique par EMS Online ; état trempé de référence ($T_a = 1030^\circ\text{C}$, $t_a = 15 \text{ min}$).....	95
Figure 51 : diffractogramme de neutrons enregistré sur l'état trempé de référence.....	96
Figure 52 : MEB sur l'état trempé de référence.....	97
Figure 53 : MET sur réplique extractive carbonée de l'état trempé de référence.....	97
Figure 54 : schéma de synthèse de l'état trempé de référence.....	99
Figure 55 : évolution de la fraction d'austénite en fonction de la température d'équilibre (ThermoCalc).....	101
Figure 56 : comparaison de la dilatation relative et du flux de chaleur.....	102
Figure 57 : fraction d'austénite formée au cours du chauffage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ à partir de l'état trempé de référence : deux hypothèses de calcul.....	105
Figure 58 : la température des échantillons est élevée par paliers successifs de 100 en 100°C , lors d'un 1 ^{er} essai de 400 à 1000°C et lors d'un 2 nd essai de 450 à 1050°C . Pendant les 2 heures que dure chaque palier, 2 enregistrements consécutifs sont acquis. La vitesse de chauffage moyenne entre les paliers extrêmes est de $0,014^\circ\text{C}/\text{s}$	106
Figure 59 : les diffractogrammes représentés ici sont ceux acquis pendant la 2 ^{ème} heure de chaque palier (décalés en ordonnée pour une meilleure lisibilité). Les positions théoriques des pics correspondant aux réseaux de la martensite (Cubique Centré) et de l'austénite (Cubique Faces Centrées) sont également représentées.....	107
Figure 60 : quantité d'austénite de réversion en fonction de la température. Les fractions calculées à partir des diffractogrammes acquis pendant la 1 ^{ère} heure et celles déduites des enregistrements effectués pendant la 2 ^{ème} heure de chaque palier sont comparées à l'évolution prévue par ThermoCalc (à l'équilibre thermodynamique).....	108
Figure 61 : comparaison des taux d'austénite formée lors de chauffages directs à 575 et 850°C ($V_c = 1^\circ\text{C}/\text{s}$) avec l'évolution de ce taux lors du chauffage par paliers successifs entre 400 et 1050°C	110
Figure 62 : évolution des paramètres de maille de la martensite et de l'austénite en fonction de la température.....	111
Figure 63 : détermination des coefficients de dilatation en fonction de la température.....	112
Figure 64 : comparaison de la dilatation expérimentale à la dilatation relative totale déduite des variations des paramètres de maille des phases M et A (γ).....	113
Figure 65 : superposition des 4 essais à vitesse de chauffe variable, partant de l'état trempé de référence.....	114
Figure 66 : fraction d'austénite formée pendant le chauffage à partir l'état trempé de référence ; pour $V_c = 0,1^\circ\text{C}/\text{s}$, les deux hypothèses de dépouillement (1) et (2) sont représentées.....	115
Figure 67 : diagramme TCC de l'APX4 (état initial trempé de référence) ; pour la vitesse $V_c = 0,1^\circ\text{C}/\text{s}$, A_s et A_f ont été calculées selon l'hypothèse (2) ; pour $0,01^\circ\text{C}/\text{s}$, on a reporté les résultats de DRX <i>in situ</i>	116
Figure 68 : essais interrompus à vitesse de chauffe lente sur l'état initial trempé de référence ($T_a = 1030^\circ\text{C}$, $t_a = 15 \text{ min}$), pourcentages d'austénite de réversion et transformée après refroidissement à -90°C	118
Figure 69 : comparaison des données acquises sur la réversion pendant le chauffage à vitesse lente depuis l'état initial trempé de référence.....	119

Figure 70 : température M_s en fonction de la température maximale des cycles interrompus à V_C lente.....	120
Figure 71 : pourcentage d'austénite résiduelle après refroidissement à -90°C , en fonction de la température maximale des cycles interrompus à V_C lente	120
Figure 72 : essais interrompus à vitesse de chauffe rapide sur état initial trempé de référence, pourcentages d'austénite de réversion et transformée après refroidissement à -90°C	121
Figure 73 : comparaison des données acquises sur la réversion pendant le chauffage à vitesse rapide depuis l'état initial trempé de référence	122
Figure 74 : évolution de la charge à la rupture, la limite d'élasticité et la dureté en fonction de la température de revenu T_r ($t_r = 1$ h).....	128
Figure 75 : évolution de la striction et des allongements total et généralisé en fonction de la température de revenu T_r ($t_r = 1$ h)	129
Figure 76 : évolution de R_m en fonction de la température de revenu, pour t_r variable.....	130
Figure 77 : évolution de $R_{p0.2}$ en fonction de la température de revenu, pour t_r variable.....	130
Figure 78 : évolution de la dureté en fonction de la température de revenu, pour t_r variable...	131
Figure 79 : énergie de rupture en fonction de la température d'essai, pour chaque température de revenu ($t_r = 1$ h)	133
Figure 80 : évolution de l'énergie de rupture en fonction de la température de revenu, pour trois températures d'essai ($t_r = 1$ h)	133
Figure 81 : évolution de l'énergie de rupture en fonction de la température d'essai pour T_r et t_r variables	135
Figure 82 : effet de la durée et de la température de revenu sur la résilience à $+100^\circ\text{C}$	136
Figure 83 : effet de la durée et de la température de revenu sur la résilience à $+10^\circ\text{C}$	136
Figure 84 : effet de la durée et de la température de revenu sur la résilience à -100°C	137
Figure 85 : faciès de rupture d'éprouvettes de traction et de résilience observés au MEB : $t_r = 1$ h, $T_r = 450, 650, 850^\circ\text{C}$	141
Figure 86 : métallographie optique d'une zone proche de la rupture de l'éprouvette traitée 1 h à 800°C	142
Figure 87: métallographie optique de la zone de rupture de l'éprouvette traitée 1 h à 700°C . La ferrite est artificiellement colorée en bleu.....	142
Figure 88 : évolution du PTE en fonction de la température de revenu ($t_r = 1$ h).....	143
Figure 89 : évolution du PTE ($S = S^* - S^*_0$) en fonction des deux paramètres T_r et t_r	144
Figure 90 : variation du taux d'austénite résiduelle à 20°C en fonction de la température de revenu T_r ($t_r = 1$ h).....	145
Figure 91 : évolution de la quantité d'austénite résiduelle en fonction de la durée de traitement, à $T_r = 650^\circ\text{C}$	146
Figure 92 : microscopie optique (500°C , 1 h).....	148
Figure 93 : MEB (500°C , 1 h) : joint triple	148
Figure 94 : MEB (550°C , 17 h) : pas de précipité visible	149
Figure 95 : MEB (550°C , 117 h) : précipités.....	149
Figure 96 : MET sur lame mince (650°C , 1 h) : austénite en grains.....	149
Figure 97 : MET sur lame mince (650°C , 1 h) : austénite en film.....	149
Figure 98 : MET sur lame mince (650°C , 6 h) : austénite « en grain » et martensite	150
Figure 99 : cliché de diffraction en aire sélectionnée « $\text{sad}120\text{cm}^2$ »	150

Figure 100 : simulation de l'axe de zone [0,1,1] de l'austénite avec le paramètre de maille $a_A = 3,59 \text{ \AA}$	150
Figure 101 : cliché de diffraction en aire sélectionnée « sad120cm1 ».....	150
Figure 102 : simulation de l'axe de zone [-1,1,1] de la martensite avec le paramètre de maille $a_M = 2,88 \text{ \AA}$	150
Figure 103 : MEB (650°C, 48 h).....	151
Figure 104 : MEB (650°C, 117 h)	151
Figure 105 : microscopie optique (700°C, 1 h) : grains γ et ferrite δ	151
Figure 106 : MEB (700°C, 1 h) : précipitation préférentielle aux joints de grains γ	151
Figure 107 : MEB (850°C, 1 h) : matrice	152
Figure 108 : MEB (850°C, 1 h) : matrice.....	152
Figure 109 : MEB (850°C, 1 h) : ferrite	152
Figure 110 : histogramme de répartition de la teneur en chrome de la martensite et de l'austénite (état trempé-revenu 1 h à 650°C, EDX sur lame mince au MET).....	153
Figure 111 : histogramme de répartition de la teneur en nickel de la martensite et de l'austénite (état trempé-revenu 1 h à 650°C, EDX sur lame mince au MET).....	154
Figure 112 : MET sur lame mince (650°C, 6 h) : austénite « en grain », martensite secondaire et martensite revenue	155
Figure 113 : MET sur réplique extractive (700°C, 1 h) : îlot de ferrite δ	156
Figure 114 : MET sur réplique (700°C, 1 h) : joint de grain γ	156
Figure 115 : histogramme des tailles des précipités (700°C, 1 h).....	156
Figure 116 : composition des précipités de la famille 1	157
Figure 117 : composition des précipités de la famille 2.....	157
Figure 118 : schéma de synthèse de l'état trempé de référence	161
Figure 119 : comparaison des diagrammes TRC.....	164
Figure 120 : synthèse des résultats expérimentaux : effet de T_r sur les propriétés mécaniques de l'APX4 trempé-revenu ($t_r = 1 \text{ h}$).....	168
Figure 121 : évolution de la dureté en fonction de la température de traitement (T_r / T_a)	169
Figure 122 : évolution de la dureté en fonction du paramètre de Hollomon et Jaffe	170
Figure 123 : résultats expérimentaux et données bibliographiques décrivant le comportement en traction de l'alliage	172
Figure 124 : corrélations entre R_m , $R_{p0,2}$ et $HV_{0,1}$ comparées aux données bibliographiques	173
Figure 125 : évolution de l'énergie de rupture à température ambiante en fonction de la température de revenu, T_r : comparaison de nos résultats aux travaux d'Al Dawood. Nos valeurs d'énergie de rupture sont reportées avec une échelle différente (en violet).....	174
Figure 126 : évolution de l'énergie de rupture à température ambiante en fonction de la durée du revenu t_r	175
Figure 127 : évolution de l'énergie de rupture en fonction de la striction pour nos 3 températures d'essai mini-Charpy	177
Figure 128 : striction, allongement total et allongement généralisé en fonction de l'énergie de rupture à - 100°C. Les valeurs ont été rapportées à la section des éprouvettes pour permettre la comparaison avec la relation empirique déterminée par Brachet.....	177
Figure 129 : synthèse des résultats expérimentaux : effet de T_r et t_r sur la microstructure de l'APX4 trempé-revenu	180

Figure 130 : représentation schématique, en fonction de T_r , de l'état trempé-revenu, d'après les données bibliographiques (T_r approximatives, sans précision de durée t_r)	181
Figure 131 : application du paramètre d'équivalence temps-température de Hollomon et Jaffe aux variations de PTE	184
Figure 132 : schéma de l'évolution de la concentration en carbone dans la solution solide, d'après les travaux antérieurs et les nôtres (dans notre cas, $t_r = 1$ h).....	186
Figure 133 : fraction d'austénite résiduelle à 20°C en fonction de la température de revenu....	187
Figure 134 : schéma de l'évolution de la concentration en nickel dans la martensite et dans l'austénite résiduelle, d'après les travaux antérieurs et les nôtres (dans notre cas, $t_r = 1$ h).....	188
Figure 135 : représentation schématique des effets de t_r sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'APX4 trempé-revenu.....	192
Figure 136 : schéma de l'évolution de la dureté, de la résistance et de la limite d'élasticité en fonction du paramètre de Hollomon et Jaffe : $T_r (\beta + \log t_r)$	194
Figure 137 : schéma de la contrainte de clivage de l'APX4, avec les hypothèses d'indépendance par rapport à la température d'essai et à la microstructure.....	195
Figure 138 : diagramme de Davidenkov [FRA95].....	195
Figure 139 : courbe de transition fragile / ductile déduite du diagramme de Davidenkov	196
Figure 140 : effet de l'austénite résiduelle $\gamma_{rés 2}$ sur les propriétés mécaniques usuelles	199
Figure 141 : évolution théorique de la TTFD en fonction de la température de revenu, d'après la Figure 142	200
Figure 142 : conséquences métallurgiques et mécaniques du traitement de revenu, en fonction de la température T_r	201
Figure 143 : superposition des évolutions théorique et expérimentale de la TTFD en fonction de la température de revenu	202
Figure 144 : évolutions de la résistance en traction à 20°C, R_m , et de la fraction d'austénite résiduelle à 20°C, $\gamma_{rés 2}$, pour les états revenus 1 heure, en fonction de T_r	203
Figure 145 : évolutions de la TTFD, de l'énergie de rupture ductile et de la fraction d'austénite résiduelle à 20°C, pour les états revenus 1 heure, en fonction de T_r	203
Figure 146 : graphes $\gamma_{rév} = f(T)$ acquis au cours de chauffages à différentes vitesses :	205
Figure 147 : coefficients de diffusion dans le fer pur du nickel, du chrome, du molybdène et du manganèse, en fonction de la température	206
Figure 148 : distance parcourue par des atomes de Ni diffusant dans une matrice de fer α pour les quatre vitesses de chauffage : 0,1, 1, 10 et 50°C/s	207
Figure 149 : schéma du processus de réversion par diffusion, d'après Gherbi et Servant [SER86]	208
Figure 150 : teneur en nickel de l'austénite de réversion et de la martensite en fonction de la température, d'après le mécanisme de transformation diffusionnel décrit par Gherbi et Servant [SER86], appliqué à nos résultats.....	209
Figure 151 : composition chimique de l'austénite à l'équilibre thermodynamique, calculée par ThermoCalc, tous les 100°C entre 400 et 1000°C	210
Figure 152 : comparaison des fractions et des teneurs en nickel de l'austénite et de la martensite d'après ThermoCalc et d'après nos résultats, à 500, 650 et 750°C.....	212
Figure 153 : confrontation des résultats de DRX <i>in situ</i> et <i>post mortem</i>	215
Figure 154 : évolution théorique de la fraction volumique d'austénite résiduelle à température ambiante, $\gamma_{rés 2}$ [LEE01].....	215

Figure 155 : stabilité de $\gamma_{\text{rév}}$ en fonction de T_{max} :	216
Figure 156 : relation entre la teneur en Ni de l'austénite et le M_s et la quantité d'austénite résiduelle à - 90°C.....	218
Figure 157 : relation entre la quantité d'austénite résiduelle à - 90°C et l'énergie de rupture à - 100°C.....	218
Figure 158 : gamme de fabrication des pièces industrielles	223
Figure 159 : paramètres des traitements thermiques subis par l'APX4 au cours de son élaboration et de la fabrication des pièces industrielles	224
Figure 160 : MO, attaque Lacombe (APX4S)	226
Figure 161 : MO, attaque Villela (APX4S).....	226
Figure 162 : MET, réplique extractive (APX4S).....	227
Figure 163 : MO, attaque Honda (APX4O)	227
Figure 164 : MO, attaque Honda (APX4O).....	227
Figure 165 : MET, champ clair sur lame mince (APX4O).....	228
Figure 166 : cycle thermique industriel complet des zones soudées	229
Figure 167 : courbe de transition fragile-ductile du Métal de Base (APX4 O) et de la soudure par faisceau d'électrons.....	231
Figure 168 : application du diagramme de Davindenkov à la soudure.....	231
Figure 169 : faciès de rupture des éprouvettes rompues par choc à basse température	232
Figure 170 : MO, attaque Honda (soudure de l'APX4 O)	233
Figure 171 : MEB, attaque nitrique (soudure de l'APX4O)	234
Figure 172 : MEB en électrons rétrodiffusés, attaque nitrique (partie supérieure du clou de soudure, ZF).....	234
Figure 173 : MEB en électrons rétrodiffusés, attaque nitrique (ZF)	234
Figure 174 : cartographie de microdureté Vickers ($HV_{0,1}$) d'une soudure sur APX4 O.....	235
Figure 175 : schéma de la pièce simulée	238
Figure 176 : schéma de la tranche de la couronne et du prélèvement des pièces finales.	240
Figure 177 : simulation de la température le long d'un axe semi-infini, à l'instant où passe le faisceau d'électrons, sous Castem (échelle de 40 à 2300°C)	241
Figure 178 : évolution de la température en fonction du temps en différents points, situés sur l'axe central de la partie haute de la pièce, à différentes distances de l'axe de la soudure.....	242
Figure 179 : températures maximales atteintes aux différents points de l'axe dépouillé.....	243
Figure 180 : courbe contrainte nominale – déformation nominale typique d'un matériau ductile	262
Figure 181 : positions de l'éprouvette et du pendule.....	264
Figure 182 : enregistrement de la force en fonction du temps dans un essai Charpy instrumenté avec les définitions des divers paramètres normalisés.....	264
Figure 183 : dimensions et forme de l'éprouvette Charpy en V.	265
Figure 184 : schéma de principe de la dureté Vickers	266
Figure 185 : principe de la mesure du PTE.....	267
Figure 186 : effet Seebeck.....	268
Figure 187 : schéma de la méthode des segments inverses appliquée à la transformation de phase en dilatométrie	270
Figure 188 : diffractomètre de poudre haute résolution 3T2.....	274
Figure 189 : lignes de lumière du synchrotron SOLEIL.....	275

Liste des annexes

Annexe A - Composition chimique des aciers étudiés	253
Annexe B - Données thermodynamiques	255
Annexe C - Données relatives à l'état trempé, tirées des travaux antérieurs	256
Annexe D - Données bibliographiques relatives à l'état trempé-revenu.....	258
Annexe E - Techniques expérimentales	262

Introduction générale

Le centre de Valduc s'intéresse à la conception et à la fabrication d'un sous-ensemble devant répondre à des critères de haute tenue mécanique et d'encombrement minimum, capable de conserver ses caractéristiques dans le temps et présentant une bonne capacité de résistance à la corrosion. Le domaine de fonctionnement de ce sous-ensemble constitue un paramètre majeur conditionnant sa fabrication.

Peu de matériaux sont en mesure de répondre au cahier des charges. L'alliage choisi est un acier inoxydable martensitique : le X4CrNiMo16.5.1, d'appellation commerciale APX4 (chez Aubert & Duval), qui peut atteindre les caractéristiques requises après un traitement thermique approprié.

Cet alliage est un matériau multiphasé dont la microstructure complexe subit d'importants changements lorsqu'il est soumis à des traitements thermiques (modifications de la proportion relative des phases, de leur composition chimique, de leur disposition, des interfaces, etc...). Ces modifications peuvent considérablement influencer le comportement macroscopique de l'acier.

De plus, la fabrication industrielle du sous-ensemble comprend un certain nombre d'étapes susceptibles d'affecter les propriétés de l'alliage – déformation à chaud, traitement thermique, usinage, électroérosion, alésage et soudage.

C'est pourquoi la démarche initiale de la thèse a été très marquée par les questionnements liés à la nature du matériau choisi et aux conditions de fabrication. Les interrogations contenues ou sous-entendues dans le sujet proposé étaient en effet nombreuses :

- Quelle définition établir du lot d'APX4 approvisionné initialement et sur la base de quels critères juger la validité d'une variabilité d'approvisionnement ?
- Quelle est la robustesse des gammes de traitement thermique ?
- Quel est l'impact de la déformation plastique à chaud sur les caractéristiques du matériau final ?
- Quel est le rôle exact du second traitement thermique dit d'optimisation ?
- Quelles sont les conséquences des opérations d'électroérosion ?
- Comment l'usinage / alésage affectent-ils la surface extérieure / intérieure ?
- Quelles sont les conséquences métallurgiques et mécaniques du soudage, à l'instant initial et au cours du vieillissement ?
- Quelle est la sensibilité de matériau à la fragilisation lié à son environnement (trace d'eau et d'hydrogène, structure sous contrainte) ?

Au regard des questions posées, il a été nécessaire, au préalable à toute étude fine de préciser les caractéristiques microstructurales et mécaniques (dureté) d'échantillons prélevés, à la fois, sur des ébauches aux différents stades de la fabrication et sur un sous-ensemble fini. Sur ce dernier, les parties analysées se situaient au niveau des surfaces externe et interne et dans l'épaisseur de la paroi, mais aussi dans les zones affectées thermiquement par le soudage.

Ces investigations nous ont conduits à restreindre le champ de nos recherches car certains résultats ont montré l'importance de se concentrer sur le matériau de base et la soudure. Ces travaux préliminaires ont abouti à un « catalogue » de données dont l'exploitation butait invariablement sur l'incompréhension des modifications microstructurales mises en évidence. Par ailleurs, ayant mené, simultanément à ces analyses, l'examen des travaux antérieurs relatifs à l'APX₄ et aux nuances proches, nous avons constaté que, pour intéressants qu'ils soient, les résultats n'aidaient guère à l'interprétation de nos observations. Il s'agit de travaux souvent limités à l'étude des évolutions en température, soit de la microstructure, soit des propriétés mécaniques de ces alliages, mais dans lesquels les deux aspects de leur métallurgie étaient rarement abordés conjointement.

Cette double constatation a conduit à redéfinir le programme des études à mener dans le cadre de la thèse, résumé dans le titre « *Étude multi-expérimentale des évolutions métallurgiques en température et de leur incidence sur les propriétés mécaniques usuelles d'un acier inoxydable martensitique « APX₄ »* ».

Dès lors, une analyse systématique a été entreprise des processus mis en jeu et de leurs conséquences, tant au niveau de la microstructure qu'au niveau de ses caractéristiques mécaniques, lorsque l'APX₄ est soumis aux traitements thermiques de trempe puis de revenu. Deux séries d'investigations ont été mises en œuvre. La première, que l'on peut qualifier de « laboratoire », consiste à suivre les évolutions, *in situ*, grâce aux techniques de calorimétrie, de dilatométrie (standard et de trempe) et de Diffraction des Rayons X (DRX). Ces analyses ont permis d'identifier les transformations de phases provoquées par des cycles « chauffage - refroidissement » en fonction de différents paramètres – température limite, vitesses de chauffage et de refroidissement. Elles ont également permis de cerner les conditions dans lesquelles devaient être traitées les éprouvettes analysées dans la seconde série d'investigations. Les traitements thermiques ont été effectués dans des fours, reproduisant, autant que faire se peut, les paramètres ainsi définis.

La seconde série d'investigations a été l'étude systématique des états trempés-revenus, avec des paramètres de température et de durée variables. Des essais mécaniques de dureté, de résistance à la traction et de résilience ont été réalisés. Les caractérisations microstructurales ont nécessité plusieurs types d'analyses : des mesures du Pouvoir Thermoélectrique (PTE), des observations par Microscopies Optique et Électroniques (à Balayage : MEB et par Transmission : MET) – ces dernières étant généralement couplées à des analyses élémentaires par Spectroscopie en Dispersion d'Énergie (EDS), des identifications de phases et leur dosage par DRX mais aussi par diffraction des neutrons.

L'interprétation des faits les plus significatifs a été recherchée par confrontation de nos résultats avec deux autres séries de données. Les premières sont celles fournies par l'exploitation du logiciel Thermocalc qui permet, notamment, de prédire la composition de l'alliage étudié dans les conditions d'équilibre thermodynamique correspondant au domaine de température exploré expérimentalement. Les secondes sont les données extraites de l'analyse des travaux antérieurs.

Enfin, dans le souci d'apporter des réponses à certaines des questions qui sous-tendaient le sujet initial de la thèse, nous avons situé les caractéristiques mécaniques et microstructurales des états métallurgiques « industriels » par rapport à l'ensemble des résultats de notre étude « fondamentale ». Trois états métallurgiques sont concernés par cette analyse. Le premier est l'état de livraison directement fourni par l'aciériste, le second, dit « optimisé », est celui qui constitue le corps des pièces fabriquées. Enfin le dernier est celui des zones fondues ou affectées thermiquement au cours de l'opération de soudage.

Le présent mémoire rassemble l'essentiel des résultats obtenus au cours de ce travail. Il comporte quatre parties :

La Partie I résume les données extraites de l'inventaire des résultats des travaux antérieurs. Dans la mesure du possible, les caractéristiques, tant microstructurales que mécaniques ont été compilées et présentées sous la forme de graphiques dont la variable de comparaison est la température des traitements thermiques.

La Partie II rassemble les résultats des analyses métallurgiques effectuées sur l'APX₄ objet de notre étude. Seuls les faits expérimentaux y sont décrits, dans deux chapitres distincts. Le premier concerne un état trempé (dit de référence) tandis que le second se rapporte aux états trempés-revenus.

Dans la Partie III, divisée en trois chapitres, j'ai, d'abord, synthétisé ces résultats en les situant par rapport aux données bibliographiques. Puis, après avoir rapproché les caractéristiques mécaniques et microstructurales des différents états trempés-revenus de l'APX₄, j'ai pu préciser quelles étaient les étapes majeures de son évolution lors des traitements thermiques. Enfin, j'ai tenté d'expliquer l'origine des différences constatées entre les propriétés de notre alliage et celles des matériaux de même type.

Dans la partie IV sont résumées les conclusions auxquelles m'a conduit le rapprochement effectué entre les caractéristiques des états métallurgiques industriels et celles déduites de mon étude fondamentale des états trempés-revenus. Cette démarche a été entreprise après qu'aient été rappelées les exigences essentielles du cahier des charges imposées pour la fabrication du sous ensemble et les conditions de son utilisation.

Partie I. Revue bibliographique

I.1. Introduction aux aciers inoxydables

Ce paragraphe introductif a pour objet de définir les termes propres aux aciers inoxydables que nous emploierons tout au long du document.

Par définition [KOZ97], un acier est un alliage dont le fer est l'élément prédominant, dont la teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et qui contient d'autres éléments d'addition. La particularité des aciers inoxydables, selon la norme EN 10088-1, est qu'ils doivent contenir au moins 10,5 % de chrome.

Avant de présenter les différentes familles d'aciers inoxydables, il nous semble utile de rappeler les **variétés allotropiques du fer** [LAC90a], schématisées par la Figure 1. Aux basses températures et jusqu'à 910°C, le fer a une structure cristallographique cubique centrée, c'est la **ferrite α** . A partir de 910°C, il se transforme en **fer γ (austénite)** dont la structure est cubique à faces centrées et une nouvelle transformation intervient à 1400°C pour donner la **ferrite δ** dont la structure est cubique centrée. Le **liquidus** est atteint à 1538°C.

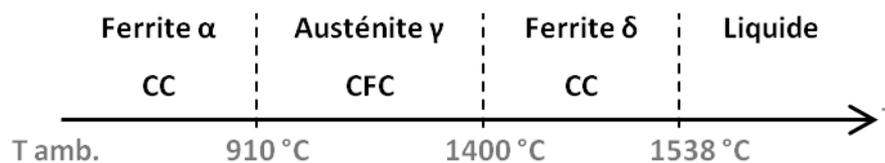


Figure 1 : variétés allotropiques du fer pur

Selon les teneurs en éléments d'addition alphagènes ou gammagènes d'un alliage donné, on observe un effet de stabilisation plus ou moins marqué des phases à structure cubique centrée et cubique à faces centrées, respectivement. Les **éléments d'addition alphagènes** sont : **Cr, Mo, Si, Nb, Ti, Al, W, V, Ta, ...** [LAC90b]. Les **éléments gammagènes** sont : **Ni, C, N, Mn, Co, Cu, ...** [LAC90b].

Dans les aciers, l'amplitude des domaines d'existence de ces phases dépend donc largement de la composition chimique. Par exemple, le diagramme binaire fer/chrome montre que l'existence de la phase austénitique γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » [HAN58]. Pour des teneurs en chrome supérieures à 11,5 %, seul le domaine α existe.

Le principal intérêt du carbone est de déplacer la limite de la boucle γ vers les plus hautes teneurs en chrome, tout en élargissant le domaine « $\alpha + \gamma$ ». En fonction de la teneur en carbone, trois structures sont possibles pour ces alliages :

- Ferritique : après traitement thermique d'un alliage se situant à droite de la boucle γ .
- Semi-ferritique : après chauffage puis refroidissement d'un alliage se situant dans la zone biphasée, $\alpha + \gamma$.
- Martensitique : après trempe d'un alliage se situant à l'intérieur de la boucle γ .

La structure martensitique résulte de la transformation du même nom qui se produit lors d'un refroidissement rapide de l'austénite (trempe) empêchant l'intervention de processus

diffusionnels [LAC90c]. Cette transformation martensitique est une transformation homogène par déplacement coordonné d'un très grand nombre d'atomes de l'austénite initiale. Le déplacement local des atomes se fait par cisaillement (Figure 2), il produit une augmentation du volume.

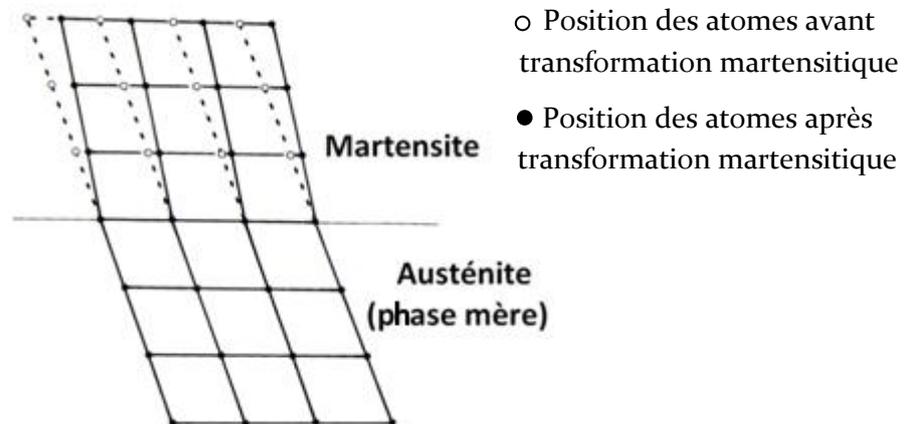


Figure 2 : représentation schématique du déplacement des atomes lors de la transformation martensitique, d'après Bletton [LAC90c]

Cette martensite cristallise selon un réseau quadratique centré dont les paramètres cristallins dépendent de la teneur en carbone de l'alliage ; d'après les techniques de l'ingénieur [MUR98] : $a = b = a_0 - 0,015 (\% C)$ et $c = a_0 + 0,115 (\% C)$, où a_0 est l'arête de la maille cubique centrée du fer α . À faible teneur en carbone, cette structure est donc indissociable de la structure cubique centrée de la ferrite α . Cependant, leur morphologie différente permet de les différencier. À l'examen métallographique, la martensite peut apparaître sous forme de plaquettes ou lentilles (martensite dite aciculaire) ou sous forme de lattes (martensite dite massive) [MUR98].

Le terme « acier inoxydable » recouvrant une large gamme de microstructures plus ou moins complexes, découlant de la composition chimique et des traitements thermiques appliqués, il nécessite d'être complété. C'est pourquoi les aciers inoxydables sont classés par familles de microstructures voisines, et par conséquent de propriétés proches. Nous rappelons ici brièvement ces catégories.

Aciers inoxydables ferritiques

Ils sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas de transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$.

Aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe/Cr/Ni représentent 80 % du marché mondial. Leur structure cristallographique cubique faces centrées leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles sur une large gamme de températures ainsi qu'une excellente soudabilité. Il existe des aciers inoxydables dits « supra-austénitiques », conçus pour résister à des milieux particulièrement agressifs.

Aciers inoxydables austénoferritiques

Dans ce cas, la microstructure généralement recherchée est dite « duplex » : formée de 50 % de ferrite α et de 50 % d'austénite γ . Les alliages ainsi formés possèdent d'excellentes performances pour des températures allant de - 40 à 275°C, en revanche, ils sont sujets à des précipitations néfastes entre 500 et 900°C.

Aciers inoxydables martensitiques

Ils présentent des propriétés intéressantes en termes de limite d'élasticité, de résistance à la corrosion et de dureté. Leur composition varie dans les intervalles suivants :

$$C < 1,2 \% ; 11,5 \% < Cr < 18 \% ; Ni \text{ jusqu'à } 6 \% ; Mo \text{ jusqu'à } 1,5 \%$$

Ils sont répartis en quatre groupes selon leur composition :

Tableau 1 : définition des quatre groupes d'aciers inoxydables martensitiques

Groupe	Composition chimique (% en masse)			
	C	Cr	Ni	Mo
1	≤ 0,15	11,5 à 13,5	≤ 1,0	≤ 0,60
2	0,15 à 0,50	12,0 à 14,5	≤ 1,0	≤ 0,80
3	0,60 à 1,20	14,0 à 18,0	≤ 1,0	≤ 0,80
4	≤ 0,22	12,0 à 18,0	1,5 à 6,0	≤ 1,50

Les nuances du groupe 1 sont les moins chargées en carbone. Du fait de l'augmentation des teneurs en chrome et en carbone, la résistance à la corrosion et la dureté des nuances du groupe 2 sont plus élevées. Les nuances du groupe 3 présentent les duretés les plus élevées mais ceci au détriment de la ductilité. Les aciers du quatrième groupe sont caractérisés par une bonne ductilité et une bonne résistance à la corrosion par piqûres due à la présence de nickel et de molybdène en quantités supérieures.

Aciers inoxydables à durcissement par précipitation

Les caractéristiques mécaniques de cette famille d'aciers sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire.

I.2. Glossaire des symboles utilisés dans le document

Dans le but d'appréhender au mieux les données tirées de l'analyse bibliographique présentée par la suite, un glossaire des abréviations et symboles couramment utilisés est proposé ici, ainsi qu'un schéma de principe des évolutions métallurgiques engendrées par les traitements thermiques d'austénitisation, trempe et revenu (Figure 3). Ce schéma servira, par ailleurs, de fil conducteur tout au long du chapitre.

Instrumentation

MO : Microscopie Optique

MEB (FEG) : Microscopie Électronique à Balayage (Field Emission Gun : canon à effet de champ)

MET : Microscopie Électronique par Transmission

EBSD : Electron Back Scattering Diffraction

EDS/EDX : Energy Dispersive Spectroscopy, technique d'analyse chimique en microscopie électronique

WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy, technique d'analyse chimique = microsonde de Castaing

DRX : Diffraction des Rayons X

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Spectroscopy

PTE : Pouvoir Thermoélectrique

Termes de métallurgie

α : ferrite magnétique formée à basse température (structure Cubique Centrée, CC)

δ : ferrite amagnétique formée à haute température et stable dans tout le domaine de température exploré (CC)

γ : austénite d'équilibre formée à haute température (structure Cubique à Faces Centrées, CFC)

$\gamma_{\text{rés}_1}$: austénite résiduelle restant à température ambiante après la trempe (CFC)

$\gamma_{\text{rév}}$: austénite de réversion formée au cours du traitement de revenu (CFC)

$\gamma_{\text{rés}_2}$: austénite résiduelle restant à température ambiante après le revenu ; issue, au moins pour partie, de l'austénite de réversion (CFC)

A_s : « austenite start » = température à laquelle la martensite commence à se transformer en austénite pendant un chauffage

A_f : « austenite finish » = température à laquelle toute la martensite est transformée en austénite pendant un chauffage

M₁ : martensite « fraîche » issue de la transformation de γ lors de la trempe (CC)

M₂ : martensite secondaire issue de la transformation de $\gamma_{\text{rév}}$ au refroidissement après le revenu (CC)

M_r : martensite revenue avec précipitation associée (+ restauration), et donc adoucie (CC)

M_s : « martensite start » = température à laquelle l'austénite commence à se transformer en martensite pendant un refroidissement

M_f : « martensite finish » = température à laquelle toute l'austénite est transformée en martensite pendant un refroidissement

K : précipités formés au cours du traitement de revenu (carbures et/ou carbonitrides de Cr, Mo...)

T_{Kp} : température à laquelle les éléments d'addition commencent à précipiter

T_{Kds} : température à laquelle les précipités commencent à se dissoudre

T_{Kdf} : température à laquelle les précipités finissent de se dissoudre

T_a : température d'austénitisation

t_a : durée du traitement d'austénitisation

V_R : vitesse de refroidissement

T_f : température finale de trempe (20°C ou inférieure)

T_r : température de revenu

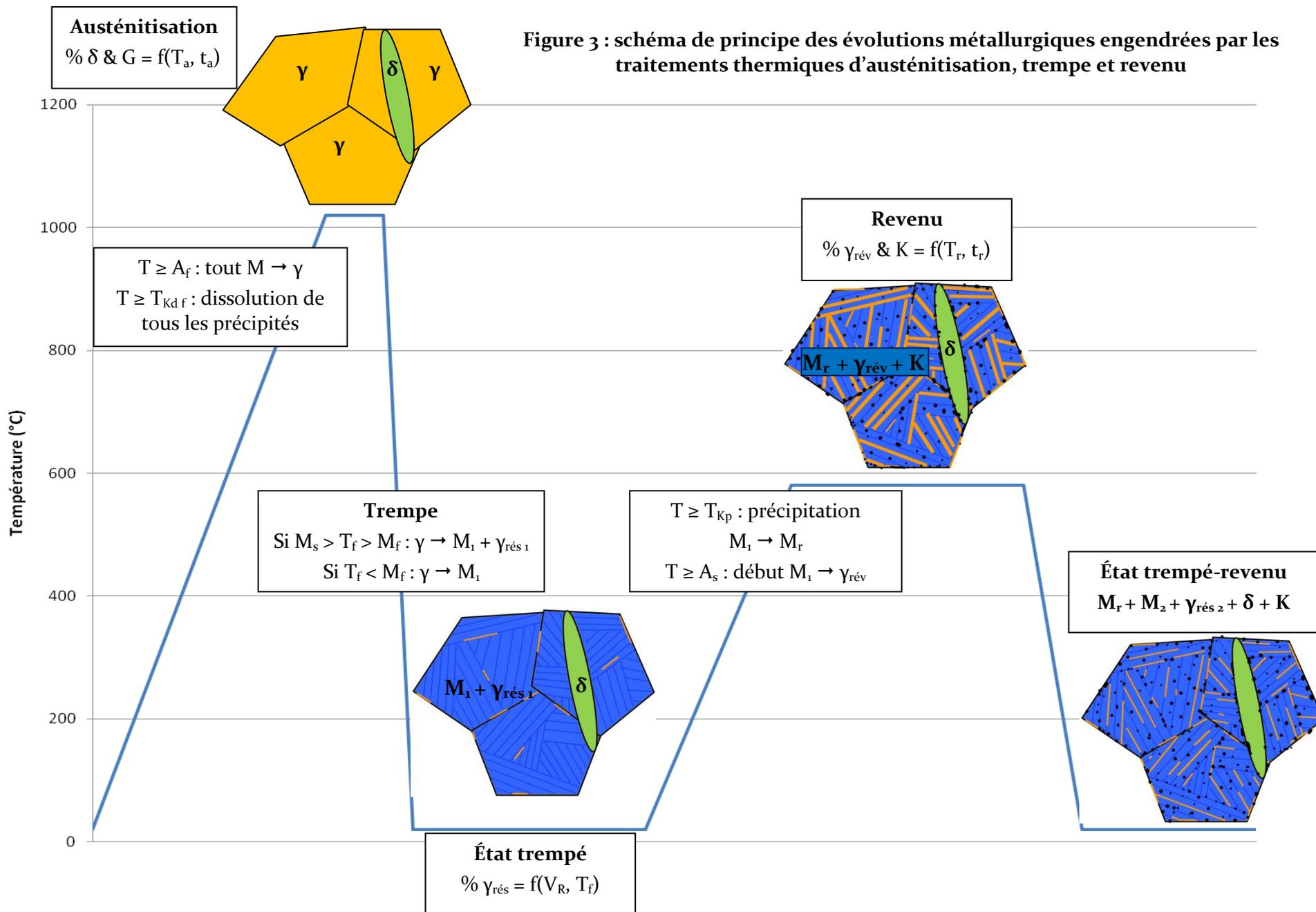
t_r : durée du traitement de revenu

G : indice qualifiant la taille moyenne des grains austénitiques

NB : le code couleur du schéma ci-après est le suivant :

- Austénite en orange ;
- Martensite en bleu ;
- Ferrite δ en vert ;
- Précipités (carbures / nitrides) symbolisés par les points noirs.

Remarque : Pour simplifier, l'hypothèse d'une vitesse de trempe supérieure à la vitesse critique de précipitation a été choisie.



Termes de mécanique

Relatifs à la dureté :

HV : dureté Vickers (N/mm²)

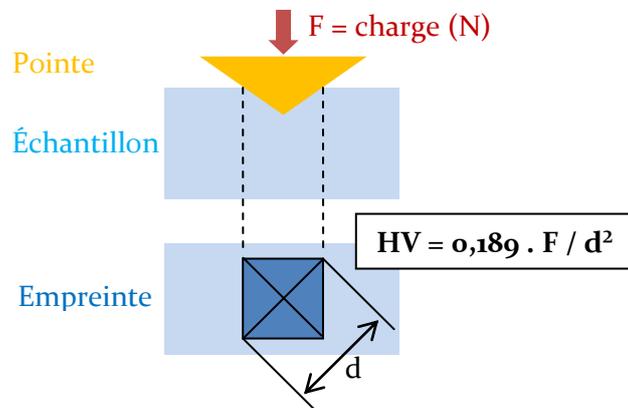


Figure 4 : schéma de principe de la dureté Vickers

Relatifs à la traction :

Courbe de traction : variation de la contrainte σ en fonction de la déformation ϵ

E : module de Young (GPa), pente de la courbe de traction dans sa partie linéaire (domaine élastique)

$R_{p0,2}$: limite d'élasticité conventionnelle (MPa), définie par la contrainte donnant 0,2 % de déformation résiduelle

R_m : contrainte de rupture (MPa), maximum de la courbe de traction

A_g : déformation répartie ou généralisée (%)

Z : striction ($100 \cdot (\text{Section finale} - \text{Section initiale}) / \text{Section initiale}$) (%)

A_t : allongement total (%)

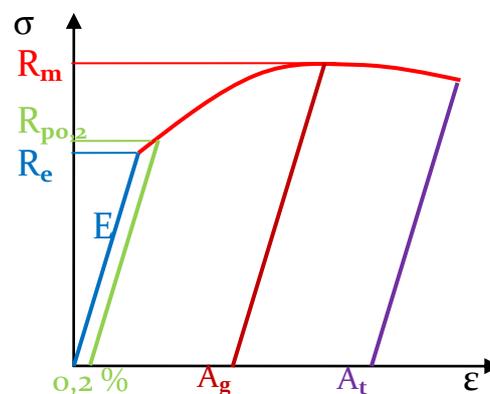


Figure 5 : courbe contrainte – déformation typique d'un matériau ductile

Relatifs à la résilience :

KCU : résilience d'une éprouvette entaillée en U, mesurée par essai Charpy de rupture par choc (résultat en J/cm²)

KV/KCV : résilience d'une éprouvette entaillée en V, mesurée par essai Charpy (KV en J et KCV en J/cm²)

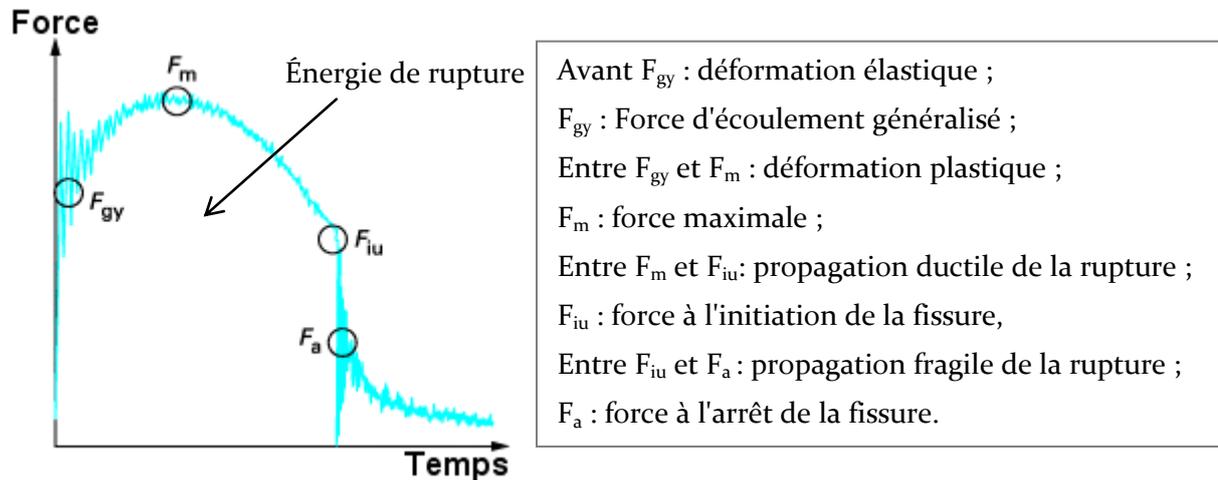


Figure 6 : enregistrement de la force en fonction du temps lors d'un essai Charpy et définitions des divers paramètres normalisés [FRA07]

Énergie de rupture : aire comprise sous la courbe (en J)

Taux de cristallinité : fraction de la surface de rupture occupée par la rupture fragile, calculé à partir de la formule suivante : $\text{Cristallinité (\%)} = 100 \times (F_{iu} - F_a) / (2 \times F_m - F_{gy})$.

Expansion latérale : $100 \times (\text{Section finale} - \text{Section initiale}) / \text{Section initiale (\%)}$

I.3. La famille des aciers inoxydables martensitiques à basse teneur en carbone

Les familles d'aciers inoxydables précédemment identifiées peuvent encore être subdivisées en sous-familles, si nécessaire. Au sein des aciers inoxydables martensitiques, la nuance qui a motivé notre étude appartient au groupe 4, à teneur élevée en chrome et basse teneur en carbone. Notre étude bibliographique s'est donc centrée sur cette catégorie d'aciers.

I.3.1. Présentation générale

D'une façon générale, l'évolution des aciers vers des résistances plus élevées s'accompagne d'une évolution défavorable de leur ductilité. Le choix du métallurgiste en vue d'une application donnée est donc toujours le résultat d'un compromis entre ces deux tendances inverses. Dans le cas des aciers inoxydables, ce compromis est encore compliqué par la teneur élevée en chrome qui conditionne l'inoxidabilité.

La famille des aciers inoxydables martensitiques à haute teneur en chrome et faible taux de carbone est issue de cette évolution et présente l'intérêt majeur de conjuguer **une bonne tenue à la corrosion et une résistance mécanique élevée**. Ces qualités en font des matériaux appropriés à la fabrication de turbines, pompes et compresseurs, d'éléments sous pression (par exemple enceintes de pascalisation des aliments) ou encore d'éléments de construction pour l'aéronautique.

Le Tableau 2 montre les conséquences mécaniques des ajustements de composition chimique réalisés par Aubert & Duval [RAV85] pour la mise au point de nouvelles nuances d'acier inoxydable. Les noms des nuances correspondent à l'ancienne nomenclature des aciers inoxydables : la lettre Z est suivie par la teneur moyenne en carbone multipliée par 100, puis par les symboles chimiques des éléments d'alliage (C : chrome, N : nickel, D : molybdène, U : cuivre...) dans l'ordre décroissant de leurs teneurs. Les teneurs moyennes en ces éléments sont ensuite indiquées, séparées par des tirets, dans le même ordre décroissant. Pour chaque nuance, deux séries de propriétés sont mentionnées, correspondant à des traitements thermiques différents.

Tableau 2 : évolution des aciers à haute résistance chez Aubert & Duval [RAV85]

	C	Cr	Ni	Mo	Nb Ta	Ti	N ₂	Cu	Al	R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa)	Résilience (KCU en J/cm ² ou KV en J)	
												long	travers
Z15 CN 17-03	0,16	17	2							1000	750	KCU : 50	
										1400	1100	KCU : 50	
Z12 CND 16-04	0,15	16	4	3	0,1	0,1	0,1			1300	1000	KCU : 30	
										1600	1200	KCU : 20	
Z8 CND 16-04 ~ APX ₄	0,07	16	4	1						1000	750	KCU : 200	KCU : 120
										1200	900	KCU : 150	KCU : 100
Z6 CNU 17-04 17-4 PH	0,05	17	4		0,4			4		1100	1020	KV : 80	KV : 20
										1400	1250	KV : 10	KV : 5
EZ6 CNU 15-05 15-5 PH	0,05	15	5		0,3			3		1100	1000	KV : 120	KV : 100
										1250	1150	KV : 60	KV : 40
EZ2 CNDAT 12-09	0,02	12	9	2		0,3			0,7	1250	1200	KV : 150	KV : 120
										1450	1350	KV : 40	KV : 20

Les premiers aciers inoxydables à haute résistance en traction présentaient en contrepartie des caractéristiques de ductilité limitées (Z15 CN 17-03 et Z12 CND 16-04). En effet, l'augmentation de la teneur en carbone destinée à élever la résistance de la martensite a pour effet secondaire la formation de carbures de chrome qui conduit à une fragilité en rupture par choc et à un mauvais comportement vis-à-vis de la corrosion.

Pour combiner inoxydabilité, soudabilité, haute résistance et ductilité, il a donc fallu diminuer la teneur en carbone. Mais cet élément avait également pour rôle de favoriser la formation d'austénite à haute température (pour pouvoir obtenir une structure majoritairement martensitique au refroidissement). Pour compenser sa diminution, il a donc fallu ajouter un élément jouant le même rôle : par exemple, le nickel (cas du Z8 CND 16-04, du Z6 CNU 17-04, du EZ6 CNU 15-05 et du EZ2 CNDAT 12-09). Cet élément présente l'avantage de limiter la quantité de ferrite δ (qui amoindrit la résistance mécanique) lors des traitements thermiques à haute température. D'autre part, en jouant sur sa concentration, on peut ajuster la température de transformation martensitique et donc la quantité d'austénite résiduelle retenue à température ambiante.

Une autre solution consiste à introduire des éléments d'addition qui vont provoquer une précipitation durcissante, comme le cuivre dans le cas du 17.4 PH et du 15.5 PH.

Parmi les aciers présentés dans le Tableau 2, le Z8 CND 16-04, correspondant à l'APX₄ actuel (objet de l'étude), ne présente pas le R_m le plus élevé mais il présente les meilleures propriétés de résilience. De plus, l'addition de molybdène favorise la résistance à la corrosion. Il est donc le plus approprié à l'application que nous avons définie.

I.3.2. Définition et propriétés de la nuance X4CrNiMo16.5.1 d'après la norme européenne en vigueur

L'APX4, dénomination commerciale de l'aciériste, est un acier inoxydable martensitique à basse teneur en carbone produit par Aubert & Duval. Il répond à une norme interne confidentielle, définie par des intervalles de composition chimique réduits par rapport à la nuance X4CrNiMo16.5.1. Laquelle est définie par la norme NF EN 10088-1 de septembre 2005. Le Tableau 3 donne le détail de sa composition chimique, en pourcentage massique.

Tableau 3 : composition chimique du X4CrNiMo16.5.1 d'après la norme NF EN 10088-1

	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	N	Cu	Nb
% pds	≤ 0,06	15,0 à 17,0	4,0 à 6,0	0,80 à 1,50	≤ 1,50	≤ 0,70	≤ 0,04	≤ 0,015	≤ 0,020	-	-

Les références bibliographiques concernant cette composition précise étant relativement limitées, nous avons étendu les recherches à des nuances proches d'acier inoxydable martensitique à basse teneur en carbone (voir le détail en annexe A).

Concernant les principaux éléments d'alliage, la Figure 7 illustre les domaines de composition chimique considérés. Nous avons considéré des teneurs en chrome comprises entre 12 et 21 % et des teneurs en carbone inférieures ou égales à 1 %. Suivant le type d'information recherchée, nous avons retenu des références sur des nuances contenant entre 0 et 8 % de nickel, entre 0 et 3 % de molybdène et/ou de silicium et entre 0 et 1 % de manganèse.

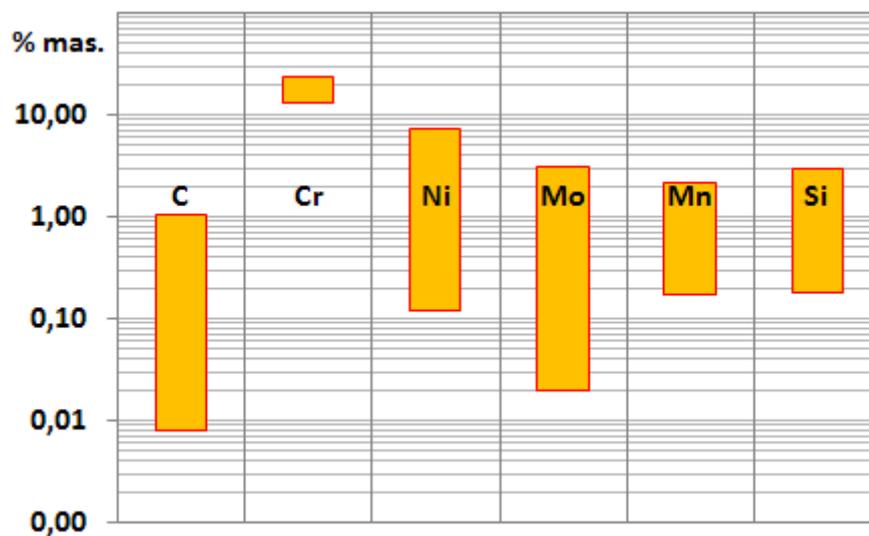


Figure 7 : intervalles des teneurs en éléments d'addition principaux des nuances étudiées

La Figure 8 récapitule l'ensemble des publications dont nous avons tiré des valeurs numériques et permet de les comparer selon la teneur de leurs éléments principaux : chrome, nickel, molybdène et carbone.

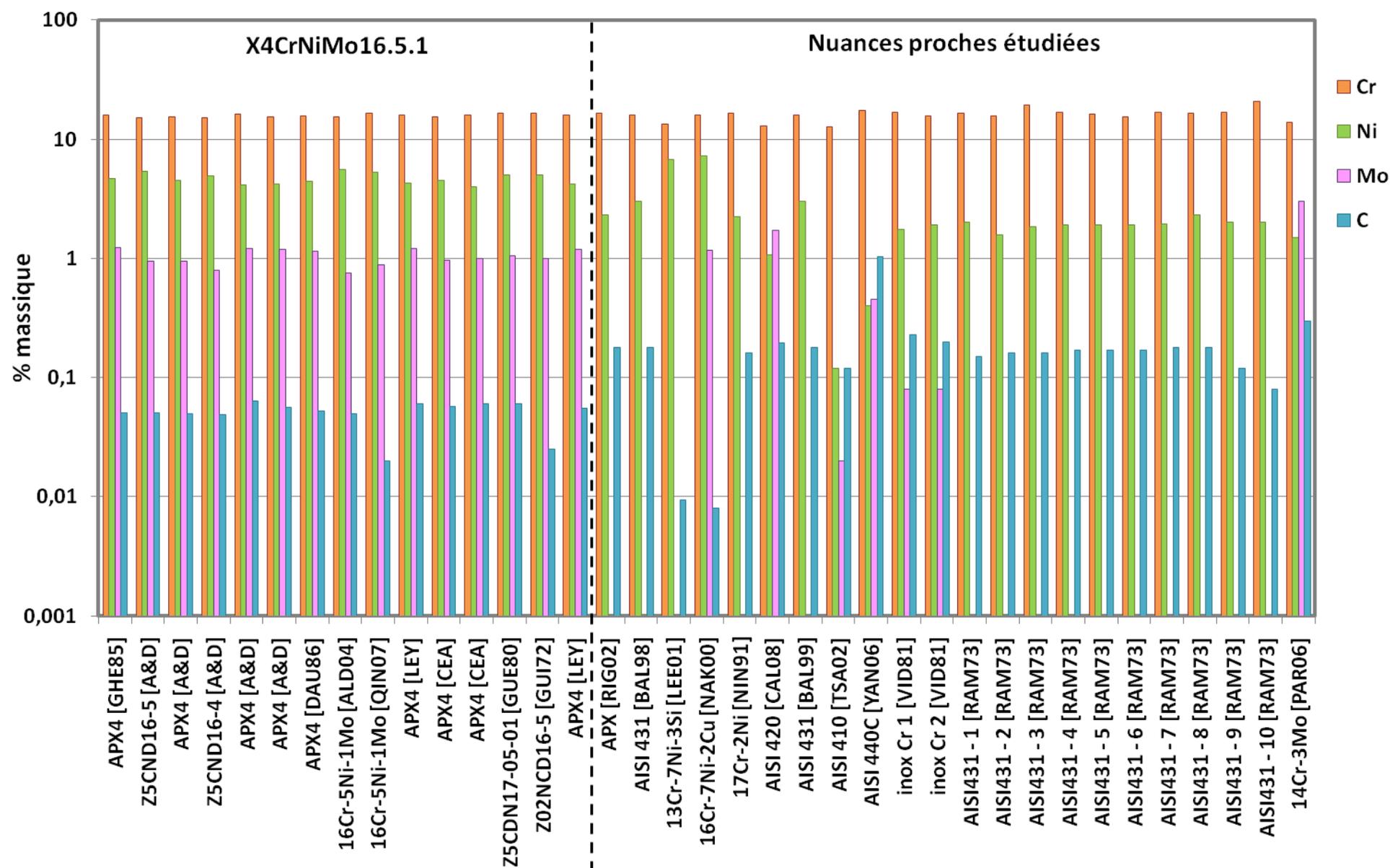


Figure 8 : teneurs des éléments majoritaires des nuances étudiées (composition chimique complète en annexe A).

Outre la composition chimique correspondant à la nomenclature, les normes fixent également les caractéristiques mécaniques que doivent atteindre les alliages. La norme NF EN 10088-3 de septembre 2005 fournit les **caractéristiques mécaniques à température ambiante** de différents états traités thermiquement de la nuance X₄CrNiMo16.5.1 (Tableau 4). Les abréviations « + A » et « + QT » signifient respectivement « Annealing », soit un état recuit, et « Quench Tempering », soit un état trempé – revenu. Le nombre qui suit la mention QT fait référence à la résistance R_m minimale de l'état. Cette notation ne précise pas les températures de traitement thermique.

Tableau 4 : caractéristiques mécaniques de la nuance X₄CrNiMo16.5.1 selon l'épaisseur du produit et le type de traitement thermique d'après la norme NF EN 10088-3

Épaisseur t (mm)	Traitement thermique	Dureté HB max.	Limite d'élasticité R _{p0,2} min. (MPa)	Résistance à la traction R _m (MPa)	Allongement à la rupture		Énergie de rupture absorbée par choc (ISO-V) KV min. (J)	
					A min. (%) long	transverse	long	transverse
≤ 10	+ A	380	--	1150	--	--	--	--
10 < t ≤ 16		380	--	1150	--	--	--	--
16 < t ≤ 40		320	--	1100	--	--	--	--
40 < t ≤ 63		320	--	1100	--	--	--	--
63 < t ≤ 160		320	--	1100	--	--	--	--
160 < t ≤ 250		320	--	1100	--	--	--	--
≤ 10	+ QT ₉₀₀	--	750	900 à 1150	10	--	--	--
10 < t ≤ 16		--	750	900 à 1150	10	--	--	--
16 < t ≤ 40		--	700	900 à 1100	12	--	80	--
40 < t ≤ 63		--	700	900 à 1100	16	--	80	--
63 < t ≤ 160		--	700	900 à 1100	16	--	80	--
160 < t ≤ 250		--	700	900 à 1100	--	14	--	60
≤ 160	+ QT ₇₆₀	--	550	760 à 960	16	--	90	--
160 < t ≤ 250		--			14	--	70	

Le traitement de recuit est un traitement intermédiaire destiné à donner au métal une bonne aptitude à la mise en forme (usinage, frappe à froid). Après mise en forme définitive, la pièce sera traitée pour obtenir ses caractéristiques finales. Au vu des exigences de notre application, c'est l'état « + QT₉₀₀ » qui retient notre intérêt.

En termes d'allongement et d'énergie de rupture, la norme précise les valeurs minimales possibles pour cette nuance ; les petites épaisseurs ne présentent pas de fragilité en sens travers, mais pour la plus grande épaisseur, les valeurs minimales sont obtenues dans ce sens.

La norme décrit également un certain nombre de **propriétés physiques du X₄CrNiMo16.5.1**, réunies dans le Tableau 5. On vérifie que les valeurs annoncées par le fournisseur coïncident bien avec la norme.

Tableau 5 : propriétés physiques du X₄CrNiMo16.5.1

	Masse volumique (kg/dm ³)	Module d'Young (GPa)					Coefficient moyen de dilatation linéique entre 20°C et (10 ⁻⁶ x K ⁻¹)					Conductivité thermique à 20 °C [W/(m.K)]	Capacité thermique massique à 20 °C [J/(kg.K)]	Résistivité électrique (10 ⁻⁶ Ω.m)	
		20 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C			20 °C	500 °C
Norme NF	7,7	200	195	185	175	170	10,3	10,8	11,2	11,6	-	15	430	0,8	-
A&D	7,7	211	-	-	-	-	10,1	-	10,7	11,5	-	19	-	0,7	1,05

Notons que certaines de ces propriétés, comme le coefficient de dilatation, ne sont pas intrinsèques à l'alliage, elles dépendent de l'état métallurgique (en particulier des fractions de phases) et donc du traitement thermique.

I.4. Données bibliographiques relatives à l'évolution des phases des alliages X₄CrNiMo16.5.1 et apparentés

Bien que la préoccupation industrielle première soit d'ordre mécanique, nous avons choisi, pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes, de commencer la synthèse bibliographique par les données relatives à l'aspect métallurgique de l'APX₄ et d'aciers voisins appartenant à la même famille, définie précédemment.

Traditionnellement, l'une des préoccupations premières de l'industriel lorsqu'il étudie une nouvelle nuance d'acier est la connaissance de la nature et de la proportion des phases et des précipités en présence, selon le type de traitement thermique pratiqué (typiquement, une trempe ou un revenu). Dans un premier temps, on cherche donc à établir la composition à l'équilibre de l'acier X₄CrNiMo16.5.1, ensuite on s'attachera à la détermination de la microstructure de trempe puis celle engendrée par un traitement de revenu.

I.4.1. Répartition des phases à l'équilibre

En premier lieu, il s'agit de positionner l'acier X₄CrNiMo16.5.1 sur les diagrammes d'équilibre connus, à partir de sa composition chimique. Dans la littérature, un certain nombre de systèmes binaires et ternaires sont décrits en fonction de la température d'équilibre et la

teneur en divers éléments (carbone, chrome, nickel...). Pour le cas qui nous intéresse, nous avons extrait le diagramme de la Figure 9 [DUR03], qui représente la section isoplète à 14 % de chrome du système Fe-Cr-C. Il indique les phases présentes dans les conditions d'équilibre thermodynamique, en fonction de la température et de la teneur en carbone, pour une teneur constante en chrome de 14 % massique. En revanche, ce diagramme ne renseigne pas sur la répartition quantitative des phases en présence.

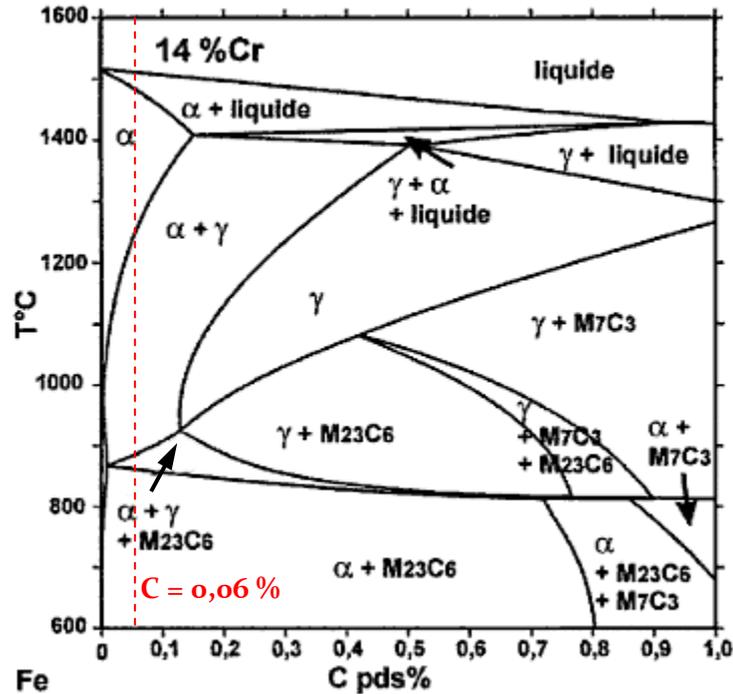


Figure 9 : système Fe-Cr-C, section isoplète à 14 % de chrome [DUR03]

La Figure 9 illustre le rôle déterminant de la teneur en carbone, aussi bien sur l'équilibre des phases majoritaires que sur la précipitation de carbures complexes. La teneur en carbone de l'APX4 est représentée par une ligne pointillée rouge. D'après ce diagramme, les températures d'équilibre comprises entre 600 et 870°C environ donnent lieu à une structure ferritique additionnée de carbures de type $M_{23}C_6$. Ensuite, sur environ trente degrés, on traverse un domaine mixte ferrite - austénite (+ $M_{23}C_6$). De 900 à 1250°C, la structure stable reste biphasée, mais exempte de carbures.

Une fois appréhendé l'effet du carbone, il est intéressant de décrire l'effet du nickel. Dans ce but, la Figure 10 montre l'influence de la teneur en Ni sur le domaine austénitique du diagramme Fe-Cr à 0,05 % de carbone [BRE83].

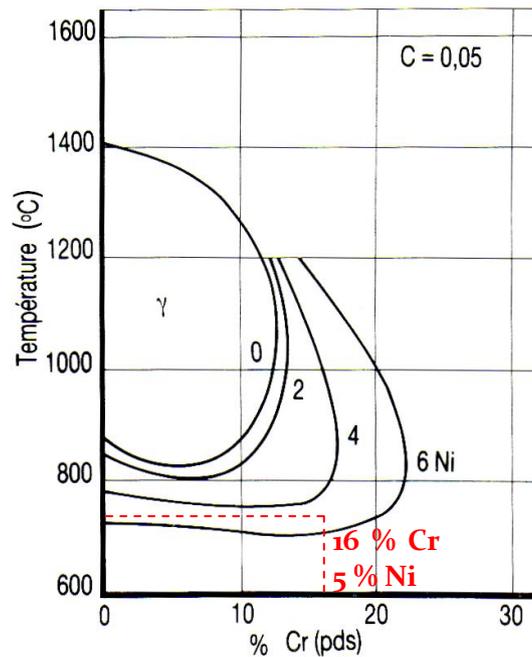


Figure 10 : système Fe-C-Cr-Ni, influence de la teneur en Ni sur le domaine austénitique (d'après [BRE83] cité par Bletton [LAC90c])

D'après la Figure 10, l'addition de 5 % de nickel à un système Fe - 16Cr - 0,05C abaisserait la température inférieure du domaine de stabilité de l'austénite à 730°C environ (au lieu de 870°C pour le système Fe - 14Cr - 0,06C).

Cependant, compte tenu de la complexité de la composition chimique du X₄CrNiMo_{16.5.1}, la simple lecture des diagrammes de phases d'équilibre binaires voire ternaires ne permet pas d'appréhender facilement les évolutions métallurgiques en température de cette nuance. Or, depuis les années 1980 [SUN85], des scientifiques ont développé l'approche « CALPHAD » qui a conduit notamment à la création de bases de données thermodynamiques pour les aciers multi-alliés et des logiciels de calcul thermodynamique associés. En particulier, le logiciel **ThermoCalc** a été développé pour permettre différents types de calculs thermodynamiques et de diagrammes de phases, basés sur la minimisation de l'énergie de Gibbs. Il gère des problèmes complexes impliquant l'interaction de nombreux éléments et phases. Il est donc particulièrement adapté à l'étude des systèmes présentant un comportement éloigné des systèmes simples (type alliage binaire). Il existe plusieurs bases de données, en fonction de la famille de matériaux, celle qui concerne les aciers, ici mise en œuvre, s'appelle « TCFE6 ».

Dans le cadre de cette thèse, ont été calculées les **évolutions de phase à l'équilibre thermodynamique de l'APX₄**, via **ThermoCalc**, avec pour seule donnée d'entrée sa composition chimique (composition exacte de la coulée utilisée industriellement). Nous avons débuté le calcul à 1600°C puis la descente en température se fait pas à pas jusqu'à 400°C (peu fiable en dessous). Le logiciel calcule les phases les plus stables et leurs proportions respectives à chaque température par minimisation de l'énergie de Gibbs. Le diagramme résultant est représenté Figure 11 et les données numériques sont tabulées en annexe B.

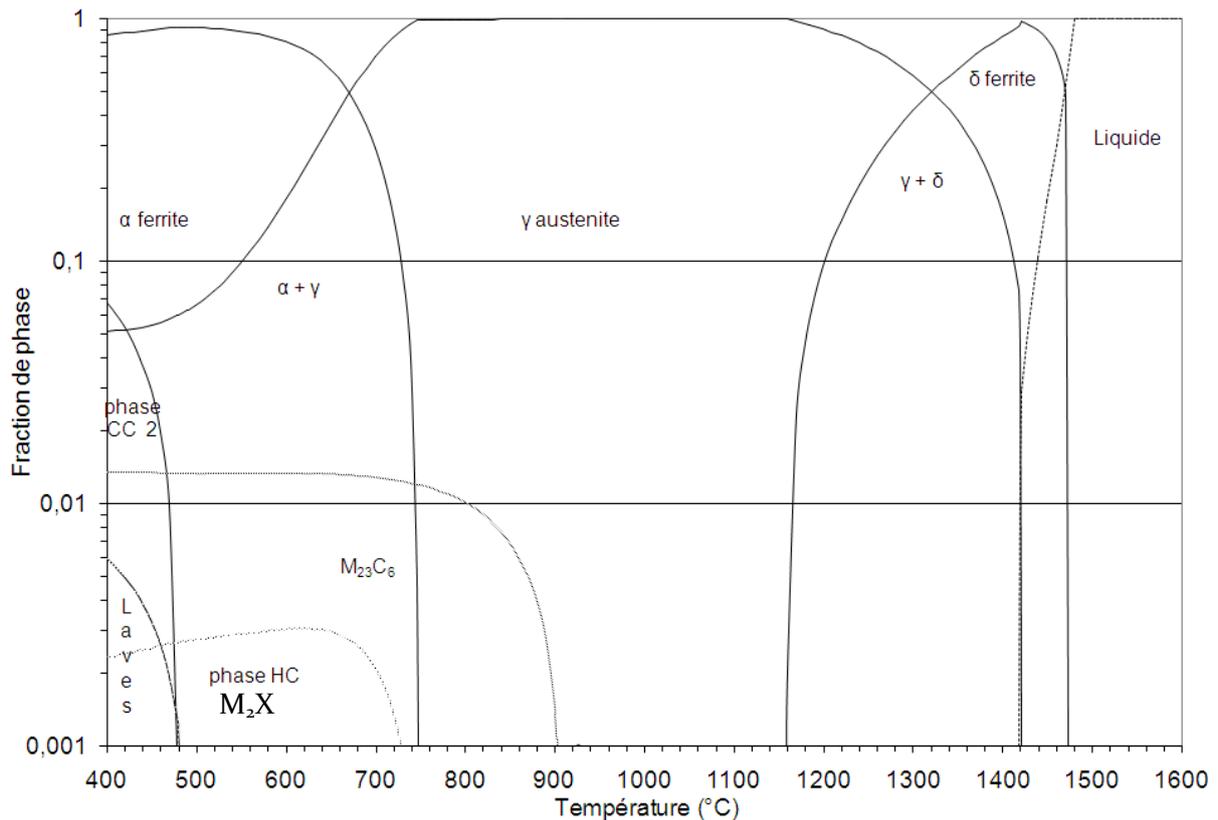


Figure 11 : évolution des phases en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique, d'après ThermoCalc (base de données « TCFE6 »)

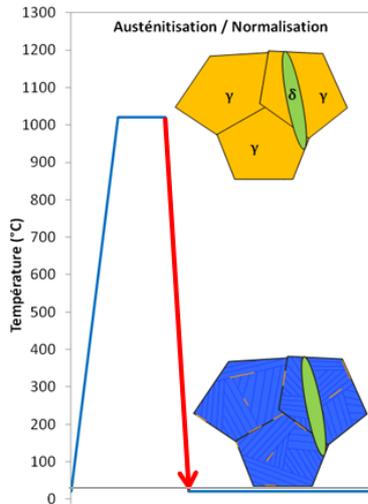
Concernant les phases allotropiques de la matrice, le calcul ThermoCalc prédit, d'une part, la coexistence de ferrite α majoritaire et de quelques pourcents d'austénite γ aux plus basses températures ($T < 500^\circ\text{C}$), et d'autre part, la présence d'austénite majoritaire ($\sim 100\%$) entre 750 et 1150°C .

Pour les phases secondaires précipitées, ThermoCalc prévoit :

- la précipitation majoritaire de carbures de chrome de type $M_{23}C_6$, en dessous de 900°C ;
- la précipitation, en dessous de 700°C , d'une phase secondaire de réseau cristallin hexagonal compact, probablement de type M_2X (carbonitrures de chrome et/ou de molybdène) ;
- l'apparition d'une phase intermétallique de type phase de Laves (Fe_2Mo , mentionnées par Gherbi [GHE85]) en dessous de 500°C .

L'apparition d'une seconde phase de structure cubique centrée à basse température pourrait peut-être correspondre à la phase sigma, bien que l'apparition de cette phase soit habituellement mentionnée pour une teneur en chrome et des températures plus élevées [COLoo].

I.4.2. Répartition des phases après un refroidissement depuis la température de mise en solution



Pour situer ce paragraphe par rapport au cycle thermique complet, nous rappelons ci-contre la partie concernée du schéma présenté au paragraphe I.2, page 26. Bien que présentant des nuances sémantiques, les termes de mise en solution, normalisation et austénitisation concernent le traitement thermique à haute température, le but recherché étant la meilleure homogénéité chimique de la solution solide austénitique.

Dans le cas de cette famille d'aciers, le refroidissement sans précaution particulière depuis le domaine austénitique jusqu'à la température ambiante n'aboutit pas à la formation de ferrite α stable thermodynamiquement. Au contraire, il conduit à la formation d'une phase métastable, la martensite (selon un mécanisme de cisaillement décrit précédemment, page 24). C'est ce que nous étudions dans ce paragraphe, ainsi que l'influence de la vitesse de refroidissement.

La répartition des éléments d'alliage entre espèces alphagènes et gammagènes exerce un rôle prépondérant sur la microstructure de trempe. Ceci est traduit par le diagramme de Schaeffler [DEL60] qui prévoit la nature des phases formées lors d'une trempe depuis 1050°C jusqu'à la température ambiante en fonction des teneurs en chrome et nickel équivalents (Figure 12).

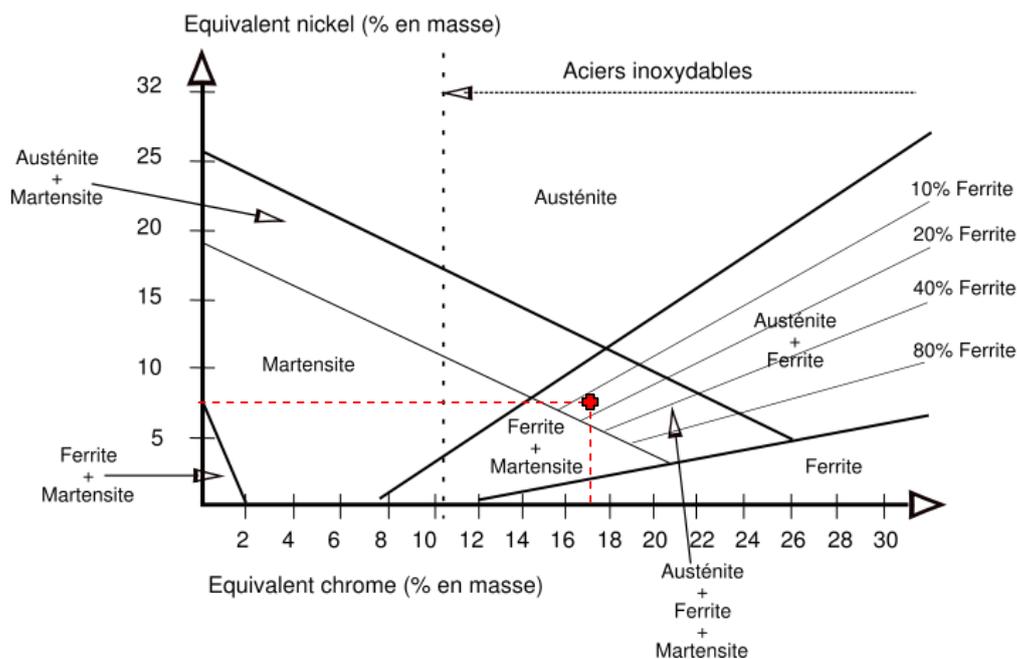


Figure 12 : diagramme de Schaeffler [DEL60]

Malgré son caractère empirique et approximatif, ce diagramme établit clairement qu'un changement de composition chimique, même faible, peut modifier la structure de trempe, et notamment la quantité d'**austénite résiduelle** à température ambiante.

Les formules de Schaeffler [DEL60] pour le calcul des teneurs en chrome et nickel équivalents sont les suivantes :

- $(Cr)_{\text{éq}} = (\% Cr) + 1,5 (\% Si) + (\% Mo) + 0,5 (\% Nb)$;
- $(Ni)_{\text{éq}} = (\% Ni) + 0,5 (\% Mn) + 30 (\% C)$.

Appliquées à l'APX₄, $(Cr)_{\text{éq}} = 17,4 \%$ et $(Ni)_{\text{éq}} = 7,2 \%$. Le point correspondant est matérialisé en rouge sur la Figure 12. Il se situerait dans une zone tri-phasée : martensite + ferrite δ + austénite.

La fraction volumique d'austénite résiduelle dépend beaucoup des proportions respectives des éléments équivalents chrome et équivalents nickel [DEL60]. Cependant, d'autres paramètres peuvent avoir leur importance, en particulier la **vitesse de refroidissement** [LAC90c]. Pour caractériser ce nouveau paramètre, la méthode habituelle consiste à tracer un **diagramme TRC** représentant les Transformations en Refroidissement Continu [DUR03].

Gherbi et Servant [GHE85] ont tracé celui du X₄CrNiMo_{16,5,1} pour une température d'austénitisation de 1100°C. Nous l'avons reproduit en Figure 13.

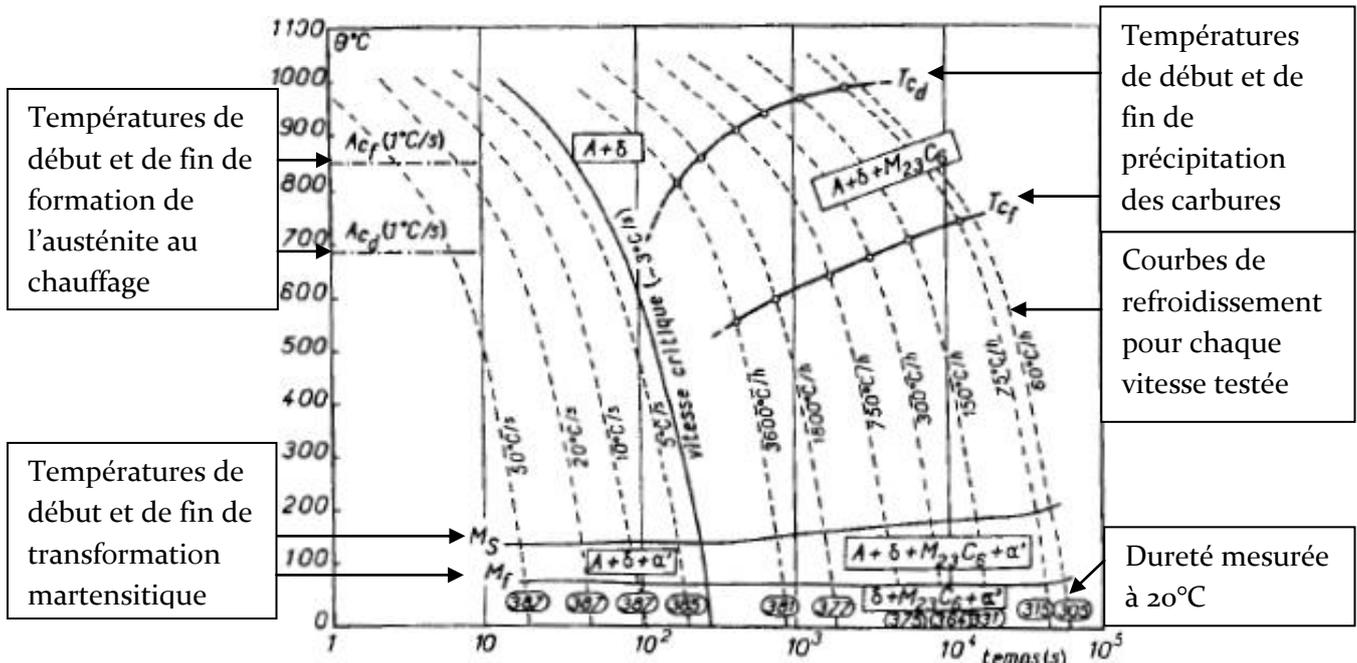


Figure 13 : diagramme TRC de l'alliage Zo6 CND17-04-02 pour une température d'austénitisation $T_a = 1100^\circ\text{C}$ [GHE85]

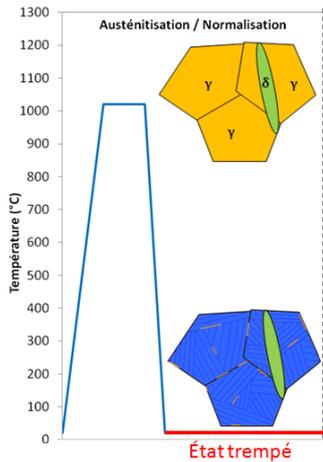
Pour des vitesses de refroidissement allant de 60°C/h à 50°C/s (Figure 13). Seuls deux grands domaines apparaissent :

- domaine austénitique, avec des îlots de ferrite δ ;
- domaine martensitique avec les mêmes îlots ferritiques et de l'austénite résiduelle.

Pour des vitesses inférieures à $3^{\circ}\text{C}/\text{s}$, les auteurs observent une **précipitation de carbures M_{23}C_6** . Ce qui signifie que le refroidissement depuis la température d'austénitisation, T_a , peut, à vitesse suffisamment faible, conduire à des phénomènes de précipitation.

Ce diagramme TRC met en évidence le caractère très « trempant » de cette nuance d'acier : le domaine d'apparition de la ferrite d'équilibre est repoussé vers les vitesses de refroidissement très faibles (inférieure à $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$).

I.4.3. Microstructure de l'état trempé



D'une façon générale, les auteurs qui étudient les conséquences des traitements thermiques sur la microstructure des aciers ne travaillent pas sur l'état de livraison mais préfèrent effectuer en laboratoire un nouveau traitement de normalisation à haute température et une trempe, pour pouvoir caractériser l'état trempé qui servira de référence à leur étude.

La microstructure de cet état est variable selon les paramètres d'austénitisation et de trempe. Elle se compose majoritairement de martensite et d'une petite fraction de ferrite dite δ [BAL98][SUL57]. Cette proportion varie en fonction de la température de normalisation (Figure 14). D'après l'aciériste [A&Do7], pour des températures inférieures à 1150°C , la quantité de **ferrite** resterait constante, vers 3 % volumique, mais au-delà de cette température, elle augmenterait rapidement.

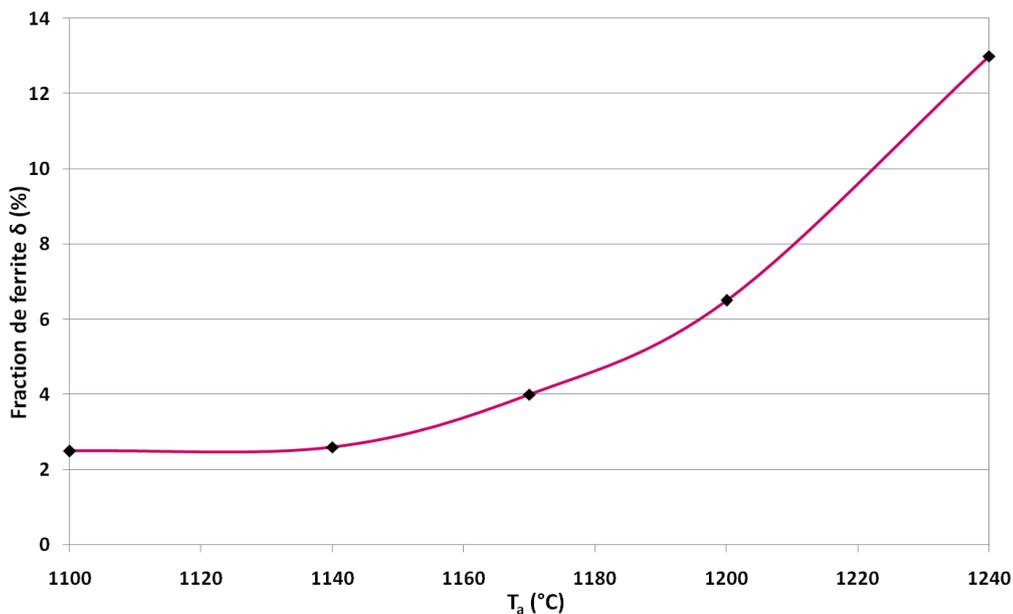


Figure 14 : évolution de la quantité de ferrite δ en fonction de la température d'austénitisation, T_a [A&Do7]

En fonction des paramètres de trempe choisis, il peut également subsister entre 0 et 20 % d'austénite dite « résiduelle de trempe » ($\gamma_{rés,1}$) [GHE85][ALDo4][LEY][GUI72][RIGo2][BAL98]. En effet, la présence d'austénite à température ambiante provient d'une transformation martensitique incomplète à 20°C. La dispersion des données bibliographiques est bien trop importante pour pouvoir conclure à une influence de la température d'austénitisation sur cette quantité. En revanche, les chercheurs d'Aubert & Duval [A&Do7] ont étudié l'influence de la vitesse de refroidissement (Figure 15) et ont montré qu'au-delà de 5°C/s, la quantité d'austénite résiduelle à 20°C chuterait, de 9 à 3 % en volume.

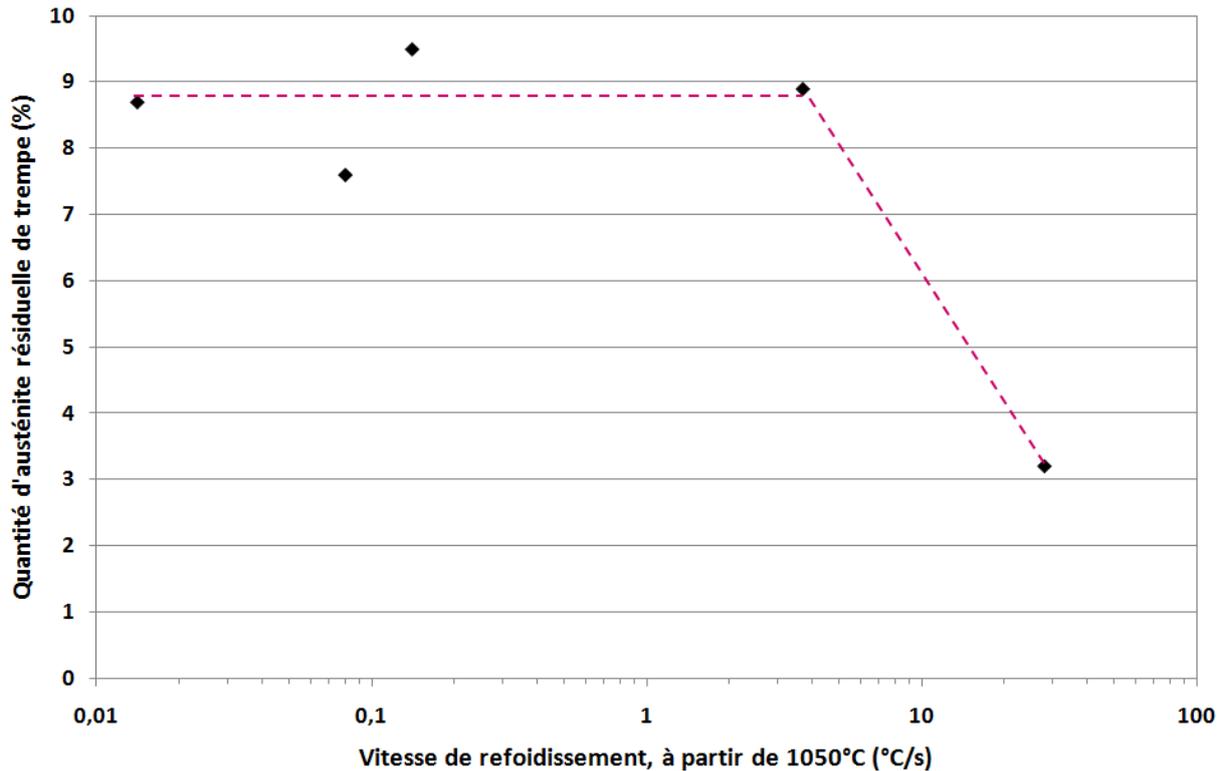


Figure 15 : quantité d'austénite résiduelle dans l'état trempé, $\gamma_{rés,1}$, en fonction de la vitesse de refroidissement, V_R , après $t_a = 30$ min d'austénitisation à $T_a = 1050^\circ\text{C}$ [A&Do7]

La présence de précipités dans l'état trempé est parfois mentionnée [GHE85][RIGo2][BAL98]. Ce phénomène peut résulter soit d'une mauvaise mise en solution, soit d'une précipitation au cours du refroidissement.

Ses conséquences sur les propriétés de l'alliage ne sont pas négligeables. La présence de gros carbures primaires aux joints de grains austénitiques peut générer une fragilité intergranulaire [GUE80]. Il en est de même de la ségrégation de phosphore, soufre, nickel et chrome aux joints de grains. Il en résulte une baisse importante de ténacité [NIN91].

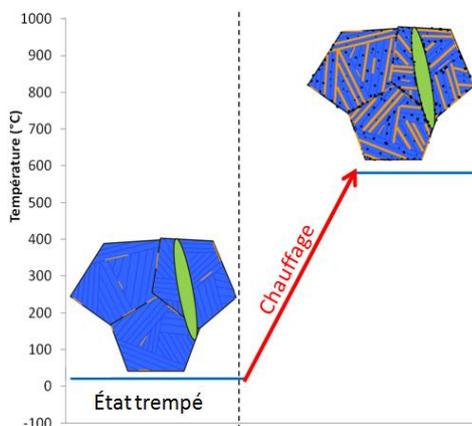
Il y a donc intérêt à choisir des conditions d'austénitisation permettant une dissolution la plus complète possible des carbures et une vitesse de trempe suffisamment élevée [GHE85]. D'après Brownrigg [BRO76], les carbures sont presque totalement dissous dès 1000°C (résultat obtenu sur la nuance AISI 431). Ces précautions semblent d'autant plus nécessaires que la résistance à la corrosion de l'acier est meilleure si la répartition du chrome dans le matériau est homogène [LAC90d].

Cet encadré synthétise les informations marquantes tirées de l'étude bibliographique concernant la **microstructure de l'état trempé**.

- D'après le diagramme de Schaeffler la microstructure de cet état est tri-phasée : **martensite, austénite, ferrite** (10 à 20 %).
- En réalité, il semble que la quantité de **ferrite** soit plutôt de l'ordre de **3 %**, pour les températures d'austénitisation classiquement pratiquées ($T_a < 1150^\circ\text{C}$).
- La quantité d'austénite résiduelle est très variable, en fonction de la composition chimique et des paramètres d'austénitisation-trempe. En moyenne, on peut considérer que $\gamma_{\text{rés1}} \sim 10 \%$ pour $V_R < 10^\circ\text{C/s}$.
- La **dissolution** complète des **précipités** pourrait être atteinte pour $T_a = 1000^\circ\text{C}$.
- Cet acier s'avère très **trempeant** : la transformation martensitique a lieu même à des vitesses de refroidissement aussi faibles que 60°C/h ($\sim 0,017^\circ\text{C/s}$).
- Cependant, un refroidissement trop lent conduit à une **précipitation** de carbures, la vitesse critique étant d'environ 3°C/s .

Remarque : Les Tableau 40 et Tableau 41, en annexe C, présentent le bilan des observations rapportées sur cet état trempé.

I.4.4. Transformation inverse martensite → austénite « de réversion » au cours du chauffage à partir de l'état trempé



Nous rappelons ci-contre la partie du cycle thermique étudiée dans ce paragraphe. Dans un premier temps, nous ne considérerons que les données relatives à la transformation de phase au cours du chauffage à partir d'un état trempé. Quant à celles concernant la précipitation, elles seront traitées dans le paragraphe suivant.

De nombreux travaux concernant cette transformation de phase ont été réalisés sur des alliages présentant, à la température ambiante, une structure totalement ou partiellement martensitique.

Selon Barreto-Phan Hoang [BAR87], qui a étudié les transformations structurales dans les aciers contenant 12 % de chrome et 5 ou 7 % de nickel, la transformation « inverse » de la martensite en austénite dans ces alliages répond à deux mécanismes, souvent concurrents :

- le premier fait intervenir une **transformation par cisaillement** (voir Figure 2 page 24) qui présente des caractéristiques similaires aux transformations martensitiques : création d'un relief de surface, relations d'orientation entre phases mère et fille, caractère athermique, sans changement de composition chimique. Le cisaillement étant accompagné d'une déformation plastique importante de la phase γ formée, celle-ci contient une densité très importante de défauts (macles, dislocations) [LEP76][CLA73][KES67][JAN67] ;
- le second fait intervenir des **processus diffusioennels** impliquant la redistribution des éléments d'addition au sein des phases formées, comme illustré par la Figure 16. L'austénite a alors une morphologie plutôt équiaxe et ne contient qu'un faible taux de dislocations [MAE72][KES67][JAN67]. Notons que dans ce cas, les compositions chimiques des phases martensitique et austénitique sont différentes.

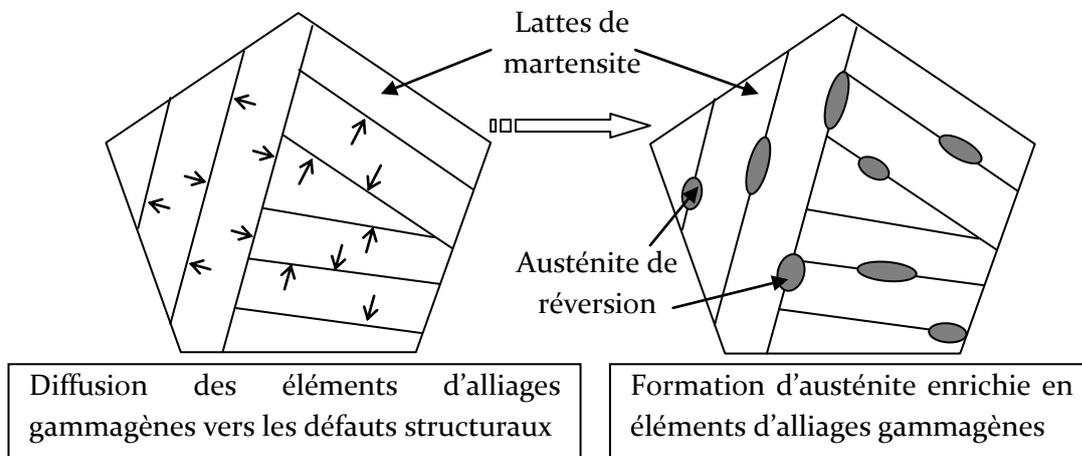


Figure 16 : schéma de principe de la réversion $M \rightarrow \gamma$ par processus diffusioennels

L'un ou l'autre des mécanismes prédomine **selon la vitesse de chauffage**. Ainsi a été définie une vitesse critique au-dessus de laquelle le cisaillement est le mécanisme unique ou prépondérant et en-dessous de laquelle les mécanismes diffusioennels prédominent.

Cette vitesse critique de chauffage **dépend de la composition de l'alliage** [BAR87], notamment, elle est d'autant plus faible que la teneur en nickel est élevée [LEP76][MOU76]. À l'inverse, l'ajout de carbone aux alliages Fe-Ni est généralement considéré comme favorable à l'intervention de mécanismes thermiquement activés. Il a été constaté [APP72] que dans le cas d'un alliage très pauvre en carbone (Fe - 0,004 % C - 32,2 % Ni), la réversion se faisait toujours par cisaillement, indépendamment de la vitesse de chauffe. Par contre, dans le cas d'alliages plus chargés en carbone, il faut tenir compte, aux vitesses lentes, de la contribution des mécanismes diffusioennels.

Les alliages Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co ont fait l'objet de travaux réalisés par Clairét [CLA73], Servant [SER72] et Maeder [MAE72]. Ces auteurs ont aussi conclu à la prédominance du **cisaillement aux vitesses élevées** ($\sim 1000^\circ\text{C}/\text{min}$) et de la **diffusion aux faibles vitesses** ($\sim 300^\circ\text{C}/\text{h}$). Mais ils mettent surtout l'accent sur le comportement des **alliages contenant du**

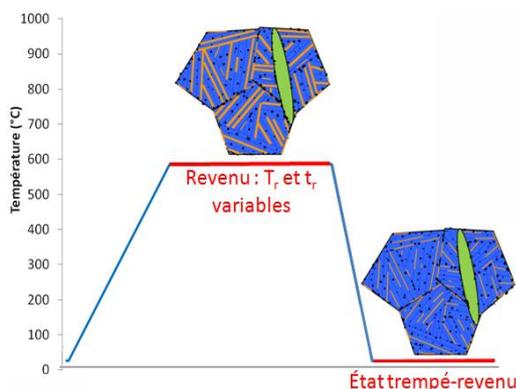
molybdène. Dans ce cas, au cours du chauffage précédant A_s , il y a formation de précipités cohérents riches en Mo, ce qui engendre une hétérogénéité de composition. Il en résulte une **transformation $M \rightarrow \gamma$ s'opérant en deux étapes** lorsque la vitesse de chauffage est faible.

Par ailleurs, Nakagawa et al. [NAK00] ont calculé l'énergie d'activation apparente de formation de l'austénite d'après l'équation de Johnson-Mehl, pour un acier 16Cr - 7Ni - 2Cu - 1Mo à bas taux de carbone et azote, et trouvent qu'elle est pratiquement égale à l'énergie d'activation de la **diffusion du nickel** dans la ferrite. Ils en déduisent que la formation de l'austénite de réversion est contrôlée par la diffusion de cet élément dans la matrice martensitique. Pour confirmer, ils ont mesuré la concentration en nickel de la martensite et de l'austénite en fonction du temps de revenu (à 480°C). Il s'avère que la teneur en Ni de la martensite baisse régulièrement au cours des 28 heures de revenu. Ceci confirme la diffusion du nickel de la matrice martensitique vers l'austénite, comme énoncé auparavant par Kim [KIM81] cité par Barreto-Phan Hoang [BAR87].

Pour résumer, deux mécanismes sont possibles pour la **réversion $M \rightarrow \gamma$** :

- cisaillement pour les vitesses de chauffage élevées ;
- diffusion pour les vitesses de chauffage faibles ;
- la vitesse V_C limite se situe autour de 0,1°C/s ;
- le nickel favorise le cisaillement, alors que le carbone favorise la diffusion ;
- la présence de molybdène peut induire une réaction en deux étapes pour les vitesses de chauffe faibles, en raison de la formation de précipités riches en Mo ;
- il semble que ce soit la diffusion du nickel qui gouverne la formation d'austénite.

I.4.5. Microstructure de l'état trempé - revenu



Si le mécanisme de formation de l'austénite dépend de la vitesse de chauffe, la fraction de phase transformée est liée à la température et à la durée du traitement de revenu. Ce paragraphe comparera différentes estimations de la quantité d'austénite résiduelle après refroidissement, $\gamma_{rés 2}$. Cependant, la transformation de phase n'est pas le seul phénomène induit par le revenu puisqu'intervient aussi le phénomène de précipitation. Ce paragraphe résume également les résultats relatifs à cette réaction.

La martensite obtenue après trempe subit classiquement un traitement de revenu destiné à améliorer sa ductilité et sa résistance aux chocs. Nous présentons, d'après la bibliographie [SAS97][BON82], les effets de ce traitement selon la plage de température :

- entre 150 et 350°C (durée de quelques heures), il s'agit d'un traitement de détensionnement des contraintes résiduelles dues à la trempe. La microstructure, la résistance et la limite d'élasticité varient peu. Seuls l'allongement et la tenue au choc sont améliorés, la réduction des contraintes résiduelles diminuant la fragilité, en éliminant des sites potentiels d'amorçage de la rupture ;
- l'intervalle de températures compris entre 400 et 550°C serait à éviter en raison de la précipitation des carbures de petite taille du type M_7C_3 et/ou M_2X entraînant une baisse de la résilience et pouvant également produire un durcissement secondaire ;
- entre 550°C et A_s , il s'agit d'un traitement de revenu à proprement parler. La résistance et la limite d'élasticité diminuent tandis que la ductilité et la résilience augmentent en fonction du **couple temps-température** qui devra donc être ajusté selon le compromis recherché. La précipitation de carbures du type $M_{23}C_6$ ne fragilise pas le métal en raison de leur coalescence mais peut entraîner une déchromisation locale et ainsi amoindrir la résistance à la corrosion.

La Figure 17 illustre ces domaines de température et leur principale conséquence métallurgique ou mécanique.

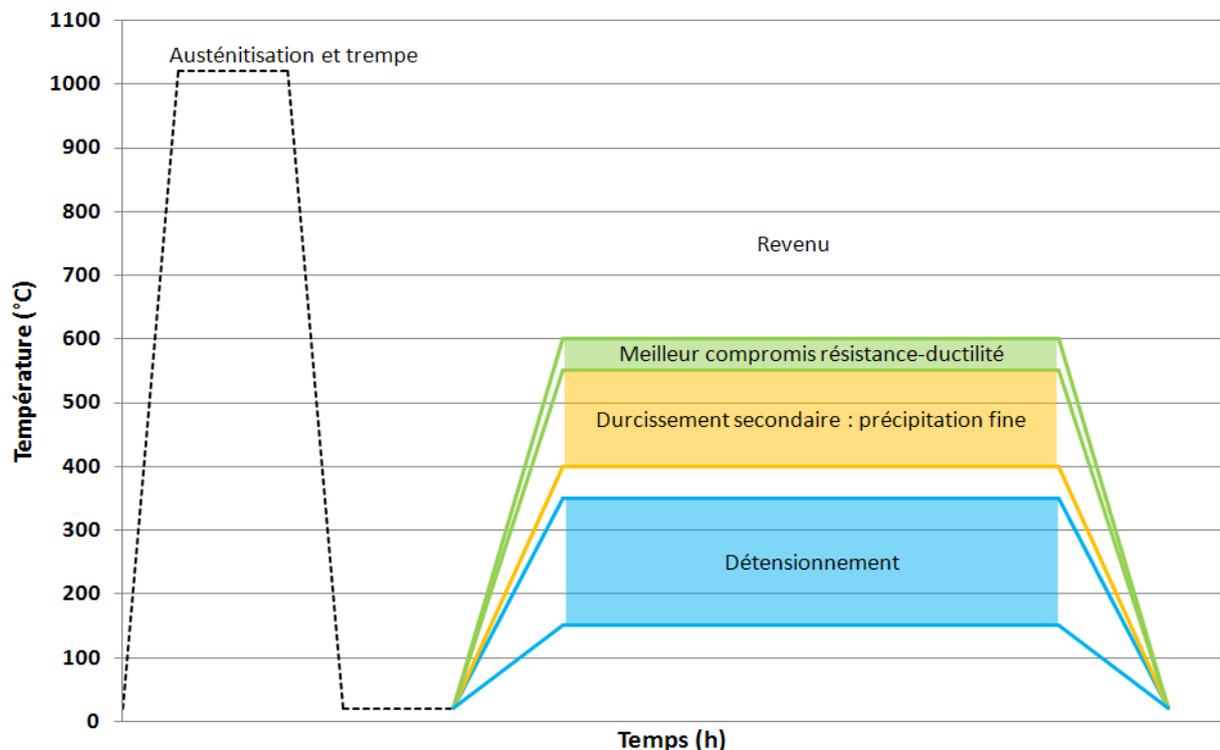


Figure 17 : effets du traitement de revenu selon la plage de température

Précipitation au cours du revenu

Au niveau des diagrammes d'équilibre, on a pu constater (Figure 11) que la présence de certains éléments, dits « carburigènes » pouvait entraîner l'apparition de carbures complexes. La tendance carburigène des éléments d'alliages croît dans l'ordre suivant : Mn, Cr, Mo, W, Ta, V, Nb, Zr, Ti [HOU02].

Cependant, pour une composition chimique donnée, la température et de la durée du revenu influent également sur la précipitation, particulièrement sur la fraction précipitée. Pickering [PIC84] a étudié le cas d'un acier à 17Cr-4Ni. A 20°C, cet acier présente une structure martensitique contenant une faible proportion de ferrite δ . Les revenus à des températures inférieures à 400°C n'engendrent pas de modification de composition. Par contre, après traitement d'une durée au moins égale à **8 h à 450-550°C**, Pickering décrit, au sein de la martensite, une fine précipitation d'une phase hexagonale de type M_2X (**carbonitru**). Pour des traitements de revenus effectués à plus haute température et pendant des temps assez longs, ces précipités M_2X grossissent, tandis que des carbures de type $M_{23}C_6$ se forment aux joints des ex-grains γ ainsi qu'aux frontières des lattes de martensite. Le développement des $M_{23}C_6$ se fait ensuite aux dépens des M_2X . L'auteur interprète l'adoucissement qui accompagne ce processus comme le signe d'une perte de cohérence entre les précipités et la matrice. Cette évolution s'interrompt dès le début la transformation austénitique (~ 600°C), qui engendrerait, au contraire, une remise en solution des éléments antérieurement précipités.

Fraction d'austénite résiduelle à 20°C, après le traitement de revenu

Comme explicité pour le refroidissement depuis la température d'austénitisation, l'austénite de réversion subit une transformation martensitique incomplète au cours de l'étape de refroidissement du traitement de revenu. Nous avons extrait un certain nombre de dosages de cette austénite résiduelle à 20°C, $\gamma_{rés 2}$ (sources et données tabulées en annexe D). La Figure 18 illustre l'évolution de la fraction d'austénite résiduelle en fonction de la température de revenu.

Pour une meilleure lisibilité, la référence d'origine de chaque point n'est pas rappelée, mais la différenciation concerne le matériau étudié : les points se rapportant à l'acier X4CrNiMo16.5.1 sont représentés par des losanges verts et ceux relatifs aux aciers de la même famille par des croix noires.

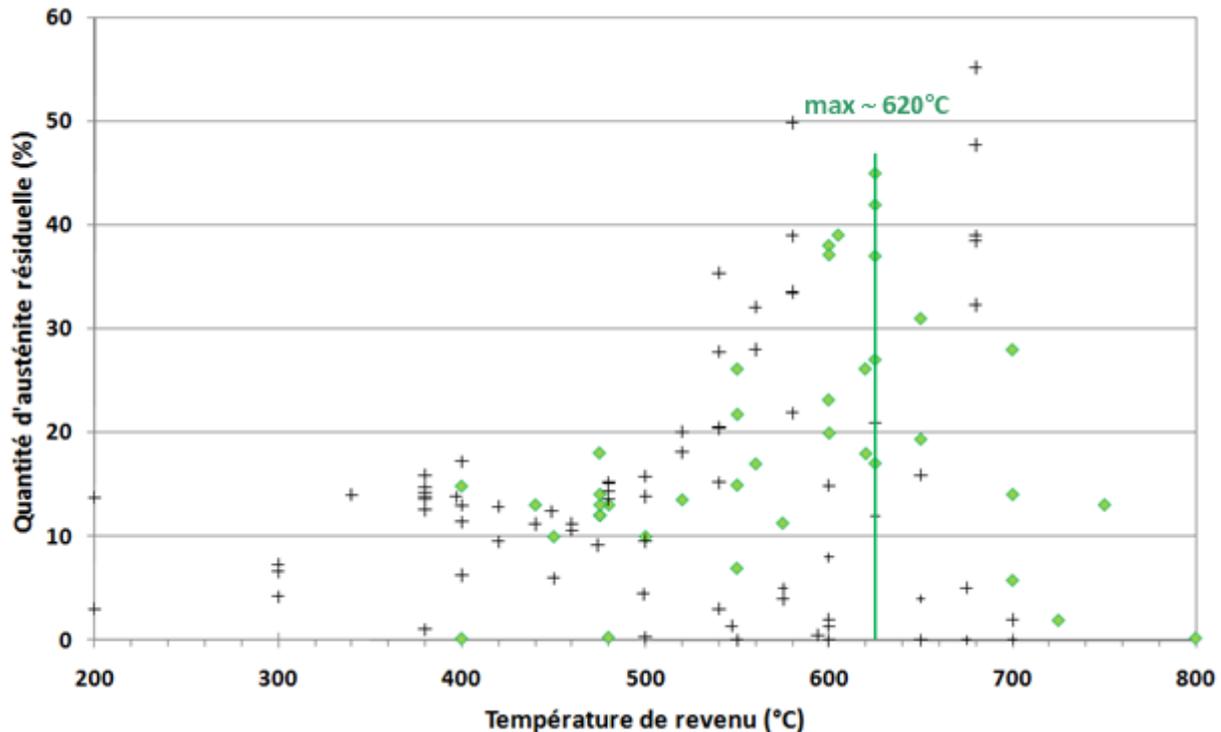


Figure 18 : quantité d'austénite résiduelle à 20°C dans l'état trempé-revenu, $\gamma_{rés 2}$, en fonction de la température (X4CrNiMo16.5.1 : losanges verts ; aciers de la même famille : croix noires)

La quantité d'austénite résiduelle reste inférieure à 20 % pour toutes les températures de revenu inférieures à 520°C. Au-delà de cette température, la teneur en austénite résiduelle varie considérablement selon les auteurs. Ainsi, à 625°C (température correspondant aux teneurs maximales dans le X4CrNiMo16.5.1), la dispersion s'étend de 15 à 45 %.

On identifie différentes causes plausibles à cette dispersion :

- i) des fluctuations de composition chimique peuvent être invoquées, même au sein de la norme (% C varie de 0,05 à 0,02 % entre les alliages de [GHE85] et [QINo7]) ;
- ii) le traitement d'austénitisation préalable au revenu diffère selon les études (100°C d'écart entre [GUI72] et [GHE85]) ;
- iii) enfin, selon les auteurs, les durées de revenu pratiquées varient également.

À propos de ce dernier point, précisons que, dans la majorité des cas, la durée du revenu est comprise entre 1 et 16 heures ; mises à part quelques études [NAKoo][GUI72] portant sur des maintiens en température beaucoup plus longs (entre 50 et 200 heures).

Cependant, Al Dawood et al. [ALDo4] ont montré qu'un allongement de la durée du revenu, à température constante, provoquait une augmentation de la fraction d'austénite résiduelle dans le X4CrNiMo16.5.1. À titre d'exemple, l'allongement de 1 à 8 heures d'un traitement de revenu à 625°C induirait une augmentation de la fraction d'austénite résiduelle de 15 à 40 % (entre 8 et 16 heures, il n'y a quasiment plus de variation).

Par conséquent, la **température** et la **durée** du traitement de **revenu** apparaissent comme des paramètres déterminants si l'on souhaite contrôler le **taux d'austénite résiduelle** dans l'alliage trempé-revenu (en raison de son influence sur les propriétés mécaniques, que nous étudierons au chapitre suivant).

L'acier **X4CrNiMo16.5.1 trempé-revenu** est un état complexe, variable selon les paramètres du revenu, composé de :

- martensite revenue, M_r , adoucie par rapport à la martensite de trempe, M_1 ;
- austénite résiduelle, $\gamma_{rés}$, venant d'une transformation martensitique incomplète lors de la trempe et du revenu ;
- martensite secondaire, M_2 , issue de la transformation martensitique de l'austénite de réversion (formée pendant le revenu) ;
- **précipités**, de taille et de fraction volumique très dépendantes de la température et de la durée du revenu ;
- ferrite δ (non modifiée par le revenu).

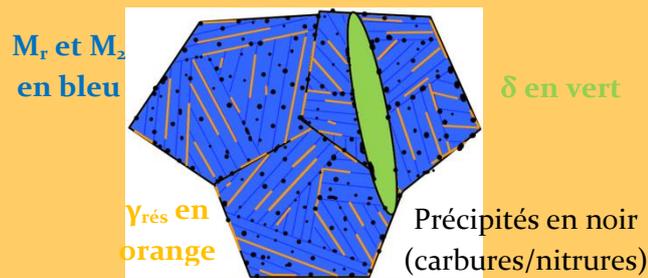


Figure 19 : représentation schématique de l'état trempé-revenu

I.5. Données bibliographiques relatives à l'évolution des propriétés mécaniques des alliages X4CrNiMo16.5.1 et apparentés

Disposant d'une meilleure connaissance des évolutions microstructurales des aciers inoxydables martensitiques à bas carbone, induites par les traitements thermiques, nous allons, dans les paragraphes à venir, rapporter une synthèse des résultats relatifs aux évolutions, en fonction des traitements thermiques, des propriétés mécaniques usuelles : en traction, dureté et rupture par choc.

I.5.1. Traction

Une courbe de traction théorique a été présentée au paragraphe I.2 (page 26), qui illustre la signification et la façon de déterminer la limite d'élasticité conventionnelle et résistance à la rupture. La Figure 20 rassemble les résultats bibliographiques concernant l'évolution de la limite d'élasticité conventionnelle, $R_{p0,2}$, en fonction de la température du traitement thermique (table de données en annexe D), pour différents auteurs [CEA][DAU86][CALo8][ALDo4][GUI72][LEY][A&Do7][QINo7][NAK99][NAKoo][BAL99][GUE8o].

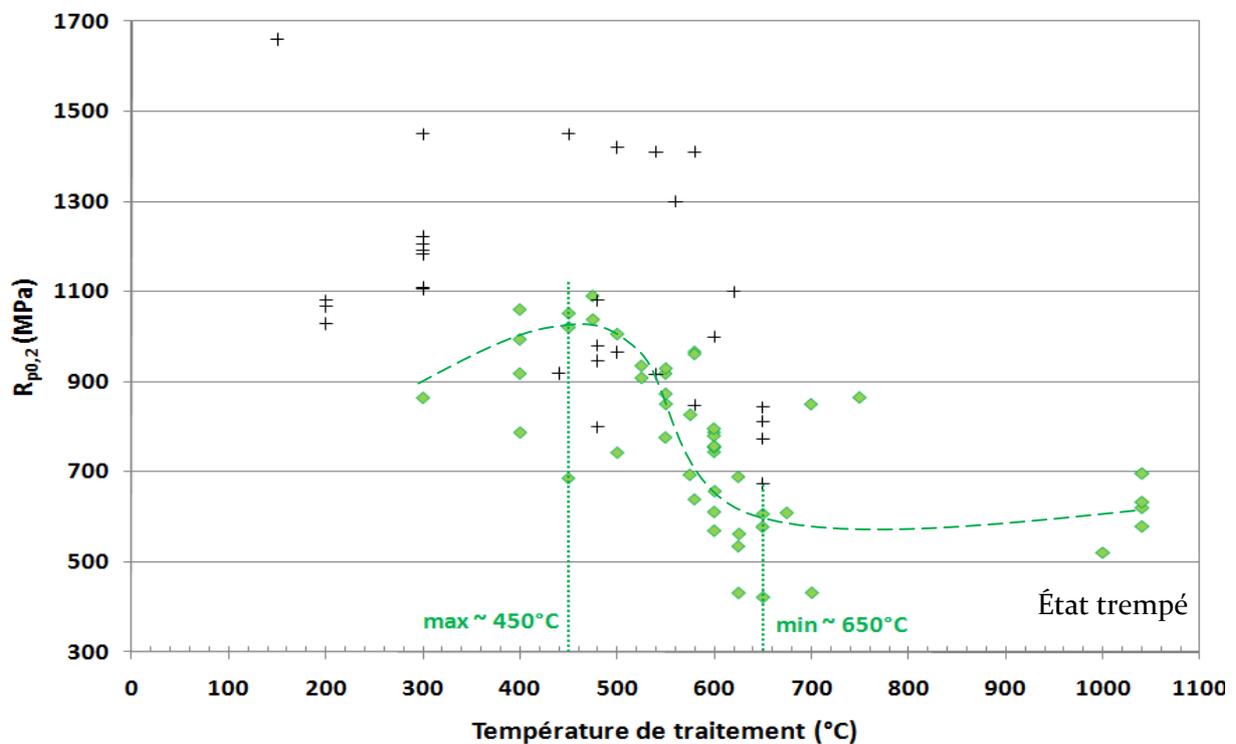


Figure 20 : limite d'élasticité à 20°C du X4CrNiMo16.5.1 (losanges verts) et des nuances proches (croix noires) en fonction de la température de traitement thermique

Les points élevés (> 1300 MPa) proviennent de l'étude de Calliari [CALo8] sur la nuance AISI 420 qui contient trois fois plus de carbone que l'APX4, ce qui peut expliquer cette différence importante.

Pour le X₄CrNiMo_{16.5.1}, la **valeur maximale de R_{p0,2}** est atteinte pour un **revenu à 450°C** et la limite d'élasticité **la plus faible** est induite par un revenu à **650°C**. Pour une même température de revenu, la dispersion est d'environ 370 MPa pour la valeur maximale [ALDo4] [GUI72] et de 180 MPa pour la valeur minimale [LEY][GUI72]. Les données concernant l'état trempé sont comprises entre 520 et 700 MPa.

Cependant, il se pourrait que cette dispersion soit en partie due à des vitesses de déformation différentes, dans la mesure où tous les auteurs ne précisent pas ce paramètre. En effet, des chercheurs d'Aubert & Duval [A&Do7] ont constaté que la limite d'élasticité augmentait de façon non négligeable avec la vitesse de déformation (+ 21 % quand la vitesse de déformation passe de 10⁻⁶ à 10⁻³ s⁻¹) tandis que la résistance R_m serait peu affectée.

La Figure 21 rassemble tous les résultats de R_m recueillis dans la bibliographie en fonction de la température du traitement thermique (sources et table de données en annexe D).

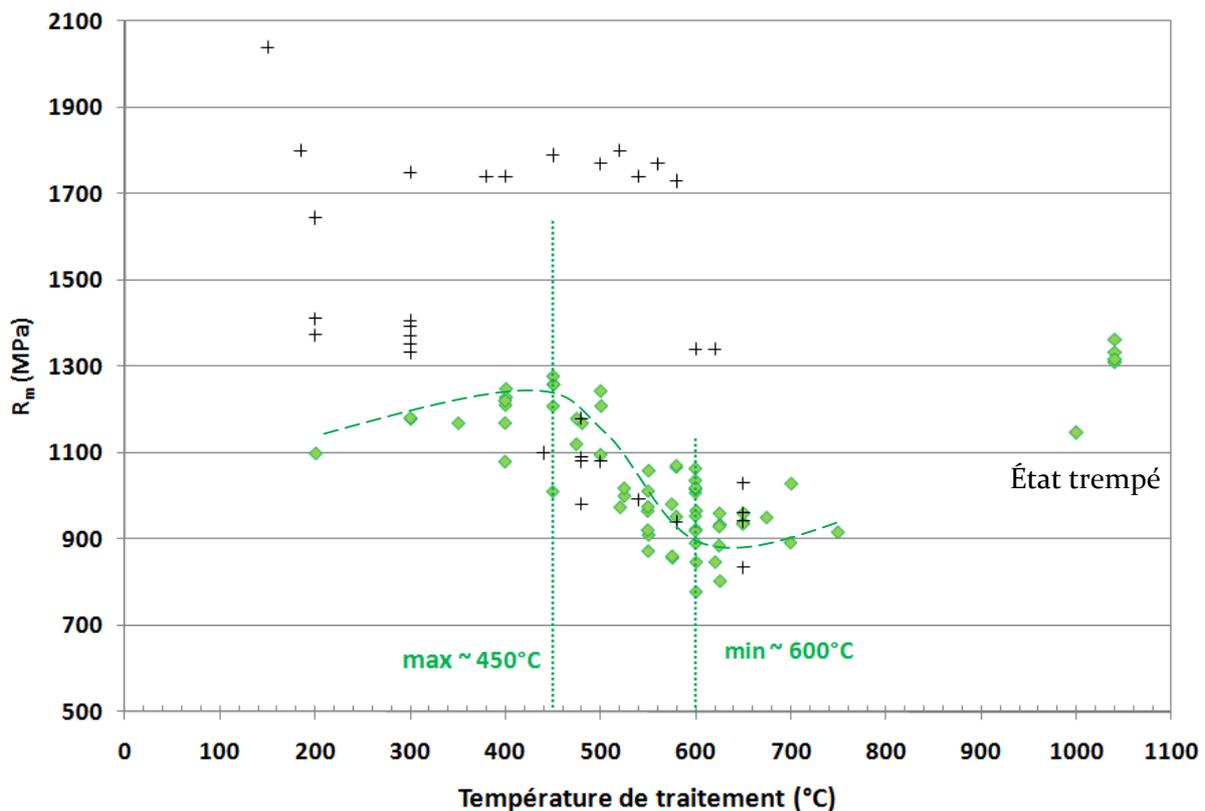


Figure 21 : résistance à la rupture à 20°C du X₄CrNiMo_{16.5.1} (losanges verts) et des nuances proches (croix noires) en fonction de la température de traitement thermique

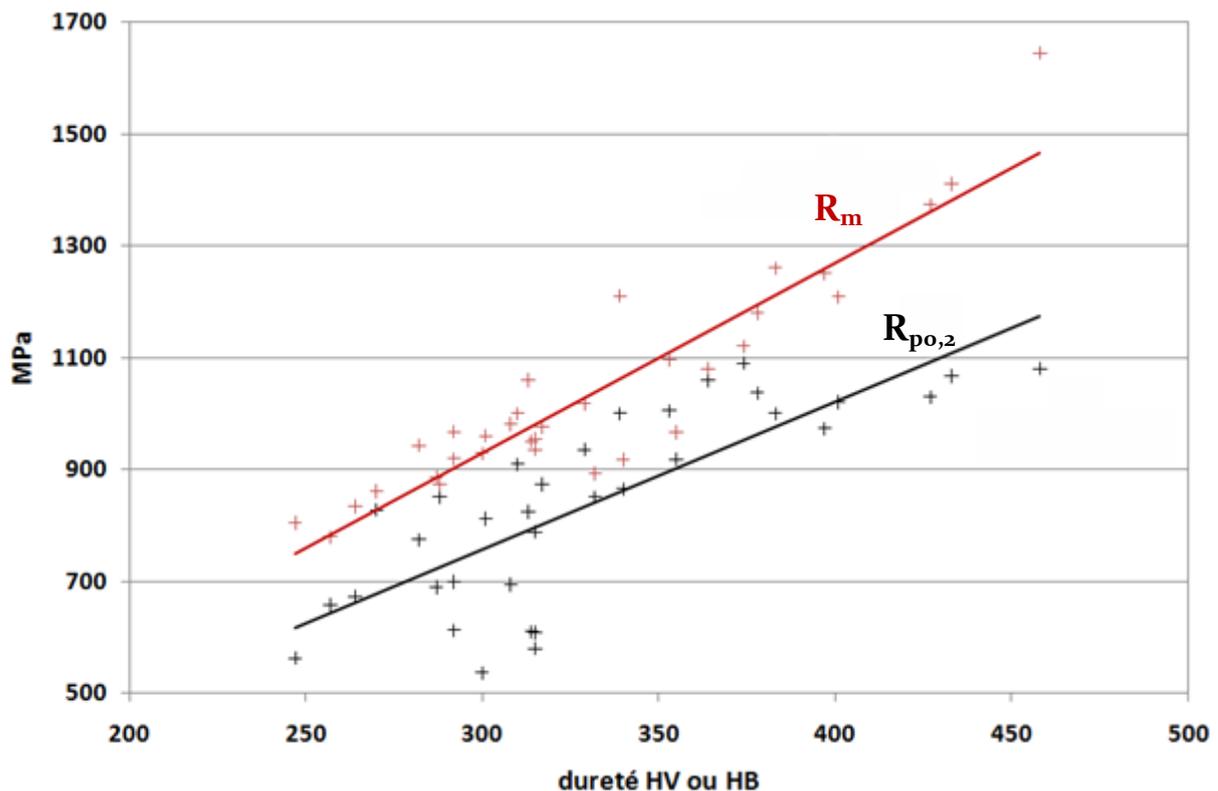
Les points les plus élevés (> 1700 MPa) proviennent également de l'étude de Calliari [CALo8]. Concernant le X₄CrNiMo_{16.5.1}, la **résistance maximale** après revenu est de l'ordre de 1150 MPa [LEY][CEA], elle est obtenue **après un revenu à 450°C** (comme le R_{p0,2} maximum),

tandis que la valeur **minimale** est d'environ 920 MPa [GUE80][DAU86][LEY][GUI72][CEA], après un revenu à 600°C. La dispersion autour de ces valeurs est grande : autour de 275 MPa.

Les valeurs de R_m mesurées sur l'état trempé sont légèrement supérieures à la résistance maximale après revenu [GUI72][A&Do7].

En raison de cette trop grande dispersion, l'étude bibliographique ne permet pas de tracer précisément l'évolution des propriétés de résistance à la traction sur une gamme étendue de températures. Or, la mesure de dureté, répandue car de mise en œuvre très simple et peu destructive, permet également de caractériser la résistance à la déformation [BAR00].

Afin de connaître la relation qui lie les données de dureté aux résultats d'essais de traction, nous avons tenté de les corréliser chaque fois que nous disposions, pour le même état de la même étude, des valeurs de dureté Vickers (HV), R_m et $R_{p0,2}$ (Figure 22) [DAU86][ALD04][QIN07][LEY][BAL98].



**Figure 22 : R_m et $R_{p0,2}$ en fonction de la dureté
(données relatives au X₄CrNiMo16.5.1 et à l'AISI431 [BAL98])**

Comme on peut l'apprécier sur la Figure 22, la corrélation existe effectivement ; elle est meilleure avec le R_m qu'avec la limite d'élasticité, ce qui se conçoit facilement, la mesure de R_m étant plus reproductible et ne nécessitant pas d'extensomètre. De plus, nous avons vu que la résistance R_m était moins sensible à la vitesse de déformation que $R_{p0,2}$. Nous allons donc pouvoir étendre l'étude bibliographique de l'effet de la température de revenu sur la résistance mécanique en exploitant aussi les données de dureté, recueillies en plus grande quantité.

I.5.2. Dureté

Il existe différentes techniques de détermination de la dureté (Vickers, Brinell et Rockwell), qui aboutissent à des résultats différents. Les échelles de Vickers et de Brinell sont identiques jusqu'à 360, puis les valeurs Brinell sont légèrement inférieures aux valeurs Vickers (477 HB équivalent à 500 HV). L'échelle de Rockwell est tout autre ; la correspondance entre les échelles HV et HRC, telle que présentée ici, a été réalisée selon une table de conversion (<http://www.mediasun.ch/conversion/conversion2.html>).

La Figure 23 compile tous les résultats recueillis, en fonction de la température de traitement. Les losanges représentent les données relatives au X₄CrNiMo_{16.5.1} et les croix sont représentatives des nuances proches ; la couleur des motifs indique l'échelle de dureté correspondante.

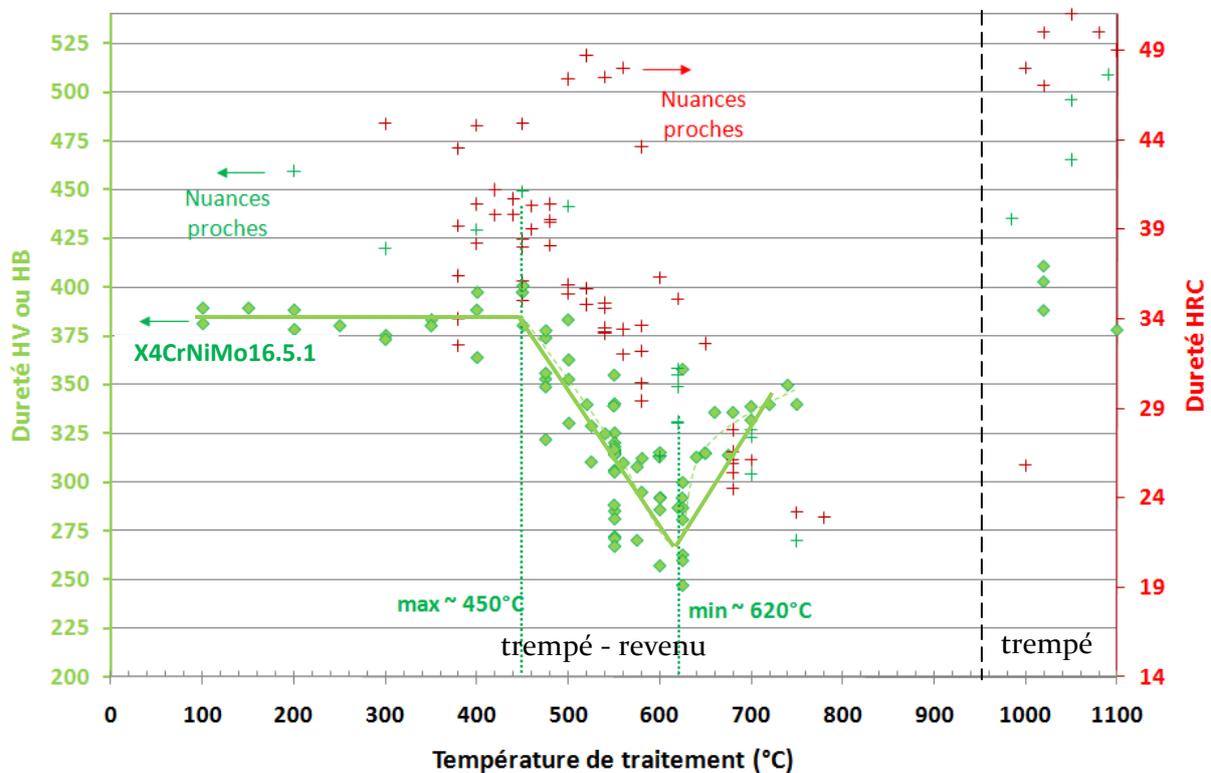


Figure 23 : dureté de l'APX₄ (losanges verts : HV) et des nuances proches (croix vertes : HV ou HB et croix rouges : HRC) en fonction de la température de traitement thermique (données tabulées en annexe D)

Quelques tendances significatives se dégagent de cet ensemble de données. D'abord, on note que d'une façon générale, la dureté de l'état trempé est supérieure à celle des états trempés-revenus. Ensuite, on remarque que la dureté du X₄CrNiMo_{16.5.1} est très souvent inférieure à celle de toutes les autres nuances étudiées, sauf dans la gamme de températures de revenu [680 ; 800°C]. La quantité de données disponibles sur le X₄CrNiMo_{16.5.1} autorise à tracer l'évolution moyenne de la dureté en fonction de la température de revenu (courbe verte).

En termes de valeurs, la dureté du X₄CrNiMo_{16.5.1} varie peu jusqu'à 400°C, avec une valeur moyenne de 385 HV et un écart-type de 10 HV. Puis elle chute rapidement pour les températures de revenu augmentant de 450 à 620°C, température à laquelle elle passe par un minimum (valeur moyenne de 285 HV avec un écart-type de 30 HV sur les seules données relatives à la nuance qui nous intéresse). Pour les températures de traitement supérieures, la dureté augmente à nouveau, sans pour autant atteindre le niveau des états trempés-revenus à 400-450°C (jusqu'à 345 HV pour l'APX₄ revenu à 750°C).

Remarques :

1. La **dispersion** n'est pas négligeable, même pour les données ne concernant que le X₄CrNiMo_{16.5.1}, cependant, les tendances générales qui se dégagent montrent un accord satisfaisant entre les différentes sources bibliographiques.
2. Le cahier des charges industriel stipule que la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2 % d'allongement doit être supérieure ou égale à 800 MPa et que la charge maximale à rupture minimale requise est de 1050 MPa. Les valeurs maximales d'élasticité et de résistance sont donc bien supérieures aux recommandations du cahier des charges, en revanche, les valeurs minimales ne sont pas acceptables.

Ce qu'il faut retenir de l'étude bibliographique des évolutions de dureté, de résistance mécanique et d'élasticité en fonction de la température des traitements thermiques :

- On constate que la **température** et la **durée de revenu** sont des paramètres de première importance, à choisir soigneusement et à maîtriser au cours de la gamme de fabrication.
- La **dispersion** observée quant aux résultats tirés de la littérature s'explique par des différences d'état métallurgique (paramètres d'austénitisation et durée du revenu divers), mais aussi par des variations chimiques ou par une histoire mécanique différente.
- Le fait que l'APX₄ ne soit pas le plus résistant ni le plus dur de la famille d'aciers concorde avec l'évolution des aciers à haute résistance décrite dans le Tableau 2 (page 32). En effet, souvenons-nous que cette nuance a été optimisée pour un compromis équilibré entre la résistance à la traction et le comportement en rupture par choc : la résilience.

I.5.3. Résilience

Dans l'introduction, nous avons mentionné le comportement exceptionnel du matériau de base industriel quant à l'absence de transition fragile-ductile dans les conditions d'essai suivantes : température d'essai entre - 196 et + 300°C, géométrie mini-Charpy (3*4*27 mm, entaille en V). Mais ces résultats ne sont pas comparables à la bibliographie en raison de la géométrie particulière des éprouvettes qui interdit de comparer les valeurs d'énergie de rupture. D'autre part, rares sont les auteurs qui tracent la courbe de transition complète et déterminent la température de transition fragile-ductile (TTFD).

En effet, les propriétés de résilience dépendent fortement de la **géométrie** des éprouvettes. Rigoureusement, on ne peut donc comparer que les valeurs obtenues avec la même géométrie d'essai, la norme EN 10045-1 préconise 10*10*55 mm. Cependant, cette géométrie n'est pas toujours respectée et même pas toujours précisée dans les articles.

Sur le graphe de la Figure 24, seules sont représentées les énergies de rupture acquises avec une géométrie d'éprouvette standard ou très proche. Les losanges représentent le X₄CrNiMo_{16.5.1} [ALD₀₄][QIN₀₇] et les croix les nuances proches [NAK₉₉][BAL₉₈] ; la couleur est liée à la géométrie des éprouvettes :

- losanges verts et croix noires : standard (10*10*55),
- losanges jaunes : géométrie non standard mais peu différente.

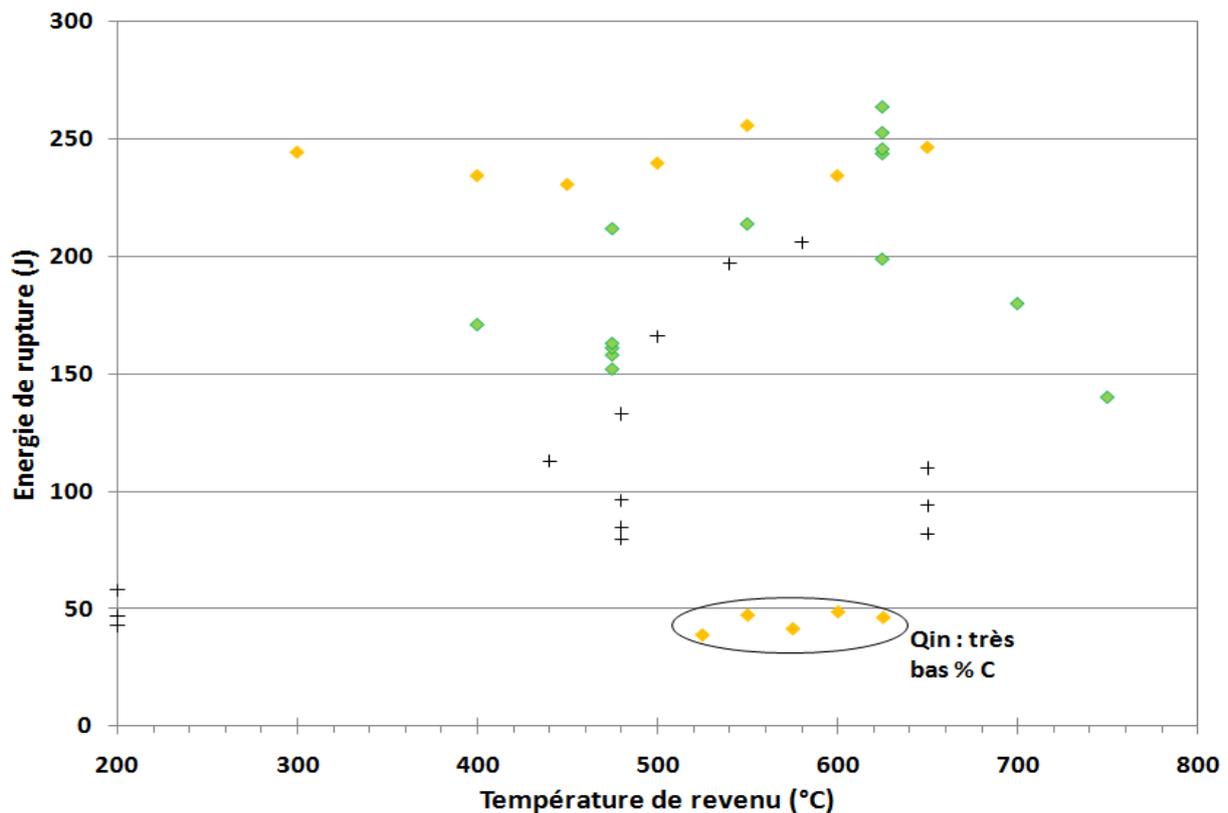


Figure 24 : énergie de rupture par choc à 20°C en fonction de la température de revenu (X₄CrNiMo_{16.5.1} : losanges verts et jaunes et nuances proches : croix noires)

Les points bas encerclés sont ceux de Qin [QINo7], issus d'un acier inoxydable martensitique 16Cr - 5Ni - 1Mo dont la teneur en carbone est très basse ($\sim 0,02$ % poids, ce qui, apparemment, est néfaste à la résilience). Cela met en évidence que des disparités importantes peuvent exister au sein des aciers répondant à la norme (NF EN 10088). Si l'on exclut ces points particuliers, il semble qu'une **tendance** se dégage, avec un **maximum** autour de 620°C et une chute au-delà, cela dit, la dispersion reste importante, de l'ordre de 30 % pour le X4CrNiMo16.5.1.

Notons que cette nuance présente une meilleure résilience que les compositions chimiques voisines.

Il a été montré [BRAo2] que le comportement en résilience pouvait se déduire empiriquement d'essais de traction uniaxiale par l'intermédiaire de la striction à rupture. Brachet et al. ont tracé une relation empirique entre la striction et l'énergie de palier ductile pour différents aciers martensitiques 9 - 12 Cr (Figure 25). L'intérêt de présenter ici cette étude du comportement d'aciers martensitiques au chrome avant et après vieillissement thermique réside dans la quantité importante de mesures qui apporte une fiabilité statistique à la relation empirique déduite de cette approche.

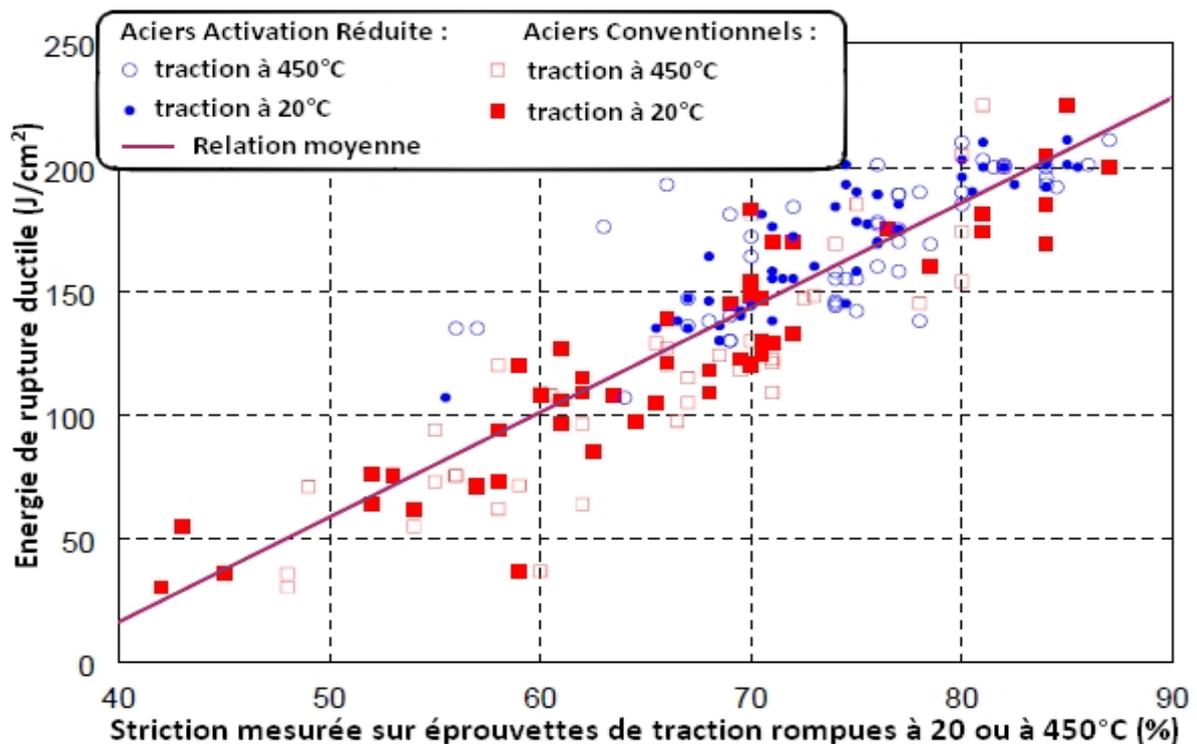


Figure 25 : relation empirique entre la striction et l'énergie de palier ductile* obtenue sur une grande variété d'aciers martensitiques 9 - 12 Cr avant et après traitement thermique à $400 - 600^{\circ}\text{C}$ pendant 10 000 à 20 000 heures [BRAo2]

(*essais de rupture par choc à des températures allant de -200 à 400°C sur échantillons non-standard ($3,5 \times 10 \times 55$ mm) entaillés en V)

Une démarche similaire amène à tracer, sur la base d'autres travaux, les graphes suivants :

- énergie de rupture en fonction de la striction : Figure 26 (a) [ALDo4][LEY][NAK99][CALo8][BAL98] ;
- énergie de rupture en fonction de l'allongement : Figure 26 (b) [A&Do7][QINo7][LEY][NAK99][CALo8][BAL98] ;

en ne conservant parmi les données bibliographiques que les géométries standards ou très proches.

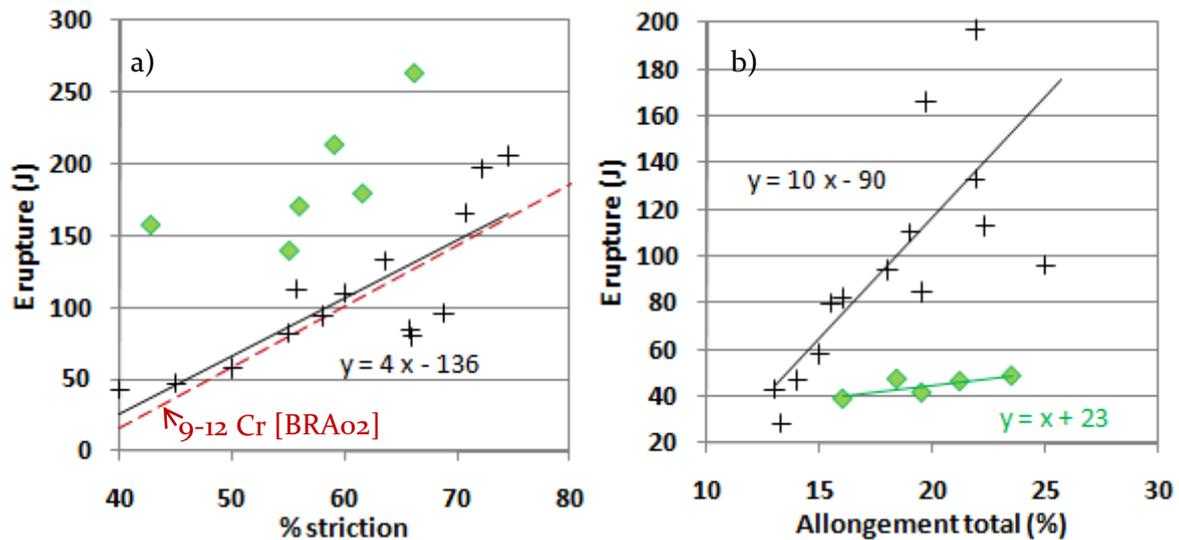


Figure 26 : relations entre l'énergie de rupture par choc (essai à 20°C) et (a) la striction, (b) l'allongement pour le X4CrNiMo16.5.1 (losanges verts), les nuances proches (croix noires) et des aciers 9-12 Cr [BRAo2], pour des éprouvettes de résilience standards ou peu différentes (état trempé-revenu)

Sur la Figure 26 (a), la relation empirique de Brachet [BRAo2] apparaît en tirets rouges, elle concorde bien avec les données sur les nuances voisines du X4CrNiMo16.5.1 mais les points relatifs au X4CrNiMo16.5.1 lui-même semblent ne pas s'aligner sur cette tendance. Cette remarque vaut aussi pour le graphe (b): le X4CrNiMo16.5.1 suit une relation très différente des autres nuances illustrées.

Les principales informations tirées de l'analyse des données mécaniques issues de la bibliographie (X4CrNiMo16.5.1 et nuances proches) peuvent se résumer ainsi :

- le traitement de **revenu à 650°C** produit un état de **dureté** et de **propriétés en traction minimales**, mais de **résilience optimale**, tandis que la température de revenu de **450°C** a l'effet **inverse** ;
- la dureté se corrèle bien à la résistance mécanique, par contre, la résilience semble se corrélérer moins bien à la striction à rupture (mesurée en traction uniaxiale) contrairement à d'autres nuances d'acier martensitique au chrome ;
- la **dispersion** des résultats est importante : il y a bien sûr un effet non négligeable de la composition chimique, auquel s'ajoute l'effet de l'histoire thermomécanique des échantillons.

Ceci confirme la nécessité d'une étude méthodique de l'effet des traitements thermiques sur la réponse mécanique, menée sur des échantillons de composition chimique exactement identique à la matière utilisée industriellement. Lors de cette étude, un soin attentif sera porté aux questions de métrologie et d'incertitude.

I.6. Relations entre les propriétés mécaniques et les évolutions microstructurales des alliages X4CrNiMo16.5.1 et apparentés

Dans l'optique d'apporter des éléments de compréhension des variations de propriétés macroscopiques mises en lumière par l'étude bibliographique, nous nous proposons maintenant d'extraire de cette analyse des travaux antérieurs les relations susceptibles d'exister entre les évolutions constatées des propriétés mécaniques et celles des caractéristiques microstructurales, elles-mêmes liées aux transformations métallurgiques.

I.6.1. Influence de la fraction d'austénite sur la dureté, l'élasticité et la résistance

L'analyse bibliographique a révélé que la fraction d'austénite présente dans l'alliage après retour à la température ambiante ($\gamma_{rés}$ après le revenu) pouvait varier considérablement en fonction de la température du revenu, T_r (et de sa durée t_r). Il est donc primordial d'établir s'il existe une corrélation entre la valeur de cette fraction et les propriétés mécaniques des aciers inoxydables martensitiques traités thermiquement.

Puisque nous avons vérifié que la dureté était proportionnelle à la résistance à la rupture et à la limite d'élasticité, nous nous intéressons dans un premier temps à une éventuelle dépendance de la dureté par rapport à la quantité d'austénite résiduelle. À partir de toutes les sources bibliographiques pour lesquelles c'était possible, nous avons reporté les valeurs de dureté sur le graphe de la Figure 27, en fonction de la quantité d'austénite résiduelle de l'état testé (losanges verts pour le X4CrNiMo16.5.1 [GHE85][GUI72][LEY][BAL98] et croix vertes et rouges pour les aciers voisins [RIG02][CAL08][RAM73]).

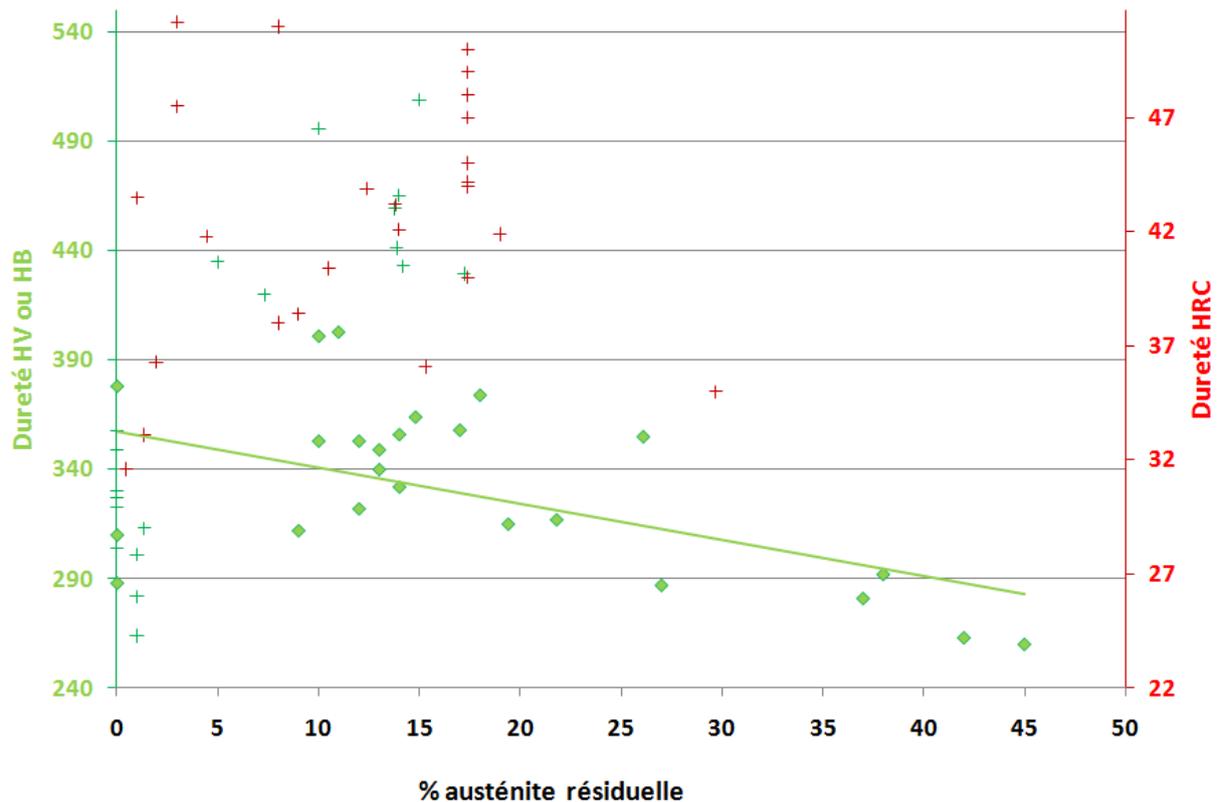


Figure 27 : dureté en fonction de la fraction d'austénite résiduelle après revenu ($X_4CrNiMo_{16.5.1}$ en HV : losanges verts, aciers de la même famille en HV : croix vertes et aciers de la même famille en HRC : croix rouges)

D'après la Figure 27, il apparaît qu'en dessous de 20 % d'austénite résiduelle, l'influence sur la **dureté** n'est pas manifeste. Au-delà de cette fraction, l'augmentation de la quantité d'austénite tend à diminuer la dureté, l'austénite étant moins dure que la martensite [LAC90e]. La grande dispersion observée sur les nuances proches (croix vertes et rouges selon l'échelle de dureté [RIG02][CAL08][RAM73]) tend à montrer un impact fort de la composition chimique sur la dureté des aciers (notamment du pourcentage de carbone).

Notons que l'incertitude de mesure de la fraction d'austénite augmente drastiquement pour des teneurs inférieures à 10 %.

En ce qui concerne la relation entre l'austénite et les **caractéristiques R_m et $R_{p0.2}$** mesurées en traction, on s'attend donc à ce que l'augmentation de la fraction d'austénite diminue également les caractéristiques en traction, comme l'a montré Nakagawa sur un acier inoxydable martensitique 16Cr - 7Ni - 2Cu [NAK00]. Les graphes (a) et (b) de la Figure 28 superposent les différents résultats issus de notre analyse bibliographique aux corrélations établies par cet auteur pour la résistance maximale et la limite d'élasticité, respectivement. [NAK00][GUI72][ALD04][QIN07][LEY][CAL08][BAL98][NIN91][A&D07]

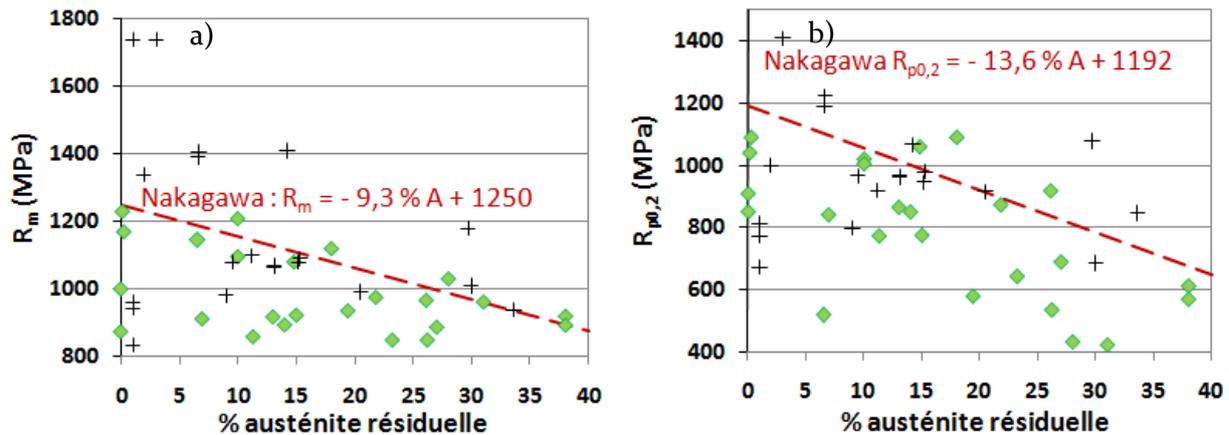


Figure 28 : relations entre la fraction d'austénite résiduelle et (a) la résistance maximale, (b) la limite d'élasticité à 20°C après le revenu (X₄CrNiMo_{16.5.1} : losanges verts, aciers voisins : croix noires, 16Cr - 7Ni - 2Cu : ligne pointillée [NAKoo])

Cependant, du fait d'une trop grande dispersion entre nos différentes sources, la corrélation est difficile à mettre en évidence. Globalement, les données de traction relatives au X₄CrNiMo_{16.5.1} sont inférieures aux droites tracées d'après les relations de Nakagawa [NAKoo].

I.6.2. Influence de la fraction d'austénite sur la résilience

Dans les alliages Fe-Ni [BAR87], il est rapporté que la présence d'austénite résiduelle de réversion, $\gamma_{rés 2}$ (contrairement à l'austénite résiduelle issue de la trempe $\gamma_{rés 1}$), entraîne l'amélioration de leurs propriétés mécaniques, en particulier, une **augmentation de la résilience** et un **décalage de la transition ductile-fragile vers des températures plus basses**.

Les hypothèses formulées pour expliquer le rôle bénéfique de l'austénite résiduelle issue de l'austénite de réversion sont ainsi résumées par Barreto-Phan Hoang [BAR87] :

- l'austénite agit comme un « puits » en attirant le carbone et les impuretés (P, S...), ce qui améliore la ténacité de la matrice ferritique [KIM80][STR80][MAR62] ;
- la phase austénitique, plus ductile, peut absorber l'énergie du choc en se déformant [POL71][SYN76] ;
- la présence d'austénite le long des joints de lattes martensitiques rompt leur alignement et rend plus difficile la propagation du clivage au travers des paquets de lattes [KIM83][HWA79].

D'après les données bibliographiques [A&Do7][ALDo4][QINo7][LEY][GUI72] représentées sur la Figure 29, il existe bien une relation entre la résilience et la quantité d'austénite dans le X₄CrNiMo_{16.5.1}. Cependant, elle s'avère assez différente de celle identifiée par Nakagawa [NAKoo] sur un acier inoxydable martensitique 16Cr - 7Ni - 2Cu. L'augmentation de la fraction

d'austénite résiduelle dans le X₄CrNiMo_{16.5.1} entraîne une élévation conséquente de **l'énergie de rupture ductile**.

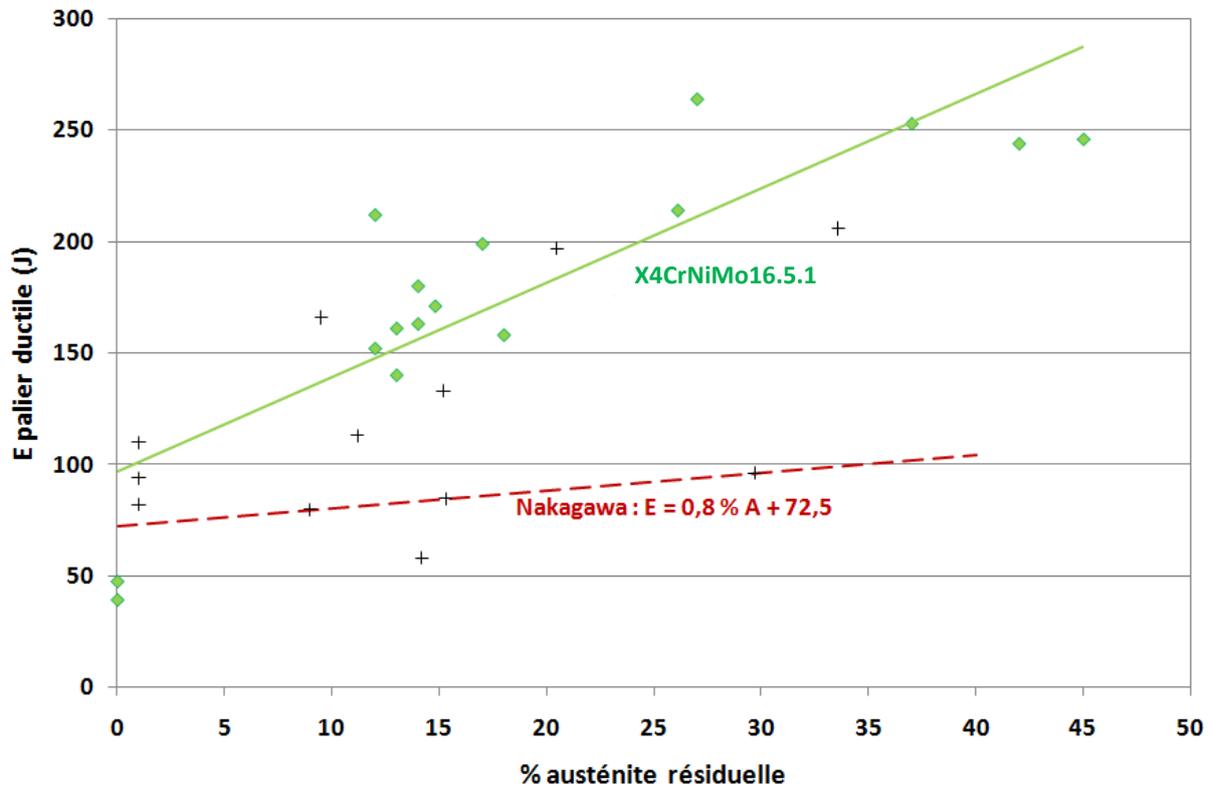


Figure 29 : corrélation entre la résilience et la fraction d'austénite résiduelle à température ambiante après le revenu (X₄CrNiMo_{16.5.1} : losanges verts, aciers voisins : croix noires, 16Cr - 7Ni - 2Cu : ligne pointillée rouge [NAKoo])

I.6.3. Influence de l'état de précipitation

Il est connu [BARoo] que la précipitation influe sur les propriétés d'élasticité et de résistance des aciers ; mais cette influence peut être relativement complexe [LAC9of] car elle dépend du caractère cohérent ou non des précipités et de leur taille.

Comme l'explique Chalmers [CHA63], il est possible de provoquer l'augmentation de la limite élastique en diminuant la faculté de déplacement des dislocations engendrées par les sollicitations mécaniques. À cette fin, l'introduction par substitution ou par insertion d'un atome étranger dans la structure crée un champ de contrainte au voisinage de l'impureté qui interagit avec le champ de contrainte de la dislocation, ce qui freine son mouvement.

Comme illustré par la Figure 30, lorsque des particules sont dispersées dans la matrice, le franchissement d'une « ligne » de précipités par une dislocation peut se faire, soit par « incurvation » de la dislocation entre les particules, soit par cisaillement des particules, ce qui exige une contrainte supplémentaire dans les deux cas [BARoo][CHA63][COLoo].

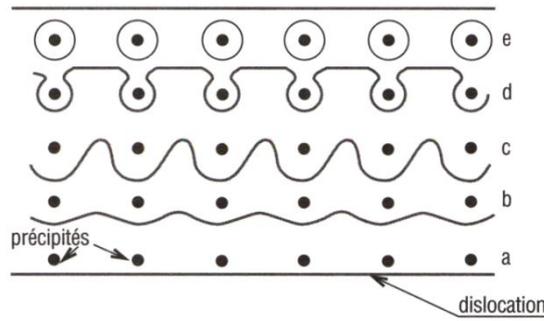


Figure 30 : résistance au mouvement des dislocations [BAR00][CHA63][COL00]

Il existe donc deux types de précipités, illustrés par la Figure 31 [CHA63] :

- les **précipités cohérents** ont la même structure que la matrice, il y a donc continuité des plans cristallins ;
- les précipités **incohérents** ont une structure différente de la matrice.

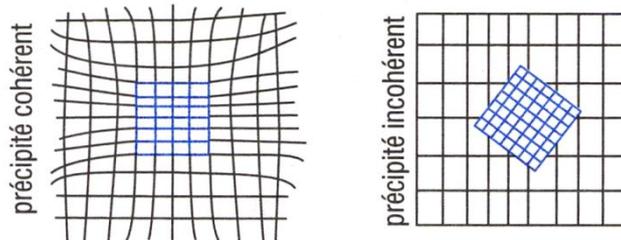


Figure 31 : cohérence des précipités par rapport à la matrice [CHA63]

Les précipités cohérents pouvant être cisailés par une dislocation en mouvement, leur interaction avec celle-ci est alors plus grande.

La **taille des précipités** influe également sur l'efficacité de leur interaction avec la dislocation (Figure 32), dans la mesure où elle joue sur leur cohérence. Il existe une taille limite en dessous de laquelle l'efficacité diminue ; de même, une particule de taille trop importante (suite à un phénomène de coalescence, par exemple) perd toute efficacité.

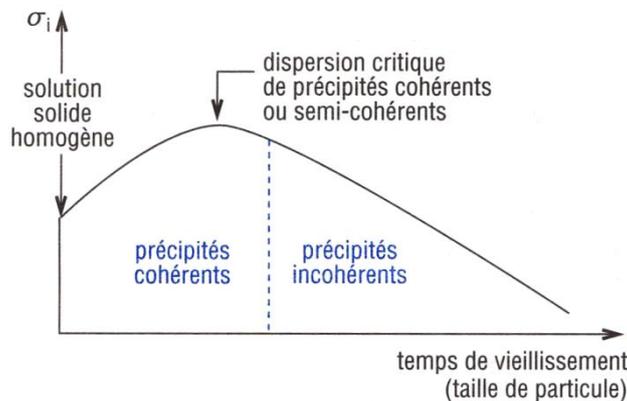


Figure 32 : évolution de la limite élastique du système {matrice + précipités} en fonction de la taille des précipités [CHA63]

Balan et al. [BAL98] ont étudié la précipitation au cours du revenu d'un acier inoxydable martensitique 16Cr-2Ni à basse teneur en carbone. Trempé après une austénitisation à 1050°C, celui-ci présente la microstructure suivante : ferrite δ , martensite et austénite résiduelle, avec quelques carbures $M_{23}C_6$ non dissous (points sombres sur la métallographie Figure 33). La variation de la dureté en fonction de la température de revenu est montrée sur la Figure 34.

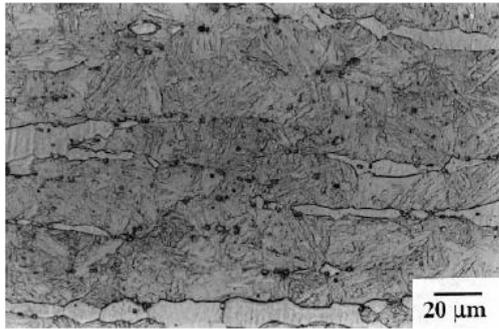


Figure 33 : micrographie de l'acier trempé à 1050°C [BAL98]

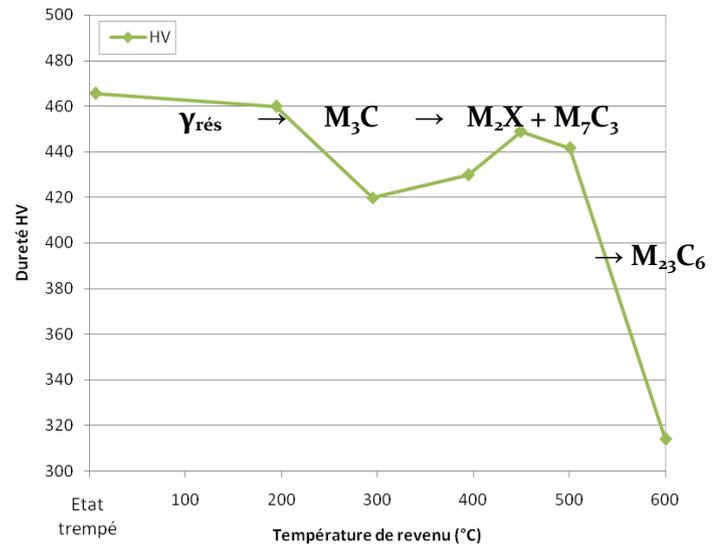


Figure 34 : variation de la dureté avec la température de revenu [BAL98]

D'après cet auteur, la première baisse de dureté (200 – 300°C) est due à la précipitation de carbures M_3C à partir de l'austénite résiduelle, ce qui adoucit la martensite par diminution de la teneur en carbone. Ensuite, le durcissement secondaire (400 – 500°C) est considéré comme résultant de la précipitation de carbures de type Cr_7C_3 et/ou Cr_2C . L'adoucissement à partir de 500°C viendrait de l'apparition de carbures $M_{23}C_6$, grossissant rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à A_3 .

Ce qu'il faut retenir de l'étude bibliographique des évolutions microstructurales en fonction de la température des traitements thermiques :

- l'augmentation de la fraction d'austénite résiduelle dans le X4CrNiMo16.5.1 a tendance à **abaisser la dureté, la résistance et l'élasticité**, mais favorise la résilience en **augmentant l'énergie de rupture par choc** ;
- l'effet de la **précipitation** sur les caractéristiques mécaniques des aciers inoxydables martensitiques à bas carbone dépend principalement de la taille des précipités. Lorsqu'ils sont **fins et cohérents**, ils ont un pouvoir **durcissant** [LAC90f] tandis qu'en grossissant, ils perdent leur cohérence et leur effet diminue ;
- du point de vue de la résilience, les précipités ont généralement une influence néfaste due à un **effet fragilisant** [LAC90f].

I.7. Conclusions de l'étude bibliographique centrée sur l'acier inoxydable martensitique X4CrNiMo16.5.1

Plusieurs conclusions majeures s'imposent au terme de cette synthèse des connaissances disponibles dans la littérature concernant la famille des aciers inoxydables martensitiques au chrome à basse teneur en carbone et plus particulièrement la nuance X4CrNiMo16.5.1.

- i) D'une part, cette étude a permis de rassembler un certain nombre **d'informations**, aussi bien d'ordre métallurgique que mécanique, recoupées par plusieurs sources et donc considérées comme **fiables** malgré une **certaine dispersion** des résultats d'une source à une autre (dont certaines causes ont pu être identifiées : vitesses de chauffage et de refroidissement, durée de revenu, paramètres d'essai mécanique et d'autres pressenties : fluctuations chimiques, paramètres d'austénitisation,...). Celles-ci sont regroupées dans l'encadré ci-après.
- ii) D'autre part, ces recherches bibliographiques préliminaires ont mis en évidence une **métallurgie complexe** due à la quasi-simultanéité des différentes transformations structurales (formation d'austénite de réversion, précipitation / dissolution des carbures / nitrures) qui peuvent conduire à des impacts opposés sur les propriétés mécaniques.

Dans ce contexte, le besoin d'établir la « carte d'identité » mécanique et microstructurale de l'APX₄, objet de l'étude, a motivé **l'étude systématique multi-expérimentale** des évolutions métallurgiques en température et de leur incidence sur les propriétés mécaniques du matériau destiné à l'application industrielle.

Principaux éléments à retenir concernant l'état trempé :

- majoritairement martensitique (martensite de trempe, M_1) ;
- ~ 10 % d'austénite résiduelle ($\gamma_{rés 1}$) ;
- ~ 3 % de ferrite δ ;
- pas de précipité si $T_a > 1000^\circ\text{C}$ et si $V_R > 3^\circ\text{C/s}$.

Principaux éléments à retenir concernant l'état trempé-revenu :

- martensite revenue (M_r), adoucie par rapport à M_1 ;
- austénite résiduelle ($\gamma_{rés 2}$), enrichie en éléments d'addition gammagènes (notamment Ni) si $V_C \leq 0,1^\circ\text{C/s}$, fraction volumique variable selon la température et la durée du revenu ;
- martensite secondaire (M_2) ;
- ferrite δ (non modifiée par le revenu) ;
- précipités : carbures et/ou nitrures (taille et fraction volumique fonction de la température et de la durée du revenu).

La température de **revenu** de **450°C** produit un état de dureté et de résistance maximales, mais de résilience minimale (probablement dû à l'effet durcissant et fragilisant de précipités fins et cohérents).

À l'inverse, un traitement de **revenu à 650°C** aboutit à un état de dureté et de propriétés en traction minimales, mais de résilience optimale (ce qui s'expliquerait par la coalescence des précipités d'une part et la présence d'austénite résiduelle en quantité supérieure d'autre part).

I.8. Matériau objet de l'étude

Toute la matière utilisée au cours de la thèse a été prélevée dans le lot destiné à la fabrication des pièces industrielles, il est issu d'une coulée unique (n° J2873) fournie par l'aciérie **Aubert & Duval** des Ancizes. Les Tableau 6 et Tableau 7 présentent en parallèle la composition chimique annoncée par le PV de réception¹, à la ligne intitulée « PV » et les résultats d'analyses complémentaires effectuées au cours de la thèse, à la ligne « C. Dessolin ».

Tableau 6 : composition chimique du X₄CrNiMo 16.5.1 en % massiques

% poids	Cr	Ni	Cu	Mo	Mn	Si
PV	16,62	4,89	-	1,00	0,84	0,27
C. Dessolin	15,48 ± 0,23	4,75 ± 0,07	0,10 ± 0,001	0,97 ± 0,05	0,93 ± 0,01	0,24 ± 0,01

Tableau 7 : composition chimique du X₄CrNiMo 16.5.1 en ppm

ppm	V	C	N	Nb	P	S	Al	Ta
PV	-	600	-	-	170	30	-	-
C. Dessolin	820	605 ± 30	405 ± 20	290	168 ± 9	13 ± 4	< 100	< 50

Notons la quantité non négligeable de vanadium et de niobium, ces éléments sont connus pour être avides de carbone et d'azote [COLoo]. Ils forment des carbonitrides plus facilement que le chrome et peuvent donc être bénéfiques en minimisant le risque de déchromisation. Le molybdène a également tendance à s'assembler aux éléments carbone et azote ou bien au fer.

Comme nous l'avons appris au cours de l'étude bibliographique, cette composition chimique procure à l'APX₄ une **microstructure triphasée** composée de martensite, de ferrite δ et d'austénite résiduelle.

L'attaque chimique de Honda colore la ferrite en marron et laisse l'austénite inattaquée (en blanc), elle est donc appropriée à notre acier. La Figure 35 illustre la microstructure de l'APX₄ dit **standard**, c'est-à-dire dans l'état **brut de livraison**.

¹ Provenant de l'analyse d'un lingotin témoin, coulé en même temps que la barre approvisionnée.

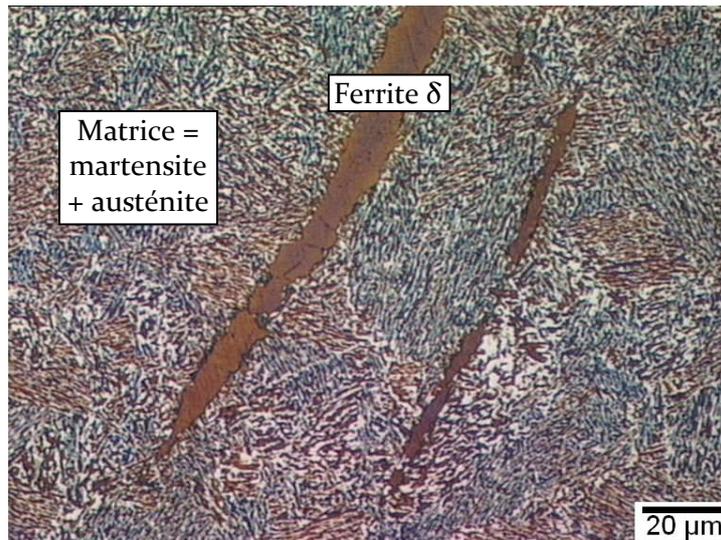


Figure 35 : micrographie de l'APX4 standard brut de livraison, attaque de Honda

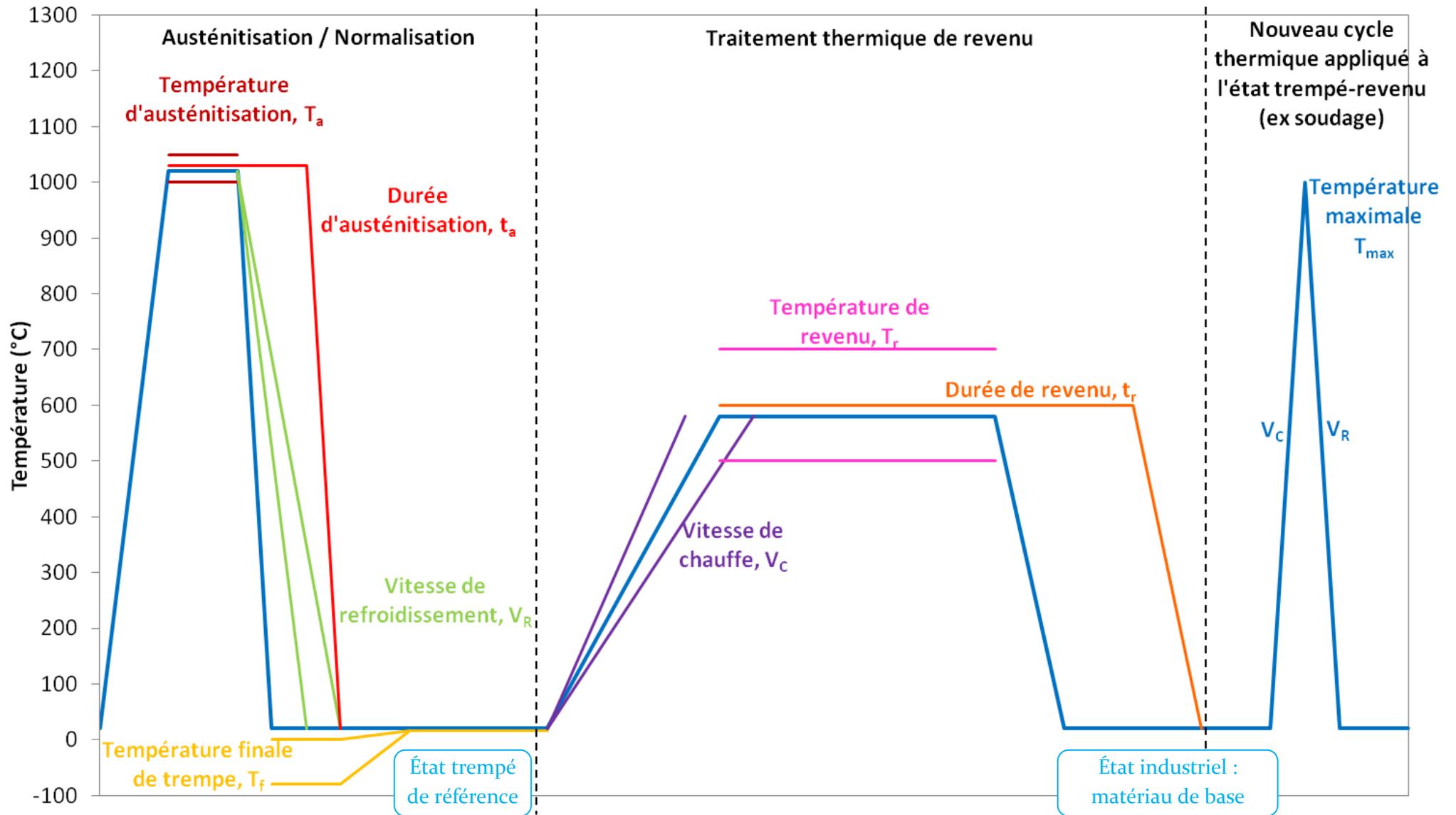
On constate une différenciation dimensionnelle des éléments constitutifs de cette microstructure:

- la ferrite forme de grands îlots (plusieurs centaines de microns) très allongés et orientés tous dans la même direction ;
- la martensite et l'austénite forment un réseau intime de lattes et de films interlattes de dimension très inférieure : quelques dizaines de microns en longueur pour les paquets de lattes les plus importants et une largeur de lattes souvent inférieure au micron. On remarque que suivant l'orientation du paquet de lattes, la martensite apparaît tantôt marron, tantôt bleue.

Devant la complexité de cette structure multi-phasée et à la lecture de littérature relative à cette famille d'aciers, il apparaît clairement que les traitements thermiques appliqués à cette microstructure vont induire d'importantes modifications de la proportion relative des phases, de leur disposition, des interfaces, etc..., lesquelles vont influencer considérablement sur le comportement mécanique de l'acier.

1.9. Démarche

Par souci de clarté de l'exposé, nous avons choisi d'articuler la thèse non pas selon cette démarche mais suivant la chronologie du cycle thermique complet. Le graphe ci-dessous récapitule les différents segments du cycle et illustre les paramètres dont nous allons étudier l'influence au cours de la seconde partie, traitant des résultats expérimentaux. Il sera le « fil d'Ariane » du lecteur tout au long du mémoire.



I.10. Techniques expérimentales

Étant donné le grand nombre de techniques employées au cours de la thèse, nous proposons de décrire la raison de leur usage sans détailler leur principe (pour de plus amples informations, se reporter à l'annexe F).

Choix et justification des techniques utilisées

La caractérisation du *comportement mécanique* d'un grand nombre d'éprouvettes traitées thermiquement devait être réalisée par des techniques usuelles, simples et rapides de mise en œuvre.

Des essais de traction uniaxiale à température ambiante ont permis de tester la résistance mécanique, la limite d'élasticité et l'allongement. Après les essais, chaque éprouvette a fait l'objet d'observations fractographiques et d'une mesure de la striction.

L'essai de dureté, qui renseigne rapidement et simplement sur la variation locale de résistance mécanique, a servi à compléter cette première série et à comparer nos résultats à un plus grand nombre d'auteurs.

Enfin, la ductilité du matériau revêtant une importance particulière du point de vue industriel, des essais de résilience Charpy ont été effectués afin de mesurer l'énergie de rupture par choc en fonction de la température d'essai, de façon à déterminer de la température de transition fragile-ductile du matériau dans ces divers états métallurgiques.

En raison de sa finesse et de sa complexité, la caractérisation de la *microstructure* a nécessité un ensemble de techniques complémentaires.

La microscopie optique a servi aux contrôles visuels rapides ainsi qu'aux mesures de taille de grains.

La microscopie électronique à balayage (MEB), d'utilisation relativement simple et ne nécessitant pas de préparation spécifique a pu être mise à profit pour l'observation des faciès de rupture et des échantillons polis. Doté d'un système de spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS), le MEB a également permis des analyses chimiques locales de la matrice et des îlots de ferrite.

Ensuite, pour accéder à la microstructure fine et aux précipités, on a employé un microscope électronique par transmission (MET), qui permet également l'identification de phases par diffraction et des analyses chimiques complémentaires par EDS (plus précises qu'au MEB : distinction possible entre martensite et austénite).

La mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) est une technique originale, développée par l'INSA de Lyon ; son principe sera détaillé en annexe. Nous l'avons utilisée dans le but de détecter les modifications ayant affecté la solution solide au cours des traitements thermiques, en particulier pour suivre la quantité d'éléments interstitiels précipités.

La diffraction des rayons X (DRX) a été pratiquée de deux façons différentes : soit *post mortem*, soit *in situ*, pour doser les phases majoritaires, voire déterminer la variation des paramètres de

maille. Complémentairement, la diffraction de neutrons (*post mortem*) permet de bénéficier d'une mesure en volume quand la DRX ne pénètre que de quelques microns à la surface des échantillons.

Parallèlement, la calorimétrie et la dilatométrie ont été employées pour suivre les transformations métallurgiques *in situ*.

La calorimétrie permet d'enregistrer les échanges de chaleur se produisant entre l'échantillon et l'enceinte d'un four imposant un cycle thermique, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement assez faibles (conditions quasi-statiques) et une température minimale accessible égale à la température ambiante.

La dilatométrie conventionnelle détecte les variations de longueur de l'échantillon au cours d'un cycle thermique en conditions quasi-statiques ($T_{\min} = 20^{\circ}\text{C}$). Pour caractériser l'effet cinétique (conditions dynamiques) ou bien pour refroidir à température inférieure à 20°C , nous avons eu recours à une dilatométrie de trempe.

Méthodes de dépouillement spécifiques

Notons ici, concernant le dépouillement des cycles de dilatométrie en termes de fraction d'austénite résiduelle, que deux calculs complémentaires sont possibles (voir le schéma Figure 36) :

- l'un basé sur les coefficients d'expansion thermique : en comparant le CTE mesuré entre 500 et 350°C (domaine ne présentant pas d'évolution significative des fractions de phase) aux CTE de la martensite et de l'austénite pures, on calcule la fraction d'austénite de réversion (présente dans l'échantillon après le chauffage interrompu mais avant la transformation martensitique) ;
- l'autre basé sur la dilatation relative finale à -90°C : la différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée en prolongeant la droite tangente à la courbe entre 250 et 200°C est proportionnelle à la quantité d'austénite transformée en martensite (« saut de dilatation martensitique »).
- la différence entre ces deux valeurs calculées permet de déduire la quantité d'austénite résiduelle.

Le premier calcul sous-entend que le CTE d'un mélange binaire est la moyenne des CTE des phases pures pondérées de leur fraction volumique. Pour le second, on fait l'hypothèse que l'amplitude maximale (tous cycles confondus) correspond à une transformation complète, et on normalise toutes les valeurs par rapport à la fraction d'austénite de réversion maximale issue du premier calcul.

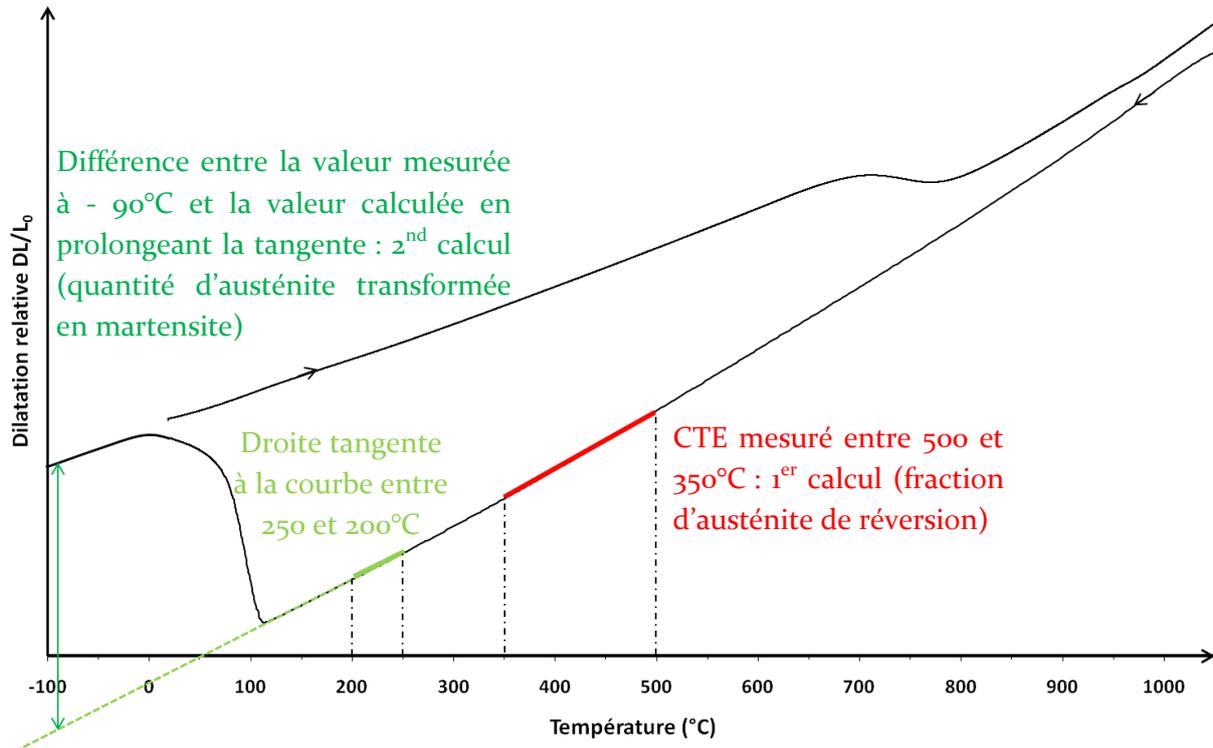


Figure 36 : schéma des méthodes de dépouillement particulières des cycles de dilatométrie

Préparation des échantillons pour la microscopie

Ces échantillons ont subi une préparation métallographique classique :

- polissage mécanique sur papier SiC ;
- finition sur un feutre avec une solution de silice colloïdale ;
- attaque (électro-)chimique.

Attaques chimiques et électro-chimiques

- Nitrique :
 - 50 % HNO_3 (dilué à 69 %)
 - 50 % H_2O
 - 3 V, 10 à 30 secondes
- Honda :
 - 100 ml H_2O
 - 10 g KOH (en remplaçant KOH par NaOH : Murakami)
 - 10 g $K_3Fe(CN)_6$
 - Solution bouillante
- Lacombe – Beaujard :
 - 72 ml HCl (dilué à 37 %)
 - 4 ml HF (dilué à 40 %)
 - 36 ml HNO_3 (dilué à 69 %)

- Beaujard :
 - 60 g H₂O
 - 40 g NaOH
 - 15 g NaNO₃
- Villela :
 - 1 g acide picrique
 - 5 ml HCl
 - 100 ml ethanol

Préparation mécanique des lames minces

- Découpe de l'échantillon à la scie à fil diamanté pour avoir un diamètre de 3 mm ;
- polissage mécanique sur papier SiC jusqu'à une épaisseur d'environ 100 µm ;
- amincissement du centre de l'échantillon jusqu'à ~ 10 µm par meulage concave (GATAN) ;
- perçage du trou central par abrasion ionique double jet (PIPS GATAN Model 691).

Technique des répliques extractives

- Polissage mécanique sur papier SiC ;
- finition sur un feutre avec une solution de silice colloïdale ;
- attaque chimique Villela ;
- dépôt de carbone par évaporation (~ 15 nm) ;
- découpe du film en carrés de 2 mm de côté ;
- décollement des films dans la solution de Villela ;
- rinçage des répliques (dans une solution composée à 80 % de méthanol et 20 % HCl) ;
- mise en place des films carbonés dans des supports de cuivre.

Partie II. Résultats de l'étude métallurgique fine

Cette partie a pour objectif d'énoncer les résultats expérimentaux. Sa progression suivra la même logique que celle établie au cours de la première partie, c'est-à-dire que nous suivrons pas à pas les étapes du cycle thermique typique présenté antérieurement.

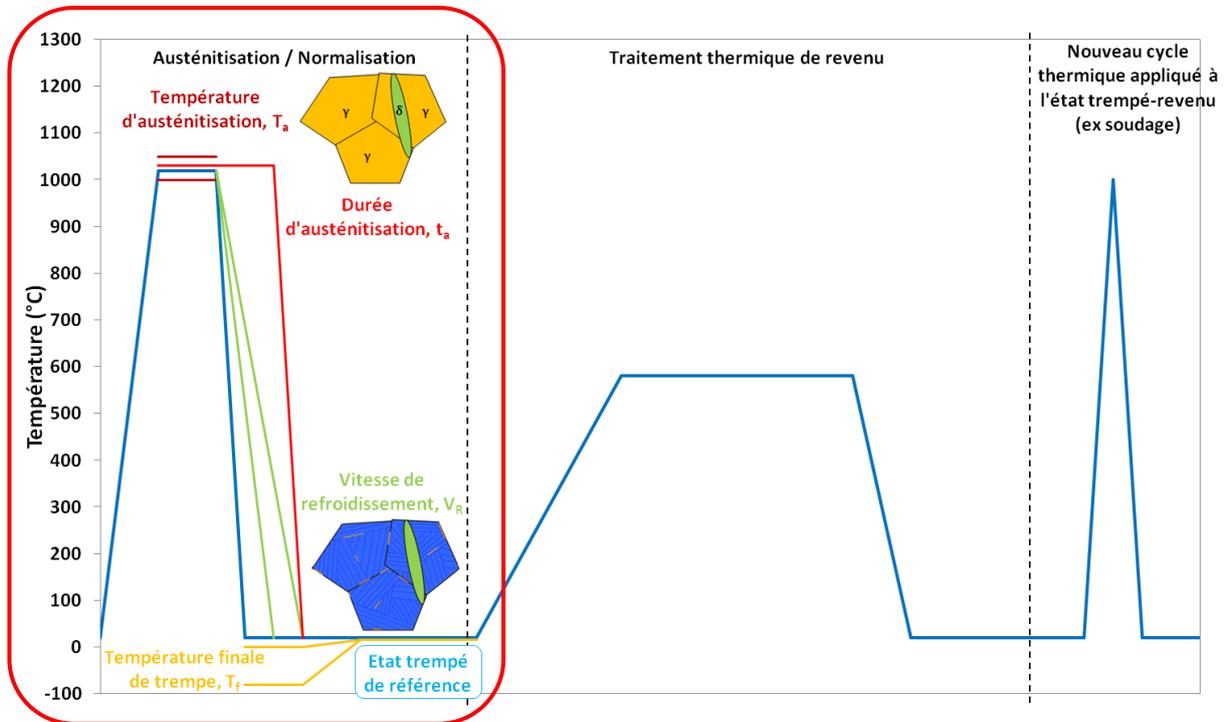
La plupart du temps, on se limitera à l'exposé des résultats. Toutefois, nous serons ponctuellement amenés à interpréter ou discuter quelques aspects (ces passages seront indiqués par une modification de la police), soit parce qu'ils sont indispensables à la suite, soit parce qu'ils n'auraient pas leur place dans la discussion globale.

Dans un premier chapitre, nous étudierons l'impact des paramètres d'austénitisation et de trempe. Ceci nous permettra de définir l'état trempé de référence qui servira de base à l'étude du traitement de revenu.

Dans le second chapitre nous aborderons l'incidence des paramètres du chauffage à partir de l'état trempé sur la transformation de phase $M \rightarrow \gamma$.

Enfin, nous développerons dans un troisième chapitre l'effet de la température et de la durée du revenu sur l'état métallurgique et les propriétés mécaniques.

II.1. Résultats expérimentaux relatifs à l'analyse du traitement d'austénitisation – trempe



Nous commencerons ce chapitre par une analyse thermique et microstructurale visant à définir :

- l'effet de la température d'austénitisation, T_a ;
- l'effet de la durée d'austénitisation, t_a ;
- l'influence de la vitesse de refroidissement, V_R ;
- l'influence de la température finale de trempe, T_f .

Dans un second temps, nous caractériserons l'état de référence trempé via :

- une caractérisation mécanique ;
- une caractérisation microstructurale ;
- une identification des phases constitutives.

L'analyse des processus d'austénitisation et de trempe a été menée via des expériences de *dilatométrie et calorimétrie*, en considérant spécifiquement l'étape de refroidissement de cycles thermiques réalisés avec des paramètres variables.

À titre d'illustration, la Figure 37 montre l'évolution, en fonction de la température, de la longueur relative d'une éprouvette refroidie à 50°C/min (0,8°C/s) depuis 1050°C, ainsi que la dérivée de cette courbe par rapport à la température.

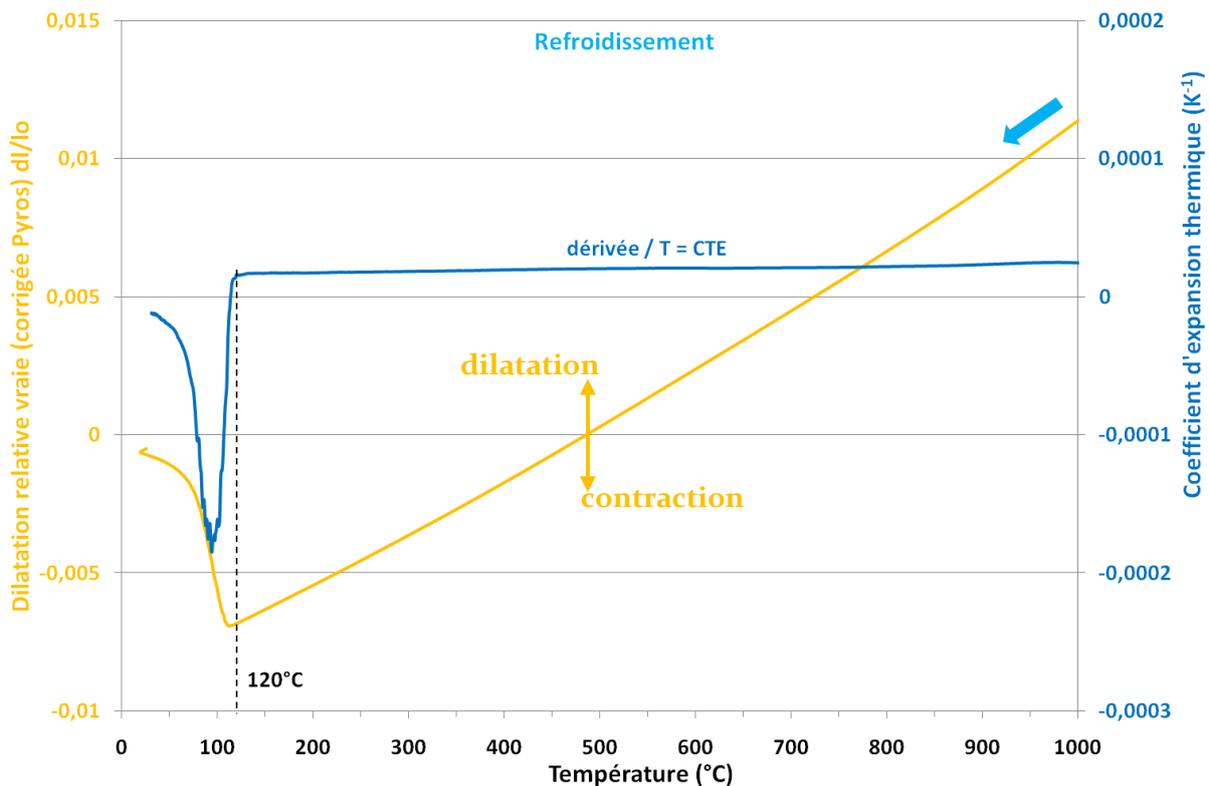


Figure 37 : dilatation relative au cours d'un refroidissement à 50°C/min à partir de 1050°C et sa dérivée. La figure se lit de droite à gauche : de 1000 à 20°C.

La dérivée de la dilatation relative, sur les plages de température ne présentant pas de transformation de phase, représente le *coefficient d'expansion thermique (CTE)* de la phase pure ou du mélange de phases [MUR81]. Nous faisons l'hypothèse que l'expansion thermique d'un mélange binaire est la moyenne des coefficients des phases pures, pondérée de leur fraction volumique (loi des mélanges). Dans le cas présent, cette situation correspond à l'intervalle [900°C ; 200°C], sur lequel le **CTE moyen est $20,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$** . Notons qu'il varie avec la température : entre 25 et $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aux bornes de l'intervalle.

Dès lors qu'une transformation de phase a lieu, le CTE du mélange varie puisque, d'une part, la fraction de chaque phase évolue, et d'autre part, il se produit un changement de structure

cristalline (qui induit une dilatation ou bien une contraction). C'est pourquoi la transformation de phase se traduit par une variation du CTE et donc de la dilatation relative.

Sur la Figure 37, la dilation brutale à 120°C signe le début de la transformation martensitique. En revanche, on ne distingue pas la fin de la transformation, ce qui signifie que la température de fin de transformation martensitique, M_f , est inférieure à la température ambiante.

La Figure 38 reproduit la même courbe de dilatation que la Figure 37, à laquelle est superposé le thermogramme obtenu par calorimétrie, dans des conditions similaires (refroidissement à 50°C/min à partir de 1050°C).

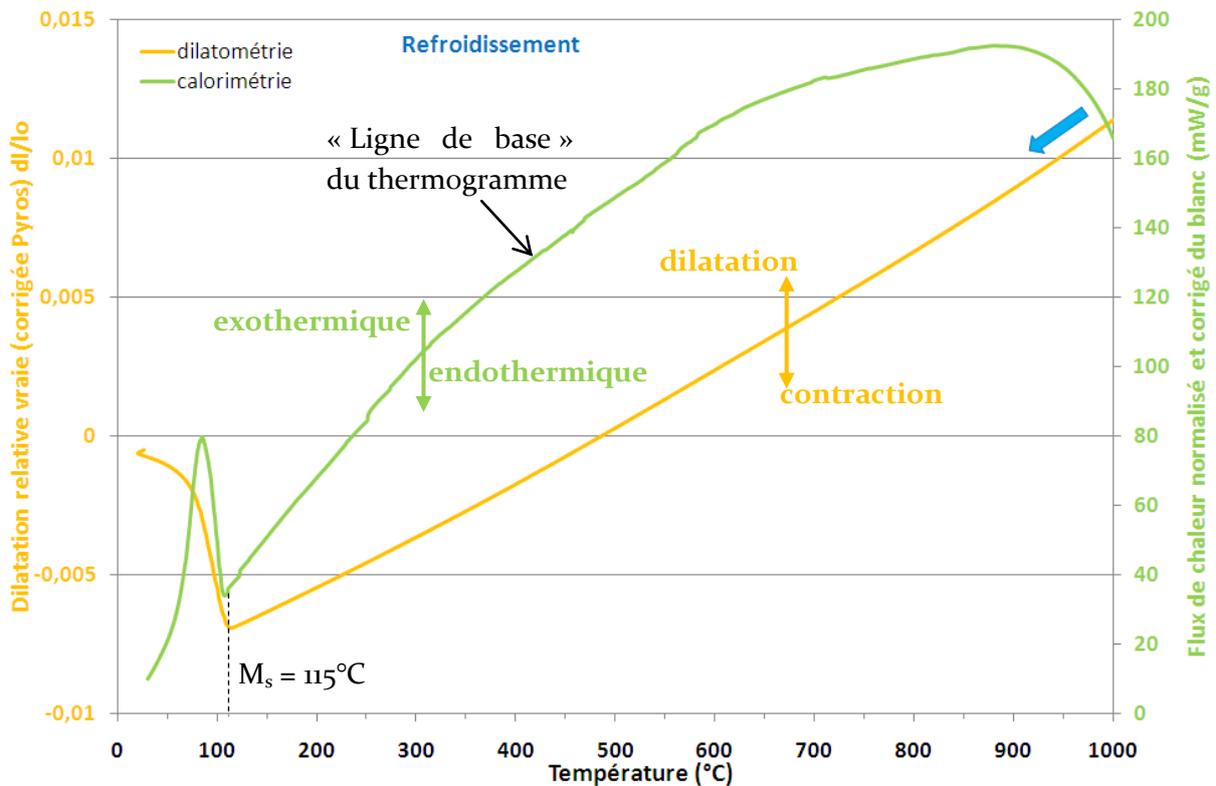


Figure 38 : comparaison de la dilatation relative et du flux de chaleur au cours d'un refroidissement à 50°C/min à partir de 1050°C.

La vitesse de refroidissement est la plus rapide autorisée par le calorimètre, d'où les difficultés de stabilisation de la température et la ligne de base perturbée du thermogramme.

La variation du flux de chaleur, comme la courbe de dilatation, révèle un seul évènement au cours du refroidissement : à partir de 115°C un fort flux exothermique accompagne la dilatation due à la transformation martensitique.

II.1.1. Effet de la température d'austénitisation, T_a

Pour étudier l'influence de la température d'austénitisation, nous avons réalisé des cycles de calorimétrie avec des températures T_a maximales variables et une durée de palier t_a de 300 secondes. Complémentairement aux mesures *in situ* par calorimétrie, nous avons caractérisé, sur les éprouvettes ainsi traitées, la dureté et la taille des anciens grains austénitiques.

Conditions de traitement : T_a variable, $t_a = 300$ s, $V_C = 0,17^\circ\text{C/s}$, $V_R = 0,83^\circ\text{C/s}$, $T_f = 20^\circ\text{C}$; échantillons cylindriques de $\varnothing = 5$ mm et $L_o = 12$ mm, calorimètre SETARAM SETSYS EVOLUTION, logiciel SETSYS.

La Figure 39 superpose les pics exothermiques de transformation martensitique au refroidissement enregistrés pour différentes températures d'austénitisation, T_a , tous les autres paramètres restant constants.

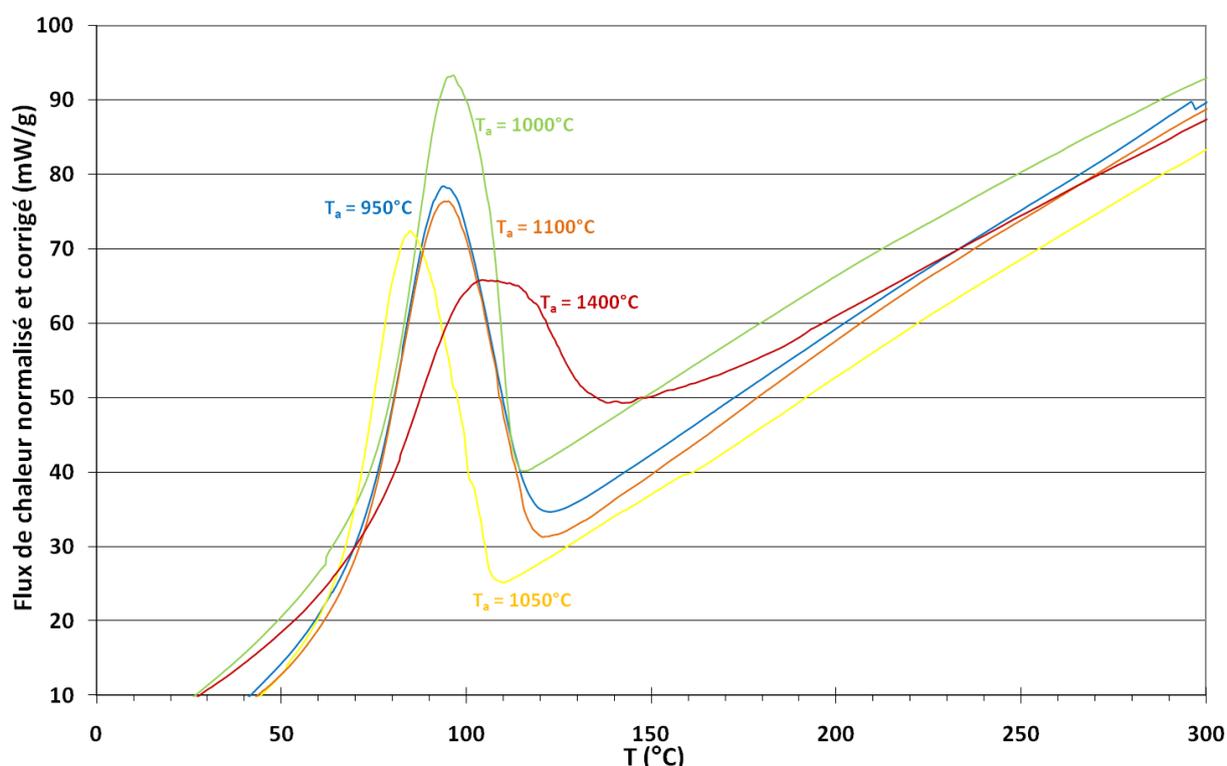


Figure 39 : flux de chaleur au cours de refroidissements à $0,83^\circ\text{C/s}$ (50°C/min) à partir de différentes T_a .

La Figure 40 ci-dessous représente l'évolution de la température M_s de début de transformation martensitique au cours du refroidissement, en fonction de la température d'austénitisation T_a .

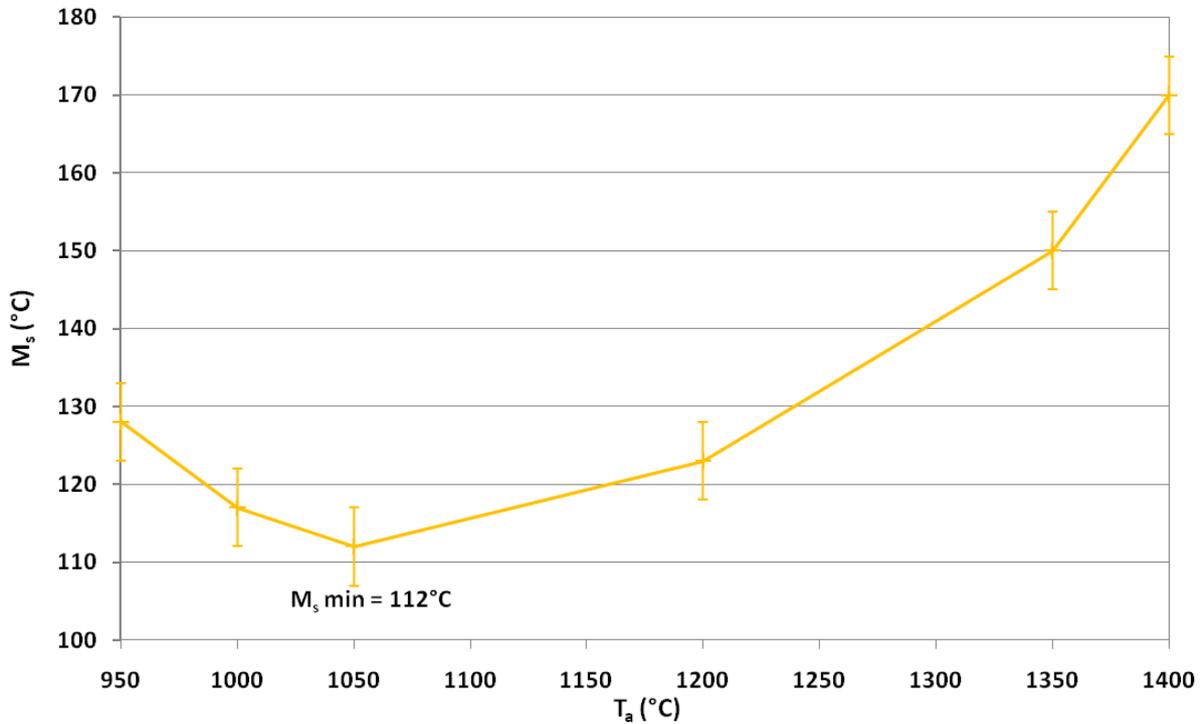


Figure 40 : évolution de la température de début de transformation martensitique au refroidissement, M_s , en fonction de la température d'austénitisation T_a ($t_a = 300$ s)

La température M_s , mesurée dans ces conditions d'austénitisation, est comprise entre 105 et 175°C, selon la température T_a . C'est l'austénitisation à 1050°C qui conduit à la température M_s minimale (112°C) et celle à 1400°C qui engendre la plus élevée (170°C).

Dans l'objectif de définir les paramètres optimaux pour l'obtention de notre état trempé de référence, on est contraint d'interpréter cette évolution. On suppose donc que la variation de M_s reflète une modification de la composition chimique de la solution solide austénitique. En effet, plusieurs formules empiriques ont été proposées pour calculer la température M_s , comme celles d'Irvine [IRV60] et d'Andrews [BAR00] :

$$M_s \text{ [IRV60]} = 571 - 474 (\% \text{ C}) - 33 (\% \text{ Mn}) - 21 (\% \text{ Mo}) - 17 (\% \text{ Cr}) - 17 (\% \text{ Ni}) - 11 (\% \text{ W}) - 11 (\% \text{ Si}) ;$$

$$M_s \text{ [BAR00]} = 539 - 423 (\% \text{ C}) - 30,4 (\% \text{ Mn}) - 17,7 (\% \text{ Ni}) - 12,1 (\% \text{ Cr}) - 11 (\% \text{ Si}) - 7 (\% \text{ Mo}).$$

Pour la composition de l'APX4, la température M_s prévue est de 135 ou 197°C selon la formule ; contrairement à celui d'Andrews, le calcul selon Irvine aboutit à un ordre de grandeur correspondant aux M_s expérimentaux. Dans les conditions expérimentales qui ont permis de tracer la Figure 40, M_s atteindrait 135°C lorsque T_a vaudrait environ 1280°C.

Ces formules empiriques montrent que tous les éléments d'alliages, qu'ils soient alphagènes ou gammagènes, abaissent la température M_s . Cette notion permet d'interpréter la Figure 40 en termes d'évolution chimique de l'austénite :

- pour $T_a = 1050^\circ\text{C}$, la température M_s minimale indique que **la mise en solution serait la plus complète**, les éléments d'addition sont vraisemblablement répartis de manière homogène dans la solution solide austénitique ;
- avant 1050°C , l'austénite formée serait plus pauvre en éléments d'alliages, en particulier en carbone, qui a l'effet le plus important sur M_s . Il peut y avoir plusieurs explications, en particulier la précipitation de carbures ;
- l'augmentation de M_s constatée pour les hautes températures pourrait être due à la formation de ferrite δ additionnelle qui a tendance à « pomper » les éléments alphagènes. Il se peut également que l'éprouvette subisse une décarburation due au maintien à haute température.

Les variations de la *dureté* et de la *taille des anciens grains austénitiques* en fonction de la température d'austénitisation T_a sont représentées sur la Figure 41.

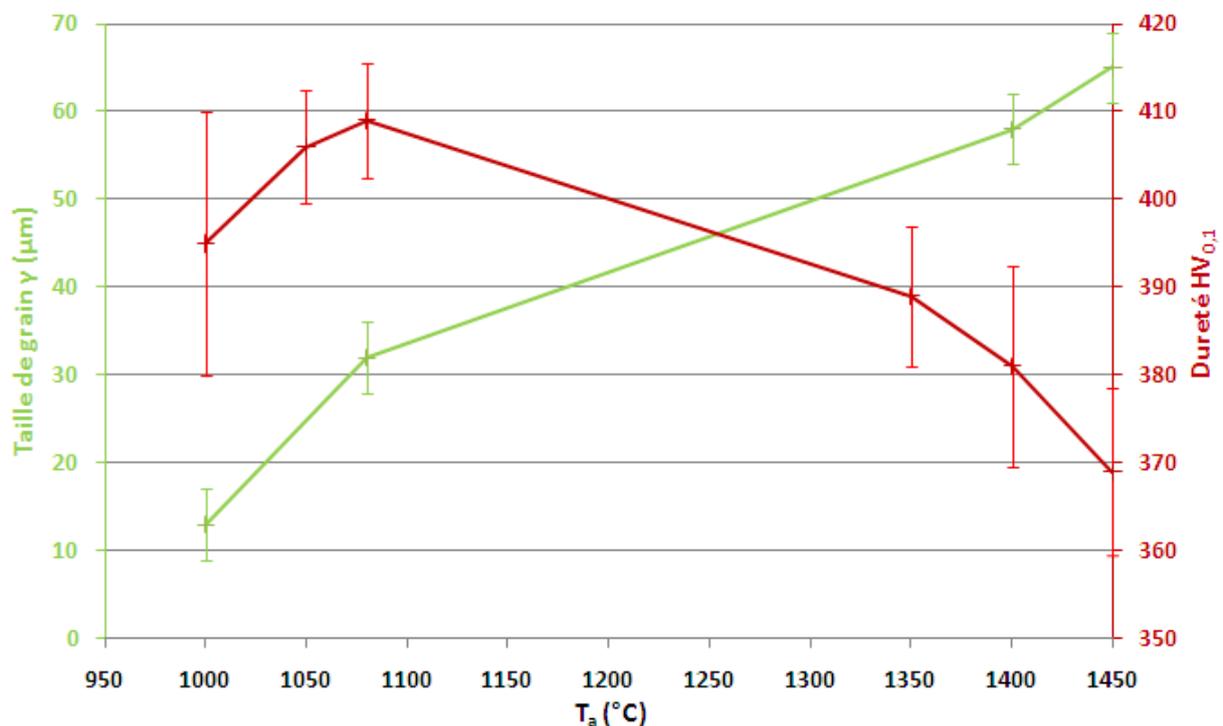


Figure 41 : évolution de la taille des anciens grains γ et de la dureté en fonction de la température d'austénitisation T_a ($t_a = 300$ s)

La dureté croît quand T_a augmente de 1000 et 1080°C , avec un maximum d'environ $410 \text{ HV}_{0,1}$, tandis que pour les températures supérieures, elle diminue jusqu'à $370 \text{ HV}_{0,1}$ pour $T_a = 1450^\circ\text{C}$. La taille de grain présente une augmentation continue avec la température T_a , de 13 à $65 \mu\text{m}$.

Pour $T_a \geq 1100^\circ\text{C}$, la dureté diminue quand la taille de grain augmente, ce qui est conforme à la loi de Hall et Petch [COLOO]. Cependant, cette diminution de la dureté au-delà de 1100°C pourrait aussi s'expliquer par une baisse de la concentration en éléments interstitiels dans la solution solide [COLOO], en particulier le carbone et l'azote. En effet, la dureté varie comme la concentration en éléments d'alliage déduite de l'évolution de M_s .

À titre d'illustration de la microstructure à température ambiante de l'alliage après austénitisation, la Figure 42 présente une micrographie de l'échantillon traité à 1320°C . La diminution de la dureté au-delà de 1100°C pourrait encore s'expliquer par l'augmentation de la quantité de ferrite δ , observable sur cette métallographie. Ceci est d'ailleurs cohérent avec le diagramme ThermoCalc tracé dans la partie I.

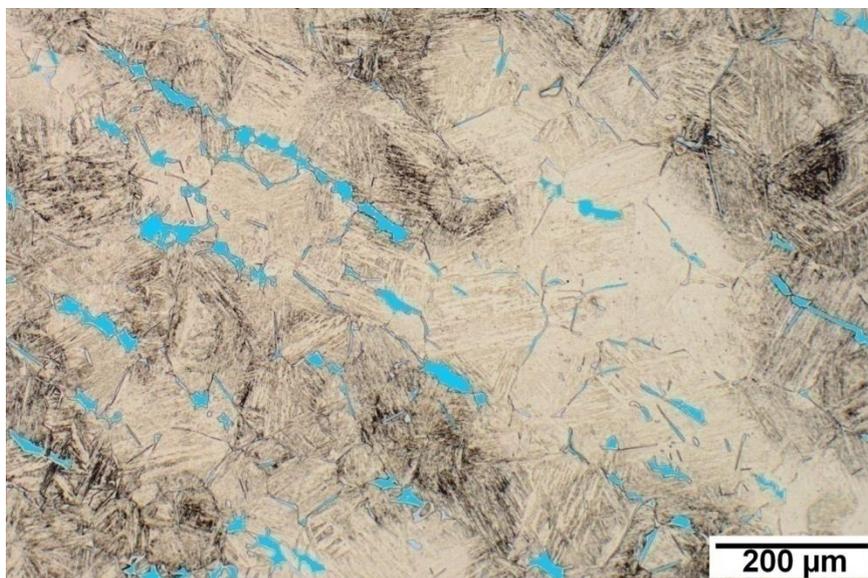


Figure 42 : micrographie optique de l'échantillon traité 5 min à 1320°C ; les îlots de ferrite ont été artificiellement colorés en bleu afin de les rendre plus visibles

En résumé, une température d'austénitisation T_a **comprise entre 1000 et 1050°C** , permet d'obtenir une température M_s **minimale** (soit la mise en solution la plus complète), une taille de grain minimale également et une dureté presque maximale, tout en limitant la fraction de ferrite δ .

II.1.2. Effet de la durée d'austénitisation, t_a

Les traitements d'austénitisation du paragraphe précédent étaient délibérément courts, pour isoler l'effet de la température T_a . À présent, nous présentons l'effet de la durée t_a de ce traitement, en fixant $T_a = 1050^\circ\text{C}$. À cette fin, nous avons testé, en *dilatométrie de trempe*, trois durées d'austénitisation différentes : dix, vingt et trente minutes.

Conditions de traitement : t_a variable, $T_a = 1050^\circ\text{C}$, $V_C = 10^\circ\text{C/s}$, $V_R = 100^\circ\text{C/s}$, $T_f = 20^\circ\text{C}$; échantillon parallélépipédiques $2 \times 2 \times 12$ mm, dilatomètre de trempe ADAMEL-LHOMARGY DT1000, logiciel Supervision DT1000.

Comme au paragraphe précédent, nous observons les effets du paramètre t_a sur :

- la température M_s ;
- la dureté ;
- la taille des anciens grains austénitiques.

Les évolutions sont tracées dans la Figure 43.

Remarque : Nous précisons que les valeurs du paragraphe précédent correspondant à $t_a = 300$ s et $T_a = 1050^\circ\text{C}$ ne sont pas représentées sur la Figure 43 en raison de vitesses de chauffage et de refroidissement trop différentes. L'influence de ces paramètres V_R et V_C fera l'objet des analyses développées dans le paragraphe suivant et dans le paragraphe II.2.2 (page 114), respectivement.

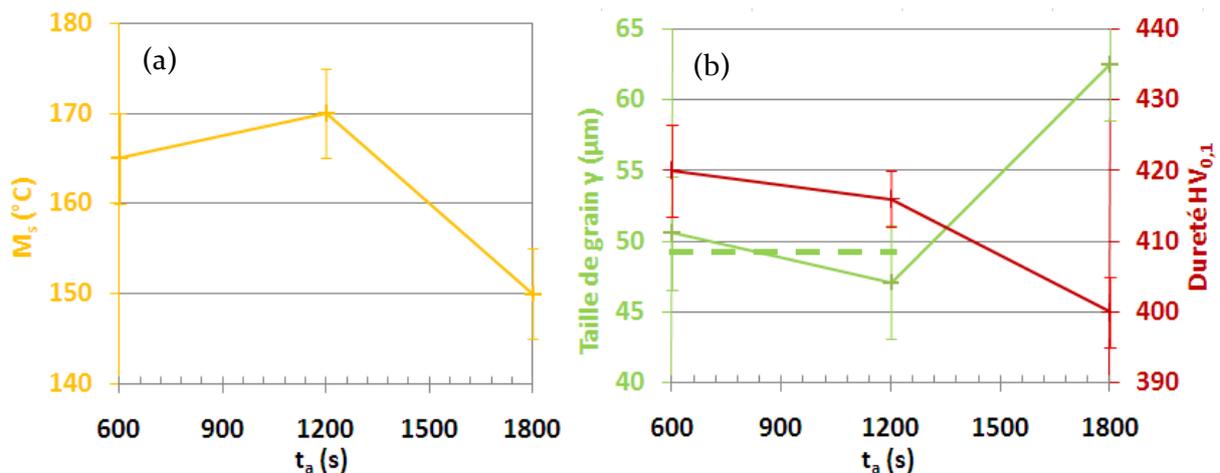


Figure 43 : évolution (a) de la température de début de transformation martensitique au refroidissement, M_s , (b) de la taille de grain γ et de la dureté en fonction de la durée d'austénitisation ($T_a = 1050^\circ\text{C}$)

La Figure 43 (a) révèle que l'allongement du traitement d'austénitisation à 1050°C se traduit dans un premier temps par une légère augmentation de la température M_s , qui atteint une valeur maximale pour $t_a = 1200$ s, puis dans un second temps par une diminution, pour $t_a = 1800$ s. Les courbes de la Figure 43 (b) montrent que l'accroissement de t_a jusqu'à 1200 s affecte peu la dureté et la taille des grains d'austénite. Par contre, au-delà de cette durée, la taille de grain augmente et la dureté diminue.

Par conséquent, pour la température T_a de 1050°C et dans les conditions de V_C et V_R appliquées, si l'on se réfère à ce qui a été déduit des essais à T_a variable, la durée optimale d'austénitisation serait $t_a = 1200$ s du point de vue de la taille de grain et de la dureté. Cependant, l'évolution de M_s conduit à une conclusion différente : selon le même raisonnement que décrit pour les essais à T_a variable, la mise en solution serait la meilleure après 1800 secondes d'austénitisation à 1050°C.

On en conclut que, pour la géométrie des éprouvettes testées dans cette étude et pour cette vitesse de chauffe rapide, 600 secondes ne sont pas suffisantes pour réaliser une bonne mise en solution et qu'il ne faut pas dépasser une durée de 1800 secondes pour éviter un grossissement excessif des grains d'austénite.

II.1.3. Incidence de la vitesse de refroidissement, V_R

L'effet de la vitesse de refroidissement, V_R , est généralement traduit par un *diagramme TRC* (*Transformation Refroidissement Continu*). Ce mode de représentation est particulièrement adapté lorsque de multiples phénomènes sont susceptibles de se produire en fonction de la vitesse V_R .

Dans cet objectif, nous avons testé des vitesses de refroidissement allant de 0,05 à 100°C/s. Ni le calorimètre et ni le dilatomètre conventionnel ne permettent de refroidir à 100°C/s. Pour cette partie de l'étude, nous avons donc utilisé un *dilatomètre de trempe*, grâce auquel les vitesses de refroidissement sont mieux maîtrisées.

Conditions de traitement : V_R variable, $T_a = 1050^\circ\text{C}$, $t_a = 1800$ s, $V_C = 10^\circ\text{C/s}$, $T_f = 20^\circ\text{C}$; dilatomètre de trempe.

L'austénitisation a été réalisée dans le dilatomètre, avec des paramètres constants : $T_a = 1050^\circ\text{C}$ et $t_a = 1800$ s, choisis de manière à garantir une bonne mise en solution. Pour chaque vitesse de refroidissement V_R , la variation de longueur d'une éprouvette refroidie de 1050 à 20°C a été enregistrée. Chaque vitesse est représentée par une courbe (température en fonction du temps) ; les points correspondant à un début ou à une fin de transformation de phase, de précipitation ou de dissolution sont matérialisés sur chaque courbe puis reliés pour définir les domaines d'existence des différentes phases. Le diagramme TRC ainsi tracé pour l'APX4 est représenté sur la Figure 44.

Les températures de début et de fin de transformation de la martensite en austénite au cours du chauffage, A_s et A_f , sont matérialisées sur l'axe des ordonnées, elles ont été établies pour une vitesse de chauffage rapide de 10°C/s.

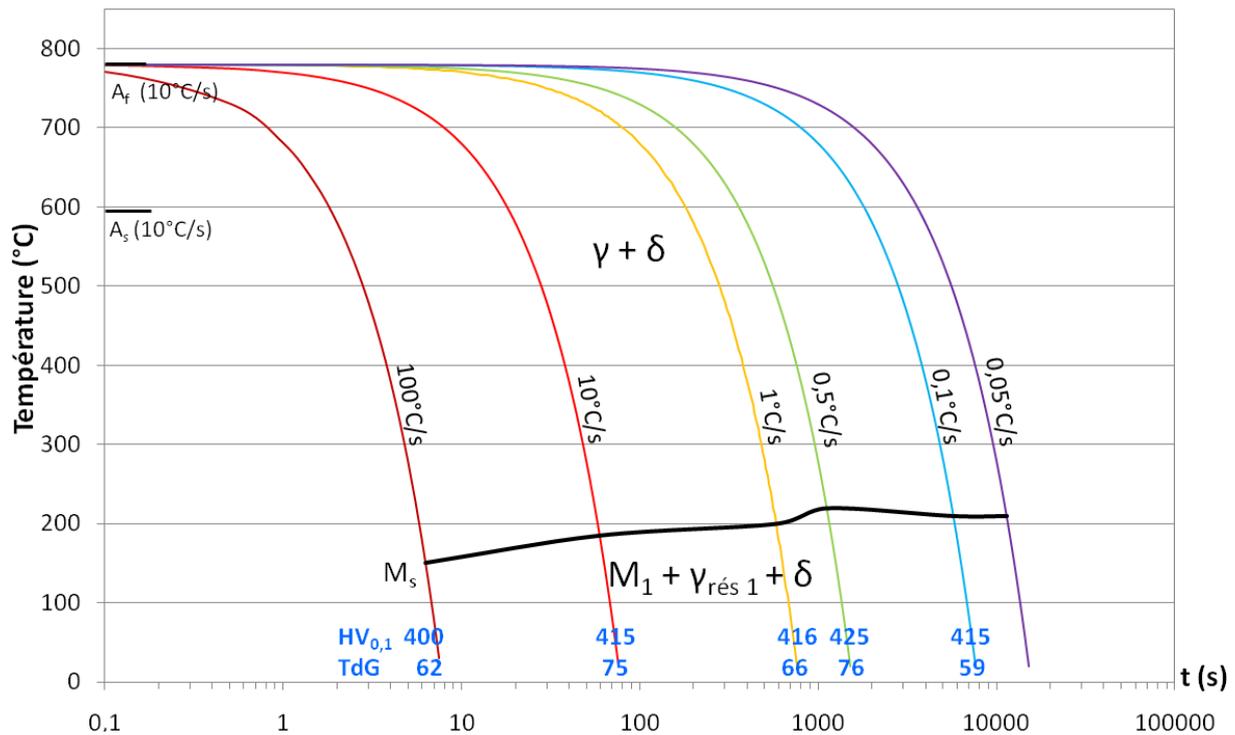


Figure 44 : diagramme TRC de l'APX4 (austénitisation à $T_a = 1050^\circ\text{C}$ et $t_a = 1800\text{ s}$)

L'amplitude de la variation de la température M_s en fonction de V_R est assez faible : quand la vitesse de refroidissement diminue de 100°C/s à $0,5^\circ\text{C/s}$, M_s augmente de 150 à 220°C , puis ne varie quasiment plus pour les vitesses inférieures.

Comme explicité au début du chapitre, la température M_f de fin de transformation martensitique est inférieure à la température ambiante. De ce fait, la ligne correspondant à M_f ne peut pas être représentée sur le TRC. La seule délimitation que l'on peut reporter sur le diagramme TRC de cet acier sépare le domaine constitué d'austénite γ et de ferrite δ de celui comprenant les trois phases : martensite (M_1), austénite ($\gamma_{rés,1}$) et ferrite δ .

La dureté et la taille de grain reportées sur le diagramme ont été mesurées sur les éprouvettes ayant subi les cycles thermiques. On constate que ces deux caractéristiques varient peu avec la vitesse de refroidissement. La taille de grain oscille entre 60 et $75\ \mu\text{m}$. La dureté est de l'ordre de $415\ \text{HV}_{0,1}$.

Remarque : La vitesse de refroidissement n'influe pas sur le CTE.

La vitesse de refroidissement V_R a peu d'influence sur la dureté et la taille de grain austénitique de l'acier APX4. D'autre part, celui-ci est très « trempant » : entre $0,05$ et 100°C/s , aucune autre transformation de phase que la transformation martensitique n'a été mise en évidence. Cependant, la température M_s est plus faible pour les vitesses les plus rapides ($V_R > 1^\circ\text{C/s}$), ce qui pourrait signifier que des phénomènes de précipitation auraient eu lieu au cours des refroidissements lents [GHE85][RIG02][BAL98] ; ce qui n'est pas souhaitable industriellement.

II.1.4. Effet de la température finale de trempe, T_f

Au paragraphe précédent, nous avons constaté que la température M_f était inférieure à 20°C , cela signifie que la transformation martensitique reste inachevée à cette température. Dans ce cas, la température finale de trempe est d'une importance déterminante quant à l'état métallurgique résultant.

Nous n'avons pas consacré d'étude spécifique à ce paramètre mais nous pouvons isoler, parmi tous les essais réalisés en *dilatométrie de trempe*, toutes vitesses de chauffe et de refroidissement confondues, ceux dont la température maximale est de 1030°C et dont la température finale de trempe est soit de 20°C soit de -100°C .

Conditions de traitement : $T_a = 1030^\circ\text{C}$, t_a , V_C et V_R variables ($0,1 \leq V_C \leq 50^\circ\text{C/s}$ et $V_R = 0,8$ ou 100°C/s), $T_f = 20$ ou -100°C ; dilatomètre de trempe.

Les valeurs moyennes de fraction d'austénite résiduelle, de M_s et de M_f , calculées¹ sur ces résultats (six cycles dilatométriques pour $T_f = 20^\circ\text{C}$ et 5 pour $T_f = -100^\circ\text{C}$), sont restituées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : influence de la température finale de trempe sur la transformation martensitique ($T_a = 1030^\circ\text{C}$)

T_f ($^\circ\text{C}$)	$\gamma_{\text{rés 1}}$ (%)	M_s ($^\circ\text{C}$)	M_f ($^\circ\text{C}$)
20	20	130 ± 10	< 20
-100	0		9 ± 2

On constate que la température moyenne M_s est tout à fait cohérente avec celle calculée selon la formule d'Irvine [IRV60] (135°C) au paragraphe II.1.1. La température M_f se situe autour de 9°C .

La méthode de calcul de la fraction d'austénite résiduelle par dilatométrie de trempe est peu précise, c'est pourquoi on aura recours à d'autres techniques par la suite. En particulier, un dosage par diffraction neutronique de l'austénite résiduelle présente dans l'état trempé de référence ($T_f = 20^\circ\text{C}$) sera présenté ultérieurement (page 96).

¹ La méthode de calcul employée pour la détermination de la fraction d'austénite résiduelle a été détaillée dans les techniques expérimentales, à la fin de la première partie.

II.1.5. Caractérisations mécaniques et microstructurales de l'état trempé de référence

À l'aide des résultats présentés dans les paragraphes précédents, nous sommes en mesure de définir les paramètres du cycle d'austénitisation-trempe qui sera appliqué systématiquement pour la préparation des éprouvettes utilisées par la suite. Certaines de ces éprouvettes ont servi à la caractérisation mécanique et microstructurale de l'état trempé de référence.

Des éprouvettes, prélevées dans un lopin d'APX₄ livré par Aubert & Duval, ont subi une nouvelle **austénitisation** d'une **quinzaine de minutes** (900 à 1200 s) après stabilisation de la température à **(1030 ± 5)°C** sous atmosphère protectrice de gaz neutre (hélium). Pour le **refroidissement**, les éprouvettes ont été transférées dans la partie froide du four, où un balayage d'hélium permet d'atteindre une vitesse moyenne rapide ($V_R \sim 15^\circ\text{C/s}$ calculée entre 1030 et 150°C et diminuant ensuite entre 150 et 20°C).

Remarque : un refroidissement à -100°C aurait permis d'éliminer l'austénite résiduelle, mais, d'une part, il aurait été moins représentatif de l'état trempé industriel, et d'autre part, cela aurait imposé un dispositif expérimental contraignant.

Conditions de traitement : $T_a = 1030^\circ\text{C}$, $t_a = 15 \text{ min}$, $V_C \sim 10^\circ\text{C/s}$, $V_R \sim 15^\circ\text{C/s}$, $T_f \sim 20^\circ\text{C}$; four PYROX.

Sur les éprouvettes ainsi traitées, des essais de traction et de résilience ont été réalisés. Par ailleurs, des observations par microscopie (optique, MEB, MET), des dosages chimiques par EDS et des diffractogrammes de rayons X, sur des échantillons de même origine, ont permis de préciser la microstructure de l'état de référence.

(a) Caractérisation mécanique

Trois essais de *traction uniaxiale* à 20°C ont été réalisés sur l'état de référence avec une vitesse de déformation de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La Figure 45 illustre l'allure de la courbe de traction enregistrée dans ces conditions. Les valeurs moyennes des caractéristiques obtenues sont reportées dans le Tableau 9.

Conditions des essais de traction : $T_{\text{essai}} = 19^\circ\text{C}$, vitesse de déformation = $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, éprouvettes cylindriques (section de la partie utile = 4 mm, longueur utile = 20 mm) ; machine INSTRON 4507, cellule de force : 200 kN, extensomètre INSTRON type 2620 602 de longueur utile 12,5 mm avec une course de +/- 2,5 mm.

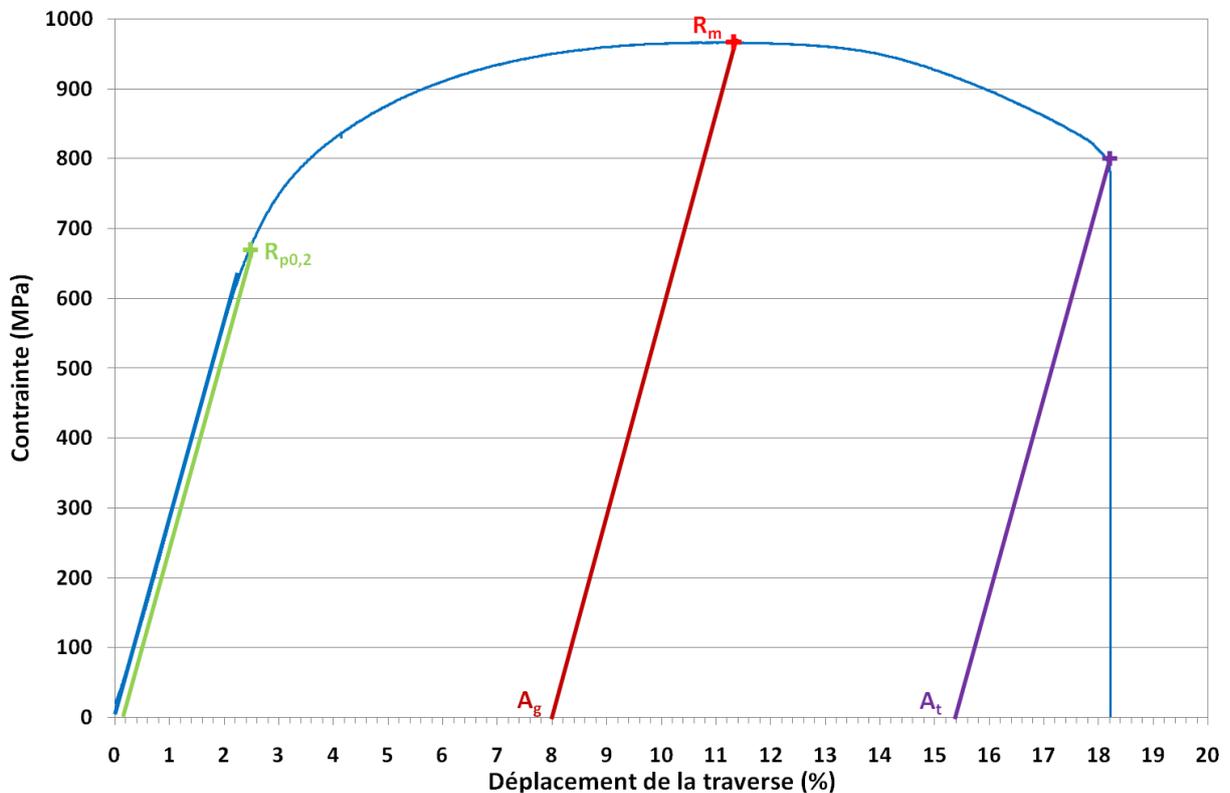


Figure 45 : exemple d'une courbe de traction expérimentale obtenue sur l'état trempé de référence, à 20 °C

Tableau 9 : propriétés de l'état trempé de référence en traction uniaxiale à 20 °C

R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A_g (%)	A_t (%)
960 ± 5	662 ± 3	$8 \pm 0,2$	15 ± 1

Des essais de *résilience* à différentes températures comprises entre - 200 et + 300°C ont permis de tracer la *courbe de transition fragile-ductile* de l'état trempé de référence.

Pour conserver la cohérence avec des essais réalisés antérieurement dans le cadre de l'étude des matériaux industriels (voir la partie IV), nous n'avons pas utilisé la géométrie préconisée par la norme, mais une géométrie dite « mini-Charpy » : 3^*4^*27 mm.

Conditions des essais de résilience : $T_{\text{essai}} = -196$ à $+300^{\circ}\text{C}$, durée de mise en température à -100°C : 1 h, stabilisation de $T_{\text{essai}} (\pm 2^{\circ}\text{C})$: 20 à 30 min, géométrie mini-Charpy 3^*4^*27 mm, entaille en V ; mini-mouton pendule ZWICK RKP50 (énergie disponible : 50 J).

Remarque : Le traitement thermique d'austénitisation-trempe a été effectué avant l'usinage de finition pour éviter l'oxydation de l'entaille.

À partir d'un essai de rupture par choc, on tire trois informations¹ : l'énergie de rupture, le taux de cristallinité et l'expansion latérale. L'évolution de ces trois caractéristiques en fonction de la température d'essai est représentée sur la Figure 46.

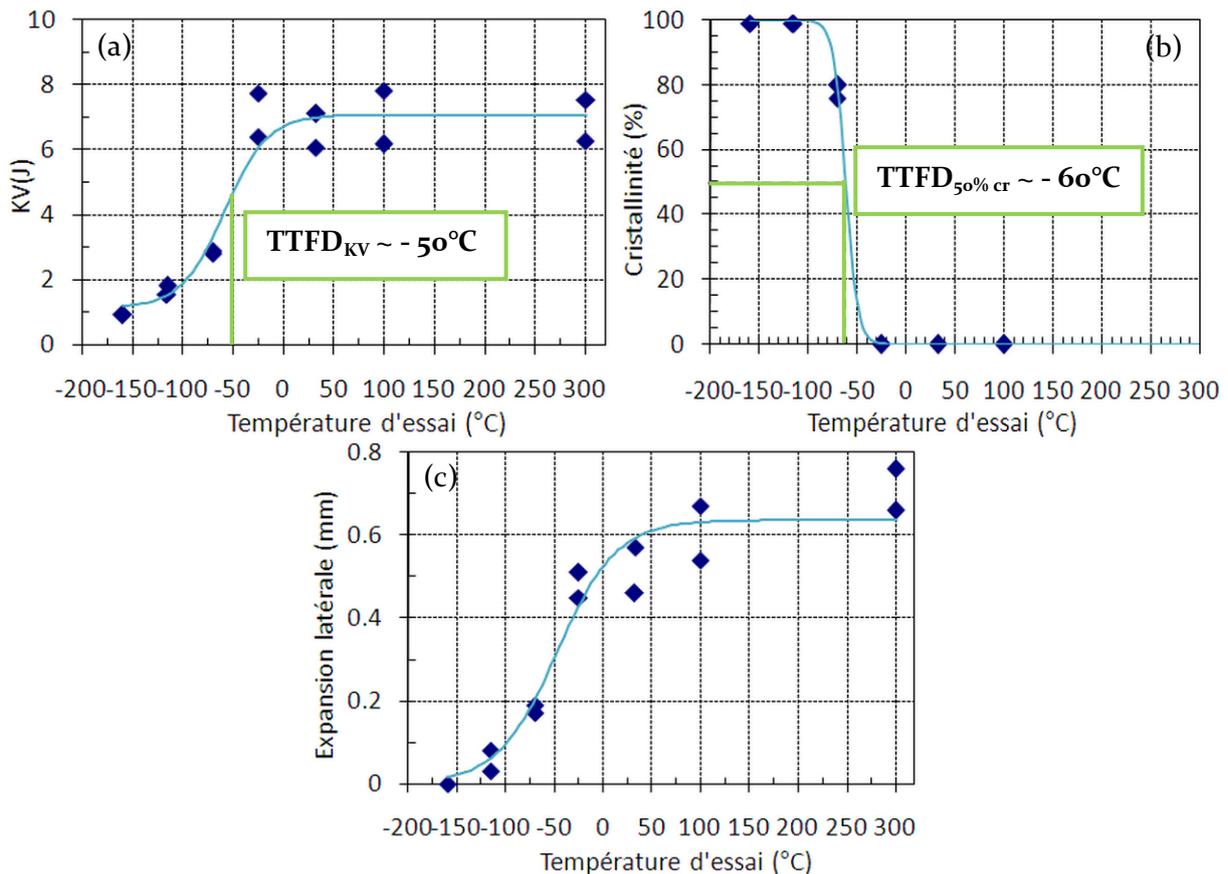


Figure 46 : courbes en (a) énergie, (b) cristallinité et (c) expansion latérale en fonction de la température d'essai, pour l'état trempé de référence ($T_a = 1030^{\circ}\text{C}$, $t_a = 15$ min)

¹ Voir le glossaire, partie I.

Pour tous les essais à température inférieure à -70°C , l'énergie de rupture est faible ($< 3 \text{ J}$), la cristallinité est importante ($> 70 \%$) et l'expansion latérale nulle ou très faible ($< 0,2 \text{ mm}$). Ceci caractérise un comportement majoritairement fragile ; alors que les caractéristiques inverses observées au-delà de -30°C sont révélatrices d'une rupture essentiellement ductile. L'intervalle de température situé entre ces deux comportements antagonistes est la zone de **transition fragile-ductile** [FRA07].

Il y a plusieurs façons de définir la température de transition (TTFD) :

- sur le graphe des données en énergie, la TTFD est la température du point de la courbe d'interpolation dont l'énergie est égale à $E_{\text{fragile}} + (E_{\text{ductile}} - E_{\text{fragile}}) / 2$;
- sur le graphe des données en cristallinité, la transition est habituellement définie par la valeur de 50 % de cristallinité.

Pour l'état trempé de référence, la TTFD est donc d'environ -55°C .

La Figure 47 illustre cette notion de transition du comportement en rupture en montrant l'évolution des fractographies (acquises par MEB FEG) en fonction de la température d'essai.

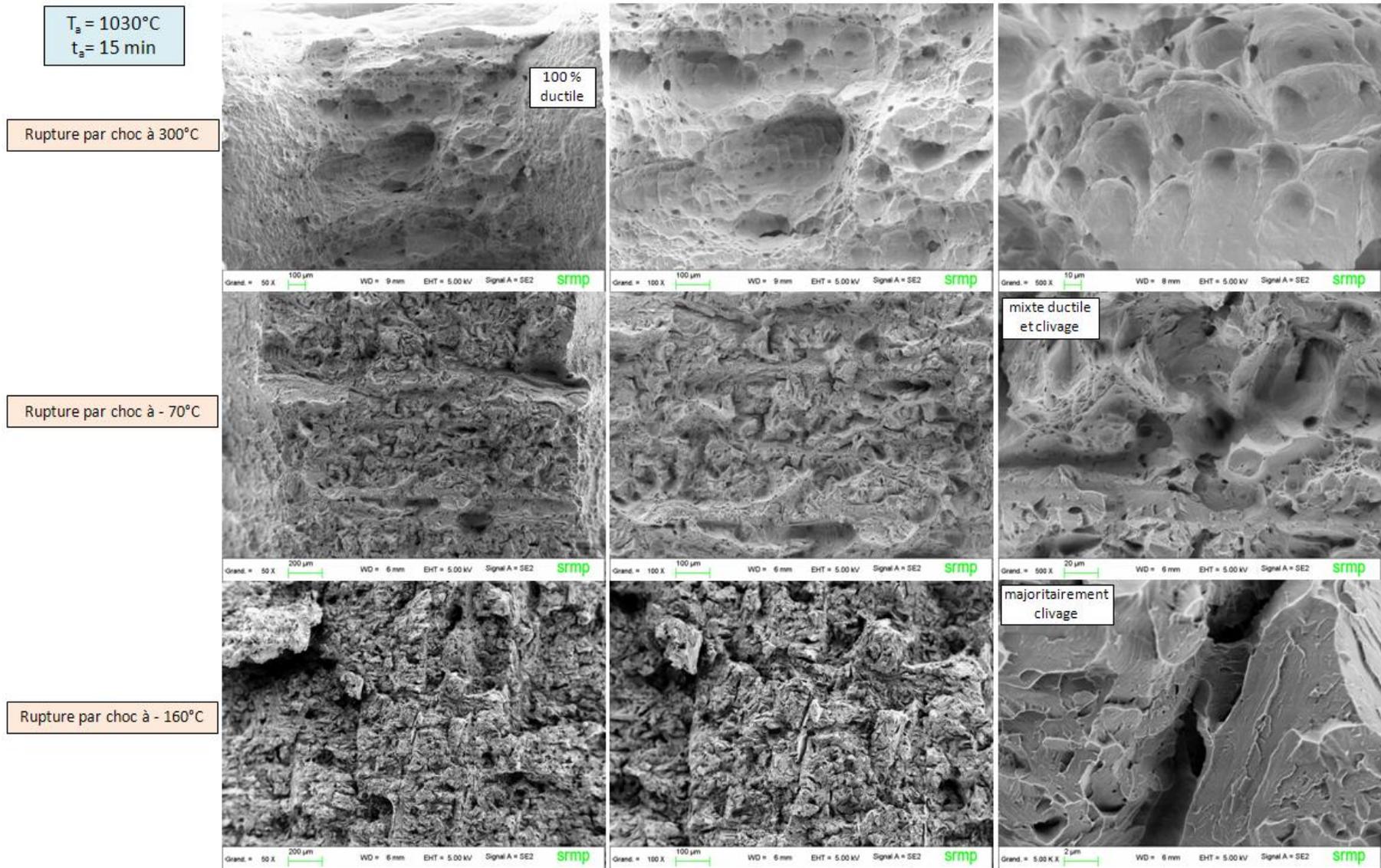


Figure 47 : faciès de rupture des éprouvettes de résilience dans l'état trempé de référence, rompues à différentes températures

Le comportement ductile, observé pour la température d'essai de 300°C, est caractérisé par des cupules d'arrachement ductile, au fond desquelles on distingue parfois de petits carbures. Lorsque l'essai de rupture par choc est réalisé à basse température (-160°C), l'APX4 trempé de référence se comporte de façon fragile : le faciès de rupture montre essentiellement des zones de clivage. La température de -70°C, dans la zone de transition fragile-ductile, provoque une rupture mixte, présentant des caractéristiques des deux types de rupture.

(b) Caractérisation microstructurale

Les analyses microstructurales par microscopies optique et électronique et les dosages élémentaires ont été réalisés sur des échantillons préparés dans les conditions résumées ci-dessous.

Conditions d'élaboration :

Échantillons MO et MEB : polissage mécanique sur disques SiC, finition silice colloïdale, attaque chimique Beaujard.

Lame mince : polissage mécanique SiC, meulage concave avec pâte diamantée, abrasion ionique.

Réplique extractive : polissage mécanique SiC, finition silice colloïdale, attaque chimique Villela, dépôt de carbone (~15 nm), extraction des répliques dans réactif de Villela.

Conditions d'observation : MO Olympus, MEB FEG JEOL JSM 6400F, MET JEOL JEM 2100 LaB₆ : imagerie en champ clair sur lame mince et réplique extractive carbonée, diffraction en aire sélectionnée ou Nano Beam Diffraction (NBD) sur lame mince.

Analyse chimique : EDS OXFORD Instruments (logiciel Inca) au MEB et EDS JEOL JED 2300 (Analysis Program) au MET.

La microstructure de cet état de référence a la particularité d'être difficile à révéler par attaque chimique. Parmi nos différents essais, nous présentons notre meilleur résultat, obtenu grâce à l'attaque de Beaujard.

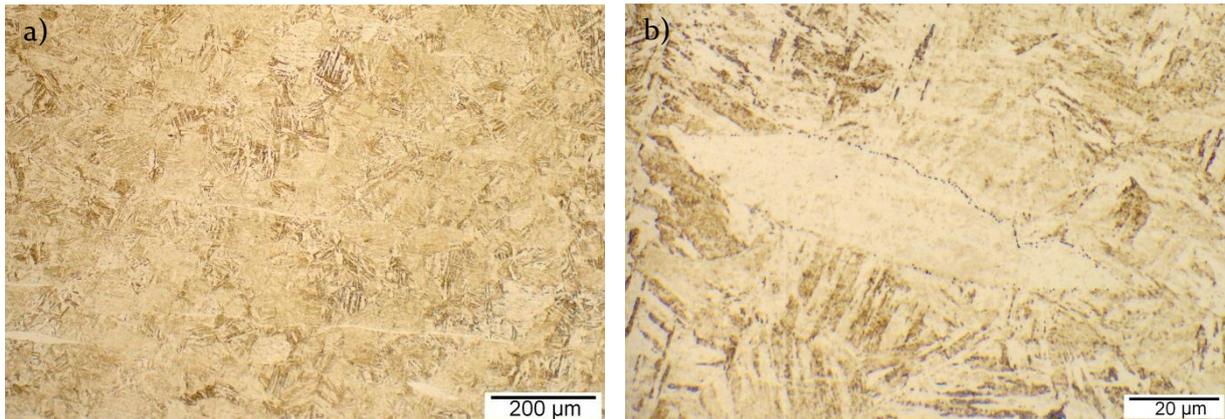


Figure 48 : micrographies (MO) de l'état trempé de référence ($T_a = 1030^\circ\text{C}$, $t_a = 15 \text{ min}$)

On observe sur les *micrographies optiques* de la Figure 48 des bandes fines qui semblent orientées selon une direction préférentielle, cette forme est caractéristique de la ferrite δ [ALDo4]. L'image (a), de faible grandissement, montre la présence de paquets de lattes, mais il n'est pas possible de discerner les joints des anciens grains austénitiques γ . À un grandissement supérieur, sur la métallographie (b), on distingue la composition interne des paquets de lattes. Notons la présence d'une « décoration » de l'interface entre l'îlot de ferrite et la matrice par des « grains » sombres. Ceux-ci ont été identifiés comme étant des résidus (carbone) de cracking de l'éthanol utilisé au cours de la préparation de l'échantillon.

Afin d'observer la microstructure fine de cet échantillon, on a eu recours à la *Microscopie Électronique à Balayage* (Figure 49).

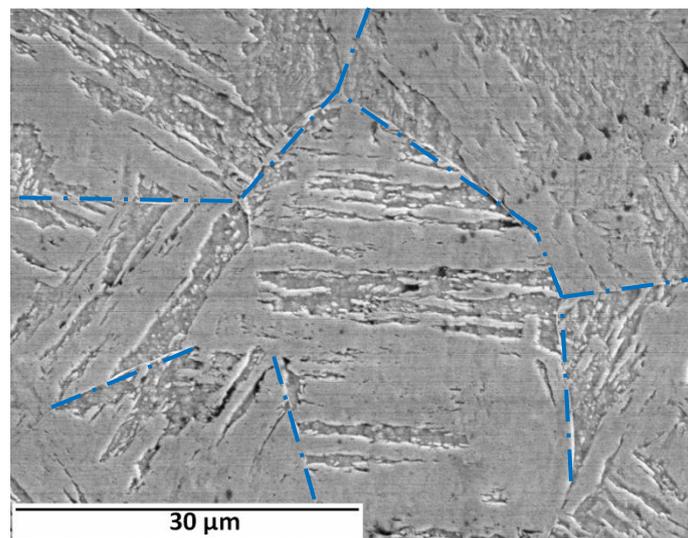


Figure 49 : micrographie par MEB de l'état trempé de référence ($T_a = 1030^\circ\text{C}$, $t_a = 15 \text{ min}$)

Sur cette micrographie, on parvient à délimiter plusieurs zones à l'intérieur desquelles les lattes semblent parallèles. Cependant, l'attaque chimique n'a pas pu révéler correctement les lattes.

La *Microscopie Électronique par Transmission sur lame mince* n'est pas tributaire de l'attaque chimique et permet de résoudre la structure intérieure des paquets de lattes observés par MEB. La Figure 50 (a), montre une succession de lattes martensitiques accolées, avec des orientations cristallines différentes responsables du contraste. Tous les clichés de diffraction que nous avons étudiés correspondent au réseau cubique centré et aux distances interréticulaires de la martensite, comme celui présenté sur la Figure 50 (b).

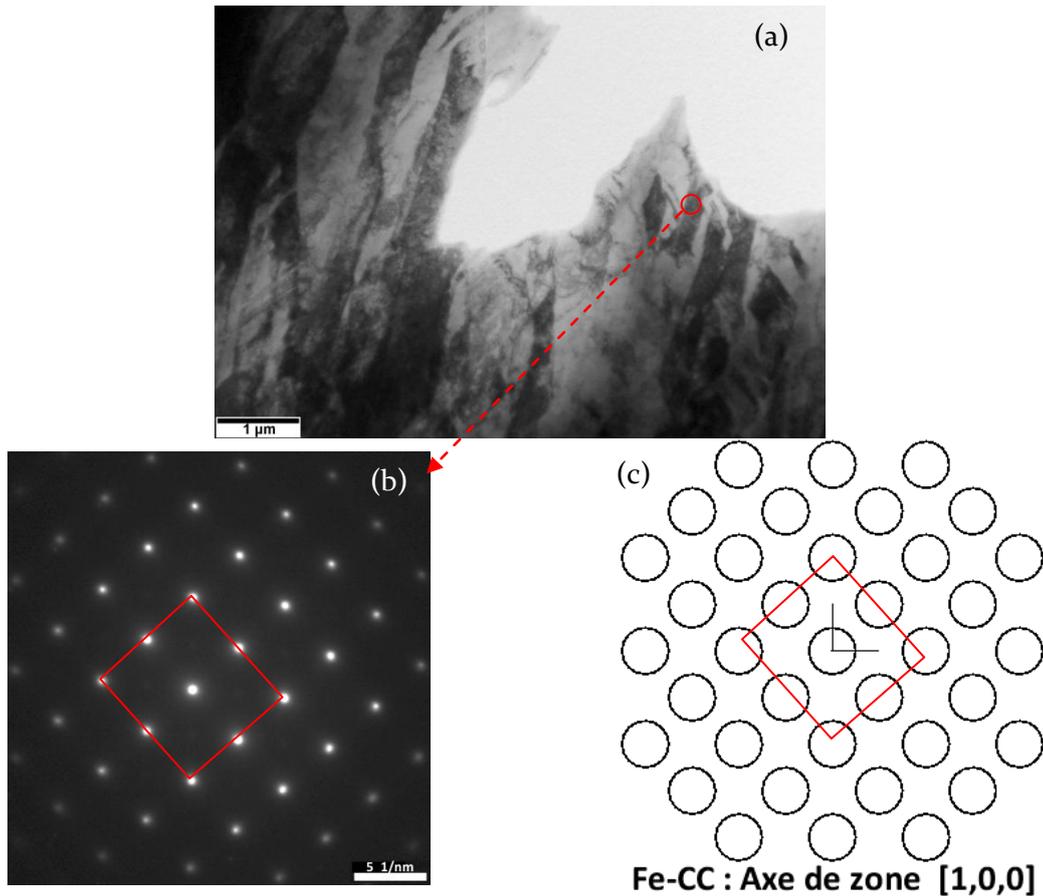


Figure 50 : MET sur lame mince (a) imagerie en champ clair, (b) Nano Beam Diffraction et (c) simulation du cliché de diffraction théorique par EMS Online ; état trempé de référence ($T_a = 1030^\circ\text{C}$, $t_a = 15 \text{ min}$)

On note une légère distorsion du cliché expérimental (b) par rapport à la simulation (c).

Aucun des moyens d'examen ci-dessus n'a permis l'observation d'austénite résiduelle, $\gamma_{\text{rés}}$, dans cet état métallurgique. Des échantillons d'APX4 dans l'état trempé de référence ont donc été caractérisés par *diffraction de neutrons* pour tenter de doser la fraction austénitique.

Conditions d'acquisition : $\lambda = 1,225 \text{ \AA}$, $t_{\text{acquisition}} = 24 \text{ h}$; réacteur Orphée, ligne 3T2.

Le diffractogramme ainsi obtenu est visible sur la Figure 51.

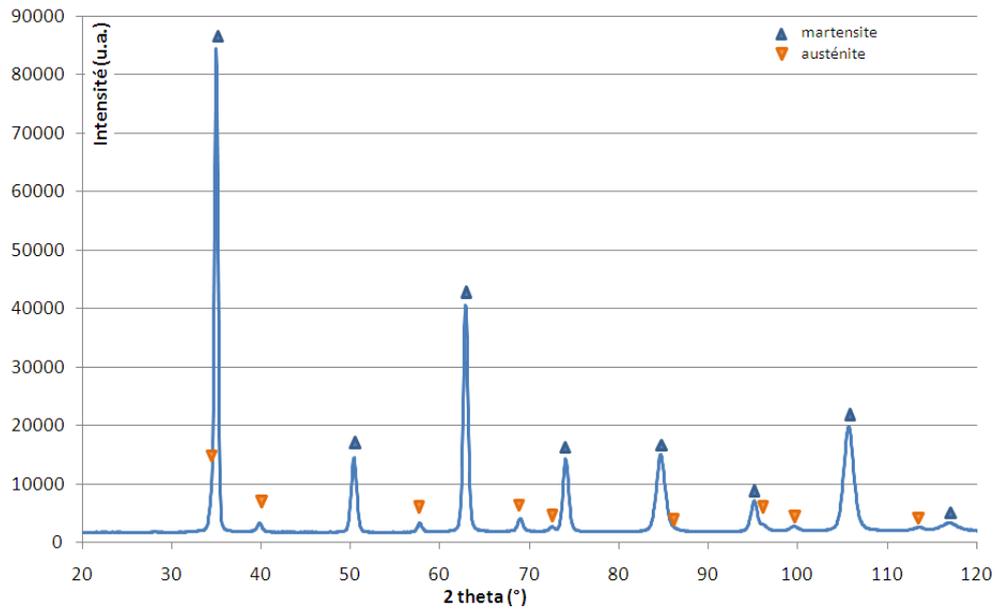


Figure 51 : diffractogramme de neutrons enregistré sur l'état trempé de référence

L'analyse quantitative par la méthode Rietveld aboutit à une teneur de 6 % **en volume d'austénite résiduelle**, $v_{\text{rés}}$, dans l'état trempé de référence. Cependant, on ignore quelle est sa morphologie, puisqu'il n'a pas été possible de l'observer.

(c) Caractérisation chimique

Les observations par MEB et MET permettent une analyse locale de la composition chimique, par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS). Le Tableau 10 rapporte les résultats d'analyses effectuées dans la ferrite δ et dans la matrice martensitique, il rappelle également les teneurs mesurées par fusion d'échantillons massifs (présentées au paragraphe I.8, page 68). La Figure 52 montre la localisation des pointés réalisés au MEB.

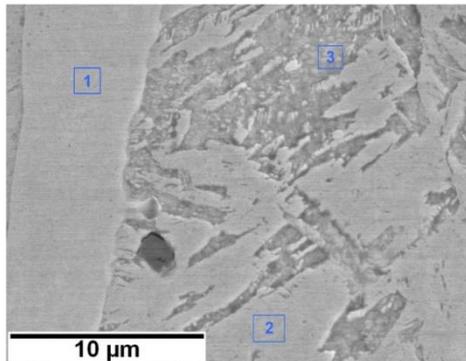


Tableau 10 : analyses chimiques par EDS, au MEB (pointés 1, 2 et 3) et au MET (LM)

% massique		Cr	Ni	Mo	Mn
Ferrite δ	1	21,5	2,1	1,3	1,3
Matrice martensitique	2	17,6	3,5	0,7	0,5
	3	18	4,4	1	0,7
	LM	15,3	4,6	1,6	-
Analyse volumique	§ I.8	16	4,8	1	0,9

Figure 52 : MEB sur l'état trempé de référence

L'analyse élémentaire de la ferrite δ (Tableau 10, mesure 1) met en évidence un enrichissement en chrome (+ 5,5 %), en molybdène et en manganèse, ainsi qu'un appauvrissement en nickel, par rapport aux teneurs mesurées sur un échantillon massif. Les pointés d'analyse n°2 et 3, situés dans la matrice, montrent un enrichissement en chrome de ces zones proches de la ferrite. Les teneurs en Ni, Mo et Mn sont voisines des valeurs déduites de l'analyse volumique, aux incertitudes de mesure près. La composition chimique de la matrice mesurée sur la lame mince est très proche des teneurs mesurées sur les échantillons massifs, ce qui vérifie la cohérence des différents moyens d'analyse.

Comme on peut l'observer sur la Figure 53, on ne distingue sur la réplique extractive qu'un relief du film carboné, vraisemblablement dû à des différences d'attaque chimique en fonction de l'orientation cristalline des lattes. Les points noirs de dimensions trop importantes ne doivent pas être confondus avec des précipités (résidus du traitement d'extraction). Ceux-ci n'ont pas été mis en évidence dans la matrice martensitique brute de trempe.

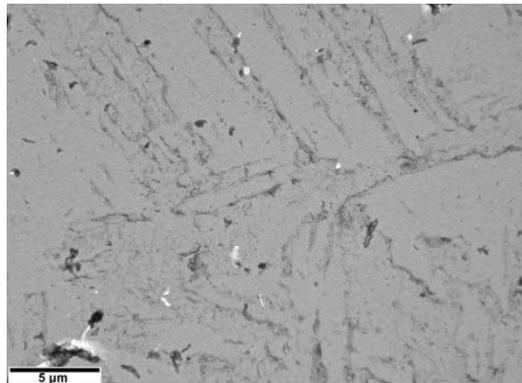


Figure 53 : MET sur réplique extractive carbonée de l'état trempé de référence

Le Tableau 11 résume les principales caractéristiques morphologiques, cristallines et chimiques connues à ce stade de l'étude, pour les trois phases en présence dans l'état trempé de référence.

Tableau 11 : caractéristiques métallurgiques de l'état trempé de référence

($T_a = 1030^\circ\text{C}$ $t_a = 15$ min)

Phase	% pds	Morphologie	Taille	Réseau cristallin	Paramètre de maille	% Cr	% Ni
Martensite	91	lattes	$l \sim 0,5 \mu\text{m}$ $L \sim 10 \mu\text{m}$	CC	$2,8785 \text{ \AA}$	15 - 18	4 - 4,6
Austénite	6	?	?	CFC	$3,5897 \text{ \AA}$?	?
Ferrite	3	îlots allongés	$l \sim 10 \mu\text{m}$ $L \sim 500 \mu\text{m}$	CC	Non différenciée de la martensite	21	2

Les analyses thermiques ont permis de mesurer, d'une part, l'influence des paramètres de la mise en solution, T_a et t_a , et d'autre part, l'influence des conditions de la trempe : V_R et T_f . De ces résultats, on a pu tirer les conditions optimales de traitement thermique conduisant à l'état trempé de référence :

- $1000 < T_a < 1050^\circ\text{C} \Rightarrow T_a = 1030^\circ\text{C}$;
- $600 < t_a < 1800 \text{ s} \Rightarrow t_a \sim 900 \text{ s}$;
- $V_R > 1^\circ\text{C/s} \Rightarrow V_R \sim 15^\circ\text{C/s}$;
- $T_f = 20^\circ\text{C}$.

Les analyses mécaniques et microstructurales ont permis de connaître précisément les caractéristiques de cet état trempé de référence, résumées par la Figure 54.

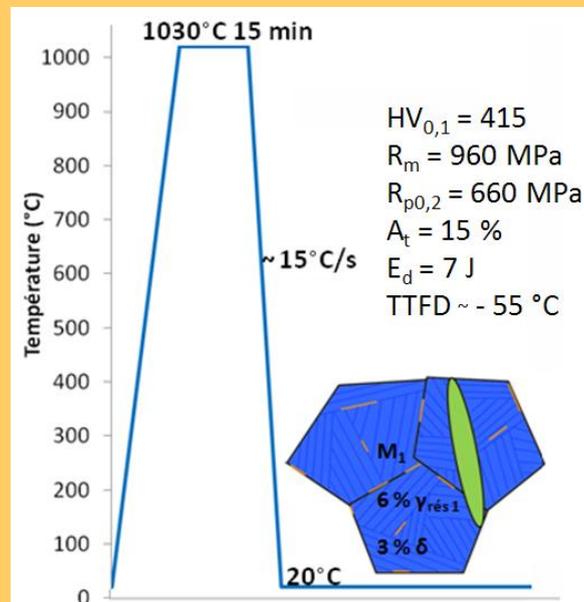
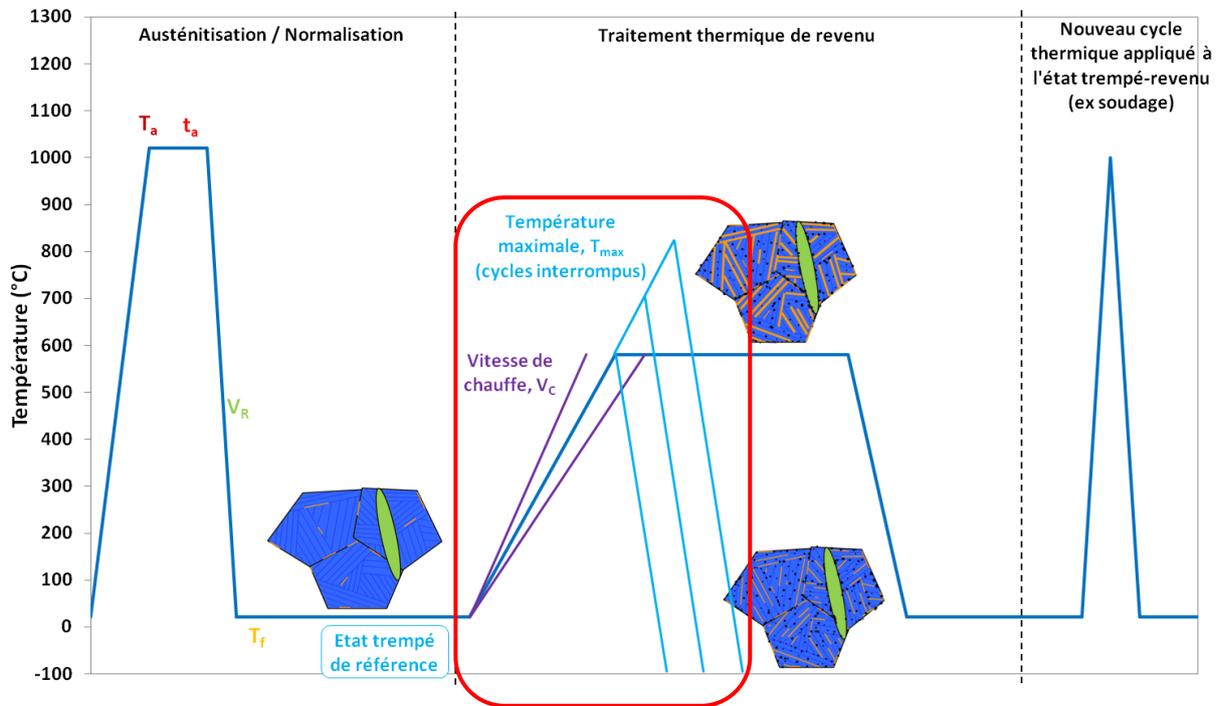


Figure 54 : schéma de synthèse de l'état trempé de référence

Il est admis (voir le paragraphe I.4.5, page 46) que les caractéristiques mécaniques de l'état brut de trempe ne sont pas celles visées pour les applications industrielles de l'APX4. Afin d'améliorer ses caractéristiques, cet état est soumis à un traitement thermique de revenu. Nous avons donc entrepris une étude systématique de ce traitement. Les résultats sont développés dans les chapitres suivants.

II.2. Résultats relatifs à l'analyse du chauffage à partir de l'état trempé de référence



Comme l'indique le schéma ci-dessus, les résultats développés dans ce chapitre se rapportent à la première étape du traitement de revenu – à savoir le chauffage de l'alliage initialement dans l'état trempé de référence.

On a plus spécifiquement analysé, par des expériences de dilatométrie et de DRX réalisées in situ, l'influence de la vitesse de chauffage V_C sur le processus de transformation de phase $M \rightarrow \gamma_{rév}$.

Dans un second temps, nous tenterons d'évaluer la quantité d'austénite de réversion, $\gamma_{rév}$ formée lors de chauffages à différentes températures T_{max} et surtout sa stabilité au cours du refroidissement. Pour cette étude, on procédera de manière indirecte en analysant in situ le refroidissement de cycles interrompus de dilatométrie.

Rappelons que dans le chapitre bibliographique (paragraphe I.4.1, page 36), nous avons présenté des calculs, réalisés sous ThermoCalc, d'après lesquels pour des températures d'équilibre comprises entre 400 et 1200°C, la réversion $M \rightarrow \gamma$ se manifesterait entre 500 et 750°C (Figure 55).

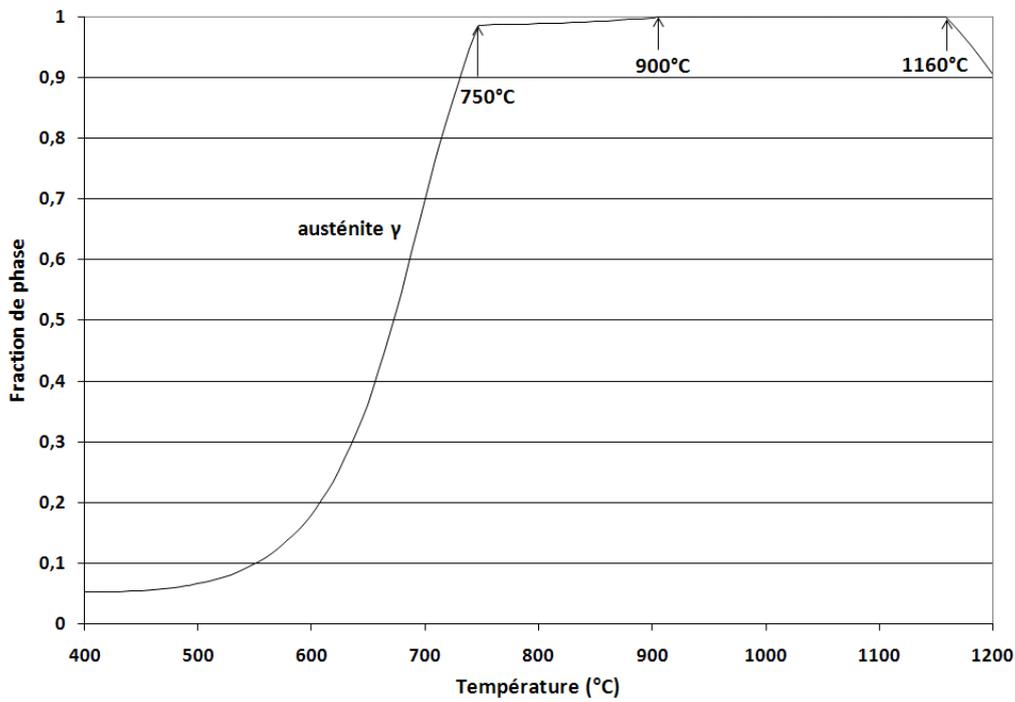


Figure 55 : évolution de la fraction d'austénite en fonction de la température d'équilibre (ThermoCalc)

On note qu'à basse température ($< 500^\circ\text{C}$), ThermoCalc prédit une fraction d'austénite à l'équilibre d'environ 6 %, ce qui coïncide avec la quantité d'austénite résiduelle dosée par neutrons dans l'état trempé de référence.

D'après ThermoCalc, à 750°C , la structure d'équilibre serait quasiment 100 % austénitique. Mais ces calculs ne permettent pas de connaître la cinétique de la réversion. On va donc chercher à évaluer l'effet de la vitesse de chauffage.

Dans un premier temps, on étudiera, par dilatométrie et calorimétrie, la réversion au cours de chauffages complets (de 20 à 1050°C) à *vitesse lente*. Puis, par DRX *in situ* (par *paliers en température*), on évaluera, en fonction de la température, la fraction d'austénite de réversion, $\gamma_{\text{rév}}$, ainsi que l'évolution des paramètres de maille des phases concernées. Enfin, l'influence de la vitesse de chauffage V_C sera déterminée par dilatométrie de trempe.

Dans un second temps, on caractérisera, par *dilatométrie de trempe*, l'effet de la température maximale imposée lors de cycles interrompus, T_{max} , sur la transformation martensitique, cela avec des vitesses de chauffage V_C *lentes ou rapides*.

II.2.1. Analyse de la réversion $M \rightarrow \gamma$ à vitesse de chauffage, V_C , lente

Les techniques de *calorimétrie* et de *dilatométrie* sont toutes deux dédiées à l'étude *in situ* des transformations de phases et des phénomènes relatifs à la précipitation. Basées sur des principes radicalement différents, ces deux techniques sont complémentaires, l'une renseignant sur les phénomènes induisant des flux thermiques et l'autre détectant les variations volumiques. Ainsi, sur la Figure 56, nous comparons le *thermogramme* et la *courbe de dilatation* enregistrés lors d'un chauffage à la même vitesse V_C de $0,17^\circ\text{C/s}$.

Conditions de traitement : $T_a = 1050^\circ\text{C}$, $t_a = 5 \text{ s}$, $V_C = 0,17^\circ\text{C/s}$, $V_R = 0,83^\circ\text{C/s}$, $T_f = 20^\circ\text{C}$; calorimètre et dilatomètre conventionnel.

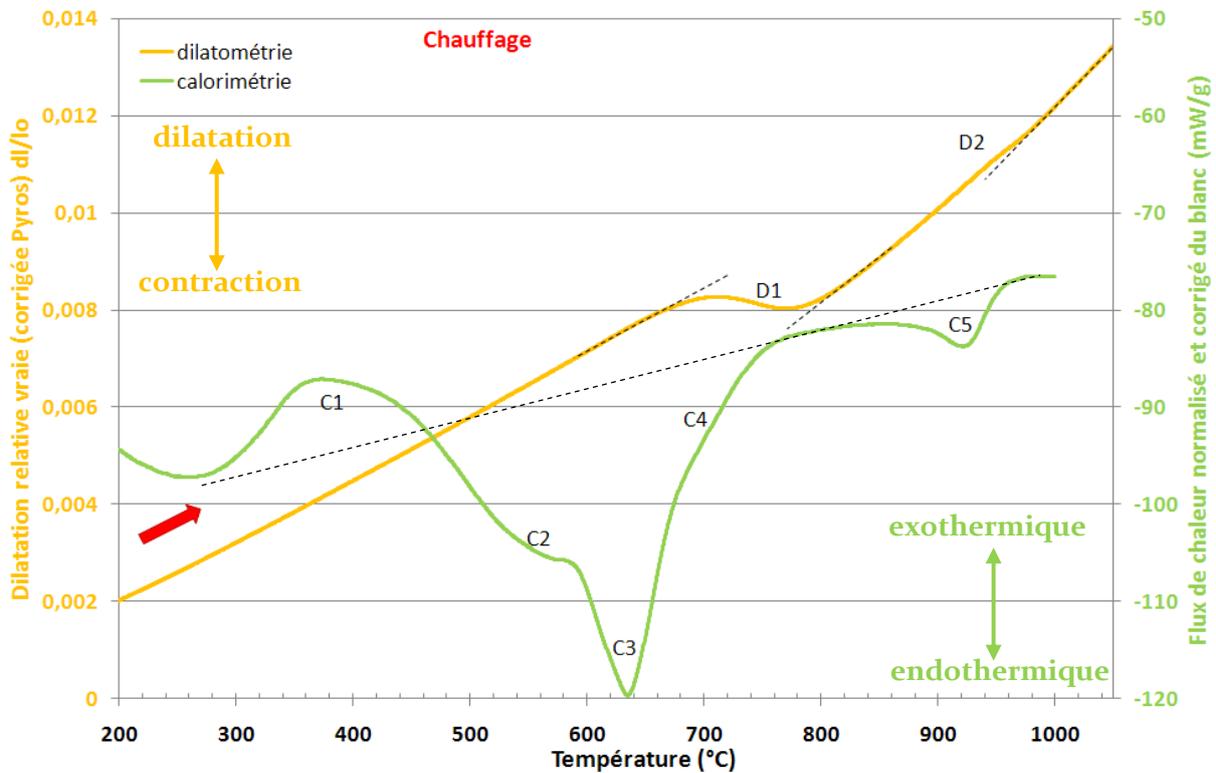


Figure 56 : comparaison de la dilatation relative et du flux de chaleur au cours d'un chauffage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1050°C , à partir de l'état trempé de référence ($T_a = 1030^\circ\text{C}$, $t_a = 15 \text{ min}$, $V_R = 15^\circ\text{C/s}$)

Comme on le constate sur la Figure 56, il n'y a pas de correspondance évidente entre les deux courbes. Le *thermogramme* s'avère difficile à interpréter, notamment en raison d'une ligne de base non monotone.

Le premier signal enregistré (C_1) entre 280 et 470°C , flux exothermique, pourrait être attribué à la restauration de la martensite, car la bibliographie indiquait qu'il n'y avait pas de précipitation avant 400°C .

Entre 470 et 780°C, plusieurs phénomènes sont à l'origine du signal : trois « pics » endothermiques (C₂, C₃ et C₄). Le pic C₂ apparaît sur le domaine de température correspondant à la précipitation (450 – 600°C). Il est en partie recouvert par le fort signal C₃ entre 580 et 670°C, qui, selon Gherbi [GHE85], peut être attribué à la transition de Curie (620°C). Le pic C₄, entre 670 et 750°C, pourrait être dû à la transformation de phase M → γ .

Enfin, entre 880 et 960°C, le pic endothermique C₅ correspondrait à la dissolution des carbures conjointement à la fin de la transformation M → γ , phénomènes prévus par ThermoCalc sur cette plage de température.

Digression : température de Curie

Dans le but de tester la validité de l'interprétation du pic C₃ en termes de transition magnétique, une expérience de caractérisation de l'aimantation en fonction de la température a été réalisée dans un four de traitement thermique.

*Un échantillon parallélépipédique (12*2*2 mm³) dans l'état trempé de référence a été « collé » par magnétisme à un aimant relié à un thermocouple puis chauffé jusqu'à 800°C. Au cours du chauffage, le four devant être fermé, l'observation de la position de l'échantillon s'est faite à intervalles réguliers de façon à détecter la plage de température dans laquelle l'échantillon se détache de l'aimant. Pendant le refroidissement, l'observation a pu être directe, la porte du four étant ouverte. Les résultats de trois essais consécutifs sont présentés dans le Tableau 12 ci-dessous.*

Tableau 12 : estimation de la température de Curie

		Essai 1	Essai 2	Essai 3
Chauffage	Chute de l'échantillon	690 - 710°C	< 700°C	650°C
Refroidissement	Montée de l'échantillon vers l'aimant	510°C	500°C	500°C

La perte des propriétés d'aimantation est détectée à température différente de la transition inverse car la force magnétique varie en fonction de la distance échantillon - aimant. En dessous du point de Curie, la force de contact due au flux magnétique est supérieure à la force gravitationnelle. Lorsque le rapport des deux forces s'inverse, l'échantillon se détache de l'aimant. Lors du refroidissement à partir d'une température supérieure au point de Curie, la position initiale de l'échantillon est sur le plancher du four, à 1 cm environ de l'aimant. L'échantillon remonte vers l'aimant au moment où la force d'aimantation devient supérieure à la gravité, or la force d'aimantation à une distance d'un centimètre est inférieure à la force de même nature s'exerçant lors du contact de l'échantillon avec l'aimant.

*Par conséquent, on considérera plutôt comme température de Curie celle mesurée lors du chauffage, bien que la mesure soit moins aisée. En calorimétrie, on estime la **température de Curie à 656°C**, au chauffage, ce qui est en accord avec la gamme 650 – 700°C mise en évidence dans le four. On confirme donc l'interprétation précédemment avancée pour ce pic endothermique au chauffage.*

Compte tenu de la superposition de la précipitation, de la transition magnétique et de la transformation de phase M → γ , la calorimétrie n'est pas la technique la mieux adaptée pour caractériser la transformation M → γ , d'autant moins que l'effet thermique associé apparaît faible.

La *courbe de dilatation* au chauffage est plus aisée à interpréter. Elle présente une première contraction marquée entre 650 et 840°C (D1), qui correspond approximativement au pic endothermique C₄, avec cependant un désaccord quant à la température finale. Ensuite, une seconde contraction est enregistrée entre 940 et 1000°C environ (D2). Bien que de faible amplitude, cette dernière a été observée au cours de tous les cycles dilatométriques à vitesse de chauffage, V_C, lente. Elle ne coïncide avec aucun signal thermique enregistré par calorimétrie.

On sait calculer le coefficient d'expansion thermique (CTE) au chauffage sur le domaine quasi-linéaire, en l'absence de transformation de phase (page 77). On l'estime, entre 100 et 600°C, à $12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pour comparaison, Leymonie [LEY] a mesuré un CTE de $12,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 250 et 350°C sur un APX₄ trempé à $\sim 1^\circ\text{C/s}$ après une mise en solution d'une heure à 1020°C. Bien que les conditions de traitement et d'acquisition ne soient pas rigoureusement identiques, cette valeur coïncide avec la nôtre.

Concernant l'exploitation de cet enregistrement pour le calcul de la fraction de phase austénitique formée, deux interprétations sont possibles :

1. soit on fait l'hypothèse que la transformation de phase a lieu entre 650 et 840°C, la seconde contraction correspondant à un autre phénomène ;
2. soit on considère que les deux contractions sont dues à deux étapes successives de la « même » transformation de phase ($M \rightarrow \gamma$).

Ces deux hypothèses donnent lieu à des dépouillements par la méthode des segments inverses (détaillée dans les techniques expérimentales, page 73) tout à faits différents, représentés sur la Figure 57. La quantité initiale d'austénite ($\gamma_{\text{rés.1}}$) est connue d'après la diffraction de neutrons (6 % volumique). Dans la mesure où ce raisonnement concerne la transformation $M \rightarrow \gamma$, il néglige la fraction de ferrite δ ($\sim 3\text{-}4\%$) qui n'apparaît donc pas sur la Figure 57.

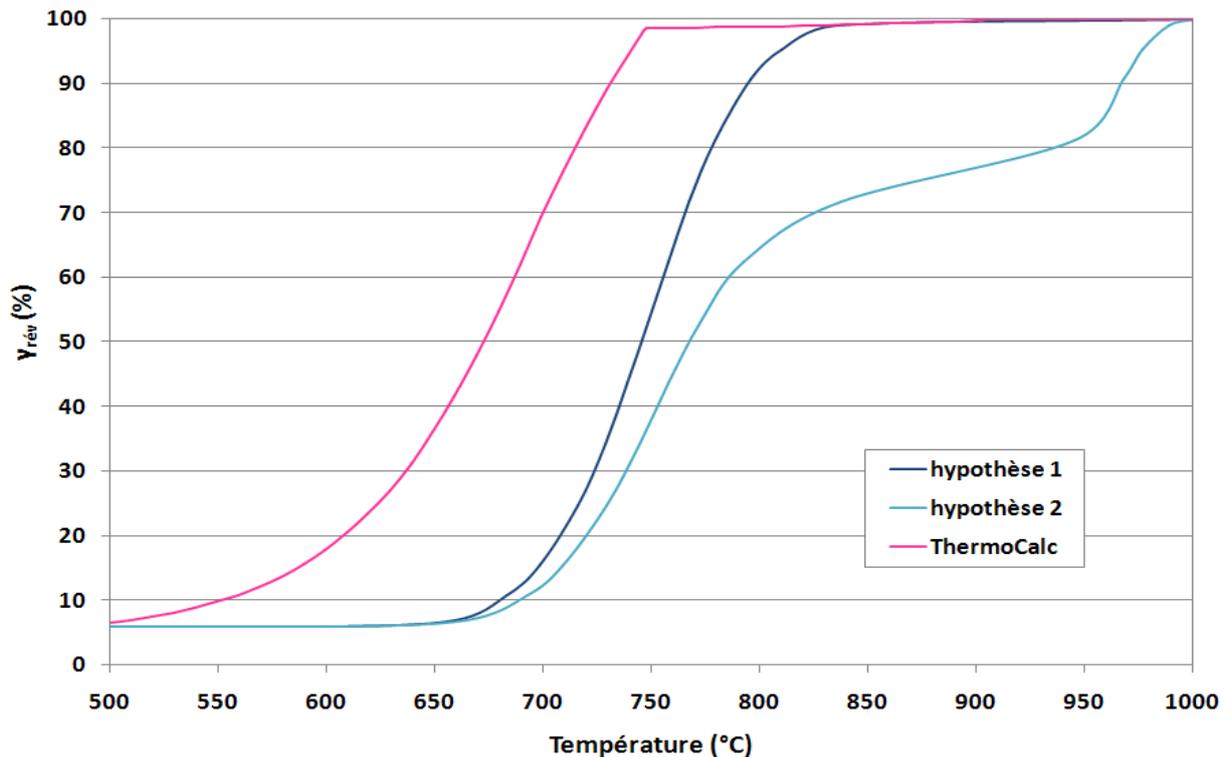


Figure 57 : fraction d'austénite formée au cours du chauffage à 10°C/min à partir de l'état trempé de référence : deux hypothèses de calcul

La première hypothèse ressemble d'avantage à la prévision ThermoCalc, mais dans ce cas, il faut expliquer la seconde contraction entre 940 et 1000°C. D'après ThermoCalc et l'analyse du flux de chaleur, le phénomène supplémentaire qui pourrait être envisagé est la dissolution des carbures (conjointement ou non à la fin de la transformation $M \rightarrow \gamma$).

Cependant, le doute est permis car selon des travaux antérieurs [KES67][JAN67][SER72][MAE72][CLA73][KIM81][BAR87][NAK00], une vitesse de chauffage lente (ce qui est le cas ici) favorise les phénomènes de diffusion pendant la transformation de phase. Ceci serait consistant avec la deuxième hypothèse qui traduit une transformation complexe en plusieurs étapes. Les analyses présentées par la suite tenteront de départager ces deux hypothèses.

On note ici une difficulté expérimentale quant au suivi quantitatif de la transformation de phases anisotherme $M \rightarrow \gamma$.

Dosage de la fraction volumique d'austénite formée en fonction de la température

Entre 400 et 1050°C, vingt-huit diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés *in situ*, à raison de deux enregistrements par palier, tous les 50°C. La Figure 58 explicite les programmes de température imposés aux échantillons lors de deux essais distincts et la Figure 59 représente un échantillonnage des diagrammes acquis.

Conditions de traitement :

1. $T_{\text{paliers}} = 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{paliers}} = 2 \text{ h}$,
2. $T_{\text{paliers}} = 450, 550, 650, 750, 850, 950, 1050^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{paliers}} = 2 \text{ h}$,

$V_c = 1^{\circ}\text{C/s}$ entre les paliers

Conditions d'acquisition : $t_{\text{acquisition}} = 1 \text{ h}$, 2 acquisitions par palier, géométrie θ - θ , plage angulaire = 40 à 120°, anode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), temps de comptage = 1 s par pas de 0,025° ; diffractomètre Bruker D8 Advance, détecteur Vantec.

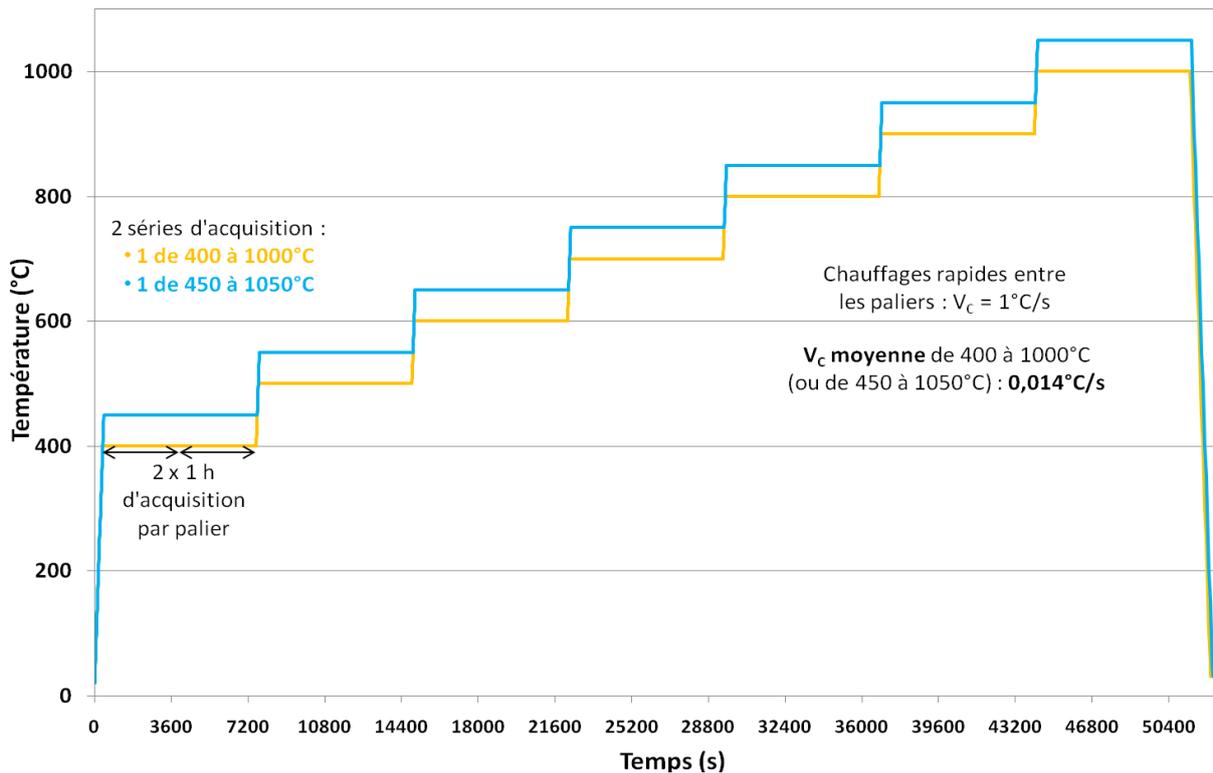


Figure 58 : la température des échantillons est élevée par paliers successifs de 100 en 100°C, lors d'un 1^{er} essai de 400 à 1000°C et lors d'un 2nd essai de 450 à 1050°C. Pendant les 2 heures que dure chaque palier, 2 enregistrements consécutifs sont acquis. La vitesse de chauffage moyenne entre les paliers extrêmes est de 0,014°C/s.

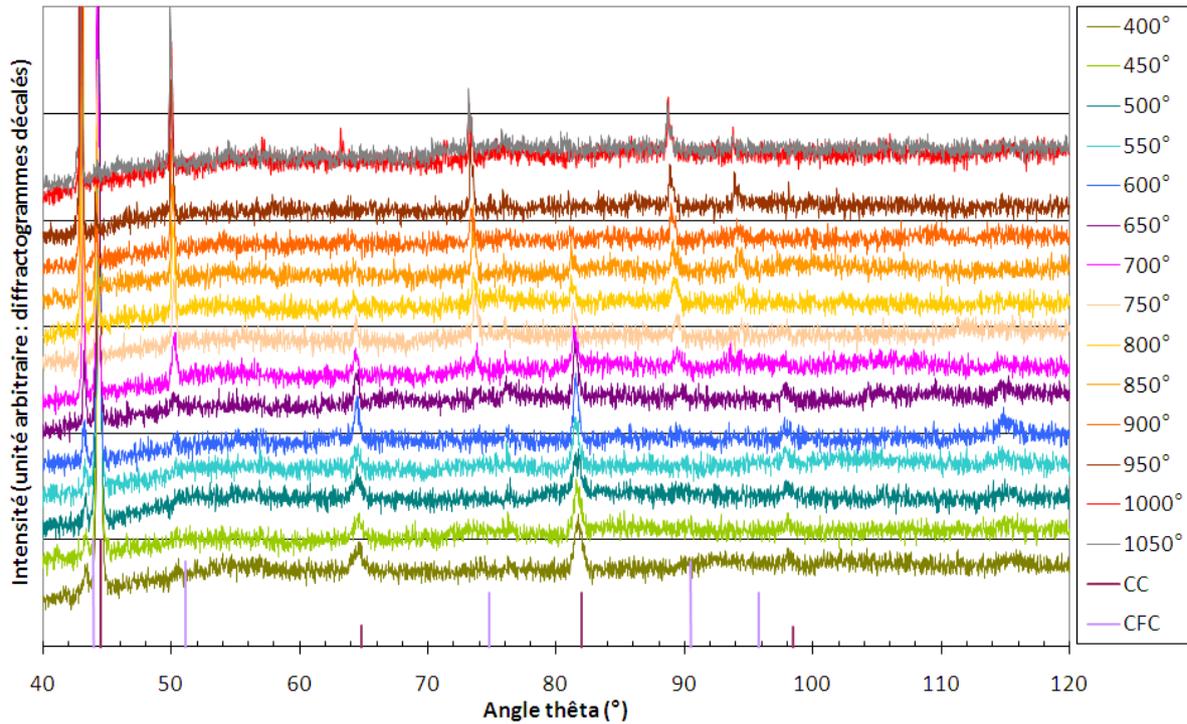


Figure 59 : les diffractogrammes représentés ici sont ceux acquis pendant la 2^{ème} heure de chaque palier (décalés en ordonnée pour une meilleure lisibilité). Les positions théoriques des pics correspondant aux réseaux de la martensite (Cubique Centré) et de l'austénite (Cubique Faces Centrées) sont également représentées.

A mesure que la température de palier augmente, on observe la diminution d'intensité jusqu'à la quasi-disparition des pics de la martensite et l'apparition progressive de ceux de l'austénite. L'analyse quantitative par méthode de Rietveld permet de tracer l'évolution de la fraction d'austénite en fonction de la température (Figure 6o).

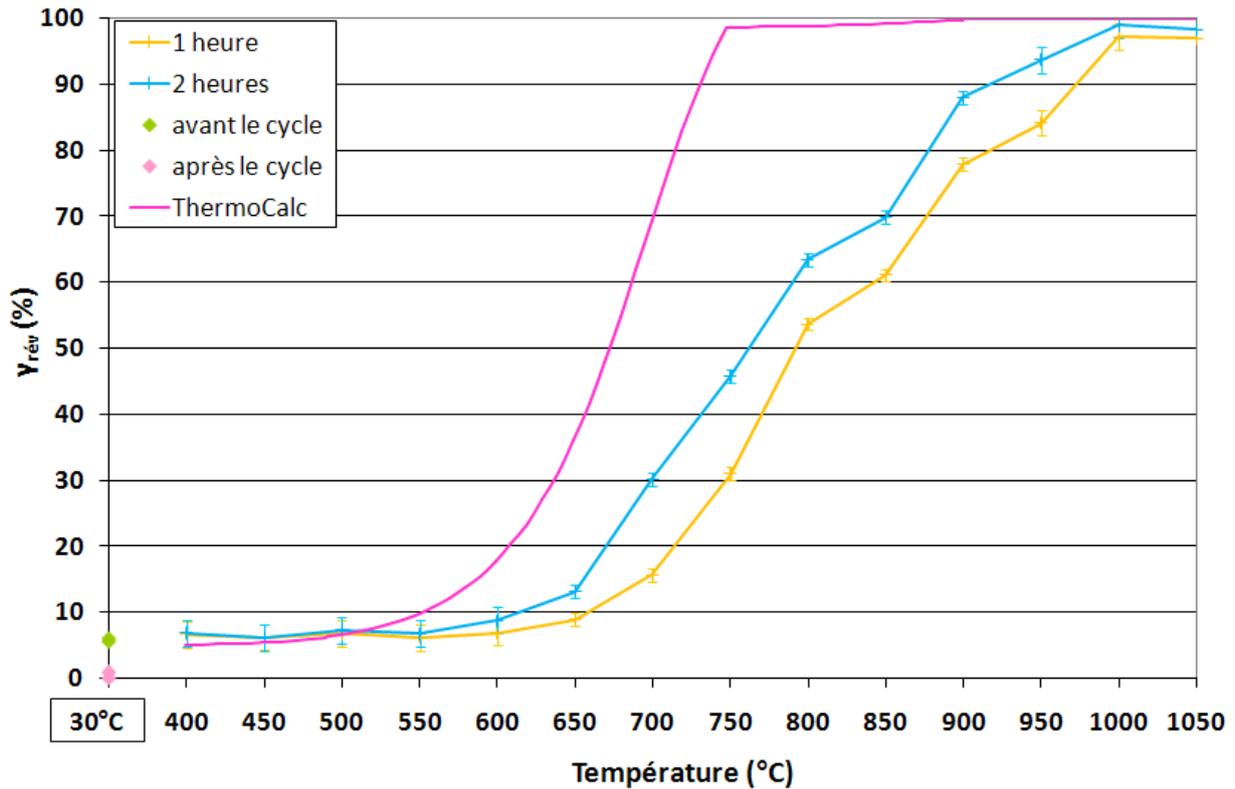


Figure 60 : quantité d'austénite de réversion en fonction de la température. Les fractions calculées à partir des diffractogrammes acquis pendant la 1^{ère} heure et celles déduites des enregistrements effectués pendant la 2^{ème} heure de chaque palier sont comparées à l'évolution prévue par ThermoCalc (à l'équilibre thermodynamique).

Remarque : Tant que sa fraction volumique n'augmente pas ($T < 550^{\circ}\text{C}$), l'austénite présente résulte de la transformation martensitique incomplète au cours de la trempe : $\gamma_{rés1}$ (~ 6-7 %).

Suivant la courbe expérimentale que l'on considère, la température A_s de début de transformation $M \rightarrow \gamma$ se situe entre 550 et 650°C. La température A_f de fin de transformation est similaire pour les deux séries d'enregistrements ; elle est comprise entre 950 et 1000°C.

Ce résultat, obtenu à vitesse moyenne très lente (0,01°C/s), dément l'hypothèse d'une transformation de phase se terminant à 840°C (hypothèse 1), formulée sur la base du cycle de dilatométrie ($V_c = 0,1^{\circ}\text{C/s}$). Cependant, la différence d'un ordre de grandeur entre les vitesses V_c empêche de conclure avec certitude quant à la température A_f de fin de transformation à 0,1°C/s.

Par ailleurs, la comparaison des résultats acquis au cours de la 1^{ère} et de la 2^{ème} heure de chaque palier avec l'évolution prévue par ThermoCalc permet deux observations :

- d'une part, elle vérifie l'équivalence temps – température quant à l'avancement de la transformation de phase (30 % $\gamma_{\text{rév}}$ formés après 1 heure à 750°C ou après 2 heures à 700°C) ;
- d'autre part, elle montre que deux heures de palier ne suffisent pas à rejoindre la simulation à l'équilibre (30 % $\gamma_{\text{rév}}$ théoriquement atteints à 625°C à l'équilibre).

On note également la diminution de la quantité d'austénite résiduelle après les cycles thermiques de DRX *in situ* (valeurs indiquées à 30°C : ~ 0-1 %).

Dans le but de compléter ces analyses et d'approcher l'effet des paliers successifs, on propose d'examiner, toujours par DRX *in situ*, ce qu'il en est du pourcentage d'austénite formé quand le chauffage est fixé à deux températures différentes : $T_{\text{max}} = 575$ et 850°C, avec une vitesse de chauffe, V_C , intermédiaire (1°C/s).

Conditions de traitement :

1. $T_{\text{max}} = 575^\circ\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 6 \text{ h}$, $V_C = 1^\circ\text{C/s}$
2. $T_{\text{max}} = 850^\circ\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 3 \text{ h}$, $V_C = 1^\circ\text{C/s}$

Conditions d'acquisition :

1. $t_{\text{acquisition}} = 6 \times 1 \text{ h}$
2. $t_{\text{acquisition}} = 3 \times 20 \text{ min} + 2 \times 1 \text{ h}$

Géométrie θ - θ , plage angulaire = 40 à 120°, anode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), temps de comptage = 1 s par pas de 0,025°.

Les points représentatifs de ces dosages sont reportés sur le graphique établi à partir des essais complets entre 400 et 1050°C (Figure 61).

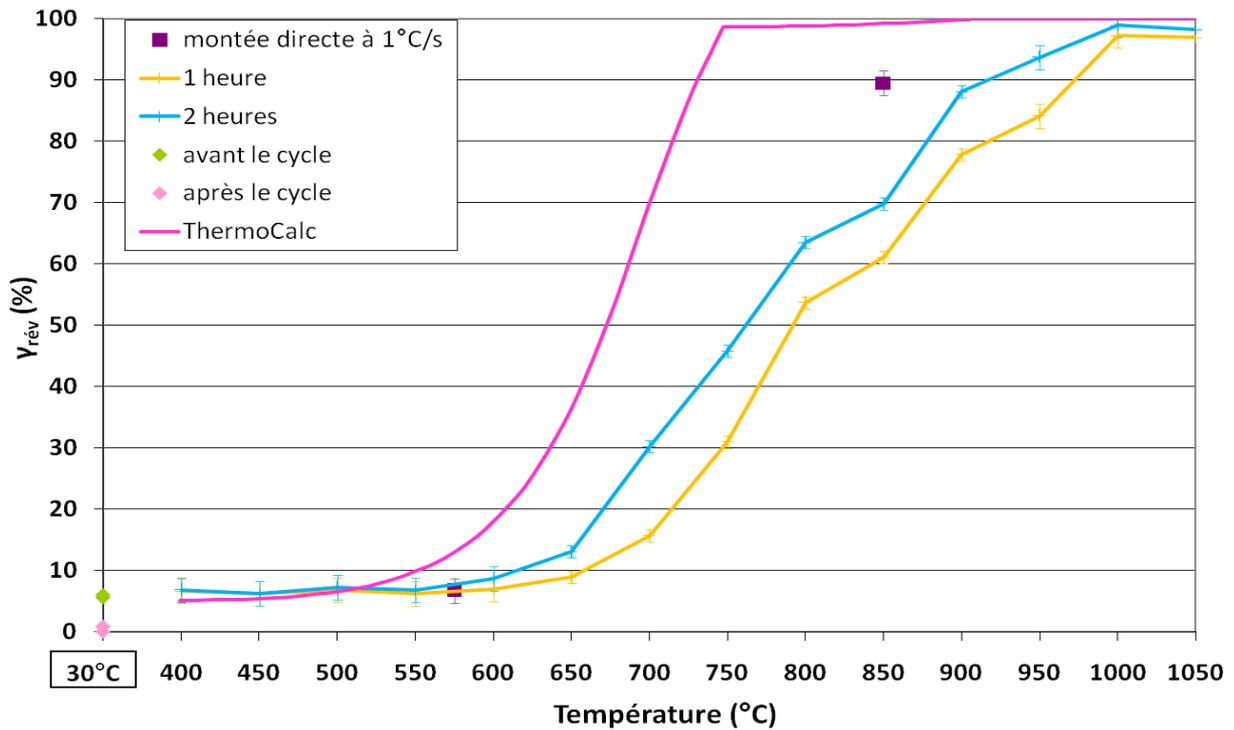


Figure 61 : comparaison des taux d'austénite formée lors de chauffages directs à 575 et 850°C ($V_c = 1^\circ\text{C/s}$) avec l'évolution de ce taux lors du chauffage par paliers successifs entre 400 et 1050°C

Lors du premier essai, la fraction d'austénite demeure comprise entre 6,5 et 7,5 %. Au cours du second essai, on enregistre un fort accroissement de la quantité d'austénite pendant la première heure, qui atteint 90 %. Ce taux varie peu dans les deux heures suivantes.

L'analyse quantitative du diagramme de diffraction enregistré au cours de la deuxième heure du palier à 850°C pendant le cycle complet donnait un résultat différent (70 % d'austénite, soit 20 % de moins que le chauffage direct).

Ceci tend à prouver que lorsque le chauffage est effectué par paliers successifs (V_c moyenne très lente), la diffusion des éléments d'addition, qui modifie la cinétique de transformation de phase, devient un phénomène majoritaire, qui n'intervient pas ou très peu au cours du chauffage plus rapide, à 1°C/s .

Évolution des paramètres de maille en fonction de la température

Cette démarche vise à confronter la variation de longueur telle qu'elle est mesurée par la dilatométrie (macroscopique) à celle que l'on peut déduire des variations, en fonction de la température, des paramètres de maille des phases constituant l'alliage (Figure 62).

Conditions de traitement : $T_{\text{paliers}} = 400, 450, 600, 650, 700, 750, 800, 900, 1000^{\circ}\text{C}$,
 $t_{\text{paliers}} = 3 \text{ h } 40'$, $V_C = 0,2^{\circ}\text{C/s}$ entre les paliers, balayage d'hélium.

Conditions d'acquisition : $t_{\text{acquisition}} = 3 \text{ h } 30'$, 1 acquisition par palier, géométrie θ - θ , plage angulaire = 40 à 120°, anode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), temps de comptage = 4 s par pas de $0,026^{\circ}$.

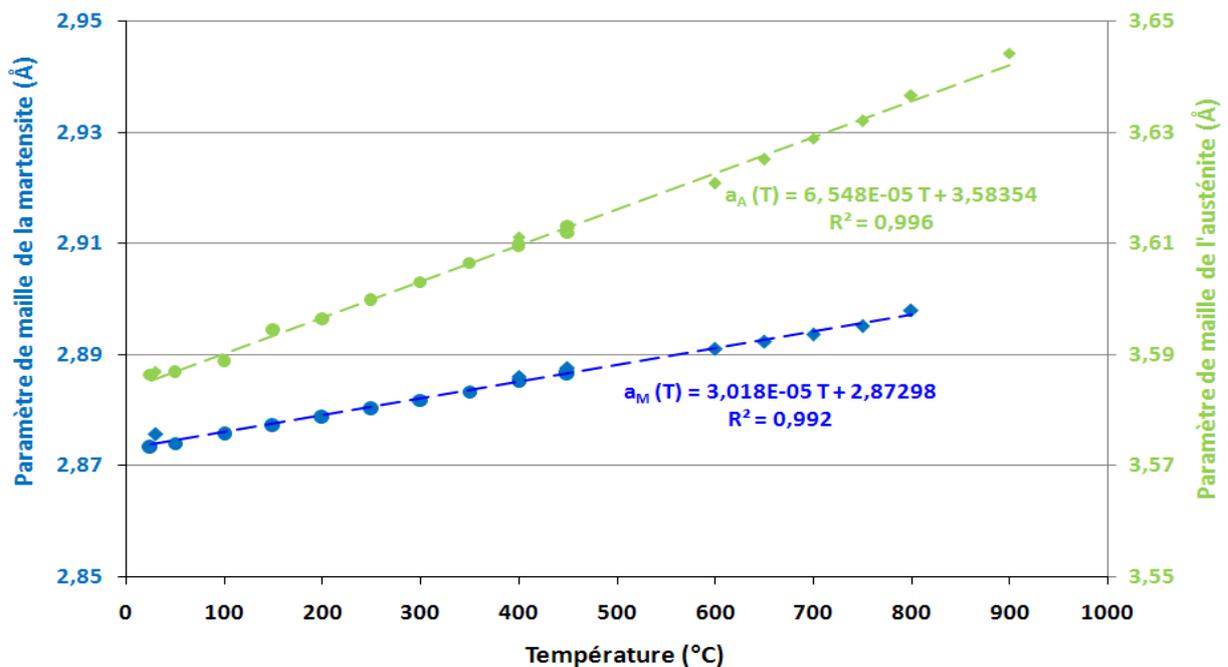


Figure 62 : évolution des paramètres de maille de la martensite et de l'austénite en fonction de la température

Pour une phase donnée, si a_o et a sont les paramètres de maille aux températures T_o et T , et α le coefficient de dilatation linéaire (CTE), alors :

$$a = a_o [1 + \alpha (T - T_o)].$$

En notant Δa le terme $(a - a_o)$, on obtient que :

$$\Delta a / a_o = \alpha \times T + K ; K \text{ étant une constante égale à } \alpha \times T_o.$$

On peut donc déterminer graphiquement le coefficient de dilatation linéaire α sur la courbe $\Delta a / a_o = f(T)$, tracée sur la Figure 63.

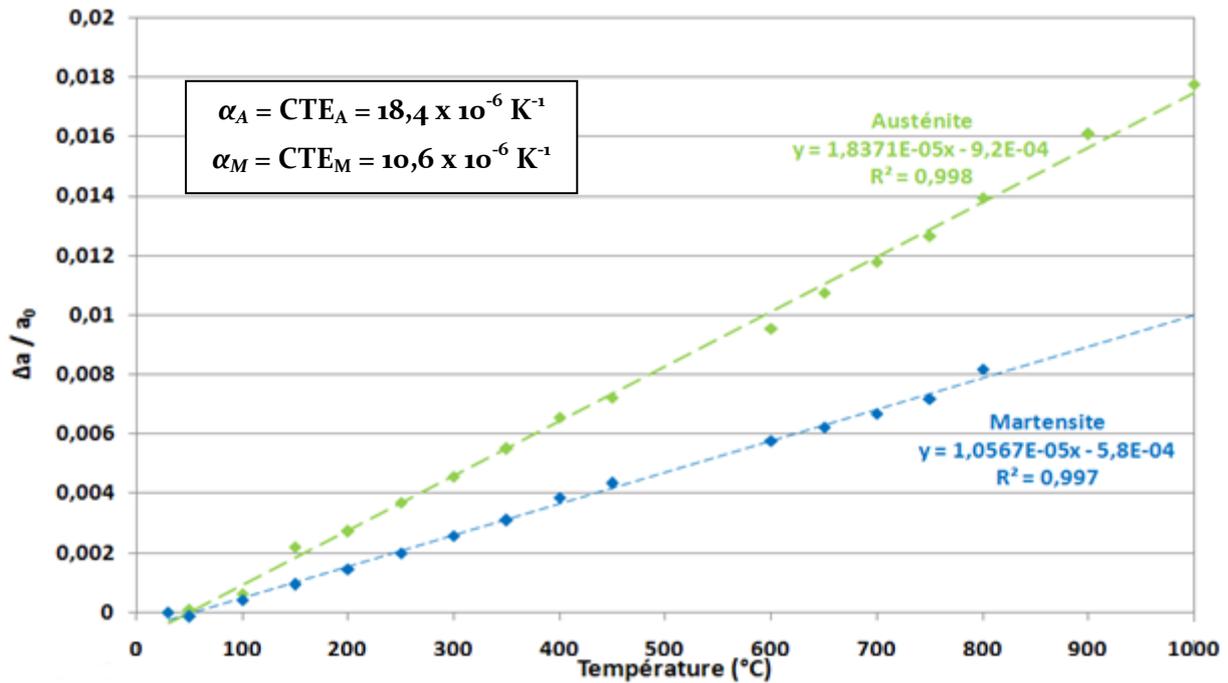


Figure 63 : détermination des coefficients de dilatation en fonction de la température

Remarque : Le CTE est donc la dérivée de $\Delta a / a_0$ en fonction de la température, ce qui revient à dire que $\Delta a / a_0 = \Delta L / L_0$.

Si l'on note X la fraction volumique d'austénite totale et X_i la fraction d'austénite initialement présente avant la réversion ($\gamma_{rés}$), alors la dilatation macroscopique mesurée pendant la transformation de phase est la somme de trois termes :

1. la dilatation thermique de la martensite, pondérée de sa fraction volumique :

$$\alpha_M \times (T - T_0) \times (1 - X) ;$$

2. la dilatation thermique de l'austénite, pondérée de sa fraction volumique :

$$\alpha_A \times (T - T_0) \times X ;$$

3. la contraction engendrée par le passage d'une structure cubique centrée (martensite) à une structure cubique faces centrées (austénite), pondérée de la fraction de phase transformée :

$$(X - X_i) \times \left(\frac{DL}{L_0} \right)_{CC \rightarrow CFC}.$$

Alors la dilatation totale s'exprime :

$$\frac{DL}{L_0} = (\alpha_M \times (T - T_0) \times (1 - X)) + (\alpha_A \times (T - T_0) \times X) + \left((X - X_i) \times \left(\frac{DL}{L_0} \right)_{CC \rightarrow CFC} \right) [1]$$

La Figure 64 permet de comparer la dilatation théorique calculée selon l'équation [1] (courbe rouge, tracée avec $X_i = 7\%$, qui convient mieux que 6% , tout en restant réaliste) à la dilatation expérimentale mesurée par dilatométrie conventionnelle sur un état initial trempé de référence (courbe grise).

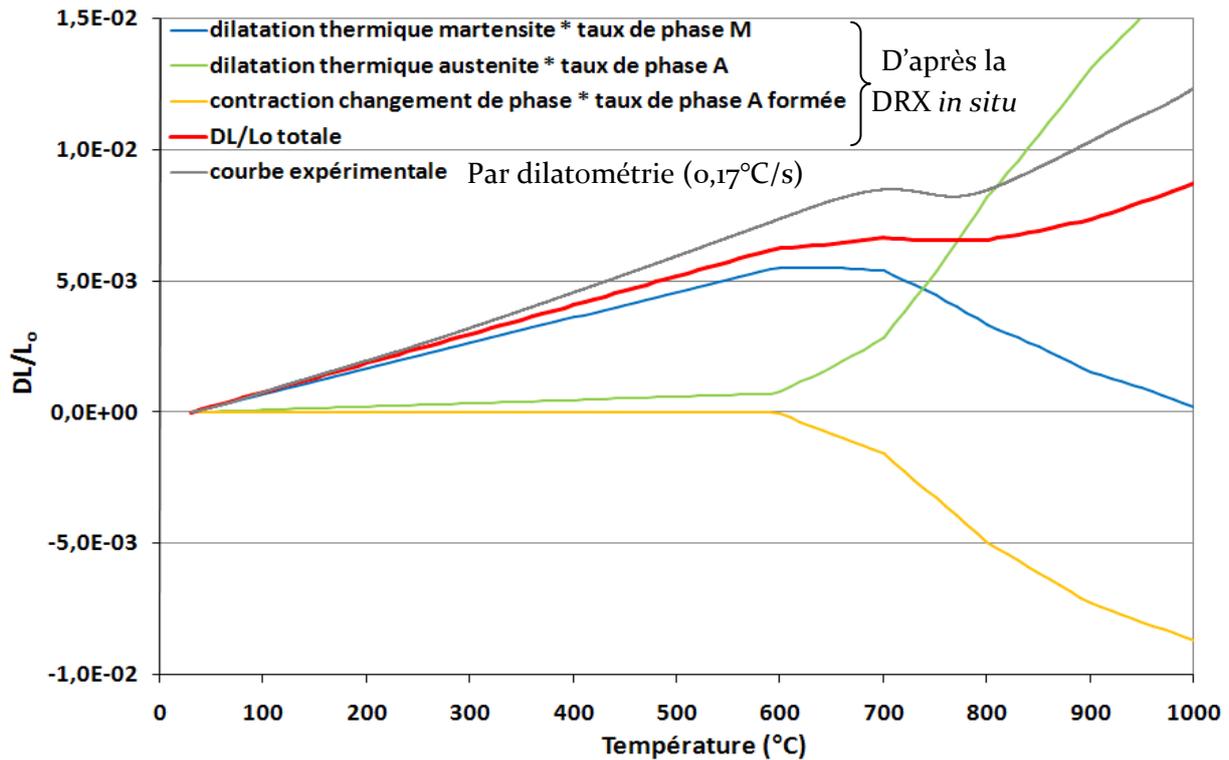


Figure 64 : comparaison de la dilatation expérimentale à la dilatation relative totale déduite des variations des paramètres de maille des phases M et A (γ)

La dilatation totale déduite des variations des paramètres de maille des deux phases concernées par la réversion s'apparente à celle enregistrée par dilatométrie, avec, cependant, un écart au niveau de la dilatation finale d'environ 30 %. On constate que, même avant la transformation de phase, la courbe calculée s'éloigne progressivement de la courbe expérimentale : il y a donc probablement un (des) phénomène(s) physique(s) qui n'est (ne sont) pas pris en compte dans le calcul (en particulier des modifications chimiques dues à de la précipitation et/ou à de la diffusion).

Remarques :

1. La dilatation macroscopique déduite des variations des paramètres de maille ne présente pas de seconde contraction entre 940 et 1000°C.
2. Faire varier le paramètre X_γ , quitte à s'éloigner de la réalité, ne permet pas d'améliorer la coïncidence des deux approches.

Au terme de ces considérations concernant la transformation de phase à vitesse lente, il convient de s'interroger sur l'effet de la vitesse de chauffage sur son avancement.

II.2.2. Influence de la vitesse de chauffage, V_C , sur la réversion $M \rightarrow \gamma$

Conditions de traitement : $T_a = 1050^\circ\text{C}$, $t_a = 5 \text{ s}$, V_C variable, $V_R = 100^\circ\text{C/s}$, $T_f = 20^\circ\text{C}$; dilatomètre de trempe.

La Figure 65 montre la superposition de quatre cycles dilatométriques enregistrés à l'aide du dilatomètre de trempe à vitesse de chauffe V_C variable, à partir de l'état trempé de référence.

Remarque : Ne disposant pas des cycles « blancs » permettant de déduire la contribution instrumentale pour toutes les vitesses testées, on présente ici les courbes « brutes » non corrigées.

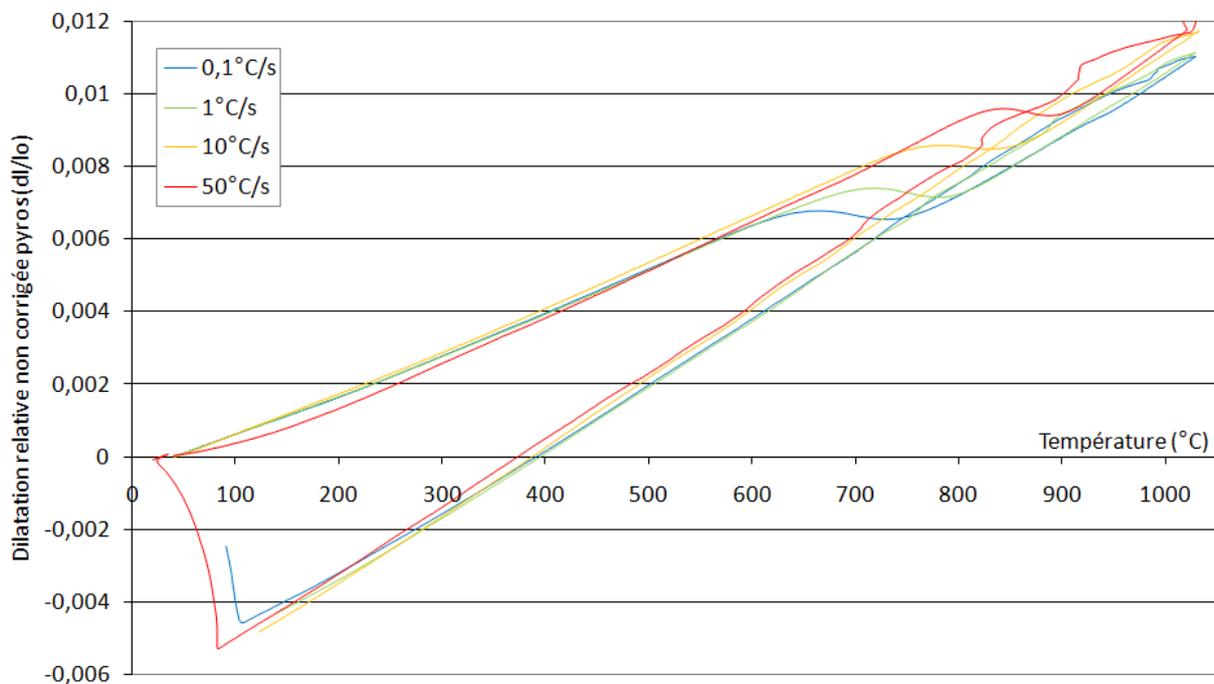


Figure 65 : superposition des 4 essais à vitesse de chauffe variable, partant de l'état trempé de référence

Quand la vitesse V_C augmente, on observe deux faits majeurs : d'une part un décalage vers les hautes températures de la contraction révélatrice du début de la transformation, d'autre part, une augmentation de la dilatation relative finale.

Remarque : Pour les vitesses de 1, 10 et 50°C , on n'observe plus la seconde contraction entre 940 et 1000°C discutée pour $0,1^\circ\text{C/s}$.

A partir de ces enregistrements et à l'aide de la méthode des segments inverses, sont tracées les courbes de progression de la transformation de la martensite en austénite au cours du chauffage (Figure 66).

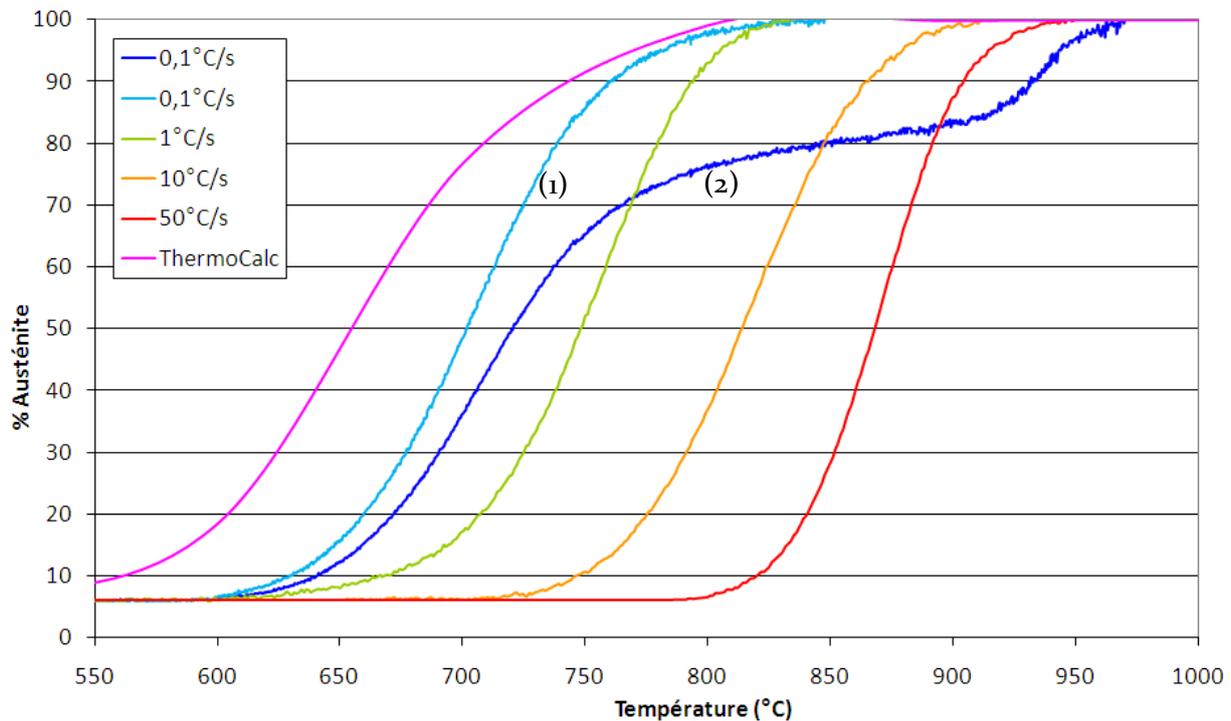


Figure 66 : fraction d'austénite formée pendant le chauffage à partir l'état trempé de référence ; pour $V_c = 0,1^\circ\text{C/s}$, les deux hypothèses de dépouillement (1) et (2) sont représentées

La partie inférieure du graphique ($< 60\%$ d'austénite) relève d'un phénomène classique : l'augmentation de la vitesse de chauffe retarde l'apparition de la nouvelle phase par simple effet cinétique. A $0,1^\circ\text{C/s}$, il faut 1 h 40 pour atteindre 610°C , température à laquelle on commence à détecter le retrait lié à la transformation de phase (A_s) ; tandis qu'à 50°C/s le point équivalent (800°C) est atteint en moins de 16 secondes.

Au-delà de 70% d'austénite formée, les deux courbes correspondant à $0,1^\circ\text{C/s}$ ont un comportement radicalement différent. Celle découlant de l'hypothèse (1) décrit une évolution similaire aux vitesses supérieures, tout en se rapprochant de l'évolution à l'équilibre. À l'inverse, la courbe qui résulte de l'hypothèse (2) traverse les trois autres et la température à laquelle la transformation $M \rightarrow \gamma$ est complète (A_f) est supérieure à celle induite par toutes les autres vitesses.

Selon l'hypothèse (1), la diminution de la vitesse de chauffage entraînerait un décalage des courbes de progression de la transformation $M \rightarrow \gamma$ vers les basses températures, c'est-à-dire vers la prévision à l'équilibre. Selon ce raisonnement, la température A_f mesurée lors d'un chauffage à $0,01^\circ\text{C/s}$ serait comprise entre le A_f à l'équilibre et celui à $0,1^\circ\text{C/s}$ (1), soit aux

alentours de 810°C. Or la température A_f déduite de la DRX *in situ*, avec une vitesse V_c moyenne de 0,01°C/s, est comprise entre 950 et 1000°C, ce qui constitue une **contradiction expérimentale de l'hypothèse (1)**.

L'hypothèse (2) aboutit à un processus de transformation de phase $M \rightarrow \gamma$ très différent de la prévision sous ThermoCalc. Cela signifierait qu'un nouveau phénomène a lieu uniquement pendant le chauffage très lent. On l'a rappelé précédemment, cela pourrait correspondre à des processus diffusionnels, décrits dans le chapitre bibliographique pour les vitesses de l'ordre de 300°C/h (0,08°C/s).

Les températures A_s et A_f ainsi calculées sont tabulées ci-dessous et permettent de tracer le diagramme TCC (Transformation Chauffage Continu) (Figure 67).

Tableau 13 : A_s et A_f en fonction de la vitesse de chauffe

T (°C)	0,1°C/s (1)	0,1°C/s (2)	1°C/s	10°C/s	50°C/s
A_s (+ 1 % γ)	606	614	625	728	802
A_f (99 % γ)	818	964	823	898	935

Remarque : comme on ne détecte ni la précipitation ni la dissolution (sauf à 0,1°C/s ?) de précipités (K), on ne peut pas délimiter leur domaine d'existence.

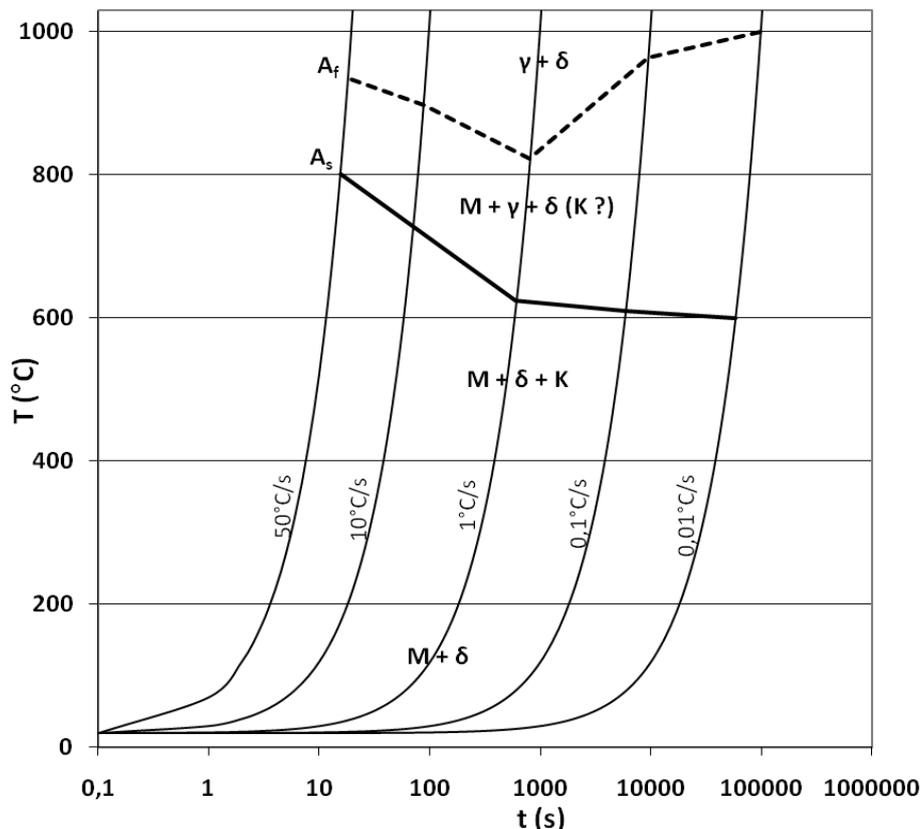


Figure 67 : diagramme TCC de l'APX4 (état initial trempé de référence) ; pour la vitesse $V_c = 0,1^\circ\text{C/s}$, A_s et A_f ont été calculées selon l'hypothèse (2) ; pour 0,01°C/s, on a reporté les résultats de DRX *in situ*

II.2.3. Analyse de la transformation $M \rightarrow \gamma$ par chauffages interrompus

Jusqu'ici, on a caractérisé la transformation de phase $M \rightarrow \gamma$ au cours du chauffage par des méthodes *in situ*. Ce paragraphe propose une approche différente et plus indirecte. Il s'agit d'analyser, toujours *in situ*, le refroidissement de cycles interrompus, afin d'en tirer des informations sur la quantité et surtout la stabilité de l'austénite de réversion, $\gamma_{\text{rév}}$.

Notons que cette notion de stabilité est nouvelle, par rapport aux aspects précédemment développés ; elle servira à étayer la discussion quant aux modifications chimiques engendrées par les traitements thermiques.

Le principe des cycles interrompus consiste à stopper le chauffage à une température T_{max} et à refroidir très rapidement l'échantillon pour « figer » la solution solide. Mais nous avons vu que dans le cas de l'APX4, un tel refroidissement engendrait nécessairement la re-transformation de l'austénite en martensite. On ne parviendra donc pas à conserver la solution solide telle qu'elle était à T_{max} . Cependant, l'analyse du refroidissement et de la transformation martensitique renseignent sur cette solution solide en température.

Dans la mesure où la température de fin de transformation, M_f , est inférieure à 20°C, le refroidissement sera poursuivi jusqu'à - 100°C par *dilatométrie de trempe*, afin de tenter de terminer la transformation $M \rightarrow \gamma$.

Ceci permet deux calculs complémentaires (voir le détail page 73) concernant la fraction volumique d'austénite :

- celui de la fraction d'austénite de réversion (présente dans l'échantillon au cours du refroidissement depuis T_{max} mais avant la transformation martensitique), en comparant le CTE mesuré entre 500 et 350°C aux CTE de la martensite et de l'austénite pures ;
- celui de la quantité d'austénite transformée en martensite (proportionnelle au « saut de dilatation martensitique »), déduite de la différence entre la dilatation relative finale mesurée à - 90°C et la valeur calculée en prolongeant la droite tangente à la courbe entre 250 et 200°C (avant la transformation de phase).

La différence entre ces deux valeurs calculées permet de déduire la quantité d'austénite résiduelle.

Remarque : Pour le second calcul, il est nécessaire de se fixer une référence correspondant à la dilatation provoquée par une transformation martensitique complète. On a donc fait l'hypothèse que l'amplitude maximale mesurée (pour un cycle à $T_{\text{max}} = 1030^\circ\text{C}$ et $T_f = - 100^\circ\text{C}$) serait cette référence, bien que cette hypothèse soit incertaine, cependant, nous ne disposons pas d'autre alternative.

L'expérience a d'abord été réalisée avec des *chauffages à vitesse lente* ($0,1^\circ\text{C/s}$).

Conditions de traitement : T_{max} variable, $t_a = 5$ s, $V_C = 0,1^\circ\text{C/s}$, $V_R = 100^\circ\text{C/s}$, $T_f = -100^\circ\text{C}$; dilatomètre de trempé.

La Figure 68 montre cinq essais interrompus superposés ($T_{\text{max}} = 650, 700, 800, 900$ et 1030°C). Les courbes sont corrigées de la dilatation résiduelle de l'appareil grâce à des cycles « blancs » identiques réalisés sur des échantillons-étalons de « Pyros ». Ce qui explique que les fins de cycles ne soient pas toujours représentées (le signal étant trop bruité pour être corrigé). Sur le même graphe, on a reporté les résultats des dépouillements selon les deux méthodes décrites ci-dessus.

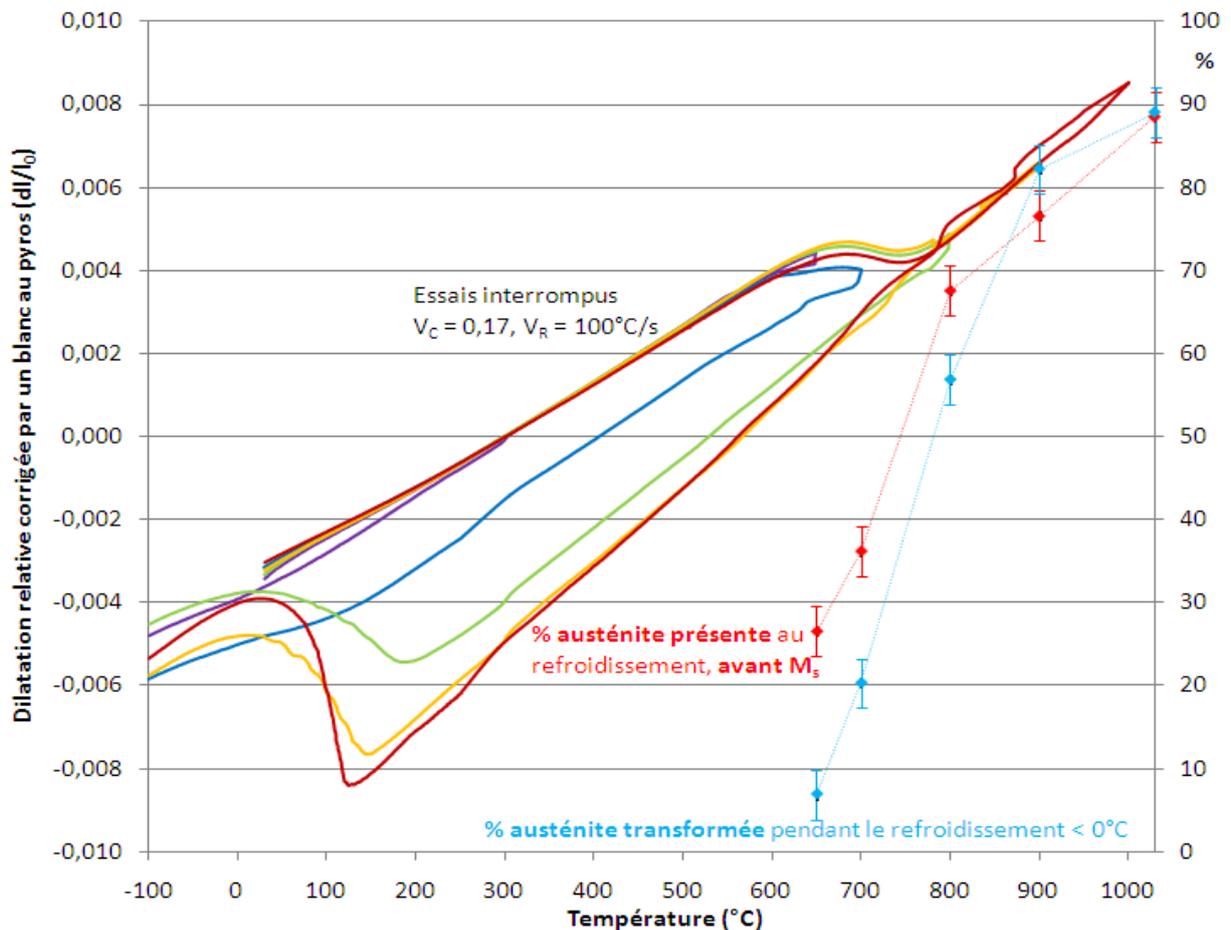


Figure 68 : essais interrompus à vitesse de chauffe lente sur l'état initial trempé de référence ($T_a = 1030^\circ\text{C}$, $t_a = 15$ min), pourcentages d'austénite de réversion et transformée après refroidissement à -90°C

On constate que les fractions d'austénite de réversion et d'austénite transformée ne coïncident pas (hormis pour le cycle à 1030°C , qui a servi de référence). La quantité d'austénite transformée étant inférieure au pourcentage d'austénite de réversion, cela signifie qu'une partie reste stable, même à -90°C . Les deux dépouillements du cycle à 900°C aboutissent à une

conclusion absurde : la quantité d'austénite formée à l'issue de la transformation martensitique ne peut pas être supérieure à la quantité d'austénite présente avant la transformation. On en déduit une valeur minimale d'imprécision de ces méthodes de 6 %.

La Figure 69 permet de comparer ces résultats, issus des essais interrompus, à ceux de la DRX *in situ* et de la dilatométrie en vitesse lente.

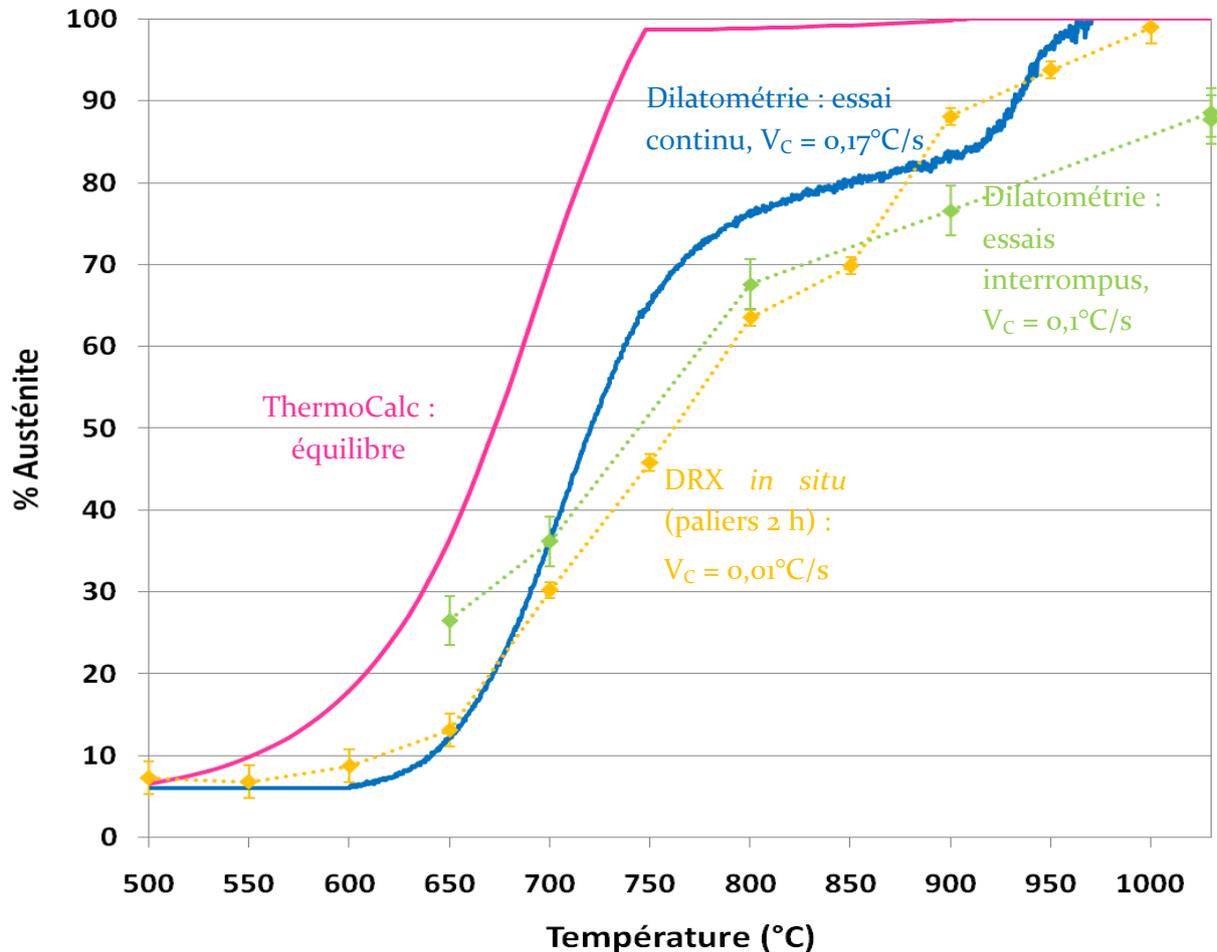


Figure 69 : comparaison des données acquises sur la réversion pendant le chauffage à vitesse lente depuis l'état initial trempé de référence

Comme les analyses par DRX *in situ*, les essais interrompus rejoignent le dépouillement du cycle continu de dilatométrie selon l'hypothèse (2) d'une transformation $M \rightarrow \gamma$ en 2 étapes.

Compte tenu des différences importantes d'acquisition et de calcul entre les trois techniques, la cohérence entre les résultats est relativement satisfaisante. On en conclue que même à vitesse de chauffage lente, le mécanisme de la transformation de phase $M \rightarrow \gamma$ est très éloigné du comportement prédit à l'équilibre d'après les calculs sous ThermoCalc, ceci étant probablement dû aux phénomènes diffusionnels précédemment mentionnés dans le cas de chauffages à V_c lente.

À partir de ces essais interrompus en dilatométrie, il est également intéressant de comparer les évolutions de la température M_s à celles du pourcentage d'austénite résiduelle après refroidissement à -90°C (différence entre la quantité d'austénite de réversion et le pourcentage d'austénite transformée au cours du refroidissement) en fonction de la température maximale du chauffage interrompu, T_{\max} (Figure 70 et Figure 71).

La température M_s a également été mesurée au cours de cycles interrompus en *calorimétrie* ($V_C = 0,17^\circ\text{C}$ et $V_R = 0,83^\circ\text{C/s}$). Les résultats sont comparés à ceux de la dilatométrie sur la Figure 70.

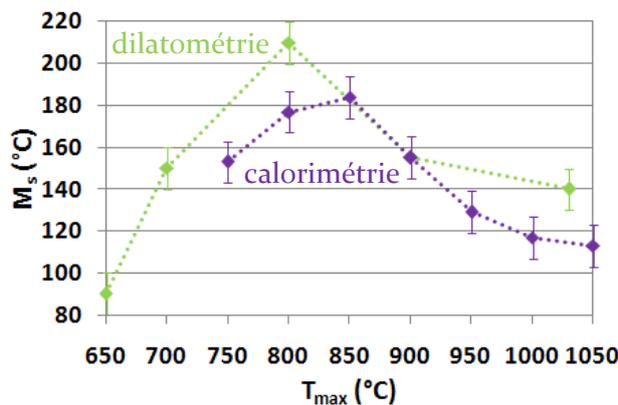


Figure 70 : température M_s en fonction de la température maximale des cycles interrompus à V_C lente

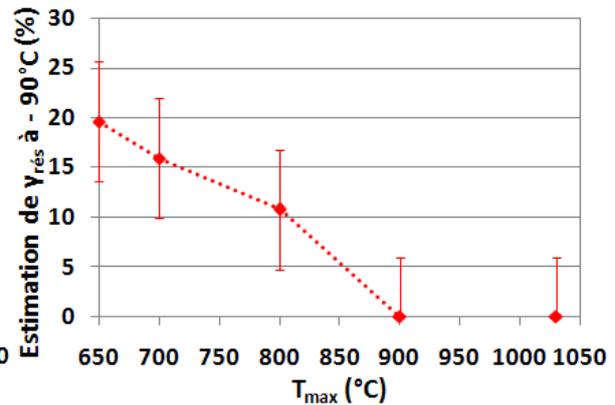


Figure 71 : pourcentage d'austénite résiduelle après refroidissement à -90°C , en fonction de la température maximale des cycles interrompus à V_C lente

D'après la Figure 70, les mesures par calorimétrie ont tendance à minimiser la valeur de la température M_s par rapport à la dilatométrie, avec, de surcroît, un décalage de 50°C vers les températures supérieures. Par exemple, en dilatométrie, le M_s maximal (210°C) est obtenu lors du refroidissement consécutif au cycle interrompu de température $T_{\max} = 800^\circ\text{C}$; alors qu'en calorimétrie, la valeur maximale est de 185°C , pour $T_{\max} = 850^\circ\text{C}$.

A priori, plus stable est l'austénite formée au cours du cycle (c'est-à-dire enrichie en éléments d'addition gammagènes) et plus basse devrait être la température M_s de début de transformation martensitique. C'est ce qui est observé après le chauffage à 650°C : M_s est faible (90°C) et la quantité d'austénite résiduelle à -90°C très élevée ($\sim 20\%$).

Cependant, après les cycles à 700 et 800°C , M_s est bien plus élevé et pourtant il semble subsister, à -90°C , une quantité non négligeable d'austénite résiduelle, ce qui va à l'encontre du raisonnement développé ci-dessus.

Deux causes peuvent expliquer cette inadéquation entre les variations de M_s et de la fraction d'austénite résiduelle à -90°C :

- soit il existe un paramètre autre que la composition chimique qui gouverne la stabilité de l'austénite sans influencer sur le M_s ;
- soit la technique mise en œuvre pour estimer la quantité d'austénite résiduelle à -90°C est trop imprécise pour que son résultat soit crédible.

Dans une seconde série d'essais, on teste l'effet d'une *vitesse de chauffage rapide* (50°C/s).

Conditions de traitement : T_{\max} variable, $t_a = 5$ s, $V_C = 50^\circ\text{C/s}$, $V_R = 100^\circ\text{C/s}$, $T_f = -100$ ou 20°C ; dilatomètre de trempé.

La Figure 72 montre la superposition de quatre essais interrompus ($T_{\max} = 710, 800, 900$ et 1030°C). De la même façon que pour les vitesses lentes, les courbes expérimentales ont été corrigées de la dilatation résiduelle de l'appareil grâce à des « blancs » au « Pyros ». Les résultats des dépouillements selon les deux méthodes sont reportés sur le même graphe.

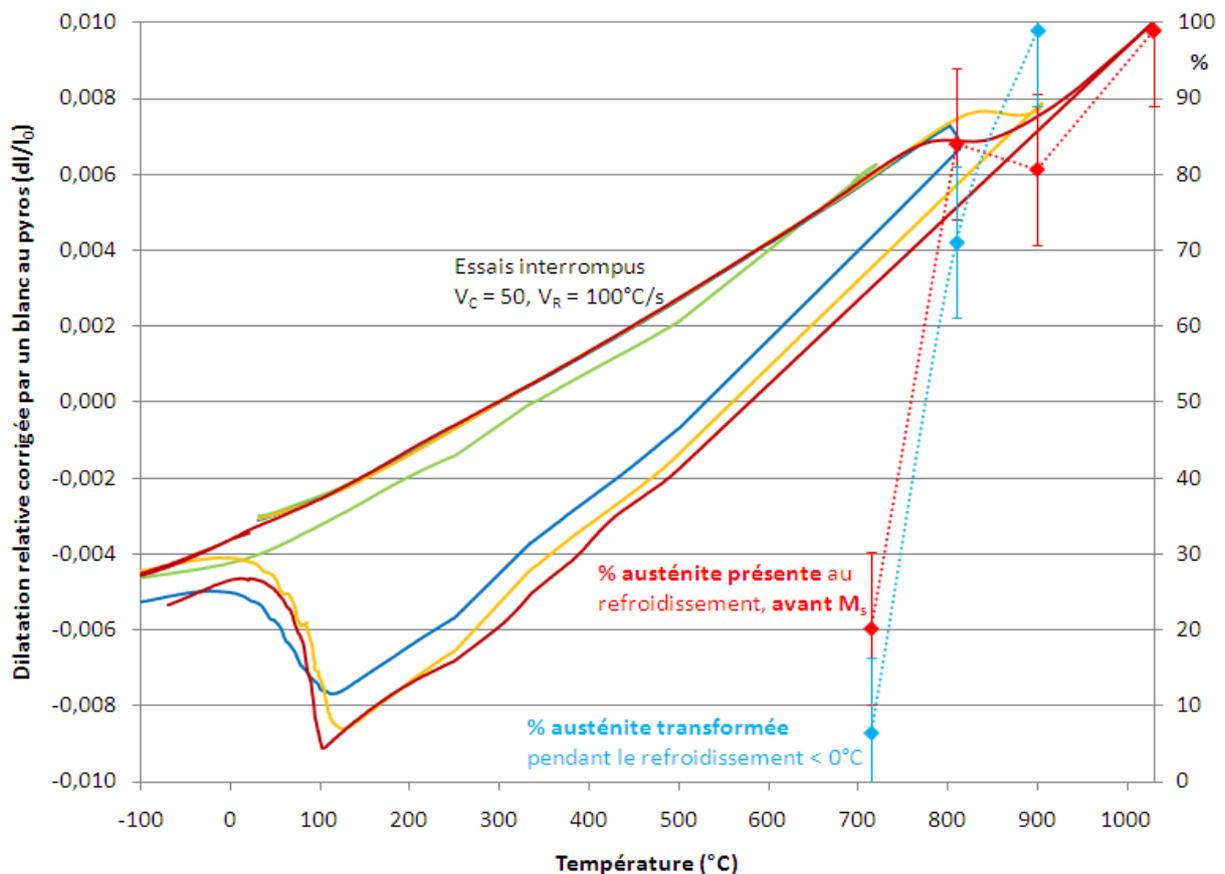


Figure 72 : essais interrompus à vitesse de chauffe rapide sur état initial trempé de référence, pourcentages d'austénite de réversion et transformée après refroidissement à -90°C

Le cycle à 900°C conduit à nouveau à des pourcentages aberrants d'austénite de réversion et d'austénite transformée après refroidissement à -90°C . On en déduit une valeur minimale d'imprécision de ces méthodes de 19 %, soit trois fois plus élevée que pour la vitesse lente.

Remarque : Comme dans le cas des vitesses lentes, c'est le cycle interrompu à 900°C qui donne lieu à une aberration. Mais nous ne distinguons pas d'indice prouvant qu'il s'agisse d'un phénomène réel plutôt que d'une coïncidence fortuite.

La Figure 73 compare ces résultats à ceux de la dilatométrie continue en vitesse rapide.

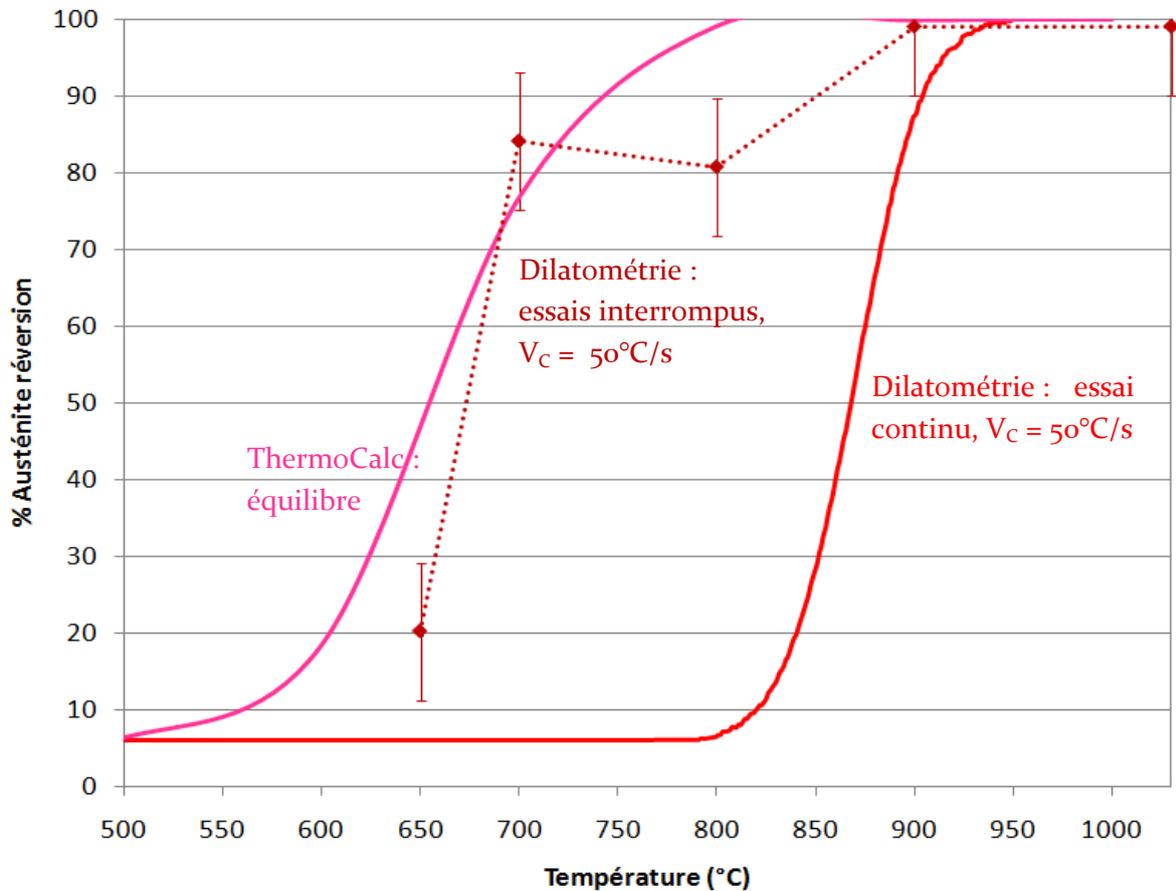


Figure 73 : comparaison des données acquises sur la réversion pendant le chauffage à vitesse rapide depuis l'état initial trempé de référence

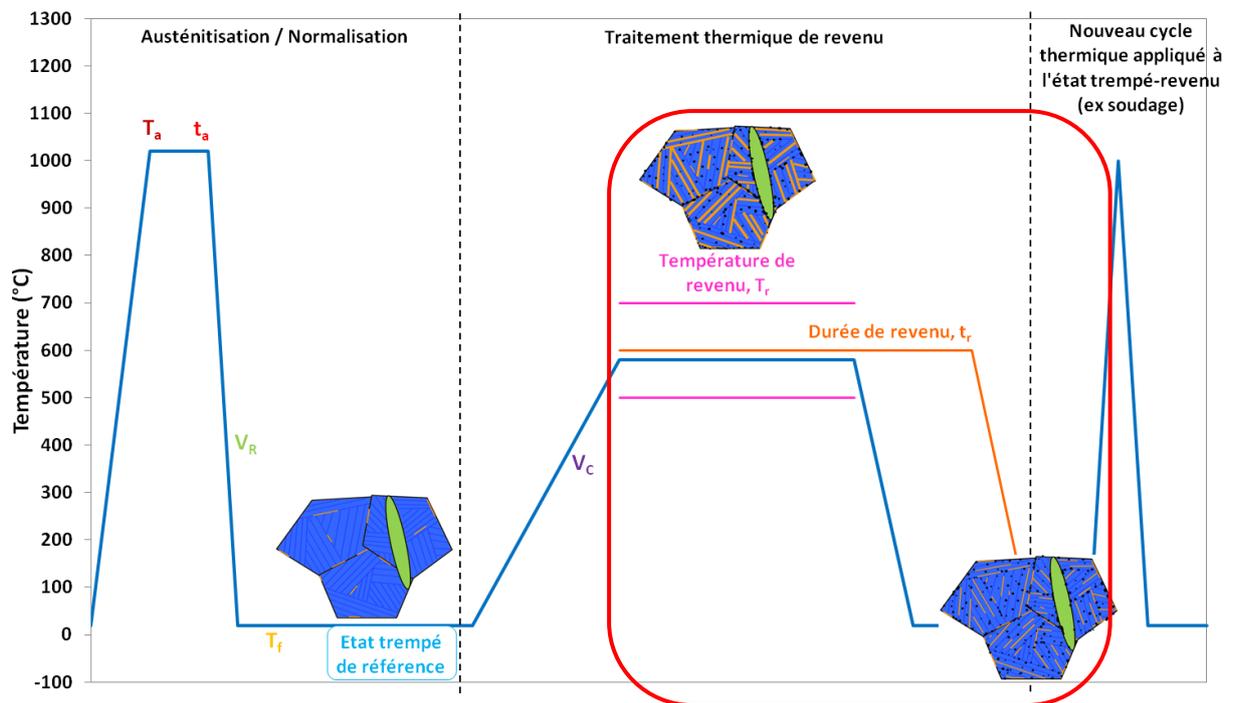
L'incohérence entre les essais interrompus et continu pourrait signifier que la vitesse de chauffage de 50°C/s est incompatible, dans cet appareil, avec la géométrie des éprouvettes, peut-être pour des questions d'inertie thermique. Nous décidons donc, d'une part, de ne pas poursuivre cette partie de l'étude, et d'autre part, de ne pas tenir compte de ces résultats pour la discussion d'ensemble.

Pour conclure, les faits expérimentaux qu'il convient de retenir de cette analyse de la réversion $M \rightarrow \gamma$ sont les suivants :

- le **chauffage continu à vitesse lente** ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ en dilatométrie) permet de déterminer facilement la température de début de formation d'austénite $\gamma_{\text{rév}}$, $A_s \sim 650^\circ\text{C}$ (Figure 57 page 105). Par contre, en ce qui concerne la fin de l'austénitisation, A_f , l'exploitation des courbes de dilatation aboutit à deux hypothèses (pour cette vitesse V_C lente) :
hypothèse (1) : $A_f = 840^\circ\text{C}$; hypothèse (2) : $A_f = 990^\circ\text{C}$;
- la DRX *in situ* par paliers d'acquisition successifs (V_C **moyenne lente** : $0,01^\circ\text{C}/\text{s}$) montre que la transformation de phase $M \rightarrow \gamma$ est très étalée en température ($950 < A_f < 1000^\circ\text{C}$) ;
- le diagramme TCC, déduit des **chauffages continus à vitesse V_C variable**, montre que pour les vitesses supérieures ou égales à $1^\circ\text{C}/\text{s}$, il ne semble plus y avoir ce problème de dépouillement ;
- les **chauffages interrompus à vitesse lente** ($0,1^\circ\text{C}/\text{s}$) montrent un accord approximatif avec la DRX *in situ* et confirment ainsi l'hypothèse (2). La quantité maximale d'austénite résiduelle (à -90°C) calculée à partir des cycles dilatométriques interrompus serait proche de 20 % pour le cycle interrompu à 650°C ($M_s = 90^\circ\text{C}$) ;
- les **chauffages interrompus à vitesse intermédiaire** ($1^\circ\text{C}/\text{s}$) en DRX *in situ* confirment un effet important de l'histoire thermique antérieure au palier d'acquisition ;
- les **chauffages interrompus à vitesse rapide** ($50^\circ\text{C}/\text{s}$) mettent en défaut cette technique pour le suivi de la transformation $M \rightarrow \gamma$.

L'ensemble de ces faits expérimentaux fera l'objet d'une discussion (partie III) visant à établir les processus mis en jeu lors de la transformation $M \rightarrow \gamma$.

II.3. Étude de l'influence de la température, T_r , et de la durée, t_r , du revenu via l'analyse des propriétés mécaniques, de la microstructure et de la composition des échantillons d'APX4 trempé-revenu



La suite de cette étude expérimentale du traitement de revenu abordera conjointement les effets de deux paramètres : la température, T_r (qui rejoint la température T_{max} du chapitre précédent), et la durée, t_r , du traitement via l'analyse des propriétés mécaniques et de la microstructure d'échantillons d'APX₄ trempé-revenu.

Il s'agit à présent d'une étude post mortem réalisée à température ambiante, après les traitements thermiques appliqués en laboratoire.

Des éprouvettes d'APX₄, initialement dans l'état trempé de référence ($T_a = 1030^\circ\text{C}$, $t_a = 15 \text{ min}$, $V_R \sim 15^\circ\text{C/s}$), ont subi un **traitement thermique de revenu**.

Remarque importante : Pour des raisons pratiques, nous avons dû réaliser les traitements thermiques dans plusieurs fours, de caractéristiques différentes. Ainsi, contrairement à ce que laisse croire le schéma de principe à la page précédente, les paramètres V_C , V_R et T_f ne sont pas identiques pour toutes les éprouvettes traitées.

Des languettes destinées à la mesure du *pouvoir thermoélectrique (PTE) et de la dureté* ainsi qu'aux *observations microstructurales* ont été traitées dans un four « PYROX », instrumenté de façon à enregistrer la température au cours du traitement. Les vitesses V_C ($\sim 10^\circ\text{C/s}$) et V_R ($\sim 15^\circ\text{C/s}$) sont donc connues, mais imposées par le fonctionnement de l'appareil. Le chauffage est provoqué par le transfert des éprouvettes dans la partie chaude du four et le refroidissement par le transfert inverse, vers la partie froide, où un flux d'hélium accélère V_R .

Cependant, le four « PYROX » présente l'inconvénient d'avoir une nacelle de chargement de taille réduite. Étant donnée la quantité d'éprouvettes destinées aux *essais mécaniques*, ce détail était rédhibitoire ; le traitement de celles-ci a été donc réalisé dans trois fours « ADAMEL LHOMARGY ». Dans ce second cas, la procédure de chauffage est similaire, V_C doit donc être peu différente de 10°C/s , en revanche, le refroidissement est très différent : les éprouvettes sont sorties du four et plongées dans un bac d'eau à température non contrôlée. Ce dernier point est particulièrement problématique, car la température de l'eau varie en fonction du nombre et de la fréquence des trempes réalisées.

Remarques :

1. Dans les fours « ADAMEL LHOMARGY », l'atmosphère étant moins bien contrôlée et la trempe étant violente, les éprouvettes sont enveloppées dans un feuillard inox, destiné à les protéger. Par ailleurs, pour éviter l'oxydation de l'entaille des éprouvettes de résilience, celles-ci ont été usinées après le traitement de revenu (pratiqué sur une ébauche).
2. Les *dosages d'austénite résiduelle par DRX* ont été pratiqués de façon systématique sur les chutes des ébauches des éprouvettes de résilience, ils sont donc représentatifs du traitement de revenu subi par les éprouvettes de traction et de résilience. Pour comparaison, quelques dosages ont également été réalisés sur des éprouvettes PTE.

Éprouvettes mécaniques : fours ADAMEL LHOMARGY, V_C et V_R inconnues, trempe manuelle dans l'eau : T_f non maîtrisée, autour de 20°C .

Éprouvettes pour l'étude de la microstructure : four PYROX ; $V_C \sim 10^\circ\text{C/s}$, $V_R \sim 15^\circ\text{C/s}$, trempe hélium dynamique, $T_f \sim 20^\circ\text{C}$.

Dans un premier temps, on se focalisera sur l'effet de la température T_r sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'APX₄, en fixant la durée à une heure.

Conditions de traitement :

- $t_r = 1$ h
- $T_r = 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800$ et 850°C

Une fois caractérisée l'influence de la température T_r , nous nous concentrerons sur l'effet de la durée du revenu, t_r .

Conditions de traitement :

- $t_r = 2$ et 4 h : $T_r = 575^\circ\text{C}$;
- $t_r = 6$ h : $T_r = 550, 600, 650, 700$ et 750°C ;
- $t_r = 17$ et 117 h : $T_r = 450, 500, 550, 600, 650^\circ\text{C}$.

II.3.1. Analyse de l'influence de la température, T_r , et de la durée, t_r , du revenu sur les propriétés mécaniques des échantillons trempés-revenus

Les propriétés mécaniques de l'APX4 trempé-revenu (traitement dans le four « ADAMEL-LHOMARGY ») vont être caractérisées par des essais de traction uniaxiale et de rupture par choc, ainsi que par des mesures de dureté.

(a) *Traction uniaxiale et dureté Vickers*

Conditions des essais de traction uniaxiale : $T = 19^\circ\text{C}$, vitesse de déformation = $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Conditions d'acquisition de la dureté : charge = 100 gf, temps de pose = 15 s, diagonale de l'empreinte $\sim 23 \mu\text{m}$, pas = $100 \mu\text{m}$; microduromètre Buehler 5104, étalon 300HV $\pm 8,4$.

Pour vérifier la reproductibilité des résultats, chaque essai de traction a été effectué sur trois éprouvettes traitées identiquement et chaque mesure de dureté a été reproduite une dizaine de fois.

La Figure 74 regroupe les **évolutions en fonction de la température de revenu, T_r** , pour une **durée constante d'une heure**, de trois propriétés (mesurées à température ambiante) : la dureté, $HV_{0,1}$, la résistance maximale en traction, R_m , et la limite conventionnelle d'élasticité, $R_{p0,2}$.

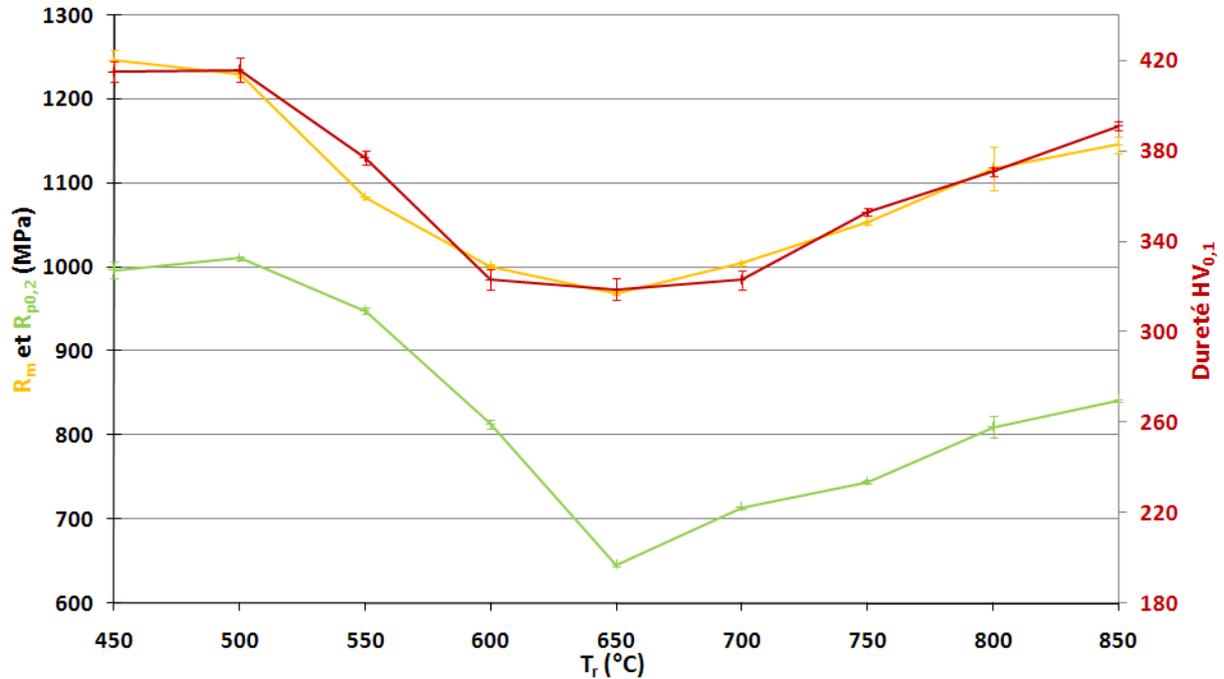


Figure 74 : évolution de la charge à la rupture, la limite d'élasticité et la dureté en fonction de la température de revenu T_r ($t_r = 1$ h)

Remarque : Le module d'Young, E , a également été évalué, mais il n'est pas représenté dans la mesure où il n'a pas montré de dépendance par rapport à la température de revenu. Sa valeur est de 195 GPa avec un écart-type d'une dizaine de GPa.

La Figure 74 montre que la dispersion est faible et que la corrélation entre la dureté et le R_m est très bonne. Il y a lieu de distinguer trois étapes dans ces évolutions :

- entre les deux revenus à 450 et à 500°C, il n'y a quasiment pas de différence, les propriétés sont optimales ;
- pour des températures de revenu supérieures, jusqu'à 650°C, on observe une chute importante des trois propriétés ;
- les températures de traitement comprises entre 700 et 850°C provoquent une augmentation des trois caractéristiques.

La Figure 75 superpose une mesure *post mortem*, la striction, Z , à deux mesures réalisées pendant l'essai de traction : les allongements généralisé et total, A_g et A_t , respectivement.

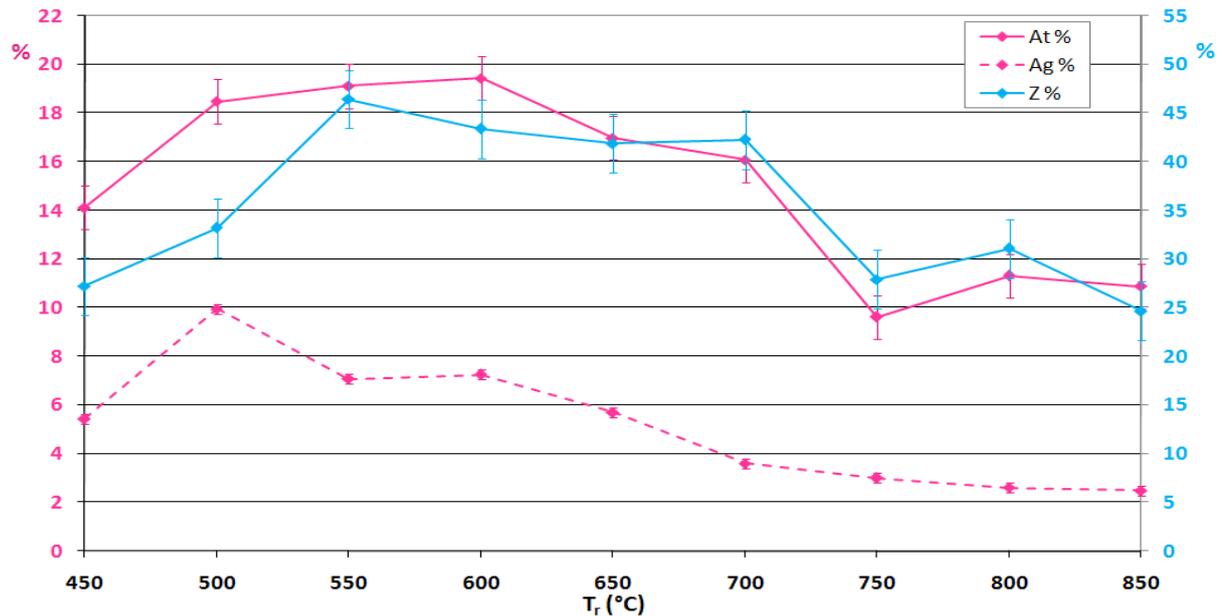


Figure 75 : évolution de la striction et des allongements total et généralisé en fonction de la température de revenu T_r ($t_r = 1$ h)

L'allongement total varie à peu près comme la striction, avec les caractéristiques suivantes :

- le maximum est atteint après un revenu à 550 - 600°C ;
- ces deux caractéristiques varient peu entre 650 et 700°C ;
- les valeurs les plus basses sont observées pour les traitements à 450°C, d'une part, et de 750 à 850°C, d'autre part.

L'allongement généralisé est légèrement différent :

- le maximum est atteint après un revenu à 500°C ;
- les traitements à T_r allant de 700 à 850°C induisent des valeurs d' A_g très basses.

Les Figure 76 et Figure 77 montrent l'impact de la durée du revenu sur les résultats des essais de traction, en fonction de la température de traitement.

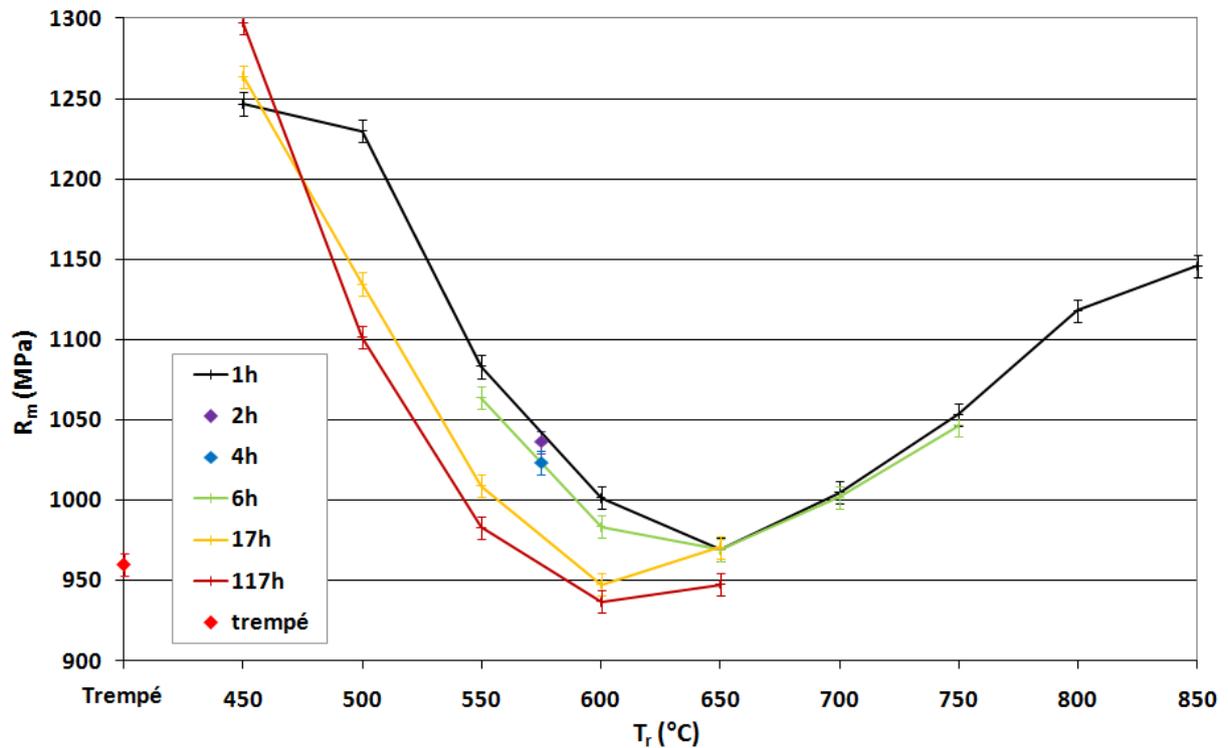


Figure 76 : évolution de R_m en fonction de la température de revenu, pour t_r variable

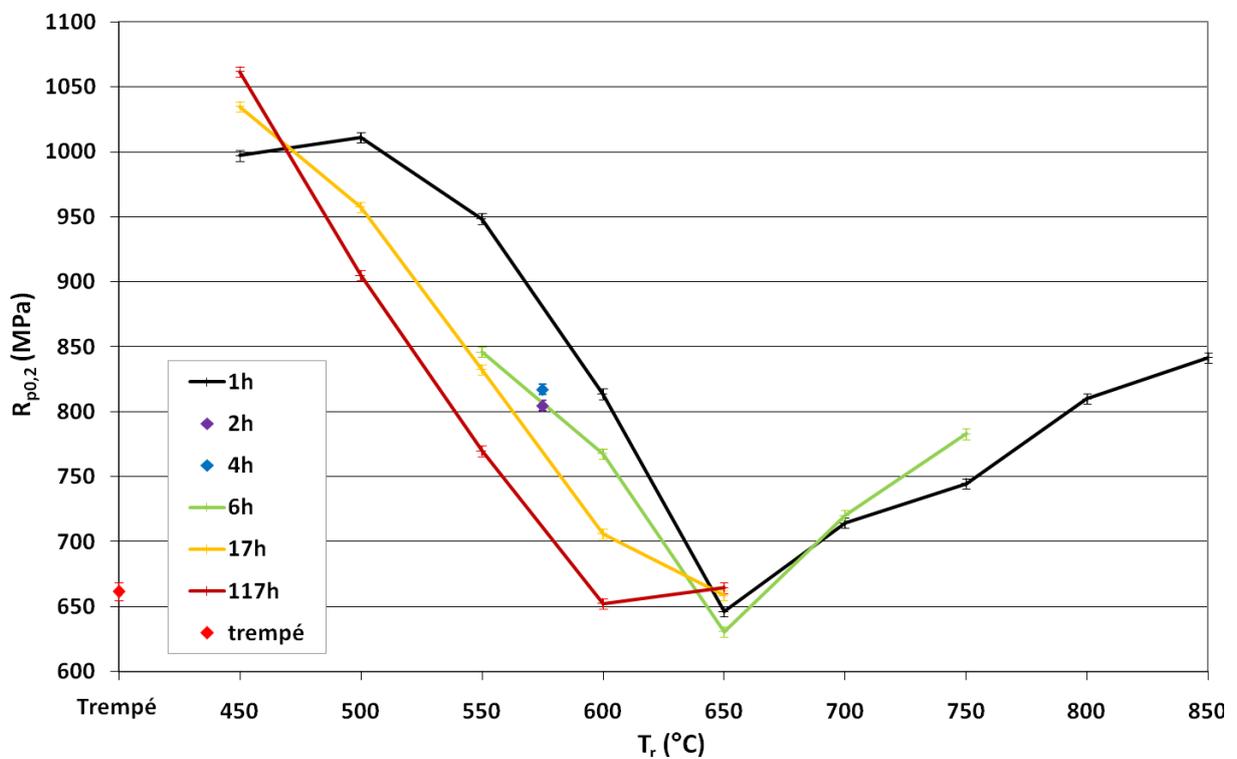


Figure 77 : évolution de $R_{p0.2}$ en fonction de la température de revenu, pour t_r variable

À $T_r = 450^\circ\text{C}$, l'accroissement de t_r provoque une augmentation des valeurs de R_m et $R_{p0,2}$. Par contre, à 500, 550, 575 et 600°C , c'est l'effet inverse qui est observé. À 650 et 700°C , la durée de revenu a une influence quasiment nulle sur les valeurs de R_m et $R_{p0,2}$.

Pour les traitements les plus longs (17 et 117 heures), les minima des courbes $R_m(T_r)$ sont décalés de 50°C (600°C). Il en est de même de la variation de $R_{p0,2}(T_r)$ pour les traitements de 117 heures.

Remarque : On peut se demander pourquoi le revenu de 6 heures à 750°C induit une augmentation de $R_{p0,2}$ mais pas de R_m , par rapport au traitement d'une heure, alors que dans tous les autres cas (hormis 450°C), l'augmentation de la durée a pour effet de diminuer la résistance.

La caractérisation par microdureté a été menée sur des échantillons trempés-revenus dans les mêmes conditions que les éprouvettes de traction, et complétée par quelques couples $\{T_r ; t_r\}$ supplémentaires : 1 h à 400 et 475°C , 3 h à 550 et 600°C , 17 h à 700 et 750°C . La Figure 78 présente l'évolution de la microdureté en fonction de la température et de la durée du traitement de revenu.

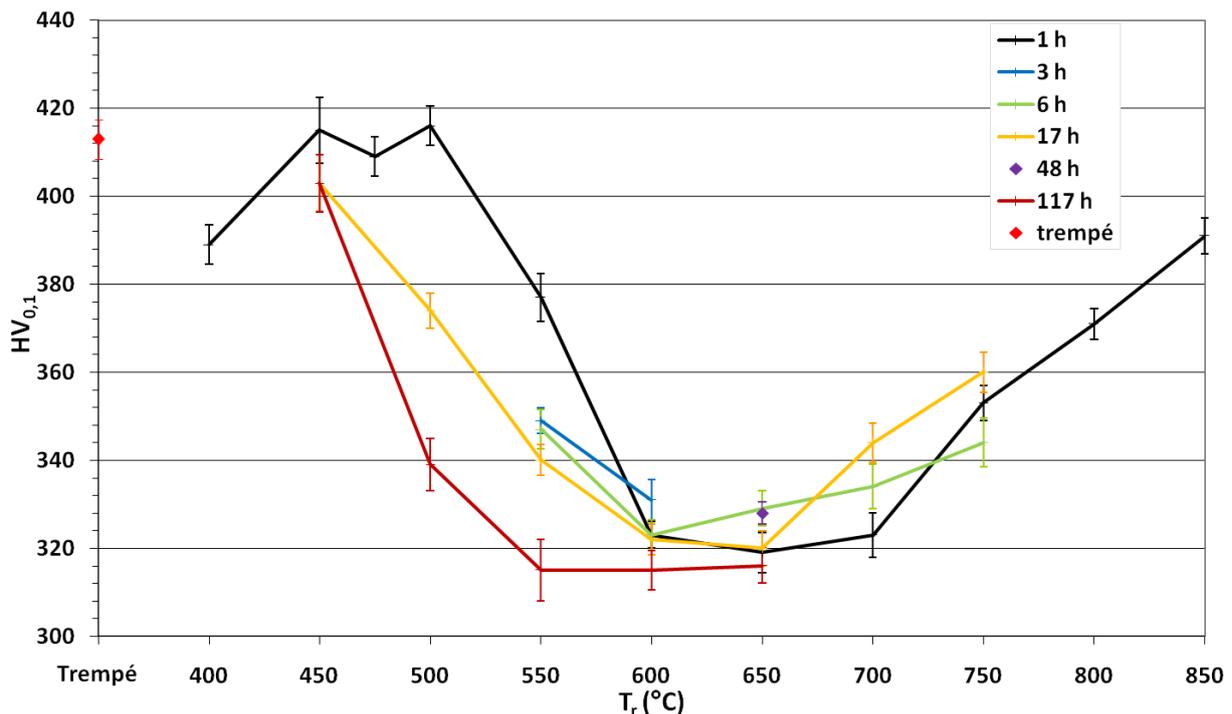


Figure 78 : évolution de la dureté en fonction de la température de revenu, pour t_r variable

L'évolution de la dureté confirme certains des comportements mis en évidence par les mesures de R_m et $R_{p0,2}$:

- l'accroissement de t_r , pour les températures de revenu de 500 et 550°C , provoque une diminution de la dureté ;
- aux températures les plus élevées ($> 650^\circ\text{C}$), l'effet de t_r paraît erratique.

Mais on observe également de légères différences :

- pour les traitements les plus longs (117 h), le minimum est atteint dès 550°C. Cependant, l'abaissement de dureté visible après le traitement à 550°C pendant 17 heures semble déjà acquis à cette température pour des durées moindres (6 et même 3 heures) ;
- la durée du revenu a peu d'influence à $T_r = 450^\circ\text{C}$, cela est également vrai pour les traitements réalisés à 600 et 650°C.

(b) Résilience

Conditions des essais de résilience : $T_{\text{essai}} = -196$ à $+300^\circ\text{C}$, durée de mise en température à -100°C : 1 h, stabilisation de $T_{\text{essai}} (\pm 2^\circ\text{C})$: 20 à 30 min, géométrie mini-Charpy 3^*4^*27 mm, entaille en V.

Étant donné le nombre d'éprouvettes nécessaires à l'établissement d'une courbe de transition fragile-ductile, on a tracé cette courbe seulement pour deux conditions durée-température extrêmes ($T_r = 850^\circ\text{C}$, $t_r = 1$ h et $T_r = 650^\circ\text{C}$, $t_r = 117$ h). Pour toutes les autres conditions de traitement thermique, seules trois températures ont été testées (-100 , $+10$ ou $+20$ et $+100^\circ\text{C}$). Ce choix est justifié par les considérations suivantes :

- l'énergie de rupture mesurée pour un essai à $+100^\circ\text{C}$ est plus ou moins représentative du palier ductile d'une courbe de transition ;
- la mesure à température ambiante caractérise la situation industrielle courante ;
- l'essai à -100°C est particulièrement intéressant du point de vue des marges de sécurité industrielles, puisqu'il renseigne sur la possibilité d'une fragilisation des pièces à basse température.

Remarque : La plupart des résultats de résilience proviennent donc d'un seul essai. Pour évaluer l'incertitude autour des valeurs mesurées, on a considéré les cas où une courbe de transition a été tracée, pour lesquels on dispose alors de plusieurs essais (souvent 3) dans les mêmes conditions de traitement thermique et de température d'essai.

La Figure 79 donne une représentation des résultats, en fonction de la température d'essai, sous la forme de « pseudo-courbes de transition », pour chaque température T_r , la *durée du revenu* restant *constante* ($t_r = 1$ h).

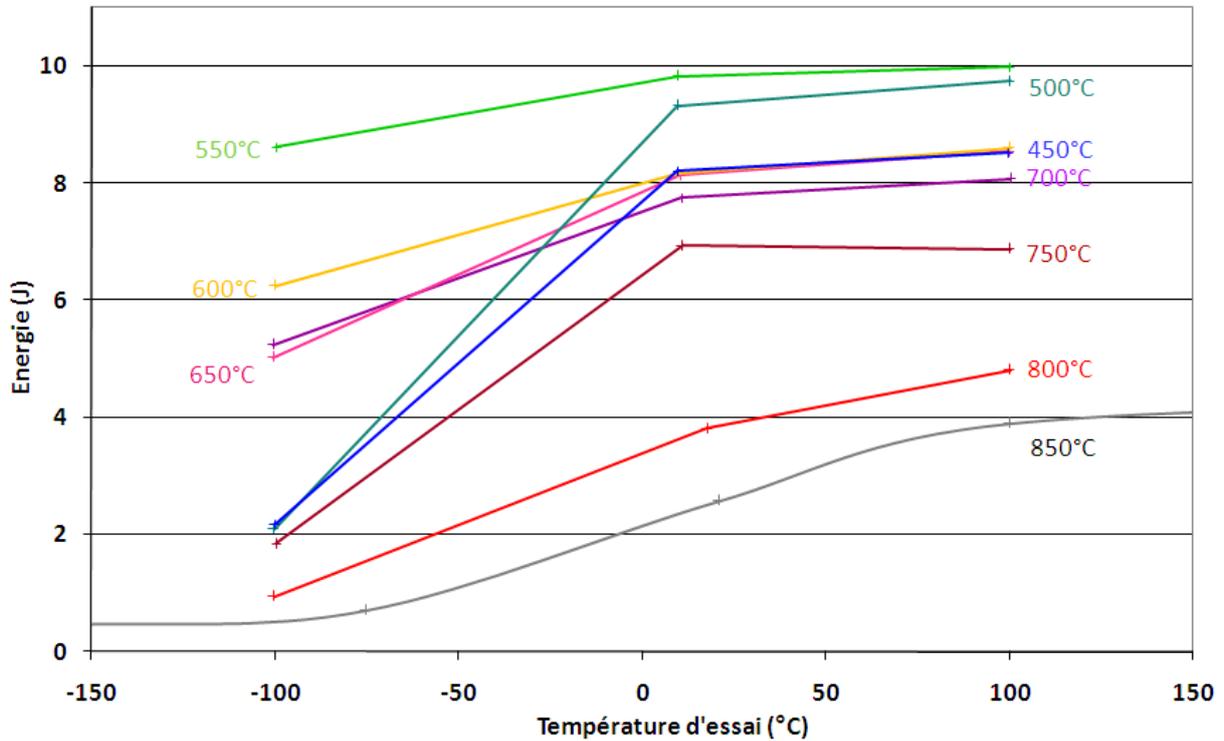


Figure 79 : énergie de rupture en fonction de la température d'essai, pour chaque température de revenu ($t_r = 1$ h)

La Figure 80 propose une représentation de la variation de l'énergie de rupture, **en fonction de la température de revenu**, pour les trois températures d'essai : - 100, 10 (ou 20) et 100°C.

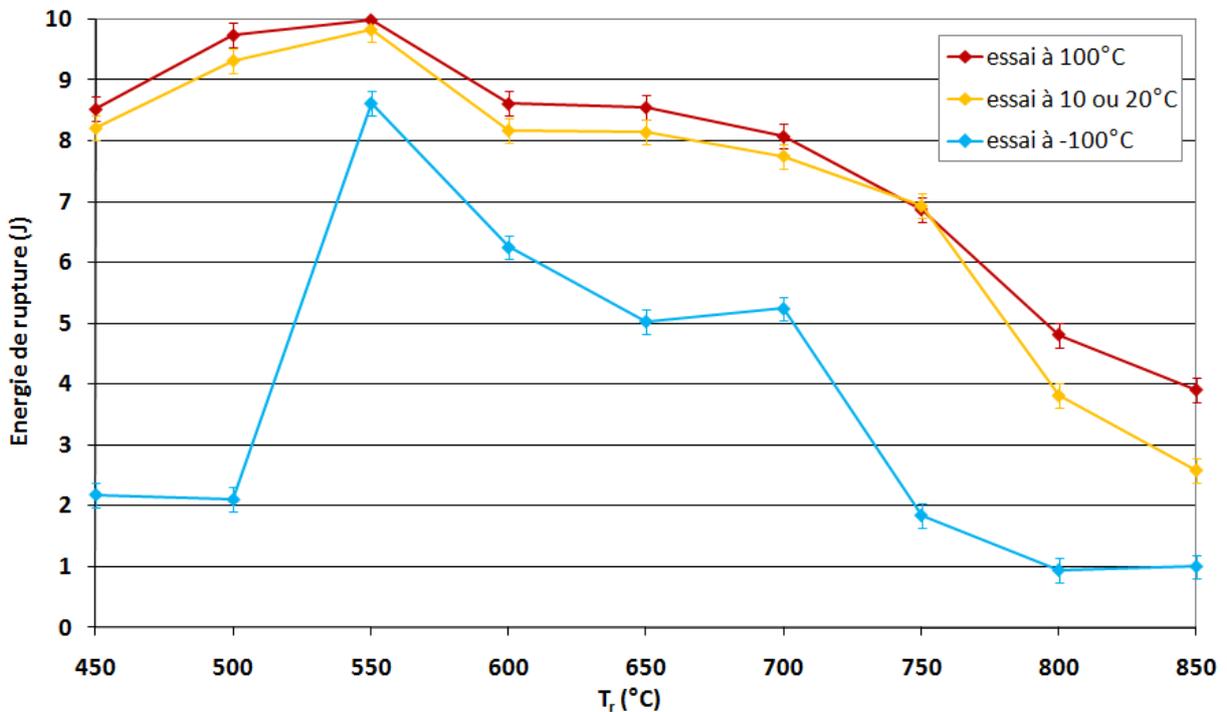


Figure 80 : évolution de l'énergie de rupture en fonction de la température de revenu, pour trois températures d'essai ($t_r = 1$ h)

On constate que la diminution d'énergie est faible entre les essais réalisés à 100°C et à température ambiante (10 ou 20°C). L'allure générale rappelle l'évolution de la striction, avec les caractéristiques suivantes :

- le maximum est atteint après un revenu à 500 - 550°C (~ 9-10 J) ;
- ces deux caractéristiques varient peu entre 600 et 700°C ;
- les valeurs les plus basses sont observées pour les traitements réalisés aux T_r les plus élevées (750 à 850°C).

À - 100°C, l'évolution en fonction de T_r est beaucoup plus marquée, l'énergie de rupture est très faible (~ 2 J) pour $T_r = 450^\circ\text{C}$ puis retrouve une valeur proche de 9 J à 550°C avant de chuter fortement pour les T_r supérieures.

À cette température d'essai, les éprouvettes revenues une heure à 450, 500, 750, 800 et 850°C présentent une énergie de rupture très faible, elles sont donc majoritairement fragiles. Les éprouvettes revenues entre 600 et 700°C se situent probablement dans la zone de transition fragile-ductile, avec une énergie de rupture intermédiaire. **Seul le revenu à 550°C permet une perte d'énergie minimale par rapport à une rupture ductile à + 100°C.** Dans le cas du revenu à 600°C, l'écart demeure acceptable.

La Figure 81 illustre les effets de la température et de la *durée du traitement de revenu* sur les « pseudo-courbes de transition », en fonction de la température d'essai.

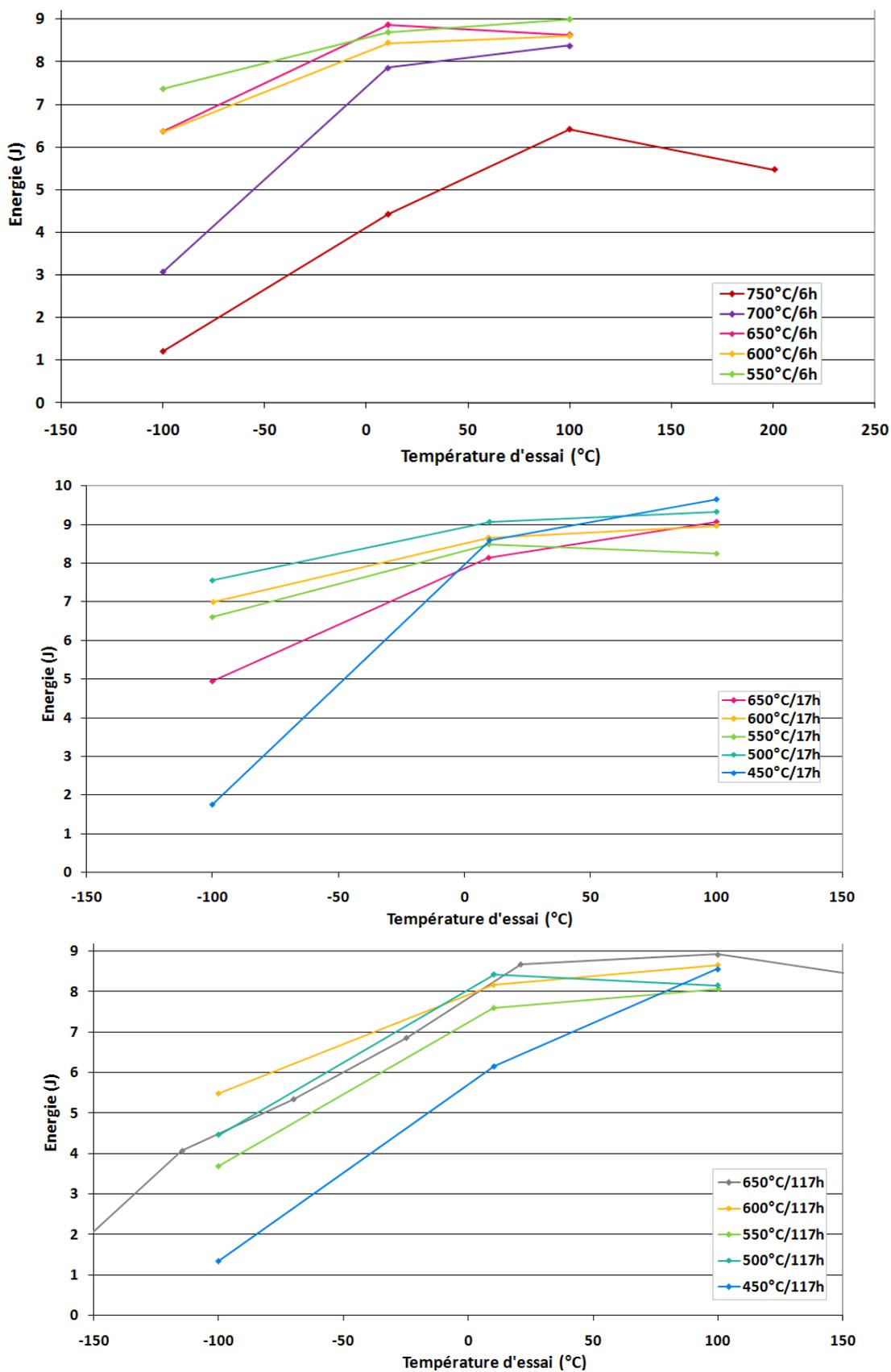


Figure 81 : évolution de l'énergie de rupture en fonction de la température d'essai pour T_r et t_r variables

Les Figure 82, Figure 83 et Figure 84 permettent de mieux visualiser l'*influence de t_r* en fonction de la température de revenu, aux trois températures d'essai systématiques.

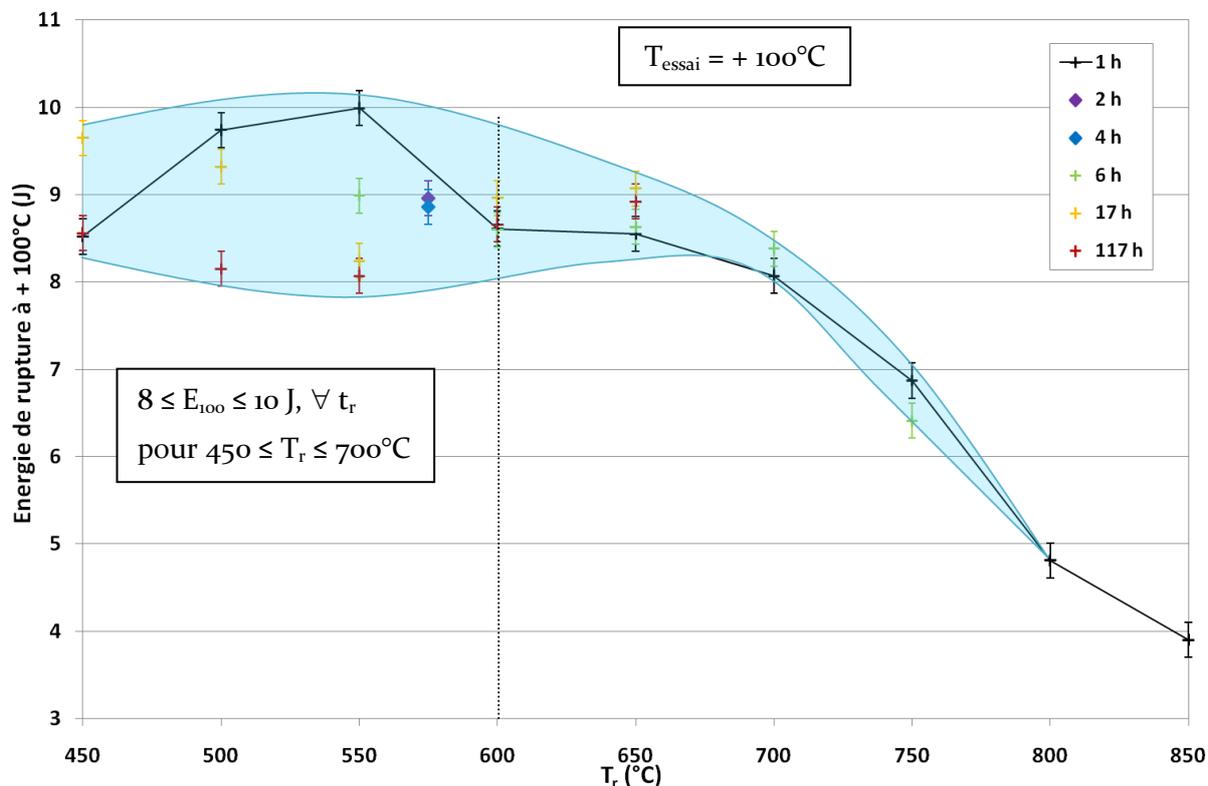


Figure 82 : effet de la durée et de la température de revenu sur la résilience à $+100^\circ\text{C}$

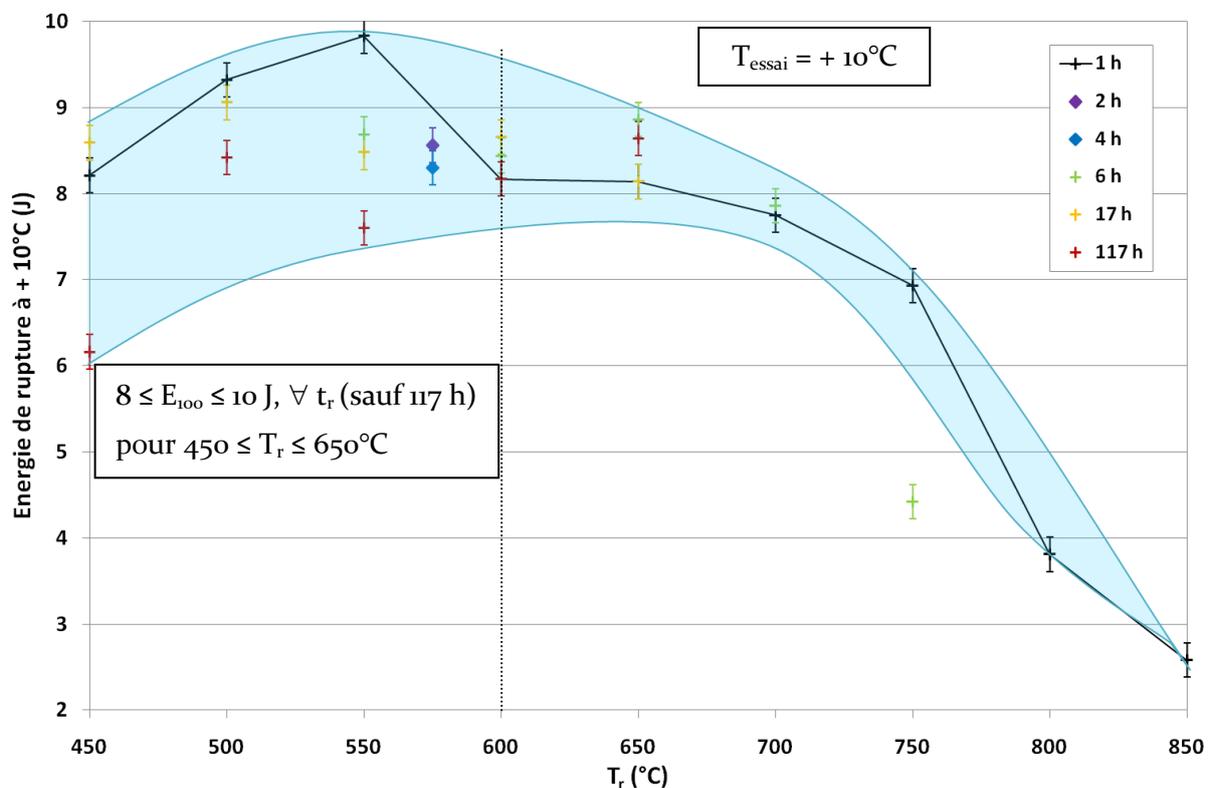


Figure 83 : effet de la durée et de la température de revenu sur la résilience à $+10^\circ\text{C}$

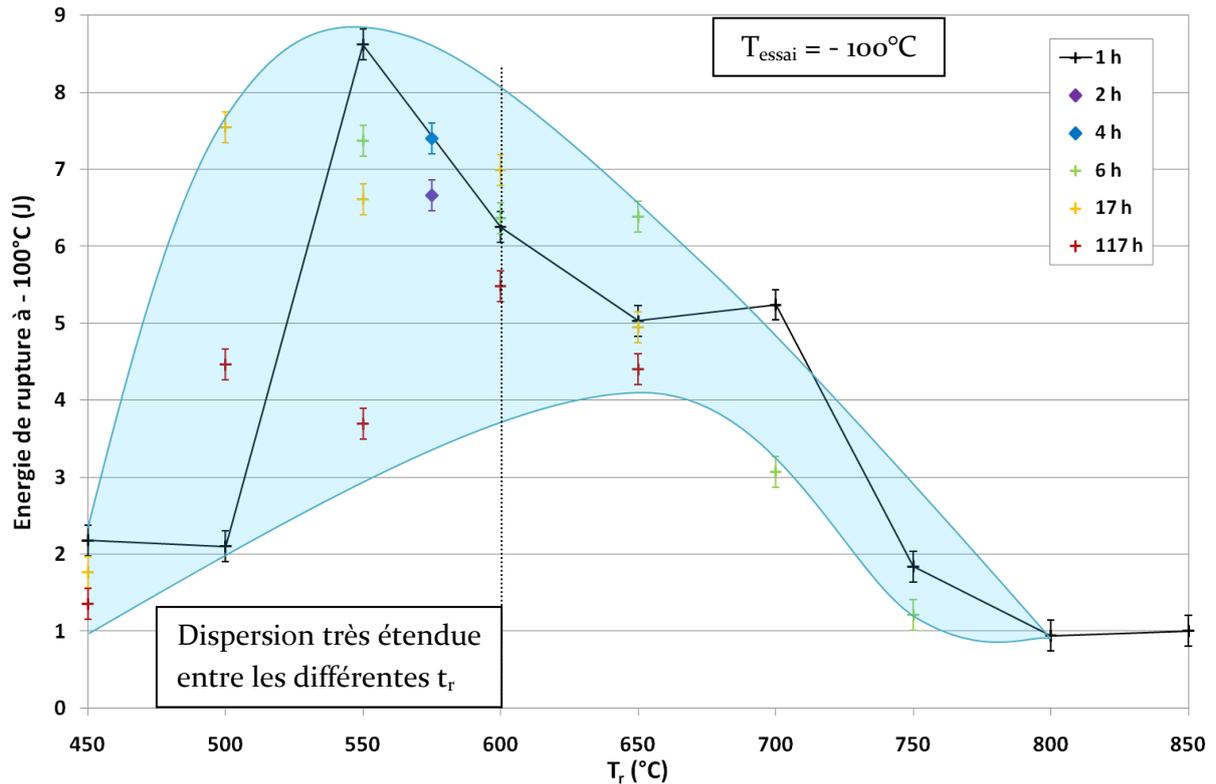


Figure 84 : effet de la durée et de la température de revenu sur la résilience à -100°C

D'une façon générale, les évolutions de l'énergie de rupture en fonction de la température de revenu, T_r , et pour les différentes durées t_r (Figure 82, Figure 83 et Figure 84 pour les essais de rupture par choc à $+100$, $+10$ et -100°C , respectivement), donnent lieu aux constatations suivantes :

- les évolutions consécutives aux différentes durées t_r confirment les tendances enregistrées après 1 heure ; en particulier, quelle que soit la durée du revenu, l'énergie de rupture chute fortement pour les éprouvettes traitées au-delà de 650°C ;
- en dessous de 600°C , l'augmentation de la durée de revenu engendre une diminution de l'énergie de rupture, visible dès 6 heures de traitement – l'accroissement de t_r de 6 à 17 heures semble avoir peu d'effet – et un traitement très long (117 h) abaisse notablement l'énergie.

Pour les tests à 100 et 10°C :

Les évolutions dues à l'augmentation de t_r restent limitées et l'ordre de grandeur de l'énergie de rupture est conservé (environ 9 J entre 450 et 650°C pour $T_{\text{essai}} = 100^{\circ}\text{C}$ et 8,5 J pour $T_{\text{essai}} = 10^{\circ}\text{C}$).

Pour les tests à -100°C :

La dispersion de l'ensemble des mesures est bien plus importante que pour les autres températures d'essai, en particulier pour $T_r = 500$ et 550°C .

À 550°C (la température de revenu optimale mise en évidence pour $t_r = 1$ h), l'augmentation de la durée aurait un effet fortement négatif sur la résilience. Au contraire, il semblerait que la

fragilité constatée après 1 h de traitement à 500°C serait nettement améliorée en prolongeant le traitement (pas trop cependant, puisque l'énergie de rupture à - 100°C est plus faible après 117 h qu'après 17 h).

Enfin, la prolongation du traitement de revenu à $T_r = 450^\circ\text{C}$ ne semble pas provoquer d'amélioration significative de l'énergie de rupture. Cette dernière demeure particulièrement faible lors des tests à - 100°C, quelle que soit la durée t_r .

Remarque : Des essais de résilience ont été effectués après des traitements de revenu à 575°C, température des traitements thermiques industriels ($t_r = 2$ et 4 h). On peut constater, sur les courbes montrant la variation d'énergie de rupture en fonction de T_r et t_r pour les trois températures d'essai (Figure 82, Figure 83 et Figure 84), que :

- le comportement en résilience est particulièrement bon, l'énergie de rupture à - 100°C diffère peu de celle mesurée à 10 et 100°C ;
- l'énergie varie assez peu lorsque le traitement est prolongé de 1 h à 2 h et même à 4 h.

On a pu constater, concernant les résultats des essais de traction et de dureté que, d'une part, la dispersion était faible et, d'autre part, l'effet de l'augmentation de t_r était relativement homogène. Au contraire, les propriétés mesurées en rupture par choc semblent plus sensibles à la variation de la durée du revenu, sans que l'effet soit très clair. Il faut préciser à ce niveau qu'on a peut-être sous-évalué l'incertitude sur cette série de résultats, le manque d'éprouvettes limitant l'estimation de la reproductibilité.

Par ailleurs, comme l'avait laissé présumer l'étude bibliographique (en particulier les travaux Al Dawood et al. [ALDo4] sur une nuance 16Cr-5Ni-Mo), on s'attendait à observer des évolutions antagonistes de la résistance en traction et de la résilience, avec une valeur remarquable de l'ordre de 600-650°C (sans considération de la durée t_r). Les évolutions que nous avons décrites pour la résistance et la limite d'élasticité en traction ainsi que pour la dureté en fonction de T_r et t_r sont effectivement en accord avec la littérature. Mais inversement, nos résultats sont discordants quant aux évolutions de l'énergie de rupture en fonction de la température T_r : ils mettent en évidence une température de revenu optimale de 550°C.

II.3.2. Analyse de l'influence de la température, T_r , et de la durée, t_r , du revenu sur la microstructure et la composition des échantillons trempés-revenus

Complémentairement à l'étude des évolutions des propriétés mécaniques usuelles, nous proposons dans ce paragraphe de suivre les effets de T_r et t_r par des observations en microscopies optique et électronique, d'une part, et des caractérisations métallurgiques par diffraction des rayons X et mesure du pouvoir thermoélectrique, d'autre part.

(a) Observations fractographiques

Afin de compléter les résultats des essais mécaniques, on présente sur la Figure 85 quelques faciès de rupture observés sur des éprouvettes de traction et de résilience rompues à 20°C ou à -100°C, respectivement.

Conditions d'observation : MEB FEG, tension = 15 kV, mode électrons secondaires, distance détecteur-échantillon = 15 mm.

L'éprouvette de traction revenue 1 heure à $T_r = 450^\circ\text{C}$ (rompue à 20°C) présente un faciès de rupture homogène, la taille des cupules est régulière, sauf aux alentours de zones correspondant en forme et en taille à des îlots de ferrite δ . D'après la Figure 74, ce faciès est représentatif de propriétés élevées de résistance en traction et de dureté. La zone de striction sur le pourtour de l'éprouvette est réduite, ce qui est compatible avec la faible valeur de Z indiquée sur la Figure 75, pour cette température de revenu. En revanche, l'éprouvette de résilience correspondant au même traitement de revenu mais rompue à -100°C montre un faciès très différent, caractéristique d'une rupture fragile (ce que prévoyait la faible énergie de rupture visible Figure 79).

La fractographie de l'éprouvette traitée 1 h à 650°C révèle des caractéristiques notablement différentes de celles observées dans le cas précédent. D'une part, la zone de rupture ductile est très irrégulière et présente un grand nombre de dommages secondaires dans le plan perpendiculaire à la face rompue. La Figure 74 montrait qu'à cette température de revenu, les propriétés mécaniques en traction sont faibles. D'autre part, la zone de striction est très importante, ce qui est cohérent avec la valeur de striction (Z) repérable sur la Figure 75. À -100°C, la fractographie présente à la fois des zones de cupules ductiles et d'autres de plans de clivage. Ceci est révélateur d'un comportement mixte fragile-ductile, correspondant à l'énergie de rupture intermédiaire indiquée sur la Figure 79 pour $T_r = 650^\circ\text{C}$ et $T_{\text{essai}} = -100^\circ\text{C}$.

La section rompue de l'éprouvette de traction $\{T_r = 850^\circ\text{C} ; t_r = 1 \text{ h}\}$ ne présente pas de zone de striction nette. Cette observation corrobore le faible pourcentage de striction mesuré pour ce traitement thermique (Figure 75). La rupture en traction à 20°C de cet état aboutit à des zones de cupules ductiles entrecoupées d'alignements paraissant plus fragiles. L'éprouvette de résilience rompue à -100°C montre le même type de zones allongées plus ou moins parallèles caractérisées par une fragilité accrue (au sein d'une matrice majoritairement rompue par clivage). Ces zones correspondent vraisemblablement aux îlots de ferrite δ . Les essais mécaniques indiquaient, pour ce traitement thermique, des caractéristiques R_m et $R_{p0,2}$ intermédiaires et une énergie de rupture très basse.

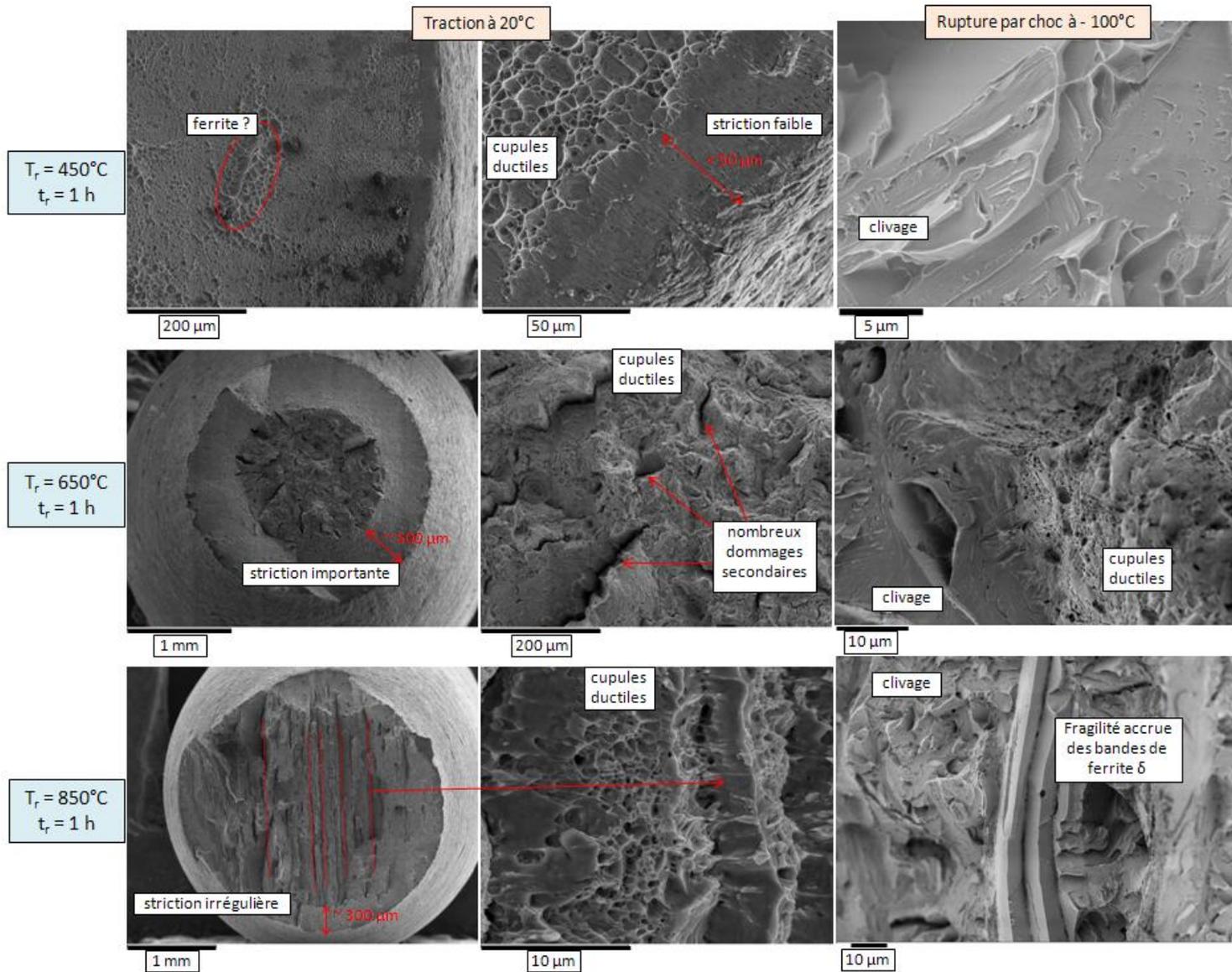


Figure 85 : faciès de rupture d'éprouvettes de traction et de résilience observés au MEB : $t_r = 1$ h, $T_r = 450, 650, 850^\circ\text{C}$

Les Figure 86 et Figure 87 mettent en évidence, dans le cas d'éprouvettes de traction traitées à 700 et 800°C, la décohésion et l'effet d'endommagement précoce au niveau des îlots de ferrite δ . Ces observations corroborent l'attribution des zones de fragilité accrue à la présence de ferrite δ , dont la fraction volumique doit donc être contrôlée et minimisée.

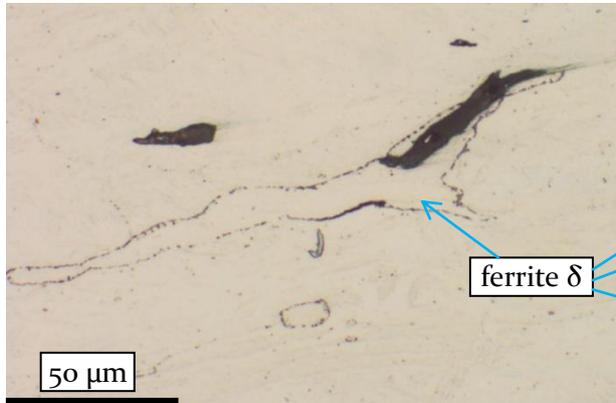


Figure 86 : métallographie optique d'une zone proche de la rupture de l'éprouvette traitée 1 h à 800°C

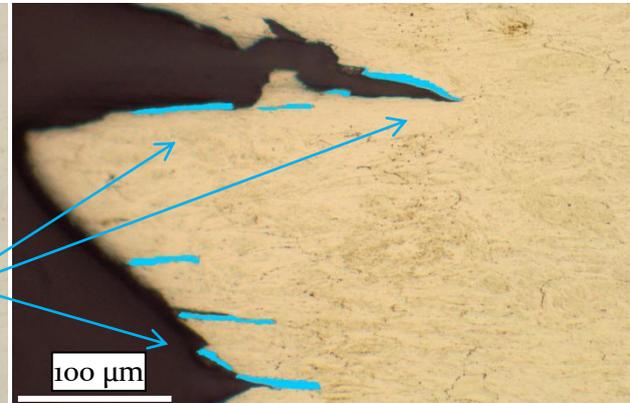


Figure 87: métallographie optique de la zone de rupture de l'éprouvette traitée 1 h à 700°C. La ferrite est artificiellement colorée en bleu.

(b) Modifications de la microstructure révélées par les mesures de PTE

Le principe de la mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE), détaillé en annexe F, rend cette grandeur physique très sensible à la présence de défauts dans les alliages métalliques (atomes étrangers, précipités, dislocations...). Facile à mettre en œuvre, nous l'avons utilisée dans le but de détecter les modifications de la microstructure de l'APX₄ trempé lors des traitements de revenu à différentes températures T_r et de durée t_r variable (traitement dans le four « PYROX »).

Conditions de mesure : $T_{\text{essai}} = 20^\circ\text{C}$, blocs de cuivre, froid : 15°C , chaud : 25°C , étalonnage Cu et Al

La mesure n'étant pas absolue, elle nécessite une référence ; dans notre cas, ce sera le PTE caractéristique de l'état trempé de référence, $S^*_o = 3,771 \pm 0,06 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. On exprime ensuite la différence de PTE entre l'état revenu et l'état trempé : $S = S^* - S^*_o$. La Figure 88 rapporte les résultats obtenus en fonction de la température de revenu (pour une durée constante $t_r = 1 \text{ h}$).

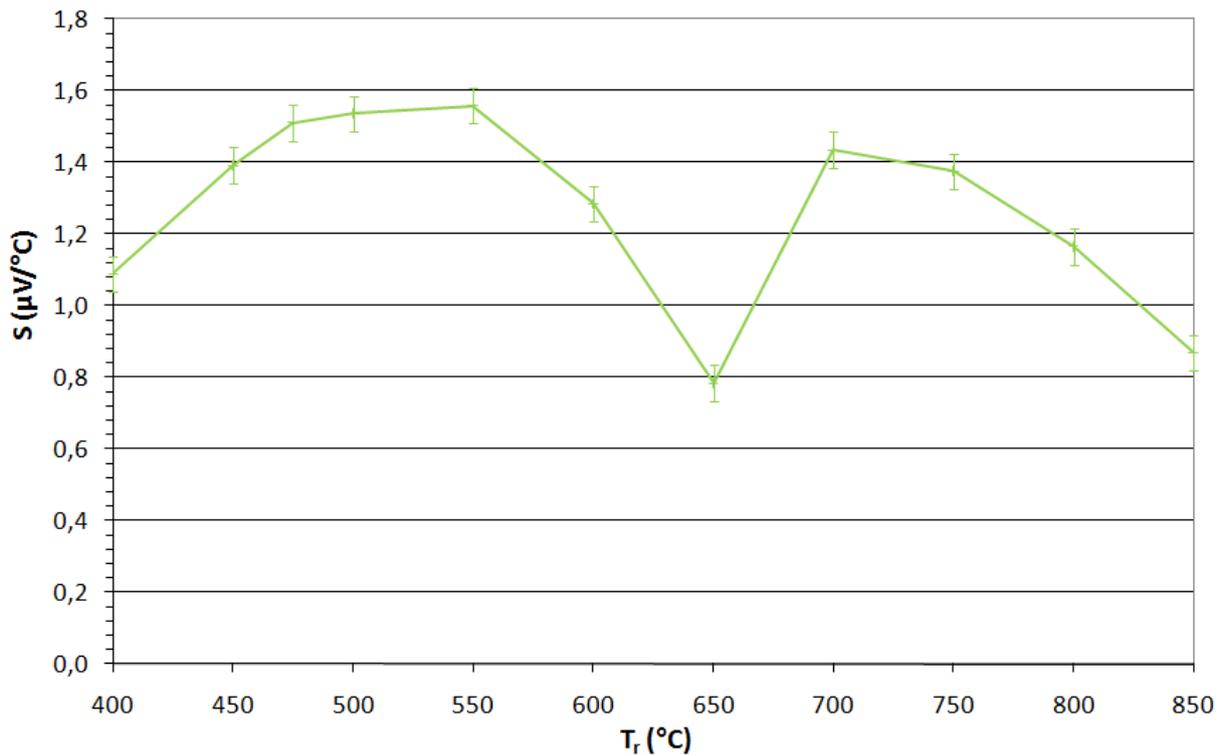


Figure 88 : évolution du PTE en fonction de la température de revenu ($t_r = 1$ h)

La microstructure de l'alliage subit des modifications successives :

- la première, pour les T_r croissantes entre 400 et 550°C, entraîne une augmentation sensible de S ;
- la seconde, pour $550 < T_r < 700$ °C, fait chuter fortement S (S minimum à 650°C) ;
- enfin, une nouvelle transformation se manifeste entre 650 et 850°C, qui entraîne une augmentation puis une diminution du PTE de l'alliage.

L'évolution du PTE peut résulter conjointement de différents phénomènes, par exemple de précipitations ou de transformations de phases. L'interprétation de ces résultats nécessite donc une vision globale de l'évolution de la microstructure en fonction des paramètres du revenu, c'est la raison pour laquelle elle n'est pas abordée ici mais sera développée lors de la discussion des résultats (partie III).

Pour comparaison avec l'étude des traitements isochrones d'une heure, on a mesuré le PTE de chaque état traité thermiquement plus longtemps aux mêmes températures T_r (Figure 89).

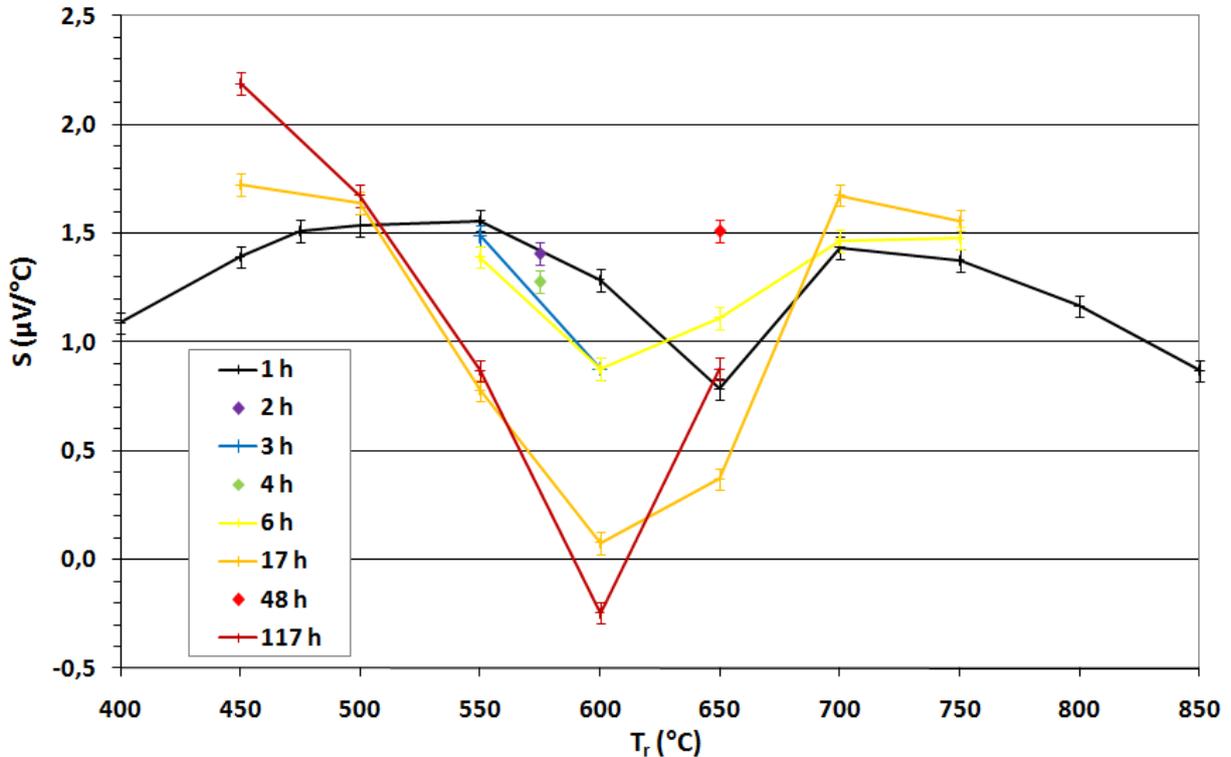


Figure 89 : évolution du PTE ($S = S^* - S^*_o$) en fonction des deux paramètres T_r et t_r

Pour la température de revenu la plus basse (450°C), l'augmentation de la durée de traitement a pour conséquence une augmentation de la différence de PTE entre l'état revenu et l'état trempé. À 500°C , on observe la même tendance mais avec des écarts moindres.

Pour toutes les températures au-delà de 500°C , la variation du PTE en fonction de T_r présente une allure comparable présente une allure comparable à celle observée pour la durée d'une heure, à savoir une diminution nette de S suivie d'une nouvelle augmentation. Cependant, la valeur minimale, qui était atteinte à 650°C pour $t_r = 1$ h, l'est dès 600°C pour les traitements plus longs. Notons d'ailleurs qu'à cette température, S est quasiment nul pour $t_r = 17$ h et négatif pour 117 heures ; ce qui revient à dire que le PTE, S^* , des éprouvettes trempées-revenues dans ces conditions est quasiment égal à celui de l'état trempé.

Remarque : Quelques mesures complémentaires ont été réalisées pour les couples $\{T_r ; t_r\}$ suivants : $\{550^\circ\text{C} ; 3 \text{ h}\}$, $\{575^\circ\text{C} ; 2 \text{ h}\}$, $\{575^\circ\text{C} ; 4 \text{ h}\}$, $\{600^\circ\text{C} ; 3 \text{ h}\}$, $\{650^\circ\text{C} ; 48 \text{ h}\}$. Ces résultats confirment le peu d'effet de la durée de traitement pour les faibles T_r (550, 575 et 600°C). À 650°C , l'évolution du PTE en fonction de t_r est étrange : il augmente entre 1 et 6 heures puis diminue après 17 heures, ensuite augmente fortement après 48 heures et finalement, après 117 heures, il retrouve la valeur mesurée après 1 heure de traitement.

Nous nous proposons d'examiner dans quelle mesure les modifications subies par l'alliage au cours traitements thermiques et révélées par le PTE pourraient être corrélées à des modifications observables de la microstructure des échantillons.

(c) Dosage du taux d'austénite résiduelle par DRX

La technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour doser à température ambiante la quantité d'austénite résiduelle présente dans les éprouvettes ayant servi à la caractérisation mécanique de l'influence du revenu (traitement dans le four « ADAMEL-LHOMARGY ») (Figure 90).

Conditions d'acquisition : $T = 20^{\circ}\text{C}$, géométrie θ - 2θ , plage angulaire = 40 à 140° , anode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), temps de comptage = 11 s/pas de 0,015.

La Figure 90 montre l'évolution de la quantité d'austénite résiduelle, estimée par DRX dans les échantillons trempés et revenus 1 heure, en fonction de la température de revenu, T_r .

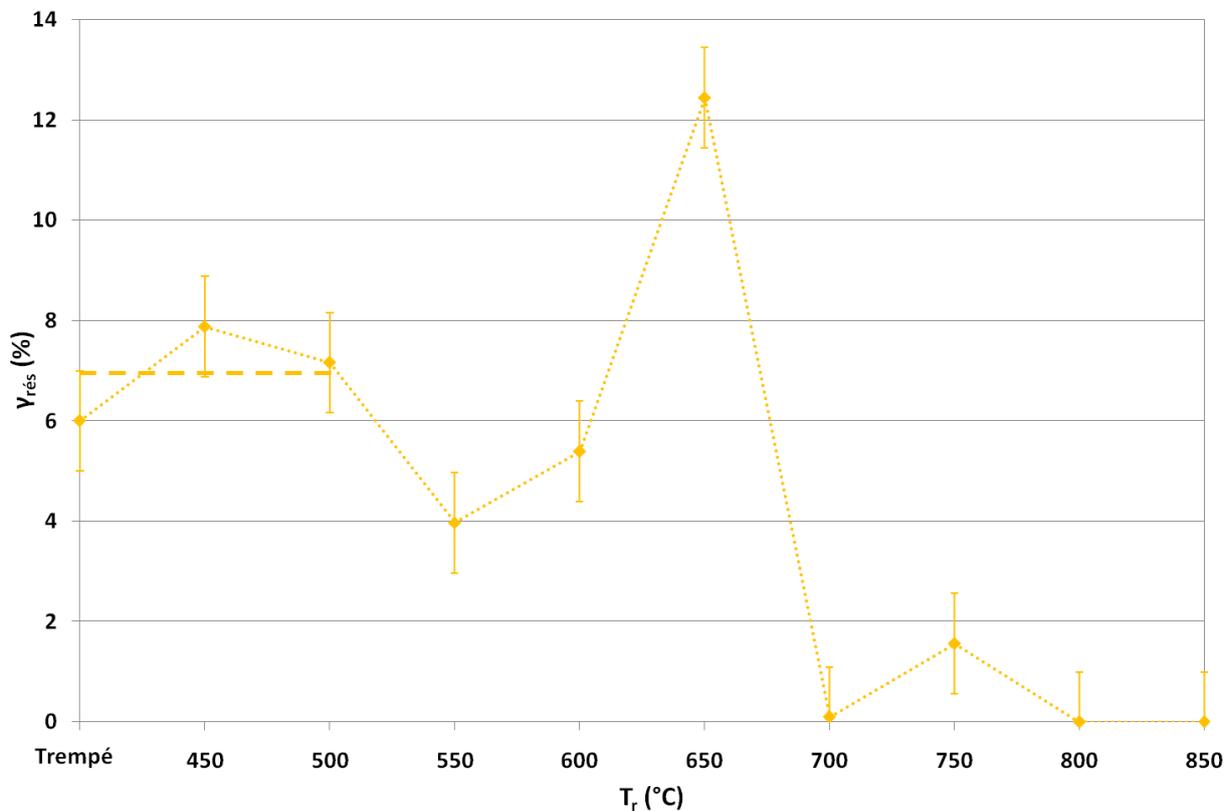


Figure 90 : variation du taux d'austénite résiduelle à 20°C en fonction de la température de revenu T_r ($t_r = 1\text{h}$)

Dans l'échantillon trempé-revenu à la plus basse température, soit 450°C, 8 % d'austénite résiduelle sont détectés, ce qui est supérieur au dosage de $\gamma_{rés_1}$ par neutrons sur l'état trempé. Cette valeur reste cependant réaliste compte tenu des incertitudes relativement importantes sur le dosage de ces faibles teneurs.

Remarque : Ces incertitudes pourraient également être à l'origine de la faible teneur mesurée sur l'échantillon revenu à 550°C ; à moins qu'il se produise réellement un phénomène déstabilisant l'austénite résiduelle de trempe au cours du revenu à 550°C.

Ensuite, une nette augmentation de la fraction d'austénite résiduelle est observée après le revenu à 650°C ; elle provient vraisemblablement de l'austénite de réversion formée pendant le revenu. À partir de 700°C, l'échantillon ne contient presque plus d'austénite : la transformation martensitique au refroidissement a donc été quasi-complète.

Partant du maximum d'austénite résiduelle (12,5 %) consécutif au traitement d'une heure à 650°C, la Figure 91 montre l'évolution de cette quantité *en fonction de la durée du revenu*.

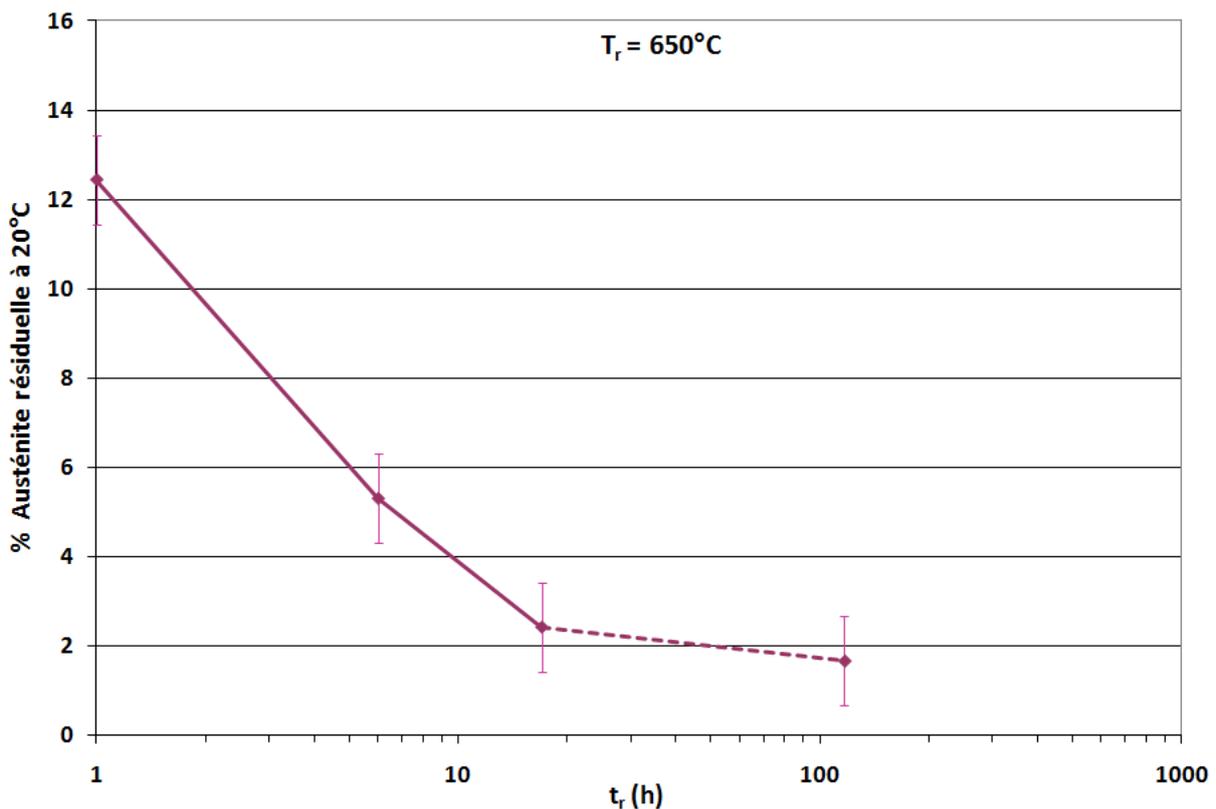


Figure 91 : évolution de la quantité d'austénite résiduelle en fonction de la durée de traitement, à $T_r = 650^\circ\text{C}$

On constate qu'une augmentation de la durée provoque une forte chute de la fraction volumique d'austénite résiduelle.

Remarque importante : On a signalé en introduction du chapitre, les différences de traitement thermique entre les deux lots d'éprouvettes (pour la caractérisation mécanique et la DRX d'un côté et pour le PTE, la dureté et les observations de l'autre). Les Figure 90 et Figure 91 représentent les résultats obtenus sur le lot « mécanique », mais nous précisons que des dosages réalisés sur les languettes PTE ont montré que la quantité d'austénite résiduelle présente dans des échantillons traités à 400 et 450°C pouvait fluctuer de façon considérable (jusqu'à 13 % $\gamma_{rés}$). Cela s'explique probablement par une température finale de trempe trop élevée à la fin du refroidissement « PYROX ». On éclaire ici le **problème crucial posé par notre procédure de traitement thermique** : contrairement à l'objectif visé en définissant un état trempé de référence, **on n'a pas correctement maîtrisé la quantité d'austénite résiduelle de trempe $\gamma_{rés}$** . Ceci devra être conservé en mémoire pour la discussion des résultats relatifs à l'évolution de la fraction d'austénite résiduelle.

(d) *Observations microstructurales*

Pour tenter de déceler les transformations dont l'alliage est le siège lors des traitements de revenu, toutes les éprouvettes ont été expertisées par microscopie optique et MEB. Cependant, par souci de concision, nous ne présenterons qu'un échantillonnage de ces observations illustrant l'évolution de la microstructure en fonction de T_r et t_r . Certains états ont également été caractérisés au MET, sous forme de lames minces ou bien de répliques extractives carbonées, avec pour principal objectif l'analyse très locale de la composition chimique de la matrice et des précipités.

Les résultats relatifs à des variations locales de la composition chimique et à la précipitation seront détaillés dans le paragraphe suivant.

Conditions de préparation des échantillons (traitement dans le four « PYROX ») :

Échantillons MO et MEB : polissage mécanique SiC, finition silice colloïdale, attaque chimique Beaujard.

Lame mince : polissage mécanique SiC, meulage concave, abrasion ionique.

Réplique extractive : polissage mécanique SiC, finition silice colloïdale, attaque chimique Villela, dépôt C (~ 15 nm), extraction des répliques dans le réactif de Villela.

Conditions d'observation : MO Olympus, MEB FEG, MET (imagerie en champ clair sur lame mince et réplique extractive carbonée, diffraction en aire sélectionnée sur lame mince).

Analyse chimique : EDS au MEB et au MET.

$\{T_r = 500^\circ\text{C} ; t_r = 1 \text{ h}\}$

Les éprouvettes traitées à basse température de revenu présentent des microstructures difficiles à révéler, comme c'était le cas de l'état trempé de référence. Les Figure 92 et Figure 93 montrent l'échantillon revenu à 500°C.

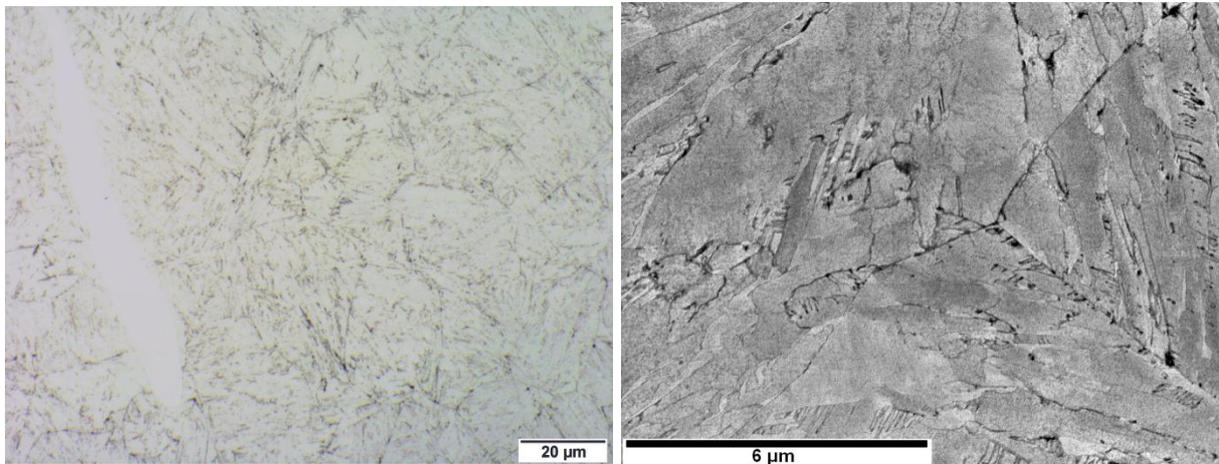


Figure 92 : microscopie optique (500°C, 1 h) Figure 93 : MEB (500°C, 1 h) : joint triple

Sur la micrographie optique, on distingue un îlot de ferrite δ sur la gauche, sans que rien ne soit décelable à l'interface avec la matrice. Dans celle-ci, on devine des ex-joints de grains austénitiques mais les lattes ne sont pas très visibles.

L'image MEB (Figure 93), cadrée sur un joint triple, ne révèle pas non plus de particularité aux joints de grains, ni dans les grains. On devine la structure des lattes, bien qu'elle ne soit pas nettement révélée, mais on ne distingue pas d'austénite résiduelle, bien qu'elle ait été détectée par DRX (~ 7 %).

$\{T_r = 550^\circ\text{C} ; t_r \text{ variable}\}$

À 500°C, le MEB ne montre pas de différence microstructurale lorsque la durée du revenu croît. À 550°C, en revanche, on observe, l'apparition de petits « grains » (apparaissant noirs en microscopie optique et blancs au MEB) que l'on va désigner comme étant des précipités. Ils ne sont visibles, pour cette T_r , qu'après le traitement de 117 heures (Figure 94 et Figure 95). Le fait qu'ils ne soient pas détectés dans le cas du traitement de 17 heures laisse supposer qu'ils sont, soit en nombre insuffisant, soit de taille trop réduite.

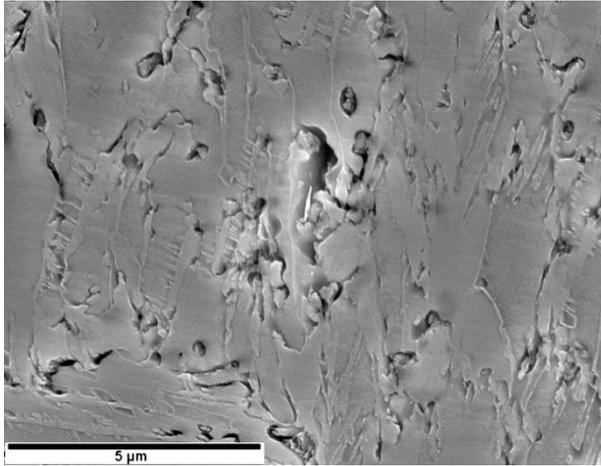


Figure 94 : MEB (550°C, 17 h) : pas de précipité visible

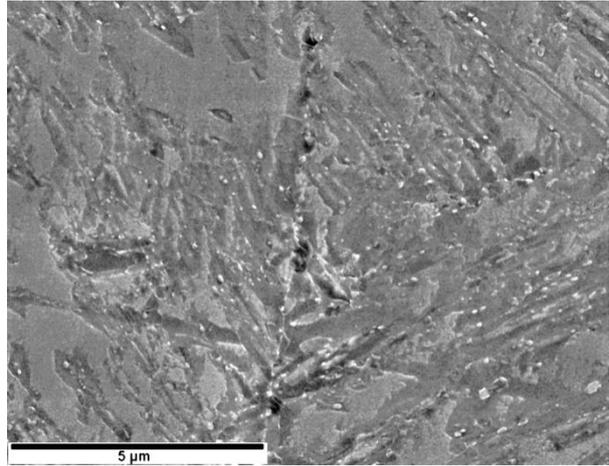


Figure 95 : MEB (550°C, 117 h) : précipités

Remarque : À 600°C, quelques précipités sont visibles au MEB, dès $t_r = 1h$.

$\{T_r = 650^\circ\text{C} ; t_r = 1 h\}$

Un échantillon de cet état trempé-revenu a été préparé en lame mince, pour être observé par MET. Grâce aux figures de diffraction, on a pu identifier des zones martensitiques et d'autres austénitiques. Deux exemples de dépouillement de clichés de diffraction de l'austénite et de la martensite sont visibles au paragraphe suivant $\{T_r = 650^\circ\text{C} ; t_r = 6 h\}$.

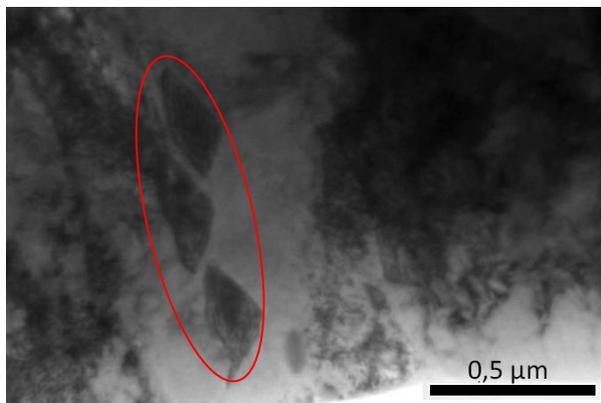


Figure 96 : MET sur lame mince (650°C, 1 h) : austénite en grains

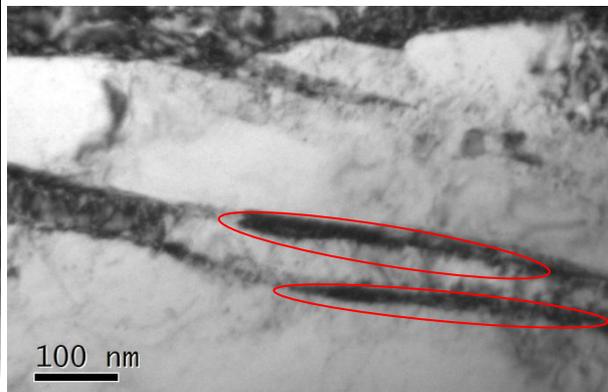


Figure 97 : MET sur lame mince (650°C, 1 h) : austénite en film

Deux morphologies apparemment différentes ont été observées pour l'austénite : en « grains » (Figure 96) et en « films interlattes » (Figure 97).

$\{T_r = 650^\circ\text{C} ; t_r \text{ variable}\}$

Dans l'échantillon revenu 6 heures à 650°C, le dosage par DRX d'environ 5 % d'austénite résiduelle (Figure 91) ne laissait guère d'espoir pour une observation de cette phase par MET. Pourtant, les clichés de diffraction (Figure 99) confirment la présence d'austénite, sous forme de grains, comme on peut l'observer sur la Figure 98.

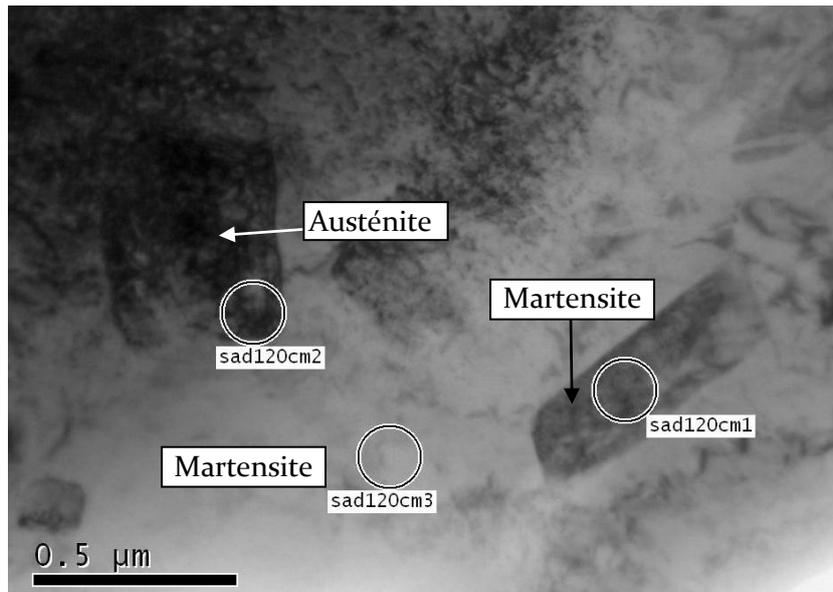


Figure 98 : MET sur lame mince (650°C, 6 h) : austénite « en grain » et martensite

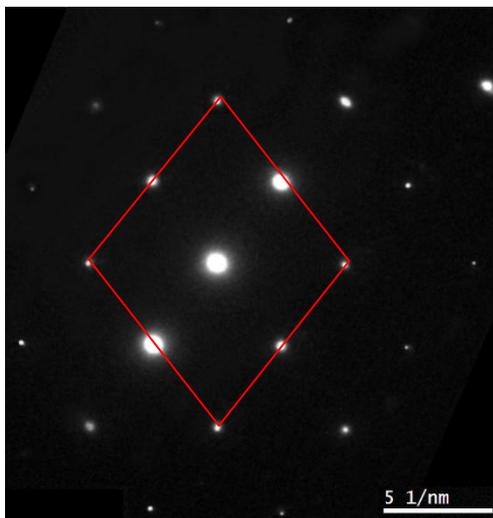


Figure 99 : cliché de diffraction en aire sélectionnée « sad120cm2 »

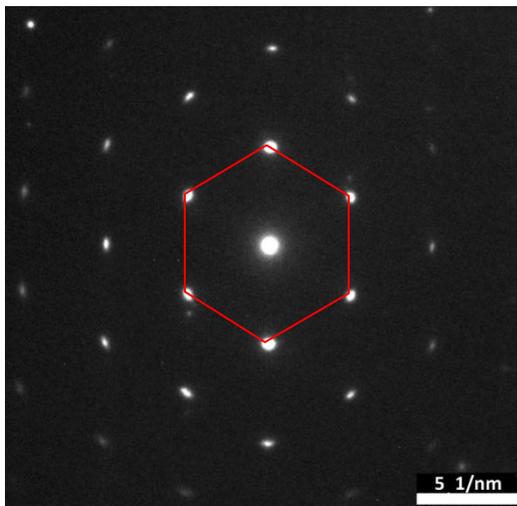


Figure 101 : cliché de diffraction en aire sélectionnée « sad120cm1 »

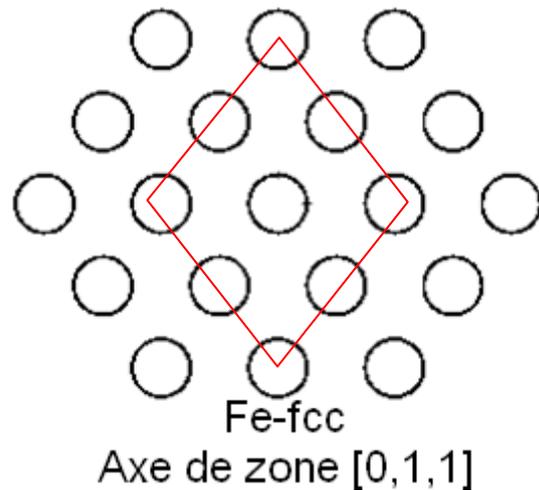


Figure 100 : simulation de l'axe de zone [0,1,1] de l'austénite avec le paramètre de maille $a_A = 3,59 \text{ \AA}$

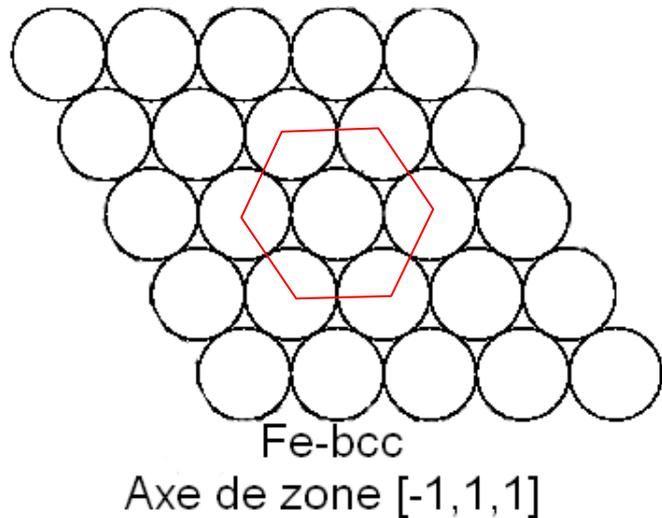


Figure 102 : simulation de l'axe de zone [-1,1,1] de la martensite avec le paramètre de maille $a_M = 2,88 \text{ \AA}$

On note une légère distorsion des clichés de diffraction expérimentaux (Figure 99 et Figure 101) par rapport aux théoriques (Figure 100 et Figure 102).

Par ailleurs, les Figure 103 et Figure 104 montrent l'augmentation de la fraction de martensite secondaire, M_2 , entre les traitements de 48 et 117 heures, pour la température de revenu de 650°C .

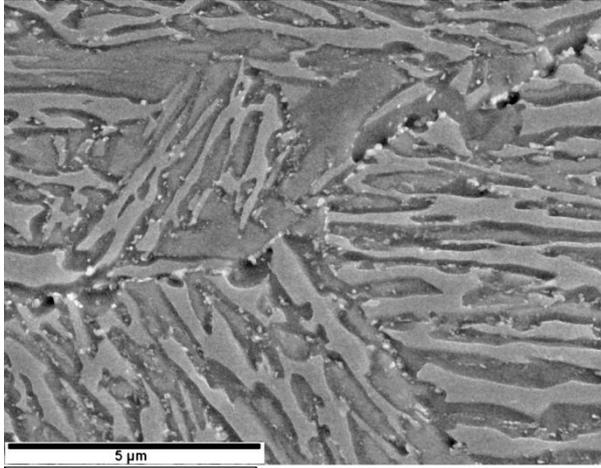


Figure 103 : MEB (650°C , 48 h)

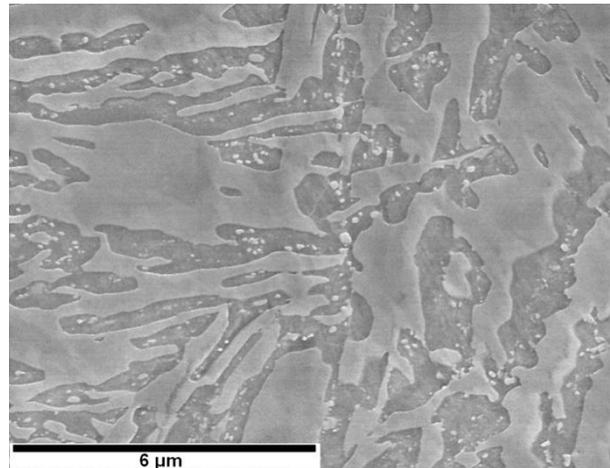


Figure 104 : MEB (650°C , 117 h)

$\{T_r = 700^\circ\text{C}; t_r = 1 \text{ h}\}$

Les échantillons traités à des températures de revenu supérieures ou égales à 650°C présentent une microstructure mieux révélée par l'attaque chimique. Elle se caractérise par une quantité importante de précipités (Figure 105), suffisamment gros pour être observés au MEB (Figure 106). Ces précipités apparaissent localisés préférentiellement aux ex-joints austénitiques et aux interfaces entre la matrice et les îlots de ferrite δ . En revanche, aucun précipité n'est visible dans la ferrite.

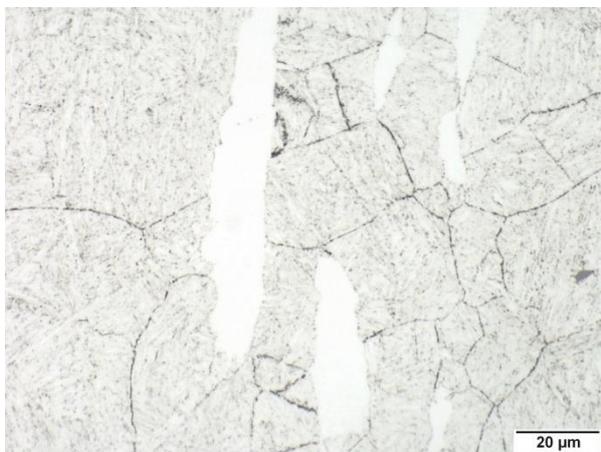


Figure 105 : microscopie optique (700°C , 1 h) : grains γ et ferrite δ

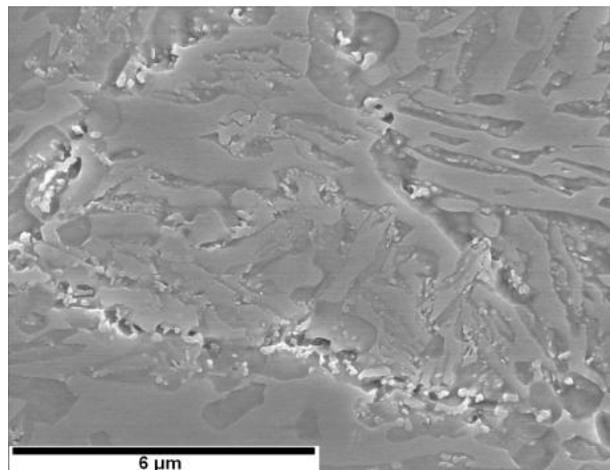


Figure 106 : MEB (700°C , 1 h) : précipitation préférentielle aux joints de grains γ

Sur l'image MEB (Figure 106), on note une très bonne résolution des lattes, probablement due à l'alternance de martensite revenue, M_r , et de martensite fraîche, M_2 , qui réagiraient de façon différente à l'attaque chimique. La présence de précipités à l'intérieur d'une latte l'identifie comme M_r , puisque la précipitation survient au cours du revenu (alors que M_2 se forme lors du refroidissement consécutif au revenu).

$\{T_r \geq 700^\circ\text{C} ; t_r \text{ variable}\}$

Aucun nouveau phénomène n'est à noter, aux températures de revenu supérieures, la prolongation du revenu suit les mêmes tendances de coalescence des précipités et d'augmentation de la fraction de M_2 .

$\{T_r = 850^\circ\text{C} ; t_r = 1 \text{ h}\}$

Quand la température de revenu augmente encore, les précipités grossissent (Figure 108), en particulier autour des îlots de ferrite et la quantité de martensite secondaire, M_2 , augmente (lattes plus claires sur la Figure 107). Tout se passe comme si ces phénomènes s'accompagnaient d'une « dissolution » de la ferrite (Figure 109).

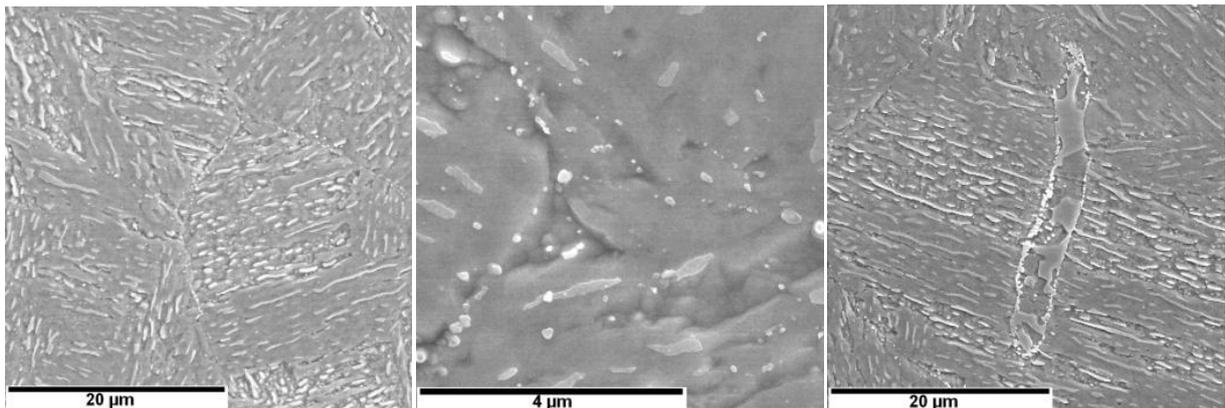


Figure 107 : MEB (850°C, 1 h) : matrice **Figure 108 : MEB (850°C, 1 h) : matrice** **Figure 109 : MEB (850°C, 1 h) : ferrite**

(e) Analyse de la composition chimique : modifications locales dans la matrice et précipitation **$\{T_r = 650^\circ\text{C} ; t_r = 1 \text{ h}\}$**

Le Tableau 14 ci-dessous récapitule la composition chimique moyenne de la martensite et de l'austénite, calculée sur une quarantaine d'analyses chimiques locales par EDS au MET.

Tableau 14 : composition chimique moyenne de la martensite et de l'austénite (état trempé-revenu 1 h à 650°C, EDS sur lame mince au MET)

% massique	Cr	Ni	Mo
Austénite	15 ± 1	8,2 ± 1,4	1,2 ± 0,3
Martensite	16 ± 1	3,7 ± 2,1	1,6 ± 0,6

On constate un net enrichissement en nickel de l'austénite, par rapport à la martensite, d'une part, et par rapport à la composition globale, d'autre part.

Remarque : au paragraphe précédent, on n'avait noté l'existence de deux formes d'austénite distinctes, cependant, on n'observe pas de différence majeure de composition chimique entre ces deux formes, si ce n'est une teneur en chrome légèrement supérieure dans les films.

Les histogrammes présentés par les Figure 110 et Figure 111 rendent compte de la dispersion entre les pointés d'analyse chimique en fonction de la phase considérée.

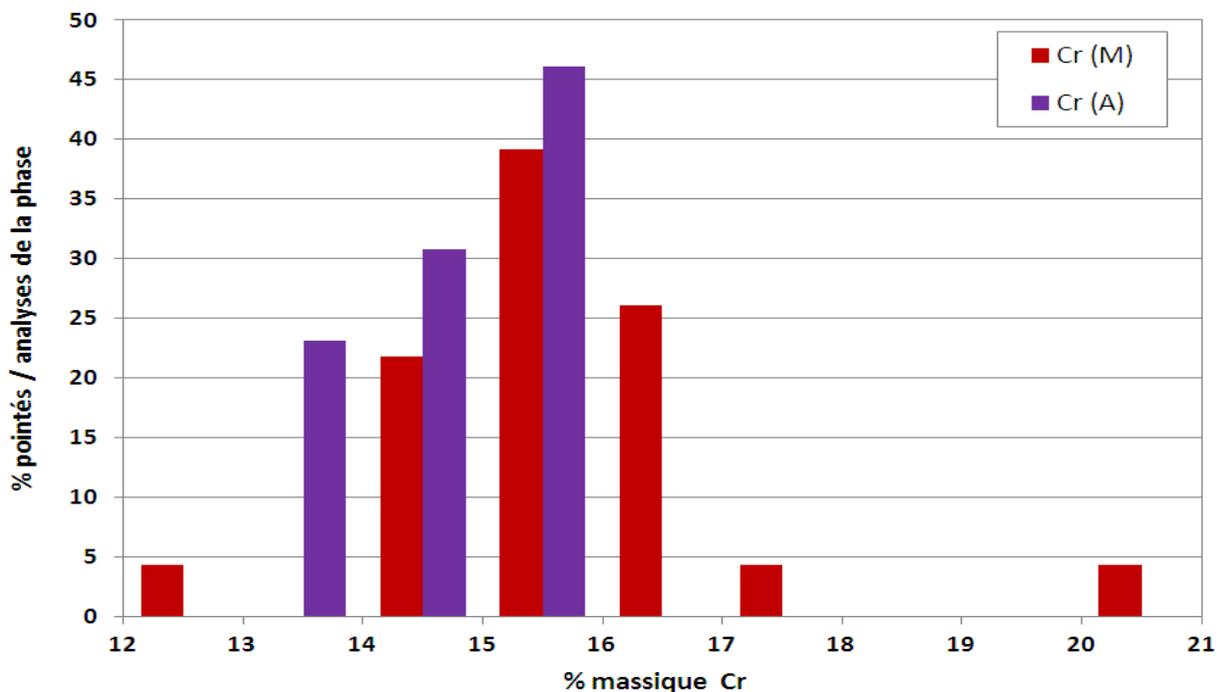


Figure 110 : histogramme de répartition de la teneur en chrome de la martensite et de l'austénite (état trempé-revenu 1 h à 650°C, EDX sur lame mince au MET)

La mise en évidence d'un taux de chrome proche de 20 % dans la martensite est à considérer avec prudence. En effet, cela peut correspondre à des zones présentant des clichés de diffraction similaires à la martensite mais une morphologie différente (sans lattes), qui sont en réalité des plages de ferrite δ , enrichie en chrome. Un tel taux de chrome peut également s'expliquer par la présence d'un carbure de chrome dans l'épaisseur sondée.

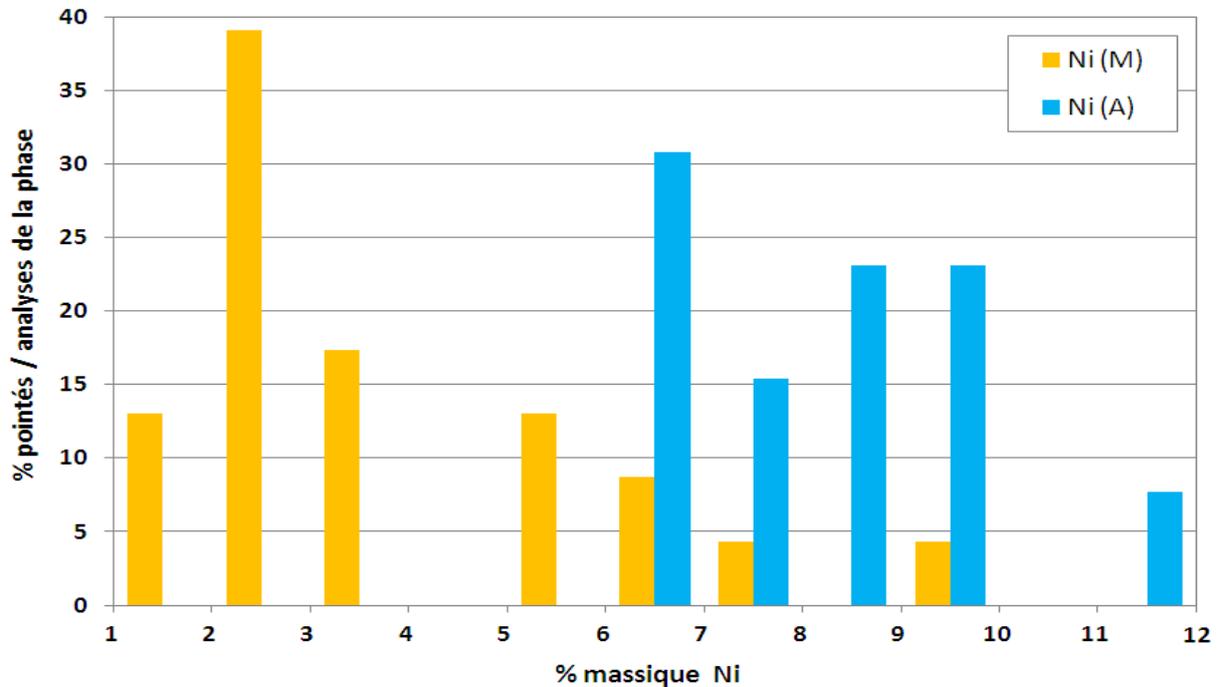


Figure 111 : histogramme de répartition de la teneur en nickel de la martensite et de l'austénite (état trempé-revenu 1 h à 650°C, EDX sur lame mince au MET)

L'analyse des teneurs en nickel permet de séparer deux populations parmi les pointés de la martensite : la première, la plus importante, correspond aux faibles teneurs (< 4 %), la seconde est associée à des pointes moins nombreux mais pour lesquels les taux sont compris entre 5 et 10 %. Les zones martensitiques de composition similaire à l'austénite sont vraisemblablement des lattes de martensite fraîche, M_2 , formées à partir de l'austénite de réversion, $\gamma_{\text{rév}}$, au cours du refroidissement consécutif au revenu.

$\{T_r = 650^\circ\text{C} ; t_r = 6 \text{ h}\}$

Comme dans le cas des revenus d'une heure à cette température, on a réitéré l'analyse chimique de la martensite et de l'austénite. Au MET, une trentaine de pointés EDS ont été effectués sur une lame mince préparée à partir de l'échantillon revenu 6 heures à 650°C.

En comparant les résultats des analyses effectuées sur deux éprouvette traitées à 650°C, l'une 1 heure et l'autre six heures, on remarque que :

- la teneur en chrome de l'austénite est légèrement plus élevée après 6 heures et celle de la martensite est moins dispersée qu'après une heure de traitement ;
- la teneur en nickel de la martensite reste dispersée sans que l'on distingue, comme dans le cas $t_r = 1 \text{ h}$, une séparation en deux populations.

La Figure 112 rappelle la micrographie présentée précédemment (Figure 98) en précisant la localisation des pointés EDS réalisés complémentaires aux clichés de diffraction.

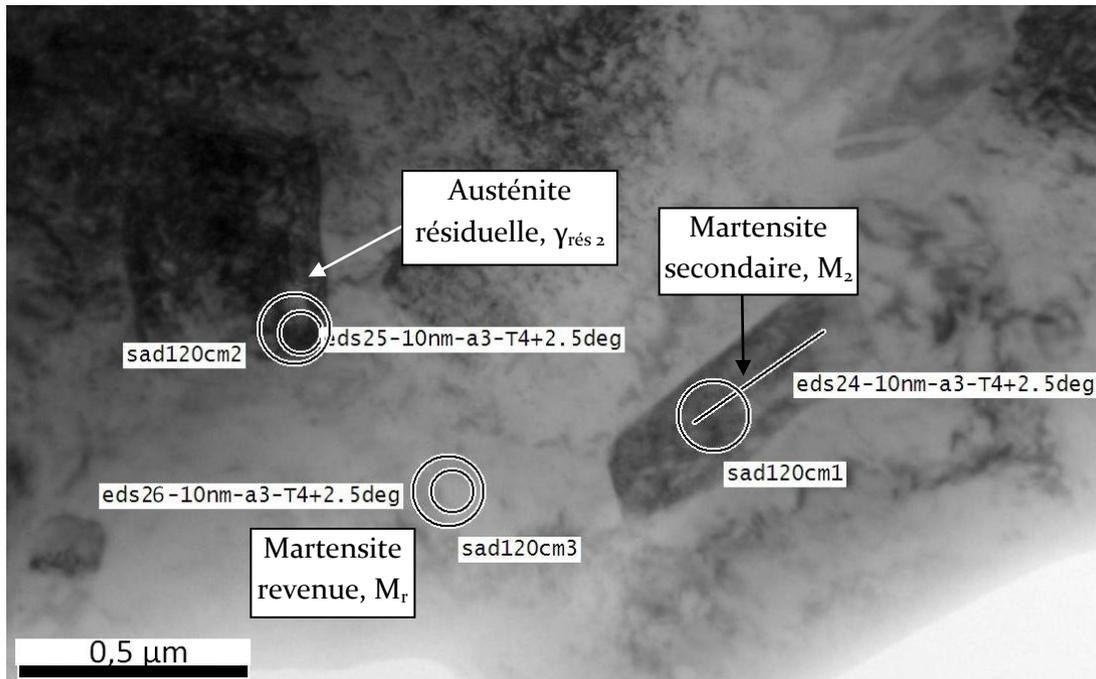


Figure 112 : MET sur lame mince (650°C, 6 h) : austénite « en grain », martensite secondaire et martensite revenue

Les analyses chimiques eds 24 et 25 révèlent des compositions similaires dans les deux zones explorées, avec notamment une teneur en nickel élevée. Dans la mesure où le cliché de diffraction réalisé sur la zone correspondant à l'eds 24 identifiait un réseau cristallin cubique centré (Figure 101 et Figure 102), on met en évidence, grâce à cette combinaison des deux informations (cristallographique et chimique), la martensite secondaire, M_2 , issue du refroidissement de l'austénite de réversion formée au cours du revenu, $\gamma_{rév}$.

$\{T_r = 700^\circ\text{C} ; t_r = 1\text{ h}\}$

Pour réaliser une bonne analyse chimique des précipités par MET, sans être gêné par la contribution de la matrice, on a préparé un échantillon par la technique des répliques extractives carbonées (Figure 113 et Figure 114).

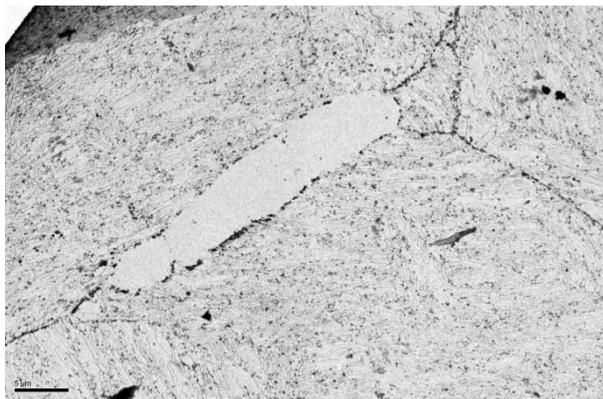


Figure 113 : MET sur réplique extractive (700°C, 1 h) : îlot de ferrite δ

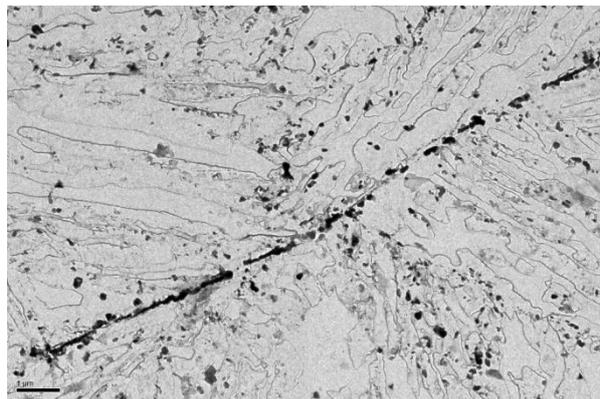


Figure 114 : MET sur réplique (700°C, 1 h) : joint de grain γ

Les lattes caractéristiques de la morphologie de la matrice demeurent visibles sur la réplique, de sorte qu'il est possible de préciser la localisation des précipités. Ces derniers, s'ils apparaissent dans l'ensemble de la matrice, sont préférentiellement localisés aux ex-joints austénitiques et aux interfaces entre la matrice et les îlots de ferrite δ .

On a tenté une estimation du diamètre équivalent des particules précipitées en mesurant leur longueur, L , et leur largeur, l . Le diamètre équivalent vaut alors $\sqrt{L \times l}$. Pour une population d'environ 90 précipités, issus de différentes zones de la réplique, l'histogramme de répartition des tailles est représenté sur la Figure 115.

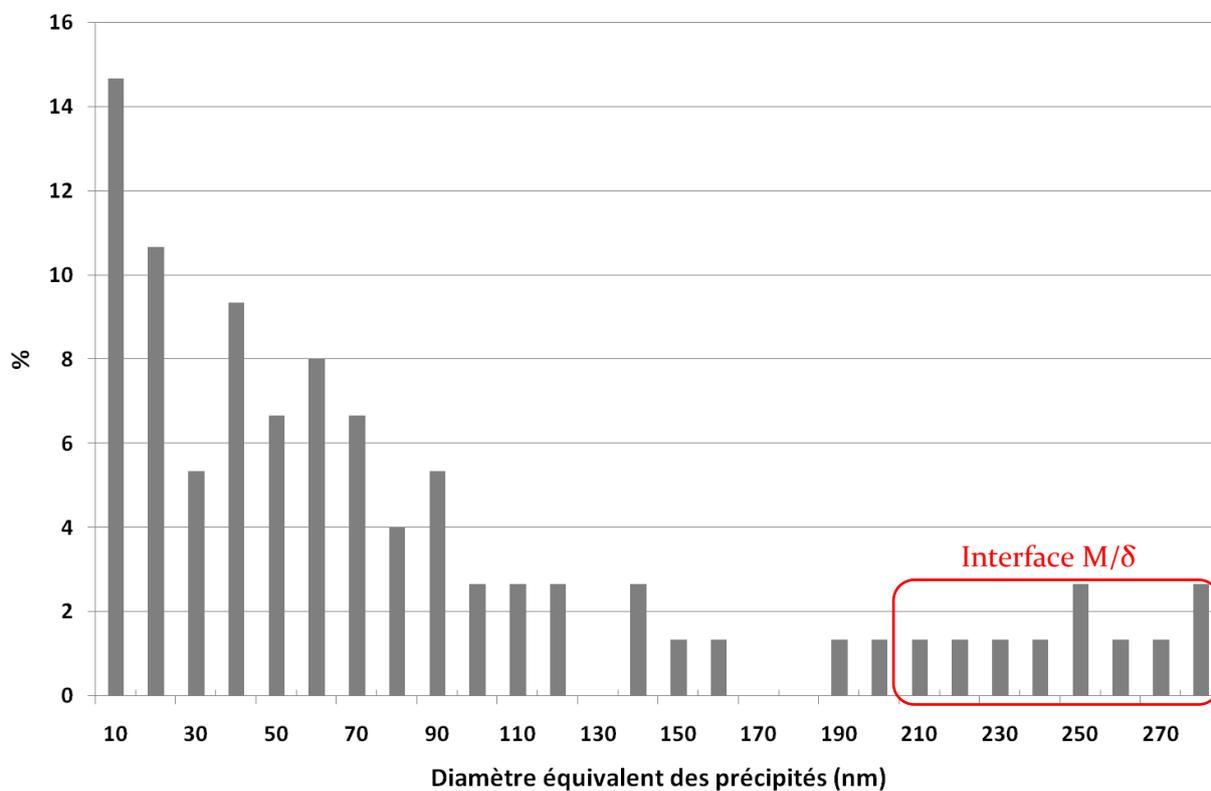


Figure 115 : histogramme des tailles des précipités (700°C, 1 h)

On constate que l'étalement de cette distribution est large, entre 10 et 290 nm. Plus de 80 % des précipités mesurés ont un diamètre inférieur à 150 nm. On a pu relever que la plupart des précipités les plus gros (> 200 nm) sont situés à la périphérie d'un îlot de ferrite. Par contre, aucune caractéristique dimensionnelle ne permet de distinguer les précipités selon leur localisation dans le reste de la matrice (joint de grain, inter ou intra-latte). Le calcul du facteur de forme (valeur du rapport l/L) révèle que 40 % des précipités étudiés sont de forme isotrope, avec un rapport compris entre 0,7 et 0,9.

Parmi cet ensemble de précipités, une quarantaine ont fait l'objet d'une analyse chimique par EDS. Il en ressort que deux familles de précipités se distinguent du point de vue de leur composition chimique, elles sont représentées par les Figure 116 et Figure 117. Sur la population sondée, 75 % des précipités appartiennent à la première famille et 25 % à la seconde.

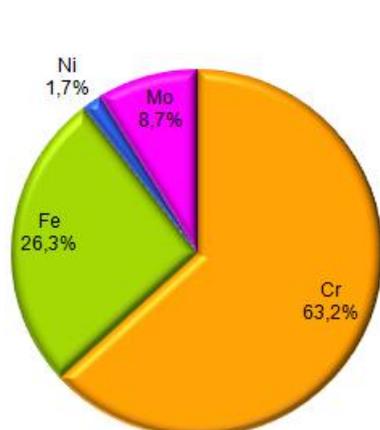


Figure 116 : composition des précipités de la famille 1

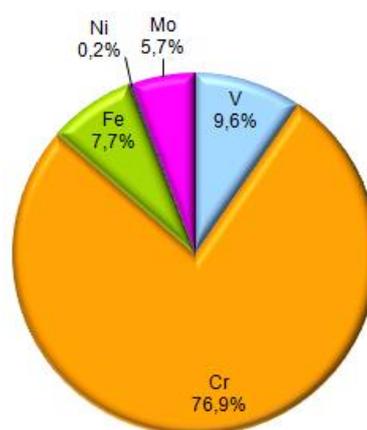


Figure 117 : composition des précipités de la famille 2

Le Tableau 15 récapitule les caractéristiques chimiques et dimensionnelles des deux familles de précipités observées, et permet de comparer ces mesures aux teneurs prévues par le calcul à l'équilibre thermodynamique à 700°C.

Tableau 15 : composition des précipités : résultats expérimentaux et calcul par ThermoCalc à 700°C

% massique	Cr	Fe	Mo	V	C	Ni	Diamètre équivalent (nm)
Famille 1	63	26	9			2	150 ± 90
Famille 2	77	8	6	10			40 ± 15
ThermoCalc	66	10	18		5		

Remarque : Le carbone ne peut pas être dosé puisque c'est l'élément constitutif du film emprisonnant les précipités.

On constate que ce qui distingue les deux familles tient à la teneur en chrome plus faible pour la famille 1, à l'appauvrissement en fer de la famille 2 et surtout à la forte proportion de

vanadium dans cette dernière. On note que le diamètre équivalent semble également distinguer les deux familles de précipités, les plus gros étant ceux de la famille 1.

La comparaison de ces dosages aux données de ThermoCalc pour la composition (à la température d'équilibre de 700°C) du carbure $M_{23}C_6$ montre une forte similitude au niveau du pourcentage de chrome, mais des teneurs différentes en fer et molybdène.

Le Tableau 16 résume les évolutions générales mises en évidence en fonction de la variation de T_r , d'une part, et de t_r , d'autre part.

Tableau 16 : conséquences de la variation de T_r et t_r sur les propriétés mécaniques et la microstructure

	Effet de T_r ($t_r = 1$ h)		Effet de l'augmentation de t_r	
	Maxi	Mini	Tendance générale	Remarques
$R_m, R_{po,2}, HV_{o,1}$	450-500°C	650°C	Diminution	Mini à 550-600°C pour 117 h
Z, A_t	550-600°C	750-850°C		
$E_{ductile}$	550°C	850°C	Diminution	
$E_{-100°C}$	550°C	800-850°C	Diminution	
PTE	550°C	650°C	Diminution	Sauf à 450°C. Mini à 600°C
$\gamma_{rés 2}$	650°C	700-800°C	Diminution	

Outre ces températures remarquables, on note que :

- lors de l'observation microscopique par MET, l'**austénite résiduelle**, $\gamma_{rés 2}$, est mise en évidence pour deux durées de revenu à 650°C : sous la forme de films interlattes ou de grains pour $\{T_r = 650 ; t_r = 1 \text{ h}\}$ et en grains seulement pour $\{T_r = 650 ; t_r = 6 \text{ h}\}$;
- avec l'augmentation de T_r et t_r , on observe une quantité croissante de **martensite secondaire**, M_2 , de même réseau cristallin que la martensite revenue, M_r , mais de composition chimique différente (proche de celle de l'austénite, $\gamma_{rés 2}$) ;
- lors de l'observation microscopique par MEB, dans l'ordre des T_r et t_r croissantes, les premiers **précipités** sont visibles pour $\{T_r = 550 ; t_r = 117 \text{ h}\}$ ou $\{T_r = 600 ; t_r = 1 \text{ h}\}$;
- le nombre puis la taille des précipités croissent avec T_r et t_r ;
- la précipitation a lieu préférentiellement aux ex-joints de grains γ et aux interfaces martensite-ferrite δ ;
- pour $\{T_r = 700 ; t_r = 1 \text{ h}\}$, 50 % des précipités ont un diamètre équivalent inférieur à 50 nm ;
- dans ce même échantillon, il existe deux sortes de précipités : certains du type $M_{23}C_6$ et d'autres contenant ~ 10 % de vanadium et ~ 80 % de chrome.

Partie III. Synthèse et discussion des résultats de l'étude métallurgique et mécanique de l'APX4

À présent, nous synthétisons les résultats expérimentaux qui viennent d'être présentés et nous les comparons aux données bibliographiques concernant l'alliage $X_4CrNiMo_{16.5.1}$ réunies dans la première partie.

Puis, partant de cette première démarche, nous discuterons les résultats expérimentaux majeurs en nous efforçant de les expliquer et d'analyser les différences avec ceux obtenus dans les études antérieures.

III.1.Synthèse et discussion des résultats expérimentaux concernant l'état trempé

Nous débutons cette partie par la synthèse des caractéristiques mécaniques et métallurgiques de l'état trempé. Ensuite, elles seront discutées par rapport aux données équivalentes tirées de la littérature.

III.1.1.Synthèse des résultats expérimentaux

Le programme expérimental d'étude du traitement thermique d'austénitisation-trempe a permis de définir les paramètres de température (T_a), durée (t_a), vitesse de refroidissement (V_R) et température finale de trempé (T_f) à appliquer pour obtenir l'état trempé de référence. Ces paramètres et les caractéristiques mécaniques et métallurgiques de ce dernier sont précisés sur la Figure 118.

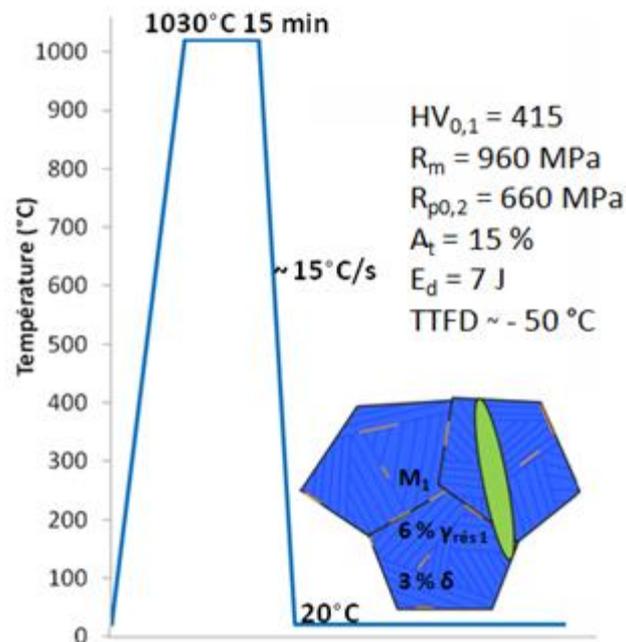


Figure 118 : schéma de synthèse de l'état trempé de référence

III.1.2. Comparaison de nos résultats expérimentaux à ceux tirés des travaux antérieurs

(a) Concernant les propriétés mécaniques

Les valeurs expérimentales, résumées dans le Tableau 17, de la dureté (HV), de la limite conventionnelle d'élasticité ($R_{p0,2}$) et des allongements généralisé (A_g) et réparti (A_t) sont très proches des valeurs moyennes calculées à partir des données bibliographiques du X₄CrNiMo_{16.5.1}. A contrario, la valeur expérimentale de résistance R_m en est très éloignée.

Tableau 17 : comparaison des résultats expérimentaux et bibliographiques de traction et dureté, à 20°C

	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A_g (%)	A_t (%)	HV
APX ₄ (résultats de la thèse)	960	662	8	15	415
Moyenne des valeurs tirées de la bibliographie, pour le X ₄ CrNiMo _{16.5.1}	1200	680	8	17	425

Ces points seront intégrés dans les graphiques comparatifs à venir.

Remarque : Notre valeur de résilience ne peut pas être comparée aux données bibliographiques en raison de la différence de géométrie des éprouvettes. D'autre part, aucune température de transition fragile-ductile (TTFD) n'a été trouvée dans la littérature concernant cet état métallurgique.

(b) Concernant la microstructure

On sait, d'après le diagramme de Schaeffler (page 40), que la microstructure de l'état trempé est tri-phasée : **martensite, austénite, ferrite δ** . Pour situer les proportions des ces trois phases telles que nous les avons établies, nous les comparerons à celles trouvées par deux auteurs : Al Dawood [ALDo4] et Gherbi [GHE85]. Le Tableau 18 récapitule les compositions élémentaires des alliages étudiés par ces derniers et celle de l'APX₄ objet de la présente étude. La teneur en nickel diffère de façon non négligeable dans l'alliage d'Al Dawood : elle dépasse les teneurs des deux autres de quasiment 1 %. On note que ce dernier auteur est moins précis sur les éléments minoritaires et les impuretés.

Tableau 18 : composition chimique des alliages :

(a) 16Cr-5Ni-1Mo [ALDo4] ; (b) Zo6 CND₁₇₋₀₄₋₀₂ [GHE85] ; (c) APX₄ objet de l'étude

	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V	P	Nb	W	Cu	S	Ti	N
(a)	0,05	15,5	5,6	0,8	0,7	0,25		0,017				0,002	0,009	
(b)	0,05	16	4,7	1,2	0,8	0,37	0,035	0,028	0,01	0,02	0,07	0,001		<0,02
(c)	0,06	15,5	4,8	1	0,9	0,24	0,04	0,017	0,03		0,1	0,001		0,04

Dans le Tableau 19, nous comparons les conditions des traitements d'austénitisation et de trempe ainsi que les proportions et les caractéristiques microstructurales des phases constituant les trois états trempés.

Tableau 19 : comparaison des microstructures

	T_a	t_a	T_f	V_R	M	δ	$\gamma_{rés 1}$	K
(a) [ALDo4]	1050	1 h	~ 20	Trempe à l'eau	Lattes de largeur 3-5 μm	? % vol, en bandes	0 % (DRX), non observée (MEB)	-
(b) [GHE85]	1100	20'	20	?	Lattes (présence de fines micromacles)	18 %, en bandes	0 % (DRX), qq rares plages observées (MET)	très faible nombre de $M_{23}C_6$ observés au MET (au sein des lattes, aux interfaces entre les lattes, aux interfaces M/ δ)
(c) Dessolin	1030	15'	~ 20	~ 15°C/s	Lattes, $l < 0,5$ μm (fines micromacles)	3-4 %, en bandes	6 % (neutrons), non observée (MET)	-

Cette comparaison révèle quelques différences :

- la fraction de ferrite δ : elle est nettement plus élevée dans le cas de l'alliage (b) de Gherbi, où elle est compatible avec celle estimée par le diagramme de Schaeffler (entre 10 et 20 %). La fraction évaluée dans notre alliage est plus faible, mais proche de celle trouvée dans d'autres études (~ 3 % [A&Do7]), ceci peut être la conséquence de faibles variations de la composition chimique ;
- la fraction d'austénite résiduelle, $\gamma_{rés 1}$: elle est quasiment nulle dans les alliages (a) et (b). Pour d'autres auteurs, elle peut atteindre environ 10 % volumique [A&Do7][LEY]. La fraction évaluée dans notre alliage est comprise entre ces deux extrêmes. L'utilisation de la diffraction de neutrons, nettement plus performante que la DRX employée pour caractériser les alliages (a) et (b), peut expliquer cette différence ;
- la taille des lattes martensitiques : elle est plus importante dans le cas de l'alliage (a) étudié par Al Dawood ;
- la présence de précipités : elle n'est signalée que dans le cas de l'alliage (b). Les conditions de leur apparition ont été précisées par Gherbi via un diagramme TRC [GHE85]. La comparaison de ce dernier avec celui enregistré dans notre étude est représentée sur la Figure 119.

La superposition des deux diagrammes TRC a été tentée, bien que les conditions d'austénitisation diffèrent légèrement : dans notre cas, la durée t_a est supérieure de 10 minutes

tandis que la température T_a est inférieure de 50°C . Les informations apportées par Gherbi par rapport aux nôtres sont ajoutées en bleu sur notre diagramme TRC.

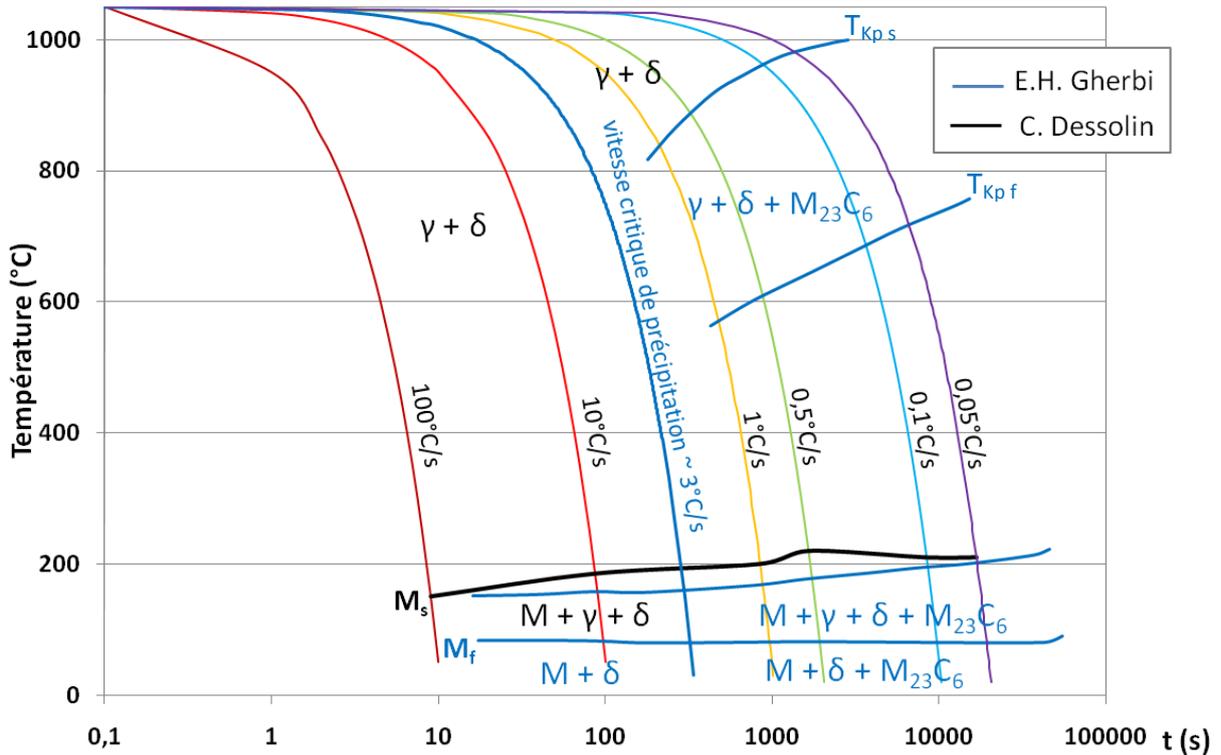


Figure 119 : comparaison des diagrammes TRC

La différence majeure concerne effectivement la précipitation au cours du refroidissement à vitesse relativement lente. Gherbi l'associe à une courbure caractéristique sur les enregistrements dilatométriques acquis pour $V_R \leq 1^\circ\text{C/s}$, que nous n'avons pas observée. Cela peut provenir de sensibilités différentes des appareils utilisés. D'autre part, il note une évolution de la dureté, laquelle chuterait notablement (80 HV) lorsqu'il y a eu précipitation, ce que nous n'avons pas constaté non plus. Les précipités ont été identifiés par MET : la grande majorité sont de type $M_{23}C_6$, seuls quelques M_7C_3 sont mentionnés aux interfaces M/δ .

Dans notre cas, cette réaction n'est que soupçonnée d'après l'évolution de la température de début de transformation martensitique, M_s . En effet, on a vu (page 80) que l'augmentation de la température M_s pouvait être traduite en termes d'évolution de la composition chimique de la solution solide : une diminution de la teneur en éléments d'alliage de l'austénite, provoquée par la précipitation, induit une augmentation de M_s . Nous remarquons effectivement une légère augmentation de M_s lorsque la vitesse de refroidissement diminue de 10 à 1°C/s .

Par ailleurs, Gherbi a prouvé par DRX que la transformation martensitique ($M \rightarrow \gamma$) était totale à 20°C sans préciser cependant la valeur de M_f . Ceci constitue également une différence importante par rapport à notre étude. En effet, nos dosages de phases par DRX et diffraction de

neutrons ont montré que, dans notre cas, la transformation martensitique était incomplète à 20°C. En revanche, le caractère très trempant de cet acier, tel que défini par Gherbi, est absolument confirmé par nos travaux.

Les caractéristiques mécaniques et microstructurales de notre **état trempé de référence** s'apparentent à celles établies pour d'autres alliages similaires. Seule sa résistance R_m est étonnamment faible. Pour espérer expliquer ce dernier point, il aurait fallu disposer des courbes de traction antérieures afin de les comparer aux nôtres. Leurs allures respectives auraient permis de discuter des mécanismes de déformation plastique afin de comprendre cette différence de R_m .

On retient par ailleurs que des différences significatives ont été relevées quant au taux d'austénite résiduelle. Elles peuvent sans doute être en partie attribuées aux conditions dans lesquelles ont été réalisés les différents traitements d'austénitisation-trempe, sans oublier l'incidence de la composition chimique.

III.2. Synthèse et discussion des résultats expérimentaux concernant les états trempés-revenus

Dans ce chapitre, nous revenons sur l'ensemble des faits expérimentaux détaillés précédemment concernant les états trempés-revenus. La comparaison de ceux-ci avec les données extraites des travaux antérieurs mettra en lumière les analogies et/ou les différences de comportement et de propriétés entre l'alliage étudié et les matériaux qui lui sont apparentés. On tentera alors d'interpréter l'origine des particularités ainsi mises en évidence.

Selon cette logique, ce chapitre comptera trois parties se rapportant à :

III.2.1 / la synthèse des résultats expérimentaux acquis concernant l'influence de la température, T_r , et de la durée, t_r , du revenu sur :

(a) les propriétés mécaniques de l'APX₄, telles que révélées par les essais en traction et en résilience ;

(b) les caractéristiques microstructurales déduites des observations microscopiques, des analyses de phases et élémentaires ;

III.2.2 / les relations entre les propriétés mécaniques de l'alliage et ses caractéristiques microstructurales

Du rapprochement des résultats synthétisés dans le paragraphe précédent, on examinera successivement :

*(a) dans quelle mesure les propriétés mécaniques résulteraient de la **formation des précipités** lors du revenu ;*

*(b) comment la **formation de l'austénite résiduelle**, consécutive au traitement de revenu, détermine les propriétés mécaniques de l'alliage.*

Certaines conclusions tirées de ces considérations nous amèneront à examiner, dans un dernier paragraphe :

III.2.3 / ce que nos résultats expérimentaux nous apprennent :

*(a) sur la **formation de l'austénite de réversion** lors des chauffages de revenu ;*

*(b) sur la **stabilité de cette phase** au cours de l'étape finale de refroidissement.*

Les faits marquants tirés de cette analyse seront résumés dans une conclusion.

III.2.1.Synthèse des résultats acquis concernant l'influence de la température, T_r , et de la durée, t_r , de revenu sur les propriétés mécaniques et sur les caractéristiques microstructurales de l'alliage étudié

Nous examinerons d'abord l'incidence des conditions de revenu sur les propriétés mécaniques évaluées par nos essais de traction et de résilience. Cette évaluation s'appuie, notamment, sur les données similaires extraites des travaux antérieurs.

(a) Incidence de T_r et t_r sur les propriétés mécaniques

Une planche de synthèse (Figure 120) récapitule les résultats d'essais mécaniques pratiqués après les revenus isochrones ($t_r = 1$ h). Ils concernent :

- Ⓐ • l'incidence de la température de revenu, T_r , sur la dureté, la résistance en traction et la limite d'élasticité à 20°C ;
- Ⓑ • les évolutions de la striction en traction à 20°C et de l'énergie de rupture par choc, à température ambiante, à 100 et à - 100°C, en fonction de la température de revenu T_r .

Ces résultats vont être, par la suite, comparés à ceux tirés de travaux antérieurs.

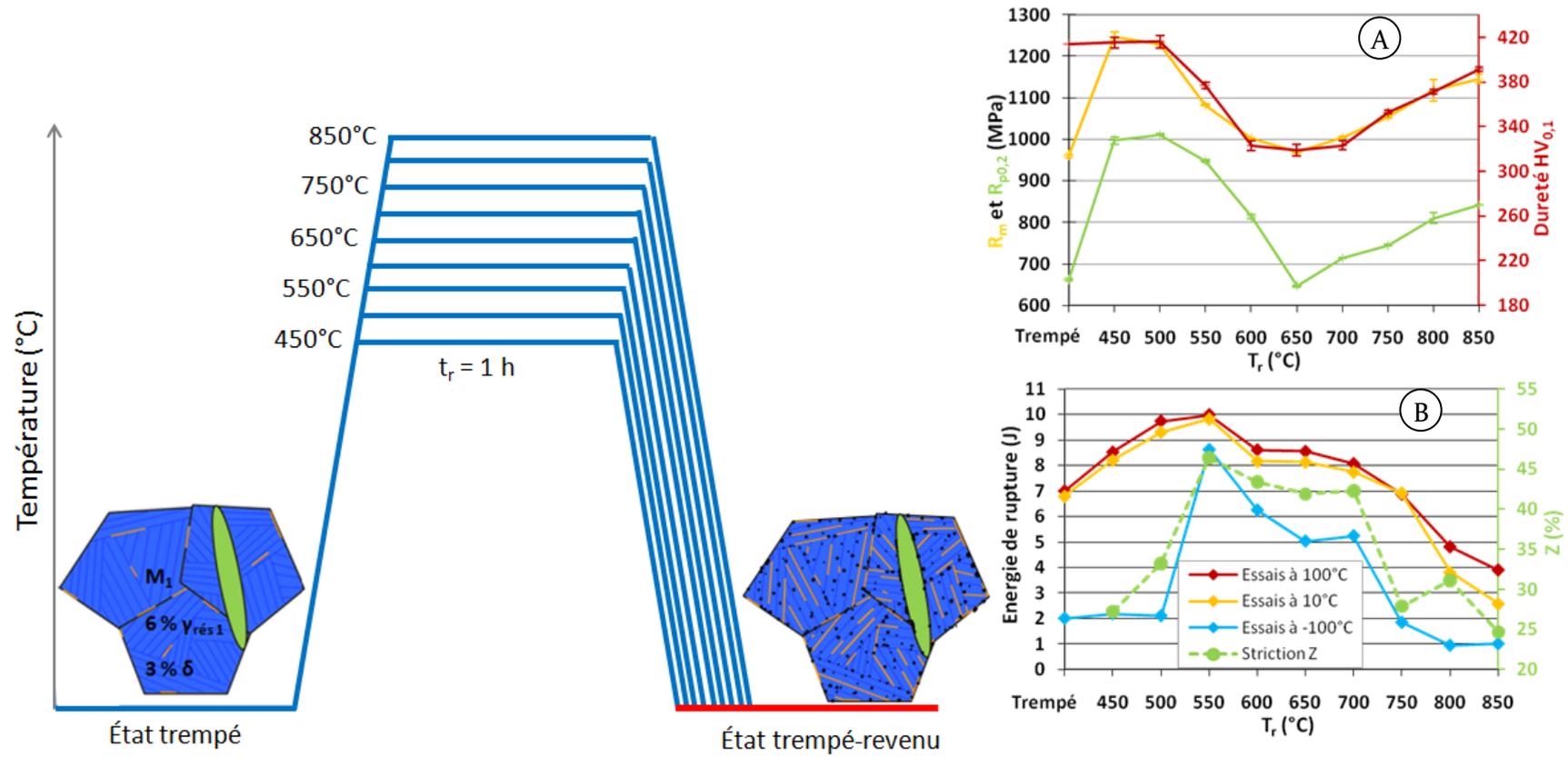


Figure 120 : synthèse des résultats expérimentaux : effet de T_r sur les propriétés mécaniques de l'APX₄ trempé-revenu (t_r = 1 h)

À propos de la dureté

La Figure 121 rappelle les données bibliographiques se rapportant à l'influence de la température de revenu T_r sur la dureté du $X_4CrNiMo16.5.1$. Nos propres valeurs moyennes de dureté mesurées sur les échantillons trempés-revenus une heure (courbe violette, voir Figure 120, A) sont superposées aux données bibliographiques (pour une meilleure lisibilité, les points relatifs aux nuances proches ont été retirés).

Remarque : Lors de la discussion concernant l'état trempé, on avait mentionné les travaux d'Al Dawood [ALD04] et de Gherbi [GHE85] (compositions chimiques détaillées précédemment page 162). Notre démarche ressemble particulièrement à la leur puisqu'ils ont cherché à caractériser l'effet de T_r et t_r sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier $X_4CrNiMo16.5.1$ trempé-revenu ; d'où l'intérêt de confronter leurs résultats aux nôtres (ils sont également matérialisés sur la Figure 121). Du point de vue des propriétés mécaniques, Al Dawood a utilisé le même type d'essais que nous : traction uniaxiale, dureté et essais Charpy, tandis que Gherbi n'a réalisé que des tests de dureté.

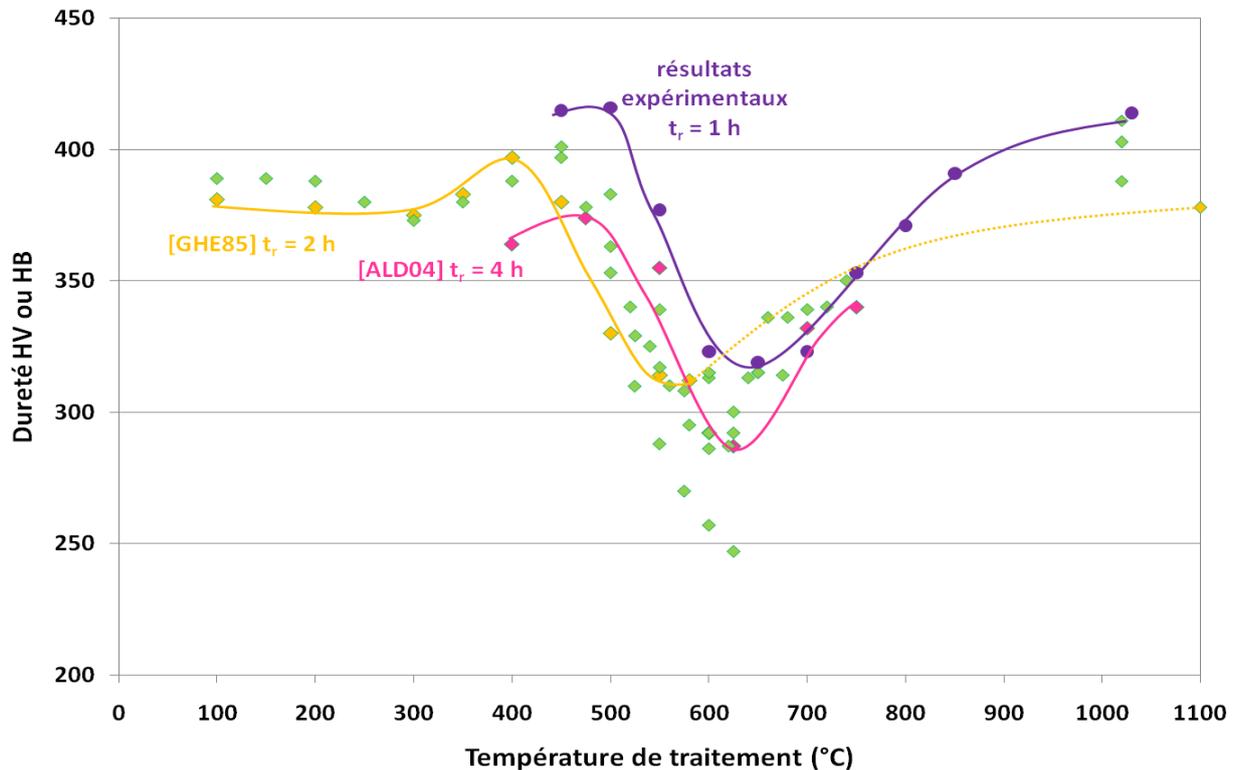


Figure 121 : évolution de la dureté en fonction de la température de traitement (T_r / T_a)

NB : Aux températures élevées, sont reportées les valeurs obtenues sur l'état trempé.

La dureté des échantillons d'APX4 que nous avons traités en laboratoire est légèrement supérieure à celle mesurée par les autres auteurs (cela pourrait venir de forces différentes appliquées à l'indenteur, nous verrons si cet effet est également visible quant à l'évolution de R_m). Les évolutions dues à la température de revenu sont similaires mais le minimum caractéristique de nos mesures est décalé vers les hautes températures T_r ($\sim 50^\circ\text{C}$).

Dans la mesure où nos traitements thermiques sont plus courts que ceux des autres travaux présentés, la question se pose de l'effet de la durée du traitement.

C'est pourquoi nous avons voulu représenter les évolutions de la dureté en fonction du paramètre d'**équivalence temps-température**, établi par Hollomon et Jaffe [BARoo] : de la forme : $T_r (\beta + \log t_r)$ où T_r est la température en kelvins et β une constante dépendant de la teneur en carbone et de l'unité de temps utilisée (pour t exprimé en heures, $\beta = 21,3 - 5,8 \times \% C$). Nous avons calculé $T_r (\beta + \log t_r)$ dans le cas de l'APX₄ : la teneur en carbone étant de 0,06 %, β vaut 20,95. La Figure 122 montre l'évolution de la dureté (points violets) en fonction du paramètre $T_r (20,95 + \log t_r)$. Le même calcul a été fait pour les résultats des études antérieures, en adaptant la teneur en carbone pour chacune.

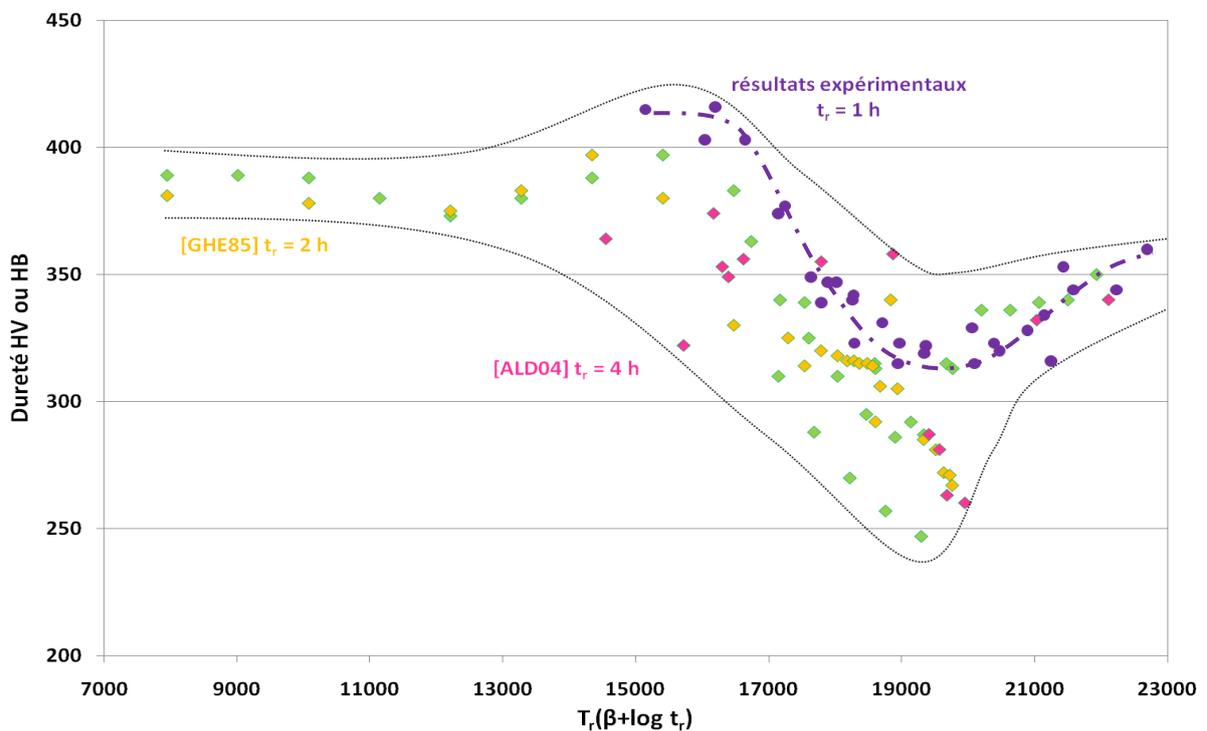


Figure 122 : évolution de la dureté en fonction du paramètre de Hollomon et Jaffe

Il se dégage une courbe maîtresse d'évolution de la dureté, mais celle-ci n'est pas monotone. Aux faibles abscisses, on note une invariance, voire une augmentation de la dureté. Ensuite, la dureté diminue à mesure que le paramètre de Hollomon et Jaffe augmente, cet effet est typique de la baisse de concentration des éléments interstitiels en solution solide, consécutive à la précipitation de carbonitrides [BARoo]. Puis, à partir de $T_r (20,95 + \log t_r) = 19000$, la courbe maîtresse devient croissante, ce qui indique qu'un autre phénomène entre en jeu, qui masque l'effet de la précipitation. On reviendra par la suite sur le lien entre cette courbe et les transformations microstructurales.

On constate que tous nos résultats (points violets) suivent bien une courbe maîtresse décrivant cette évolution, mais ils restent globalement supérieurs aux valeurs des autres auteurs. On note également que les points tirés de l'article d'Al Dawood sont dispersés et ne tracent pas réellement une courbe maîtresse, au contraire de ceux issus de la thèse de Gherbi.

À propos du comportement en traction à 20°C

La Figure 123 superpose nos résultats d'essais de traction sur les échantillons trempés et revenus une heure (courbes violettes) à l'ensemble des données bibliographiques relatives à la nuance X4CrNiMo16.5.1 (losanges verts), dont ceux d'Al Dawood [ALDo4] (losanges roses).

Cette comparaison révèle une influence similaire de la température de revenu sur les caractéristiques mécaniques de résistance en traction, de limite d'élasticité et d'allongement après rupture. Concernant R_m et $R_{p0,2}$, nos résultats se situent à la limite supérieure de l'ensemble des données bibliographiques (contrairement à la résistance R_m particulièrement faible de l'état trempé de référence), avec un minimum à 650°C. L'allongement maximal, A_t , est obtenu après un revenu à 600°C d'après nos résultats ; mais on ne peut pas tirer d'information fiable de la bibliographie car les valeurs sont trop dispersées. En revanche, nos valeurs de striction sont très inférieures à l'ensemble des données antérieures, avec un maximum atteint après le revenu à 550°C. Nous reviendrons sur ce point dans un prochain paragraphe.

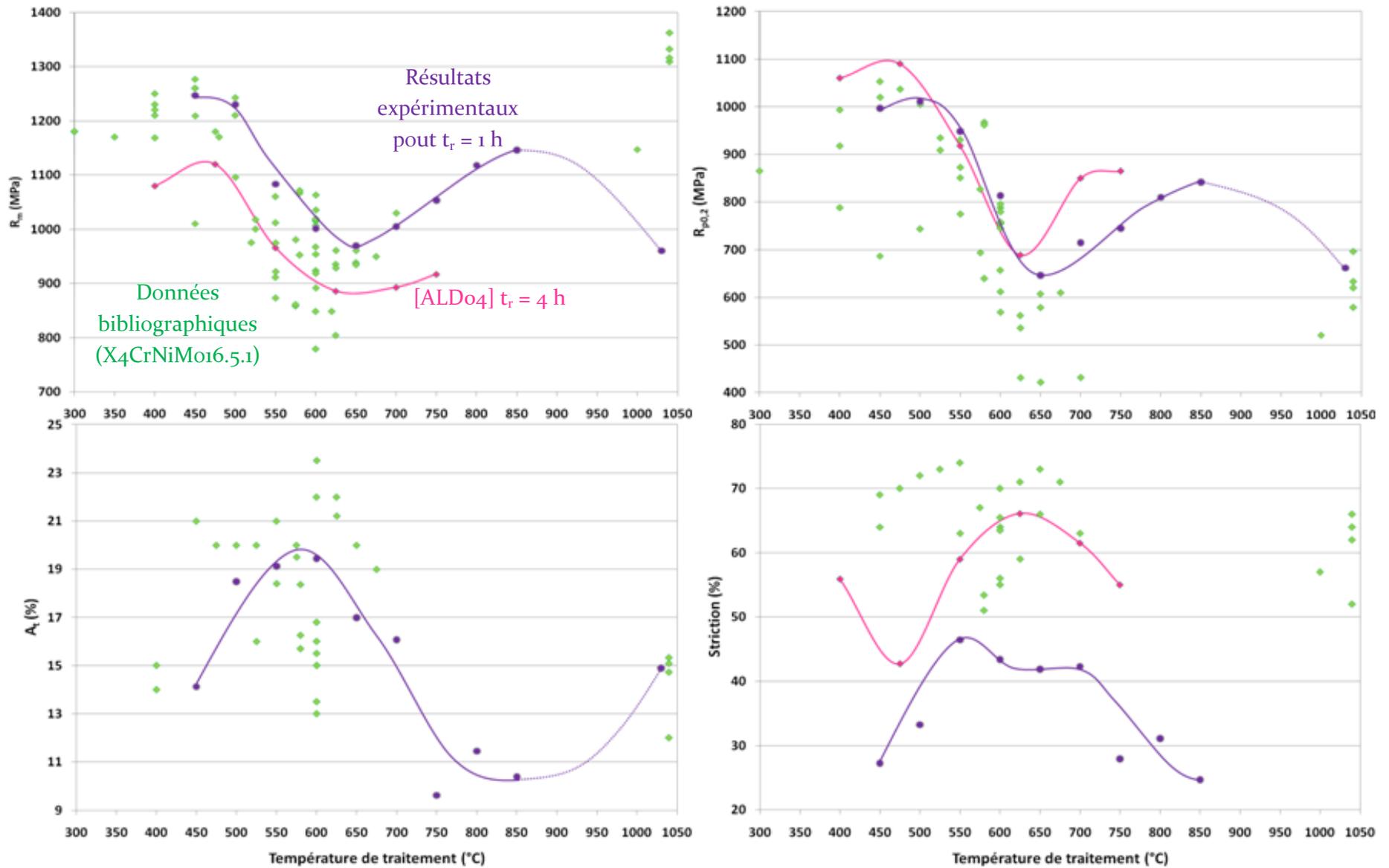


Figure 123 : résultats expérimentaux et données bibliographiques décrivant le comportement en traction de l'alliage

Corrélation entre la dureté, la résistance en traction et la limite d'élasticité

Ainsi que l'illustre le graphe A de la planche de synthèse (Figure 120), les grandeurs R_m , $R_{p0,2}$ et HV sont liées. On a matérialisé ce lien en reprenant les corrélations établies à partir des travaux antérieurs. En effet, l'étude bibliographique avait révélé que la dureté était proportionnelle à la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ et à la résistance R_m .

Les lignes pointillées sur la Figure 124 rappellent ces relations et, sur cette même figure, sont reportés nos propres résultats (losanges et lignes continues).

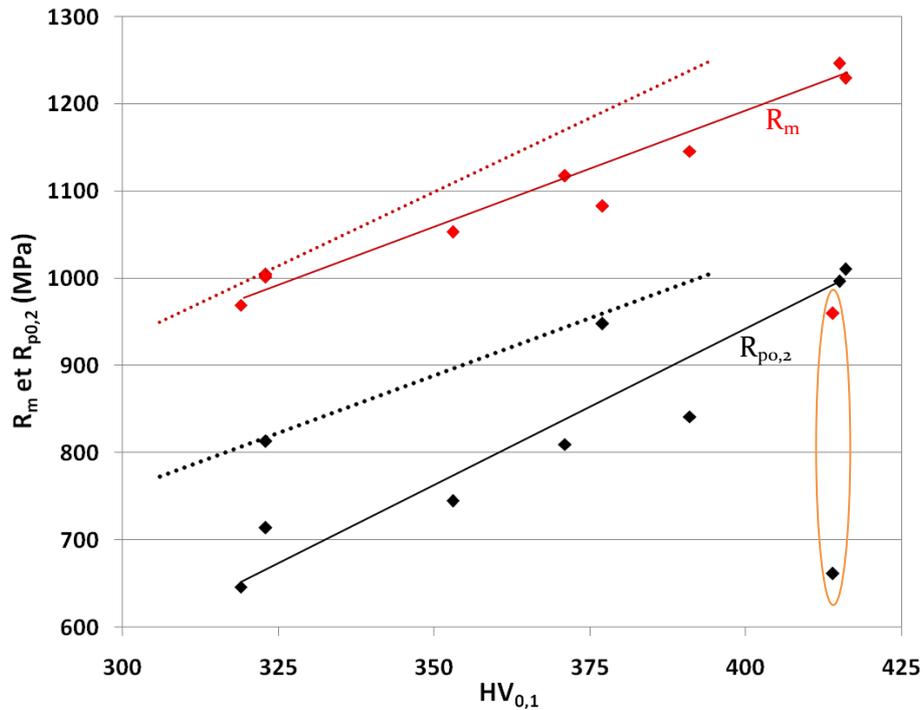


Figure 124 : corrélations entre R_m , $R_{p0,2}$ et $HV_{0,1}$ comparées aux données bibliographiques

Mis à part le couple de points provenant de l'état trempé (repéré par une ellipse orange), qui ne suit pas les relations de proportionnalité, la corrélation est vérifiée entre ces trois propriétés. Pour ce qui est de la limite conventionnelle d'élasticité, deux points se distinguent du reste de la série et se superposent à la relation tirée des travaux antérieurs : ce sont les traitements à 550 et 600°C, qui donnent lieu à une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ bien supérieure à la droite de corrélation de la série.

À propos du comportement en rupture par choc

Le graphe B de la planche de synthèse (Figure 120), rappelait nos résultats d'essais de rupture par choc à 100, 10 et - 100°C, en fonction de la température de revenu (pour une durée constante d'une heure). Quelle que soit la température d'essai, l'état revenu à 550°C se distinguait par son énergie de rupture particulièrement élevée par rapport aux autres états revenus.

Malheureusement, la comparaison de nos résultats par rapport aux travaux antérieurs relatifs à la résilience du X4CrNiMo16.5.1 est plus difficile que celle concernant le comportement en

traction. En effet, l'incidence non négligeable de la géométrie des essais de type Charpy interdit la comparaison rigoureuse des valeurs d'énergie de rupture obtenues sur des éprouvettes de géométrie différente. Pourtant, cet essai ayant un caractère fortement technologique, il n'est pas rare que la géométrie soit adaptée à une spécificité industrielle et ne respecte pas la norme NF EN ISO 14556 (il arrive même souvent que la géométrie ne soit pas précisée par l'auteur). D'ailleurs, comme nous l'avions indiqué lors de la présentation des résultats (paragraphe II.1.5(a), page 90), nous-mêmes n'avons pas utilisé la géométrie d'éprouvette « standard » préconisée par la norme.

En connaissance de ces restrictions, nous tentons malgré elles de comparer les évolutions de l'énergie de rupture en fonction de la température de revenu, d'après le travail d'Al Dawood¹ [ALD04] et d'après notre étude des traitements isochrones d'une heure, en normalisant l'énergie par rapport à la section des éprouvettes (Figure 125). Sachant ce procédé non rigoureux, nous ne discuterons pas des valeurs d'énergie de rupture mais seulement des évolutions en fonction de T_r .

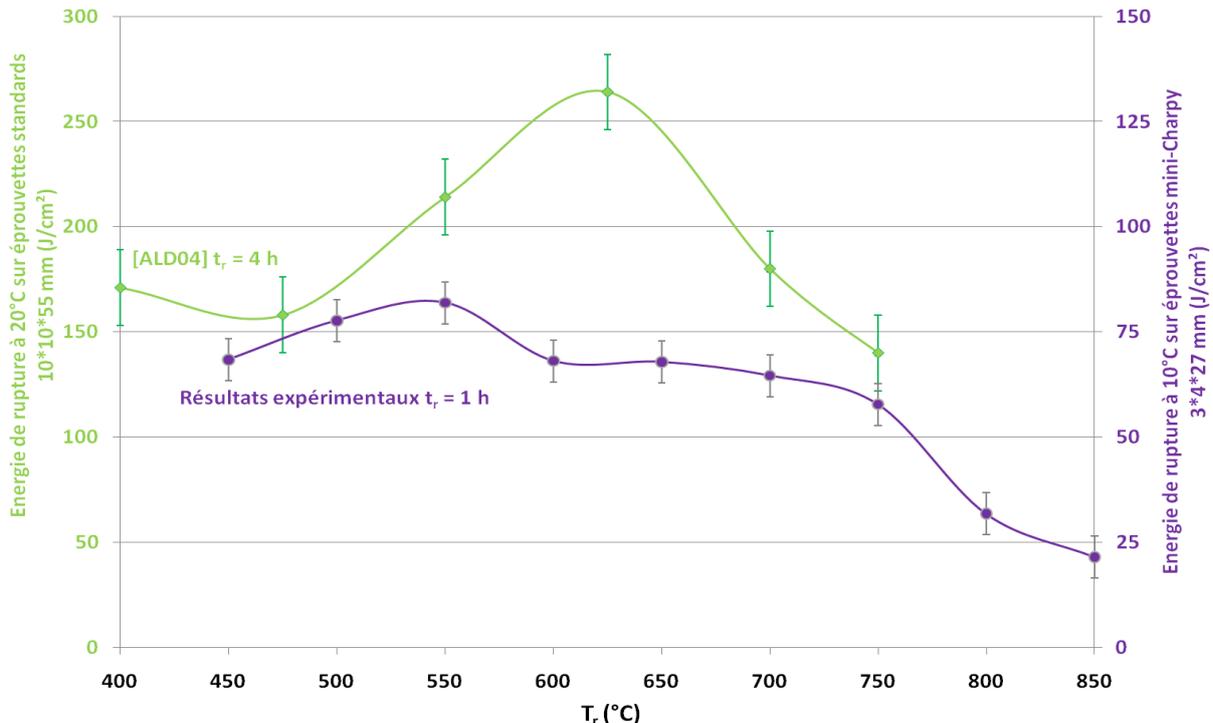


Figure 125 : évolution de l'énergie de rupture à température ambiante en fonction de la température de revenu, T_r : comparaison de nos résultats aux travaux d'Al Dawood. Nos valeurs d'énergie de rupture sont reportées avec une échelle différente (en violet).

Remarque : En dépit de cette normalisation, nos valeurs d'énergie de rupture sont très inférieures à celles évaluées par Al Dawood. Ceci pourrait illustrer l'incidence de la taille des

¹ Nous choisissons cette étude plutôt qu'une autre parce qu'elle est complète (microstructure et mécanique), précise quant aux méthodes expérimentales et récente (2004).

éprouvettes sur le résultat de l'essai Charpy de rupture par choc. Malheureusement, on ne dispose d'aucun essai en géométrie standard sur nos échantillons pour vérifier cet effet.

Les évolutions de l'énergie de rupture en fonction de la température de revenu apparaissent qualitativement analogues. Dans les deux cas, le fait d'augmenter la température de revenu provoque d'abord une amélioration de la résilience ; puis, au-delà de la T_r « optimale » (550°C dans notre cas, 625°C pour Al Dawood), l'élévation de la température de revenu induit une diminution de l'énergie de rupture.

Cependant, la différence entre les températures « optimales » n'est pas négligeable, de l'ordre de 75°C. Il paraît improbable que l'effet géométrique dû à la section réduite de nos éprouvettes explique à lui seul cet écart. Voyons alors l'effet de la durée du revenu sur cette caractéristique.

De la même manière, la Figure 126 permet de comparer les évolutions de l'énergie de rupture en fonction de la durée du revenu, t_r . Al Dawood a choisi les T_r de 475 et 625°C pour tester l'effet de t_r . Étant donné le décalage vers les basses T_r de nos résultats par rapport aux siens, on choisit de comparer cet effet dans le cas de nos traitements à 450 et 600°C.

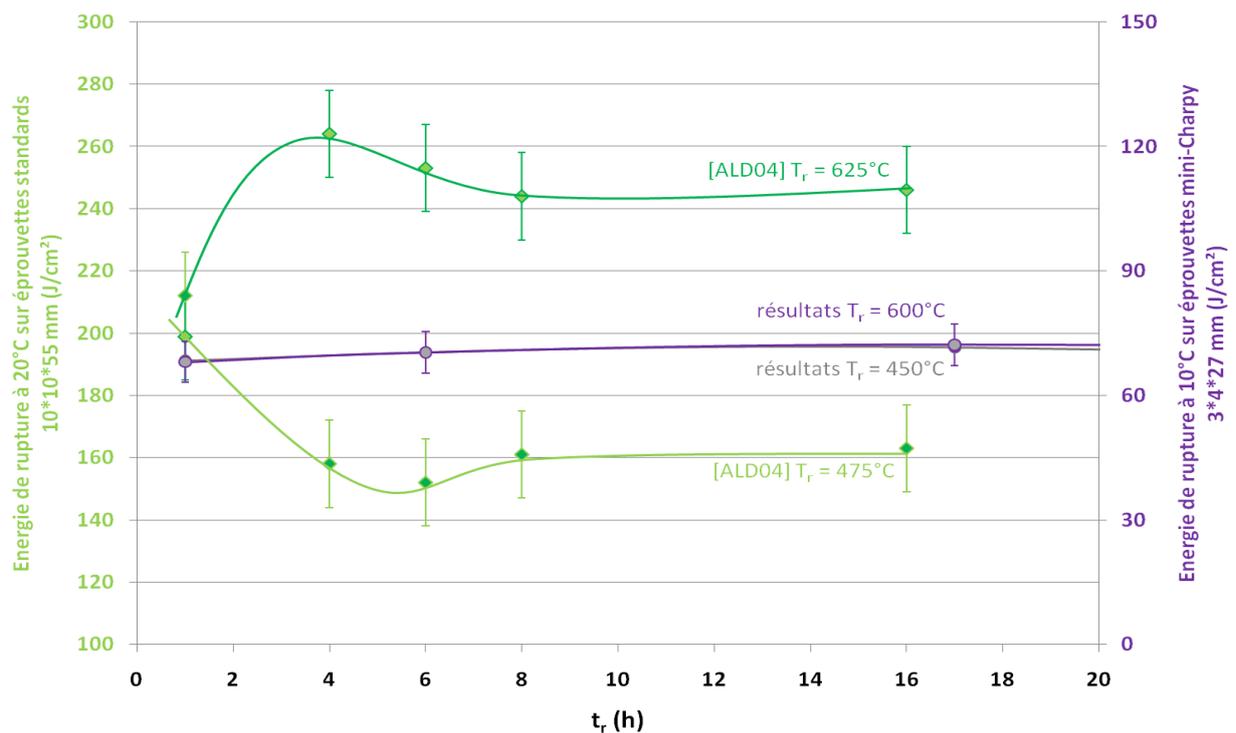


Figure 126 : évolution de l'énergie de rupture à température ambiante en fonction de la durée du revenu t_r

Alors qu'Al Dawood note une influence non négligeable de ce paramètre, l'augmentation de la durée du revenu n'a quasiment pas d'impact sur les valeurs d'énergie de rupture que nous avons mesurées. Ces conclusions sont en accord avec la Figure 125 : pour Al Dawood, avec une durée t_r de 4 heures, les températures de revenu de 475 et 625°C aboutissent aux extrema

d'énergie de rupture, d'après le principe d'équivalence temps-température, il est logique que ces deux températures T_r soient également les extrema de la courbe $R_{\text{rupture}}(t_r)$. Quant à l'incidence faible de la durée t_r sur nos résultats, elle est à rapprocher des faibles variations de l'énergie de rupture, telles qu'illustrées par la Figure 125.

Nous constatons que cette confrontation a ses limites. Il est vrai que les conditions dans lesquelles sont réalisés aussi bien les traitements de revenu que les essais de résilience diffèrent. Cependant, les écarts mis en évidence ne sont pas négligeables et décrivent la singularité de comportement en rupture par choc de notre APX₄ trempé-revenu : contrairement à la tendance dégagée de la littérature (voir la conclusion du paragraphe I.5), le revenu permettant d'accéder au meilleur comportement en rupture par choc (1 h, 550°C) ne conduit pas aux minima de R_m et $R_{p0,2}$ (1 h, 650°C). Manifestement, les évolutions métallurgiques à l'origine des propriétés du X₄CrNiMo_{16,5,1} en rupture par choc diffèrent entre ces deux lots de matière.

Nous reviendrons par la suite sur les possibles causes des écarts mis en lumière. D'une part, les deux alliages comparés n'ont pas exactement les mêmes compositions chimiques, en particulier, teneur en nickel de l'alliage étudié par Al Dawood est supérieure : 5,6 % massique au lieu de 4,8 % dans notre APX₄ (Tableau 18). D'autre part, il conviendra d'examiner, ainsi que le suggèrent plusieurs auteurs ([BAR87][KIM80][POL71]...), l'effet de la teneur en austénite résiduelle après les traitements de revenus. Nous y reviendrons dans un prochain paragraphe.

Avant cela, considérant le graphe B de la Figure 120, on doit examiner quelle corrélation existe entre l'énergie de rupture et la striction. C'est une démarche entreprise par Brachet [BRA02] dans le cas des aciers martensitiques 9-12 Cr.

Corrélation entre la striction, l'allongement et la résilience

Dans le but de vérifier la corrélation entre la striction et la résilience démontrée par Brachet [BRA02], nous avons reporté sur la Figure 127, en fonction de la striction Z , les valeurs d'énergie de rupture mesurées à - 100, 10 et 100°C. Pour les trois températures d'essai, une même tendance apparaît : l'énergie de rupture tend à augmenter en même temps que la striction. Cependant, la seule série de résultats qui donne lieu à un facteur de corrélation satisfaisant entre ces deux grandeurs est celle correspondant aux essais de résilience à - 100°C.

De ce fait, nous avons représenté, sur la Figure 128, les variations en fonction de l'énergie de rupture à - 100°C, E_{-100} , de la striction, de l'allongement total et de l'allongement généralisé évalués lors de nos essais de traction.

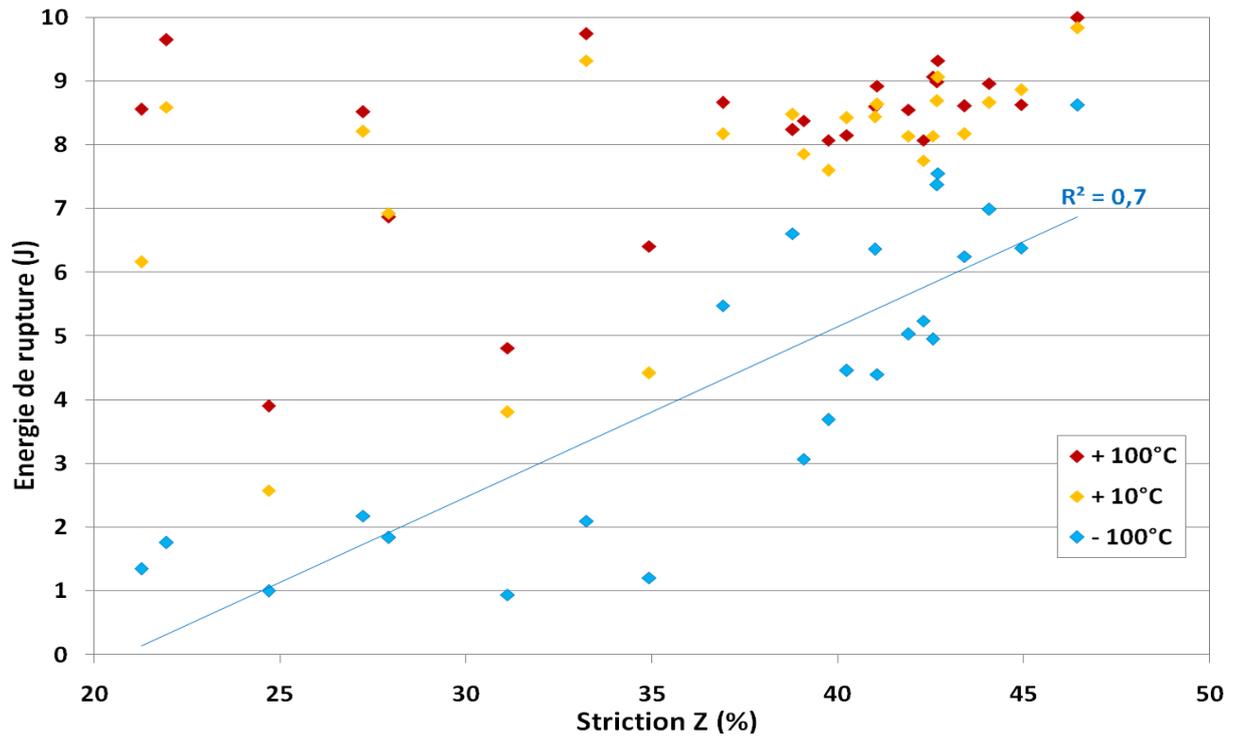


Figure 127 : évolution de l'énergie de rupture en fonction de la striction pour nos 3 températures d'essai mini-Charpy

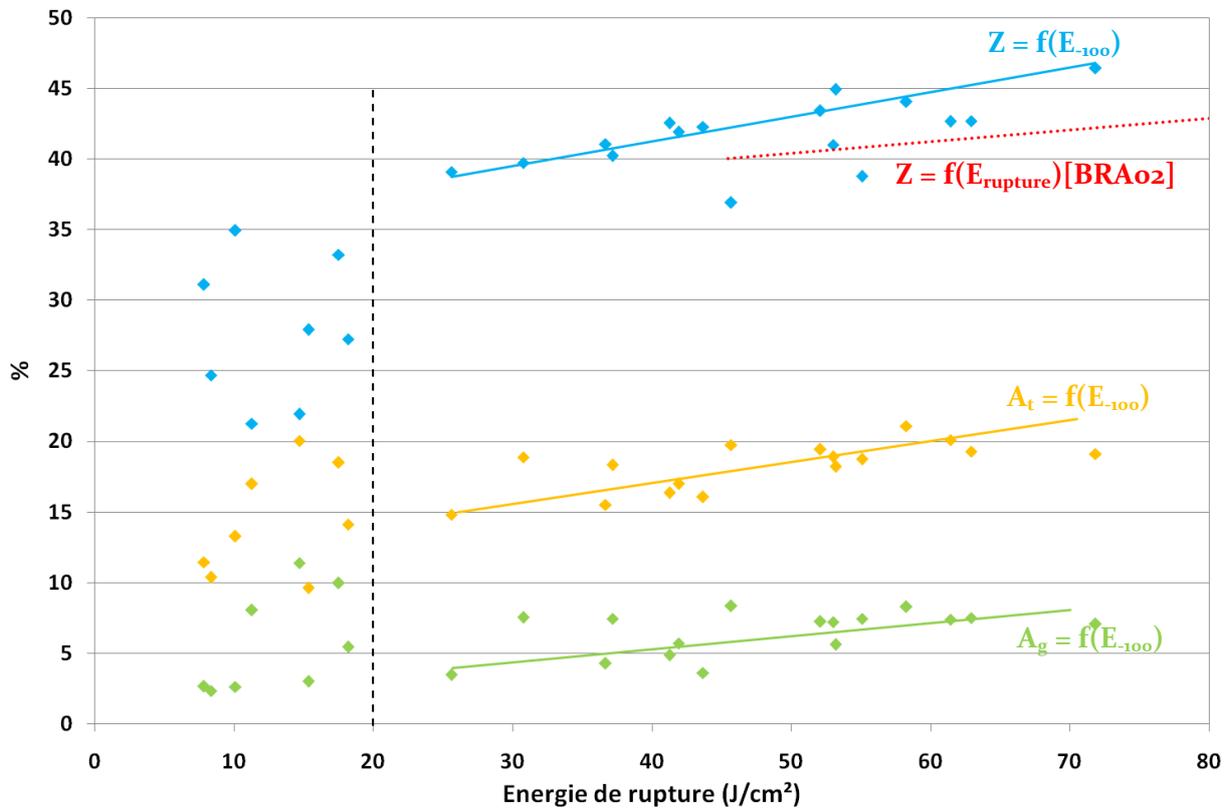


Figure 128 : striction, allongement total et allongement généralisé en fonction de l'énergie de rupture à -100°C. Les valeurs ont été rapportées à la section des éprouvettes pour permettre la comparaison avec la relation empirique déterminée par Brachet.

Il apparaît, au-delà de 20 J/cm^2 , que l'énergie de rupture à -100°C est nettement corrélée à la striction et à l'allongement. En revanche, pour les énergies très basses, caractéristiques d'un mode de rupture fragile, aucune relation ne peut être établie (voir Figure 120, B).

Sur la Figure 128, nous avons également rappelé la relation empirique établie par Brachet sur des aciers martensitiques 9 – 12 Cr [BRA02], entre la striction et l'énergie de rupture. On constate qu'elle est très proche de celle qui relie nos valeurs de striction et d' E_{-100} . Ceci serait révélateur d'un comportement atypique de notre matériau : généralement, la striction est corrélée à l'énergie de rupture ductile et non à l'énergie de rupture à basse température.

Ceci met en évidence le lien qui existe entre le comportement en résilience et les caractéristiques de striction et d'allongement mesurées lors d'essais de traction uniaxiale. Cette observation nous ramène aux résultats présentés dans la Figure 123 concernant les variations de l'allongement et de la striction en fonction de T_r . Les décalages constatés entre nos résultats et les données bibliographiques, tant au niveau des valeurs de striction que de la T_r optimale, coïncident avec ceux mis en évidence concernant les énergies de rupture.

La comparaison de nos résultats avec ceux des travaux antérieurs ne constitue pas une fin en soi mais c'est une démarche nécessaire. En mettant en lumière ce qui les apparente et ce qui les distingue, elle structure la recherche qui va suivre concernant les caractéristiques microstructurales et nous indique d'ores et déjà les aspects essentiels qui méritent discussion.

Ce qui *apparente* nos résultats à ceux tirés des travaux antérieurs :

- les maxima de dureté, R_m et $R_{p0,2}$ sont atteints après un revenu à $\sim 450\text{-}500^\circ\text{C}$;
- les minima de dureté, R_m et $R_{p0,2}$ sont atteints après un revenu à $\sim 650^\circ\text{C}$;
- l'évolution de la résilience en fonction de T_r est d'abord croissante jusqu'à une T_r optimale puis décroissante ;
- l'effet de la durée t_r est cohérent avec le principe d'équivalence temps-température.

Ce qui *différencie* nos résultats de ceux tirés des travaux antérieurs :

par rapport aux valeurs évaluées sur la même nuance d'acier,

- nos valeurs de HV, R_m et $R_{p0,2}$ sont supérieures, quelle que soit T_r , sans que cela soit imputable à t_r ;
- nos valeurs de striction et d'énergie de rupture sont inférieures, et l'écart peut difficilement être attribué à la différence de géométrie des éprouvettes de résilience ;
- les extrema de la courbe $E_{\text{rupture}}(T_r)$ ne coïncident pas avec ceux des variations de dureté, R_m et $R_{p0,2}$; ils se situent à des T_r inférieures de $\sim 100^\circ\text{C}$.

(b) Influence de T_r et t_r sur les caractéristiques microstructurales

En procédant comme pour l'analyse des propriétés mécaniques, nous examinons maintenant l'incidence des conditions de revenu sur l'évolution des caractéristiques microstructurales de notre APX₄.

Une planche de synthèse (Figure 129) reprend les principaux résultats et observations réalisés sur les échantillons revenus. Ils concernent :

- Ⓒ • l'incidence de la température de revenu T_r sur la quantité d'austénite résiduelle à 20°C, pour les revenus isochrones d'une heure ;
- Ⓓ • l'effet de la durée de revenu t_r sur la quantité d'austénite résiduelle à 20°C, pour les revenus à 650°C ;
- Ⓔ • la teneur en éléments d'addition principaux des différentes phases (état de livraison, état trempé de référence et état trempé-revenu 1 h à 650°C) ;
- Ⓕ • la composition chimique des précipités (état trempé-revenu 1 h à 700°C) ;
- Ⓖ • la présence ou l'absence de précipités visibles au MEB (états trempés-revenus 17 h à 550°C, 117 h à 550°C, 1 h à 850°C).

Notre démarche s'appuie, bien entendu, sur les données déduites de la synthèse des travaux antérieurs.

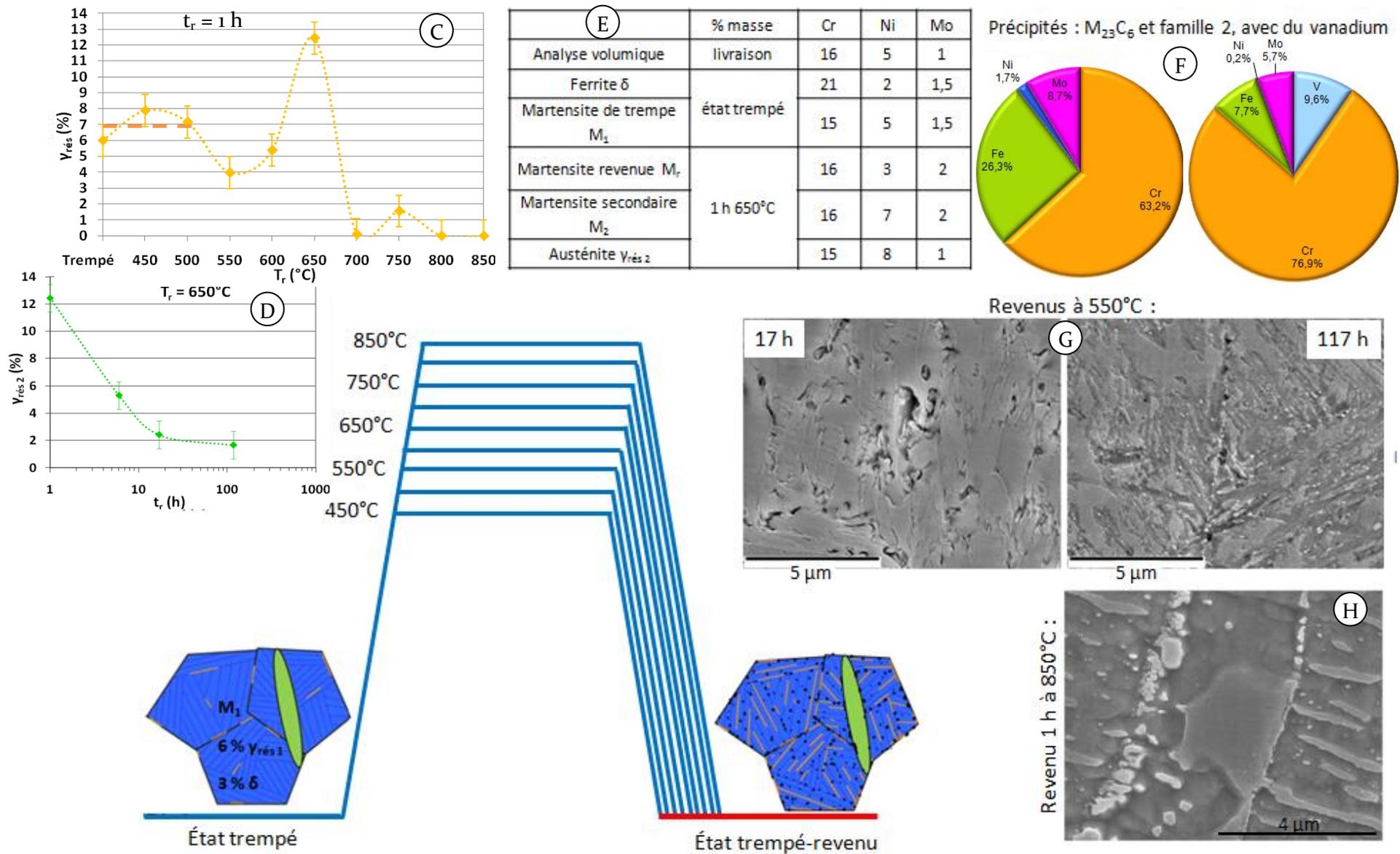


Figure 129 : synthèse des résultats expérimentaux : effet de T_r et t_r sur la microstructure de l'APX4 trempé-revenu

Ce que nous ont appris les travaux antérieurs

D'après la synthèse bibliographique, l'état métallurgique trempé-revenu de l'acier X₄CrNiMo16.5.1 est composé, en proportions variables selon les paramètres du revenu, de martensite revenue, M_r , de martensite secondaire, M_2 , d'austénite résiduelle, $\gamma_{rés\ 2}$, de précipités et de ferrite δ . Nous tentons, sur la Figure 130, de schématiser les conséquences du traitement de revenu, en fonction de la température T_r . Ce schéma a été élaboré à partir des données bibliographiques. Selon les conventions graphiques utilisées dans nos précédents schémas, les hachures bleues symbolisent les lattes de martensite, la couleur orange représente l'austénite résiduelle, l'ellipse verte schématise un îlot allongé de ferrite δ et les précipités sont symbolisés par des points noirs.

Remarque : Les températures de traitement supérieures à 950°C ne correspondent plus à des revenus mais à des austénitisations, c'est pourquoi on a reproduit la microstructure de l'état trempé.

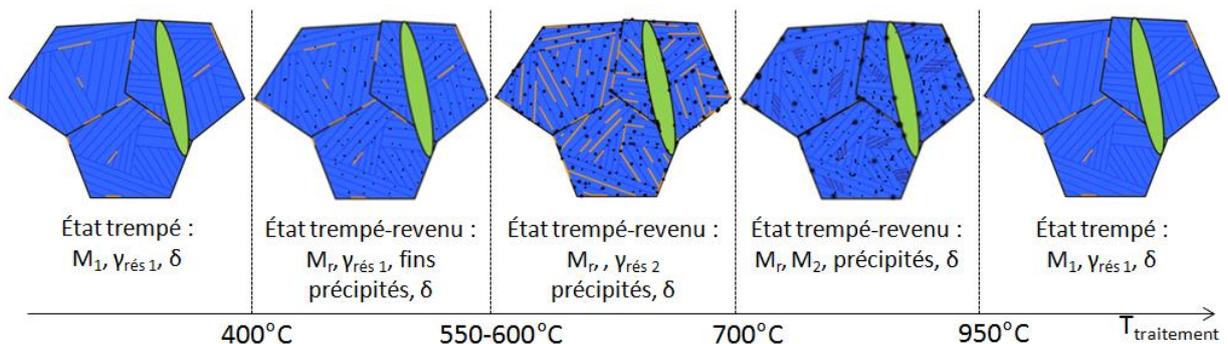


Figure 130 : représentation schématique, en fonction de T_r , de l'état trempé-revenu, d'après les données bibliographiques (T_r approximatives, sans précision de durée t_r)

Comme on l'avait décrit au paragraphe I.4.5, les basses températures de revenu ($T_r < 450^\circ\text{C}$) ont peu d'influence sur la microstructure de l'état trempé, hormis le détensionnement des contraintes internes. À partir de 400°C environ, il se produit un phénomène de précipitation de carbures et /ou de carbonitrides de taille réduite ; lesquels commencent à coalescer et grossir vers 550°C. Dans l'intervalle 550-700°C, en fonction de la durée du traitement, apparaît de l'austénite résiduelle issue de l'austénite de réversion formée au cours du revenu et stable lors du refroidissement ($\gamma_{rés\ 2}$). Au-delà de 700°C, la fraction d'austénite de réversion est telle que les éléments d'addition gammagènes, responsables de sa stabilité au cours du refroidissement, ne se trouvent plus en concentration suffisante et l'austénite de réversion est donc totalement transformée en martensite secondaire. Aux alentours de 950°C, la dissolution des carbures restitue le carbone dans la solution solide, ce qui permet à nouveau la rétention d'une faible fraction d'austénite résiduelle à température ambiante.

Remarque : Quelle que soit la température de revenu, ce traitement n'a pas d'influence sur la phase ferritique, formée à haute température.

Ce que révèlent nos analyses

Considérons maintenant ce qu'ont révélé les observations et les analyses élémentaires de nos échantillons d'APX4 trempés-revenus à différentes T_r et t_r . Ainsi qu'on vient de le voir, les phénomènes qui affectent la microstructure de l'alliage lors de ces traitements se concurrencent. Cela rend difficile la synthèse de faits observés et quantifiés. Afin de clarifier notre présentation, nous distinguerons successivement ce qui se rapporte aux trois phases dont les évolutions sont significatives lors du revenu : dans l'ordre, la martensite puis les précipités et enfin l'austénite.

(i) Évolution de la phase majoritaire : la martensite

La martensite de trempe, M_t , a la composition nominale de l'acier (voir Figure 129, E), et elle est le siège de défauts et de contraintes résiduelles dus à la trempe [COL00]. Un traitement thermique à température inférieure à 400°C permet d'abaisser, voire de supprimer ces contraintes [SAS97][BON82]. Mais dès que sont atteintes les températures de revenu donnant lieu à des phénomènes de précipitation [PIC84], la composition chimique de la martensite est modifiée : la martensite revenue, M_r , est appauvrie en éléments d'addition tels que le carbone, l'azote, le nickel (voir Figure 129, E).

La martensite secondaire, M_2 , issue de la transformation martensitique de l'austénite de réversion, se rapproche de la martensite de trempe, M_t , mais avec une composition chimique différente, identique à celle de l'austénite qui lui a donné naissance (voir Figure 129, E). Observée par MEB et MET, la martensite M_2 est aisément reconnaissable par l'absence de précipités. Par ailleurs, elle se distingue de la martensite revenue, M_r , par sa composition chimique, enrichie en éléments gammagènes.

(ii) Formation, nature et quantité des précipités

L'apparition de précipités au cours du traitement de revenu était décrite succinctement au paragraphe I.4.5. On avait appris qu'elle se déroulait approximativement en deux temps :

- entre 450 et 550°C, apparition de carbonitrides M_2X ;
- l'augmentation de T_r provoque leur grossissement puis l'apparition de carbures $M_{23}C_6$.

Selon les auteurs, d'autres types de carbures pouvaient être mentionnés : M_3C et M_7C_3 .

Nous avons volontairement passé sous silence le travail de thèse de Gherbi [GHE85], très détaillé en ce qui concerne l'étude de la précipitation au cours du revenu de l'APX4, afin de le discuter ici, comparativement à nos propres résultats. Cet auteur a procédé à des observations par MET d'échantillons ayant subi deux types de traitement : des maintiens isochrones d'une durée de 70 heures et un isotherme à 570°C.

Aucun précipité n'a été observé dans les échantillons traités 70 h à température inférieure à 550°C [GHE85]. Après le traitement à 550°C, Gherbi a pu détecter quelques rares précipités à la limite de résolution du MET ; le revenu à $T_r = 570^\circ\text{C}$ a permis l'identification de ces précipités comme appartenant au type $M_{23}C_6$. Au-delà de 900°C, le revenu entraîne une dissolution

progressive des précipités, et plus aucun n'est visible après 950°C. Au cours du traitement isotherme à 570°C, quelques rares petits $M_{23}C_6$ sont visibles à partir de 5 heures.

Ceci est absolument cohérent avec nos propres observations (voir Figure 129, G) qui révèlent la présence de précipités visibles au MEB à partir de 117 h à 550°C, ou d'1 h à 600°C. Nos analyses chimiques locales par EDS identifient, d'après la simulation sous ThermoCalc (Tableau 15 page 157), des carbures $M_{23}C_6$ ainsi que quelques autres petits précipités contenant du vanadium (voir Figure 129, F).

Le Tableau 20 permet de comparer les traitements de revenu produisant les premières précipitations visibles, d'après Gherbi (MET) et d'après nos observations (MEB), par l'intermédiaire du paramètre de Hollomon et Jaffe.

Tableau 20 : paramètres de Hollomon et Jaffe correspondant aux traitements de revenu produisant les premières précipitations visibles par MET ou MEB (nos résultats en vert, ceux de Gherbi en blanc)

T_r	t_r	$T_r (20,95 + \log t_r)$
550	70	18760
550	117	18944
570	5	18250
600	1	18289

Les paramètres calculés pour les différents traitements mentionnés sont très proches, ce qui confirme la grande cohérence entre le travail de Gherbi et le nôtre.

Toujours grâce au paramètre d'équivalence temps-température de Hollomon et Jaffe, la Figure 131 rassemble toutes nos mesures de PTE, que l'on peut en partie interpréter grâce aux apports bibliographiques [KLE05][CAB04][HOU02][BRA95].

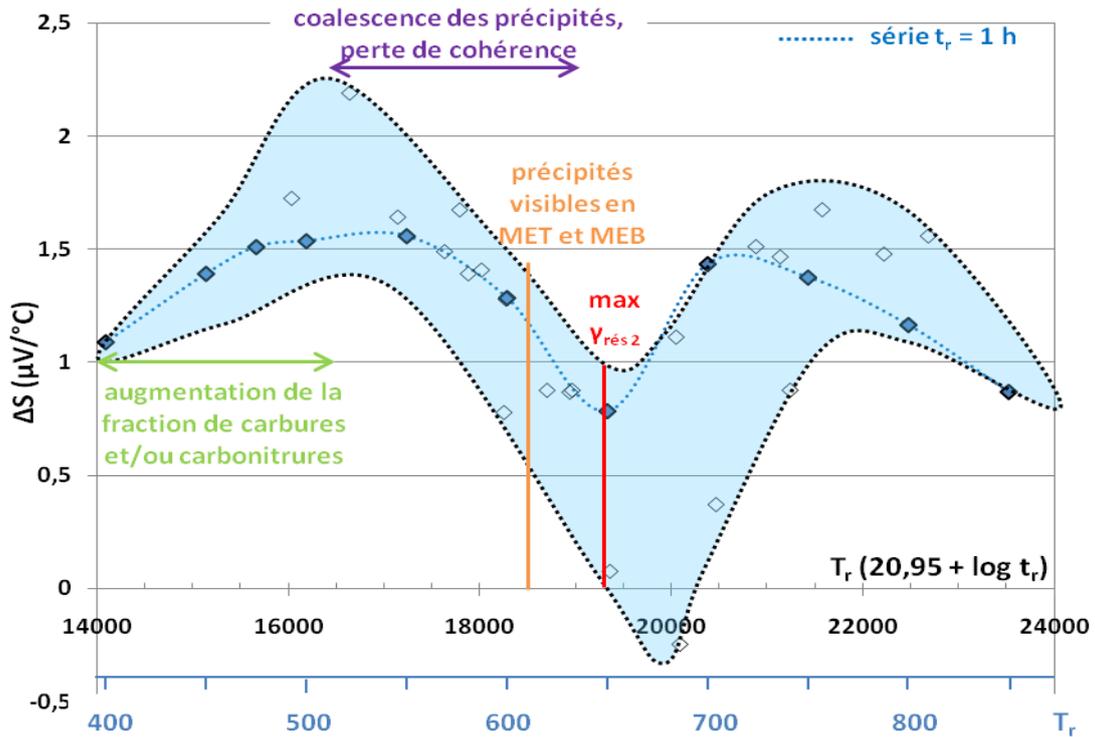


Figure 131 : application du paramètre d'équivalence temps-température de Hollomon et Jaffe aux variations de PTE

Nous observons une augmentation du PTE, pour $T_r (20,95 + \log t_r)$ compris entre 14000 et 16500, qui traduit, d'après Brachet [BRA95], Caballero [CAB04] et Houzé [HOU02], une diminution de la quantité d'éléments interstitiels (C et N) en solution solide, c'est-à-dire une augmentation de la fraction de carbures et/ou de carbonitrures. D'après Houzé, la restauration des défauts issus de la transformation martensitique peut également contribuer à l'augmentation du PTE après le revenu. Par ailleurs, Kléber [KLE05] explique que le caractère cohérent ou semi-cohérent des précipités a également une influence sur le PTE (dépendant à la fois de la nature, de la taille, de la morphologie et de la fraction volumique des précipités), tandis que les précipités non cohérents, à condition que leur fraction soit faible, sont « invisibles » pour le PTE.

L'influence sur le PTE de l'augmentation de la quantité d'austénite résiduelle (dans l'état revenu 1 h à 650°C par exemple), est définie de façon contradictoire par Caballero (aciers inoxydables martensitiques du type X45Cr13) et Houzé (acier faiblement allié de nuance 16MND5). Le premier donne un coefficient d'influence positif, ce qui équivaut à une augmentation du PTE consécutive à une augmentation de la fraction d'austénite, tandis que Houzé met en évidence l'effet inverse, qui concorde nettement mieux avec nos résultats.

Au-delà de $T_r (20,95 + \log t_r) = 20000$, l'interprétation de l'évolution du PTE devient plus ardue. Entre 20000 et 21500, l'augmentation du PTE pourrait être en partie attribuée à la diminution de la fraction d'austénite résiduelle. La nouvelle diminution mise en évidence aux abscisses élevées pourrait évoquer une dissolution des précipités mais les températures sont inférieures

à celles mentionnées par les travaux antérieurs [PIC84][GHE85], d'autre part, nos observations par MEB ont montré la présence de précipités dans l'état revenu 1 h à 850°C.

Dans un second temps, nous avons cherché à quantifier, grâce aux mesures de PTE, l'évolution de la fraction précipitée dans nos échantillons revenus. D'après Kléber [KLE05], dans le cas où les fluctuations de concentration des éléments d'alliage en solution restent faibles, on peut considérer que l'effet de chaque élément en solution solide sur le PTE du fer pur est proportionnel à sa concentration et qu'en présence de plusieurs atomes de soluté, on a le droit d'additionner les effets liés à chaque type de soluté. Ceci se traduit de la façon suivante :

$$S = \sum_i P_i C_i$$

Où C_i est la concentration de l'élément i et P_i son coefficient d'influence sur le PTE du fer pur. Ce coefficient étant lié à la résistivité de l'alliage (elle-même fonction de la composition chimique de l'alliage), il n'a pas une valeur unique et doit être calculé pour chaque alliage.

Nous n'avons pas calculé ces coefficients pour les éléments d'addition de notre alliage, nous nous appuyons donc sur les travaux de référence de Caballero [CAB04], Brachet (aciers ferrito-martensitiques 9-12 Cr(Mo,W)) [BRA95], Benkirat (alliage Fe-C) [BEN87] et Brahmî (aciers extra-doux) [BRA93]. Leurs coefficients d'influence des éléments interstitiels (les plus influents parmi les éléments d'addition) sont reportés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : coefficients d'influence du carbone (et de l'azote) sur le PTE, tirés de travaux antérieurs

	[CAB04]	[BEN87]	[BRA93]	[BRA95]
Type d'acier étudié	X45Cr13	Fe-C	aciers extra-doux	9-12 Cr(Mo,W)
Coefficient d'influence du carbone K_C (en $\mu V/(\text{°C}\cdot\% \text{massique})$)	- 45	- 45	- 40	
Coefficient d'influence du carbone et de l'azote K_{C+N} (en $\mu V/(\text{°C}\cdot\% \text{massique})$)				- 15

L'application de ces coefficients d'influence à nos mesures de PTE sur les différents états trempés-revenus (Tableau 22) renseigne sur la quantité approximative de carbone (et d'azote) ayant précipité au cours du traitement thermique.

Nous rappelons que la variation de PTE entre l'état revenu 1 heure à 550°C et l'état trempé est de 1,56 $\mu V/^\circ C$ et entre l'état revenu 117 h à 450°C et l'état trempé : 2,19 $\mu V/^\circ C$ (voir paragraphe II.3.2(b) page 142).

Tableau 22 : calcul de la quantité d'éléments interstitiels précipitée lors de deux revenus, à partir de nos mesures de PTE et des coefficients tirés des travaux antérieurs

Paramètres du revenu	Quantité d'interstitiels précipitée (%)	[CABo4]	[BEN87]	[BRA93]	[BRA95]
1 h à 550°C	C	0,03	0,03	0,04	
	C + N				0,1
117 h à 450°C	C	0,05	0,05	0,05	
	C + N				0,15

Les quantités de carbone et d'azote initialement disponibles en solution solide dans l'état trempé sont de 600 et 400 ppm, respectivement. Environ la moitié du carbone disponible a déjà précipité au cours du revenu d'une heure à 550°C et la quasi-totalité des éléments interstitiels sont sous forme de précipités après 117 heures à 540°C.

Remarque : Le coefficient d'influence du carbone et de l'azote aciers dans les aciers ferrito-martensitiques 9-12 Cr(Mo,W), calculé par Brachet [BRA95], ne s'applique pas bien à l'APX4 puisqu'il prévoit une fraction précipitée après 117 h à 450°C supérieure à la quantité d'éléments disponibles initialement.

On rappelle que la composition chimique des $M_{23}C_6$ prévue par ThermoCalc était, en pourcentage massique : 5 % C ; 66 % Cr ; 18 % Mo ; 10 % Fe (voir Tableau 15 page 157). Ce qui signifie, d'après les calculs ci-dessus, que la fraction massique de carbures précipités lors du revenu de 117 heures à 450°C est d'environ 1 %. Or, le premier calcul sous ThermoCalc (présenté page 39) prévoyait une fraction volumique de 2 % des $M_{23}C_6$ à l'équilibre thermodynamique, en dessous de 700°C. L'ordre de grandeur est donc juste.

En complétant les apports bibliographiques à l'aide de ces nouveaux résultats, on peut tracer l'évolution de la concentration en carbone de la solution solide (Figure 132).

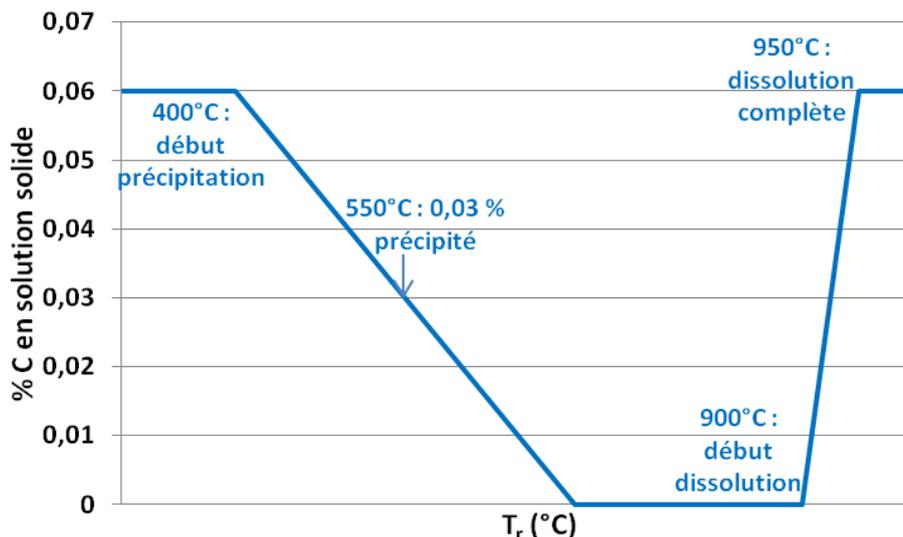


Figure 132 : schéma de l'évolution de la concentration en carbone dans la solution solide, d'après les travaux antérieurs et les nôtres (dans notre cas, $t_r = 1$ h)

Dans ce schéma, deux informations sont inconnues. Premièrement, nous ne savons pas si la totalité du carbone peut précipiter ou cours du revenu ou s'il en reste toujours en petite fraction en solution solide. Deuxièmement, on ignore la température à laquelle la fraction précipitée maximale est atteinte. Dans notre analyse des évolutions du PTE, ces informations sont masquées par la présence d'un autre phénomène : l'augmentation de la quantité d'austénite résiduelle, que nous allons discuter ci-après.

(iii) Variation du taux d'austénite résiduelle

Les dosages de phases pratiqués sur nos échantillons revenus 1 heure (courbe violette, voir Figure 129, C) sont superposés à l'ensemble des données bibliographiques relatives à la nuance $X_4CrNiMo_{16.5.1}$ (losanges verts) sur la Figure 133, dont les résultats d'Al Dawood (losanges roses) et de Gherbi (losange jaune : il s'agit de son état de livraison, dont on ne connaît pas la durée du revenu).

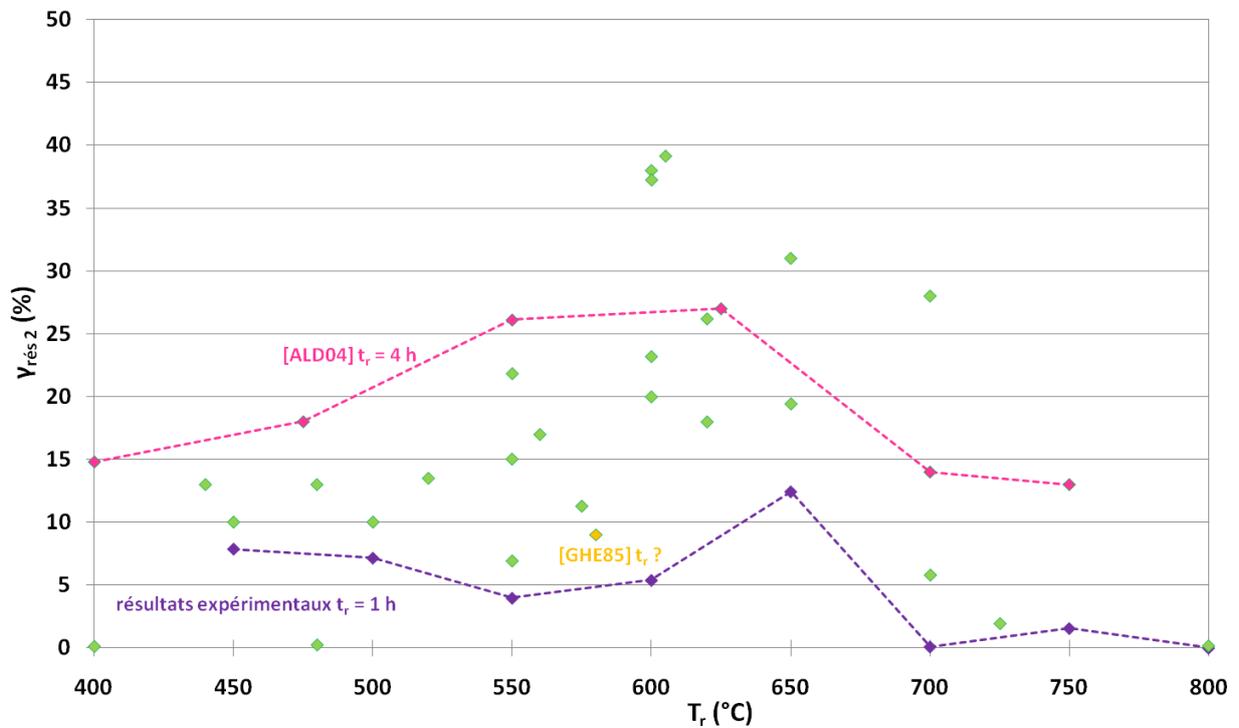


Figure 133 : fraction d'austénite résiduelle à 20°C en fonction de la température de revenu

Ce graphique révèle que la fraction d'austénite résiduelle présente dans nos échantillons est très nettement inférieure aux valeurs relevées dans les travaux antérieurs, et particulièrement aux valeurs d'Al Dawood (mesurées par DRX, comme nos propres dosages).

Une cause possible à la faible fraction d'austénite dans nos échantillons réside dans la teneur inférieure en carbone et en nickel (éléments gammagènes) : l'alliage étudié par Al Dawood a effectivement une teneur en nickel plus élevée que l'APX4 objet de notre étude (voir Tableau 18 page 162), mais ce n'est pas le cas de tous les auteurs.

Une autre explication pourrait venir de la durée du revenu, si l'augmentation de t_r induisait une augmentation de $\gamma_{rés 2}$. Cependant, nous savons que ce n'est pas le cas à 650°C puisque nos analyses ont montré que la prolongation du revenu à 650°C n'engendrait pas une augmentation de la fraction d'austénite résiduelle mais au contraire une diminution de celle-ci (voir Figure 129, D).

Remarque : Concernant la composition de cette phase, le tableau E de la Figure 129 met en évidence un enrichissement en nickel de l'austénite résiduelle par rapport à la matrice martensitique, ce qui rappelle les conclusions de Nakagawa [NAKoo] sur un acier de type 16Cr – 7Ni – 2Cu – 1Mo.

La Figure 134 schématise la principale évolution chimique de la martensite et de l'austénite résiduelle en fonction de la température de revenu : la modification de la concentration en nickel.

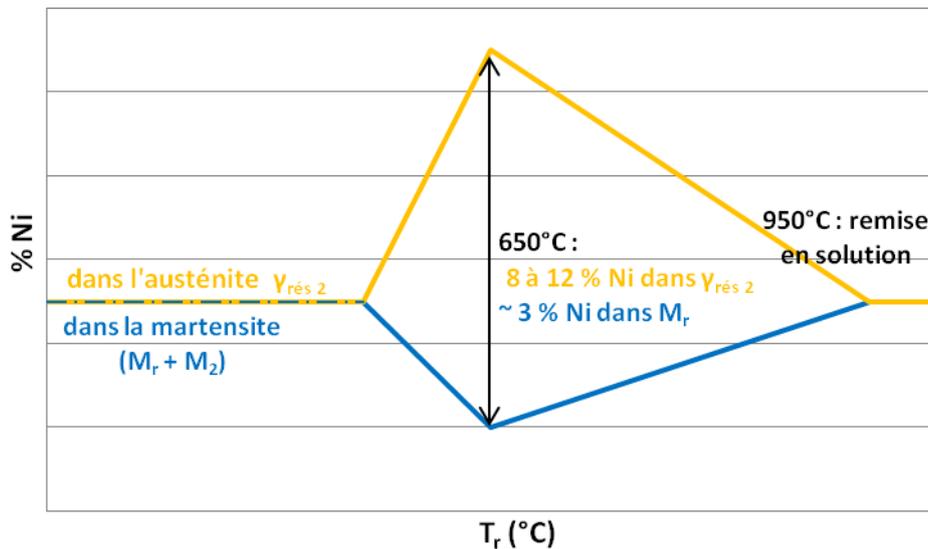


Figure 134 : schéma de l'évolution de la concentration en nickel dans la martensite et dans l'austénite résiduelle, d'après les travaux antérieurs et les nôtres (dans notre cas, $t_r = 1$ h)

Nous verrons au chapitre suivant les causes et les conséquences de cet enrichissement en nickel, dont le maximum, dans la série des revenus isochrones, est atteint à la fin du revenu à 650°C.

Comme explicité à propos de l'analyse des caractéristiques mécaniques, nous récapitulons ci-dessous ce qui apparente et distingue nos observations de celles tirées des travaux antérieurs.

Ce qui *apparente* nos observations à celles tirées des travaux antérieurs :

- ferrite δ : pas d'influence du revenu ;
- précipités :
 - fins carbures/ carbonitrides à partir de 400-450°C (vérifié par PTE) ;
 - coalescence des précipités à 550°C (visibles au MEB après 117 h) ;
 - type de précipités majoritaires : $M_{23}C_6$ (vérifié par ThermoCalc et analyse EDS) ;
 - dissolution des précipités entre 900 et 950°C : non observé mais cohérent avec les cycles calorimétriques (Figure 56 page 102) ;
- austénite :
 - formation d'austénite de réversion, $\gamma_{rév}$, au cours du revenu à 550 - 600°C (coïncide avec la dilatométrie, plutôt 650°C d'après la DRX) ;
 - augmentation de la fraction d'austénite résiduelle à 20°C, $\gamma_{rés 2}$, après un revenu à $T_r = 650^\circ\text{C}$ (une heure) ;
 - diminution voire disparition à partir de $T_r = 700^\circ\text{C}$ (voir DRX *post mortem*).

Ce qui les *différencie* :

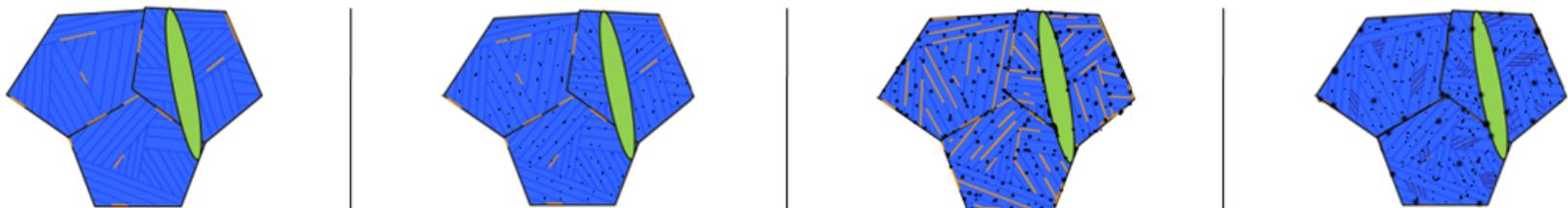
- concerne presque exclusivement le taux d'austénite résiduelle à 20°C : nos résultats sont toujours inférieurs à ceux des travaux antérieurs, ce qui semblerait être, au moins en partie, lié à la composition chimique.

III.2.2. Relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques de l'APX4 traité thermiquement

Le tableau synoptique ci-dessous (Tableau 23) rassemble les principales tendances des évolutions des caractéristiques mécaniques et microstructurales dues à la variation de la température de revenu. Il doit faciliter l'établissement des liens qui existent entre la microstructure et le comportement mécanique, dont traite le présent chapitre.

Dans la même optique, la Figure 135 synthétise, pour trois T_r , l'incidence de la durée du revenu à la fois sur la microstructure (fraction d'austénite résiduelle et fraction de précipités) et sur les propriétés mécaniques en traction et en rupture par choc.

Tableau 23 : effet de T_r sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'état trempé-revenu ($t_r = 1$ h)



R 1h	T à R450	R450 à R500	R500 à R550	R550 à R600	R600 à R650	R650 à R700	R700 à R850
Au cours d'un cycle <i>in situ</i> à V_C lente	Pas de transition de phase observée en dilatométrie et DRX				$A_s \sim 650^\circ\text{C}$		
(C) $\gamma_{rés2}$	→	→	→	→	↗	↘	~ 0
Dosages Rietveld par DRX	6 % vol. dosés par neutrons dans l'état T			Début réversion au cours du revenu 1 h	Max à 650°C	Transformation martensitique de $\gamma_{rév}$ instable	
PTE	↗	→	→	→			
Masse précipitée	Forte augmentation	Faible augmentation		Autre(s) phénomène(s) : transformation de phase $M \rightarrow \gamma$			
Taille des particules	Petites non visibles au MEB	Petites non visibles au MEB	Commencent à coalescer	Les 1 ^{ers} précipités sont visibles au MEB (~ 20 nm) après R600 puis de + en + gros			
(A) R_m	↗	→	↘	↘	→	→	↗
$R_{p0,2}$	↗	→	→	↘	↘	↗	↗
(B) E_{100}	→	↗	→	↘	→	→	↘
E_{-100}	→	→	↗	↘	↘	→	↘

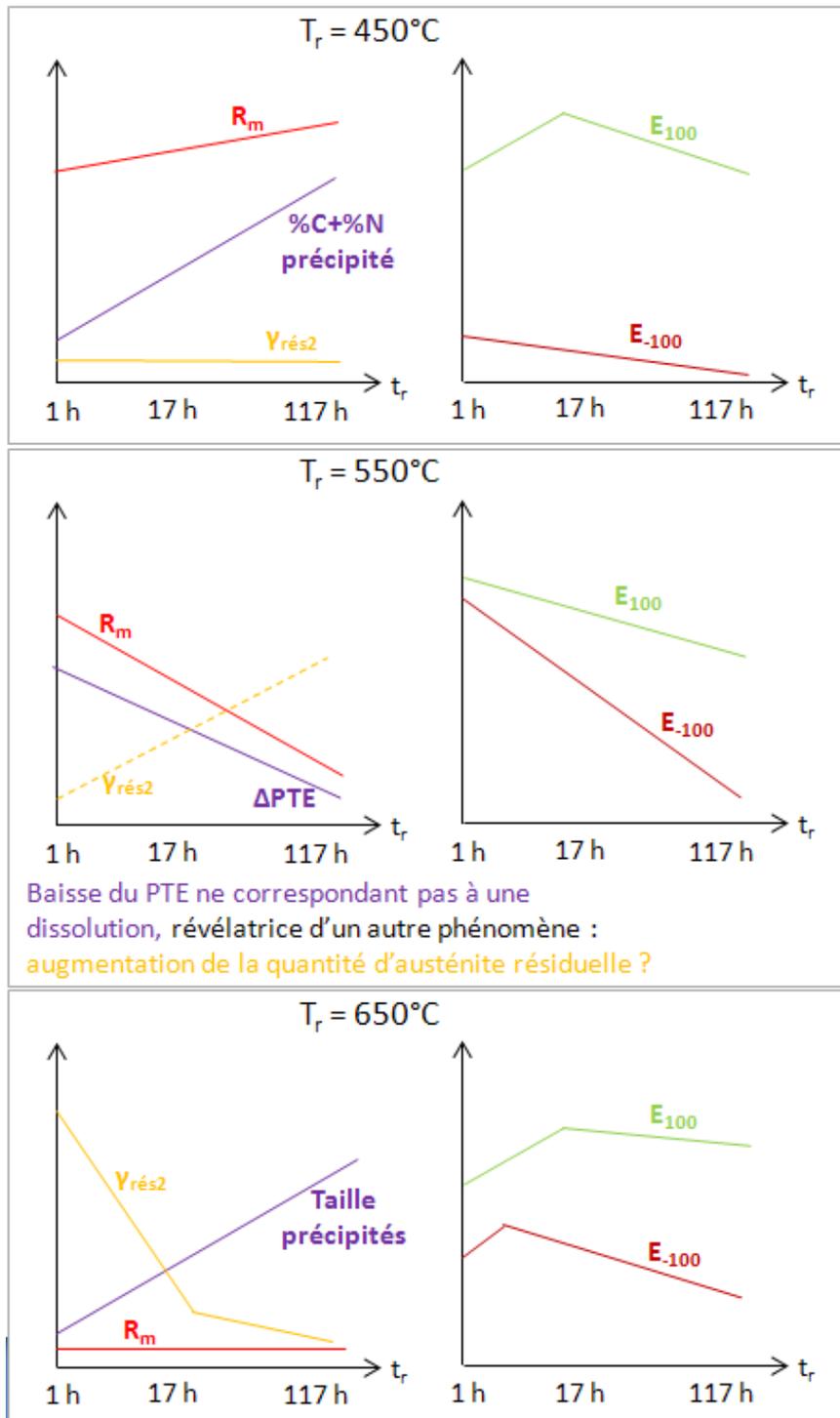


Figure 135 : représentation schématique des effets de t_r sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'APX4 trempé-revenu

Rappelons brièvement les conclusions marquantes tirées de la synthèse bibliographique concernant les liens entre les évolutions en fonction de la température de revenu des propriétés mécaniques usuelles et la microstructure:

- la température de **revenu** de $450 \pm 50^\circ\text{C}$ donne lieu à un durcissement dit secondaire par précipitation de carbures et/ou de carbonitrides fins et cohérents ou semi-cohérents, mais ne modifie pas les proportions des phases en présence. Cet état métallurgique se caractérise par une dureté, une résistance et une limite d'élasticité maximales, mais de mauvaises propriétés en rupture par choc (résilience) ;
- à l'inverse, un traitement de **revenu** à $650 \pm 50^\circ\text{C}$ permet la formation d'austénite de réversion enrichie en éléments d'addition gammagènes, qui reste stable au cours du refroidissement à 20°C . À l'augmentation de la fraction d'austénite résiduelle s'ajoute la coalescence des précipités, qui perdent alors leur pouvoir durcissant. Ceci aboutit à un état de dureté et de propriétés en traction minimales, mais de résilience optimale.

Du rapprochement des résultats mécaniques et microstructuraux synthétisés dans le chapitre précédent, nous allons tenter d'établir le lien entre ces deux caractéristiques des états métallurgiques produits. Par souci de clarté, nous procéderons en trois étapes :

- (a) on examine dans quelle mesure la formation des précipités lors du revenu, si elle intervenait seule, affecterait les propriétés mécaniques ;
- (b) on analyse ensuite comment la formation d'austénite résiduelle, consécutive au traitement de revenu, déterminerait, à elle seule, les propriétés mécaniques de l'alliage ;
- (c) enfin, on discutera des effets conjugués de ces deux réactions.

(a) Incidence des précipités sur le comportement mécanique**Dureté, résistance et limite d'élasticité**

L'évolution de la dureté en fonction du paramètre d'équivalence entre la température et la durée du revenu (Hollomon et Jaffe) est schématisée par la Figure 136, reprenant l'allure de l'évolution de la dureté en fonction du paramètre H&J (Figure 122). Étant donnée la corrélation liant la résistance à la traction et la limite d'élasticité à la dureté, l'influence de l'état de précipitation sur ces trois caractéristiques est similaire (voir Figure 136).

Lorsque le traitement de revenu a pour seule conséquence une précipitation des éléments interstitiels (C et N) et donc une diminution de leur quantité en solution solide, alors l'évolution de la dureté (et des caractéristiques R_m et $R_{p0,2}$ mesurées en traction, étant admise la corrélation entre ces grandeurs) en fonction du paramètre T_r ($\beta + \log t_r$) est uniformément décroissante.

Selon [BARoo], l'augmentation de la dureté aux faibles valeurs de T_r ($\beta + \log t_r$) serait la conséquence d'un durcissement dû à la présence de précipités de petite taille, semi-cohérents et répartis de façon homogène dans la matrice, qui compenserait l'adoucissement engendré par la diminution de la quantité d'interstitiels en solution solide.

Enfin, des observations microscopiques pratiquées sur les échantillons trempés-revenus avec des paramètres de revenu tels que $T_r(20,95 + \log t_r) > 19000$ (voir le paragraphe II.3.2(d)) permettent d'affirmer que la nouvelle phase responsable du durcissement est la martensite secondaire, M_2 , provenant de la transformation de l'austénite de réversion, $\gamma_{rév}$.

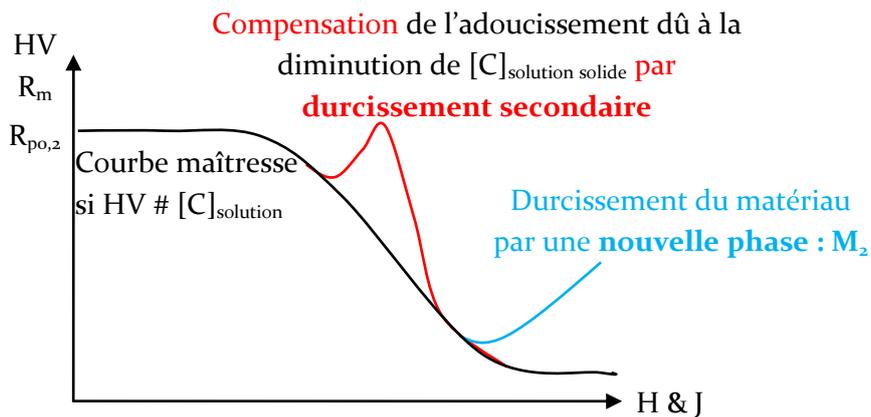


Figure 136 : schéma de l'évolution de la dureté, de la résistance et de la limite d'élasticité en fonction du paramètre de Hollomon et Jaffe : T_r ($\beta + \log t_r$)

Limite d'élasticité et comportement en rupture par choc

Il existe une représentation schématique, appelée diagramme de Davidenkov [FRA95], qui établit un lien entre la limite d'élasticité et la température de transition fragile-ductile (TTFD), grâce à la contrainte de clivage, σ_c , (valeur intrinsèque au matériau qui, lorsqu'elle est atteinte, aboutit nécessairement à la rupture de celui-ci) [FRA95]. Ce diagramme se construit de la façon suivante.

En première approximation, on peut considérer que la contrainte de clivage est peu affectée par la température d'essai. Pour simplifier, on fait également l'hypothèse qu'elle ne subit pas d'influence de la microstructure, c'est-à-dire qu'on considère qu'elle dépend uniquement de la phase majoritaire martensitique, sans considération pour ses variations chimiques ou morphologiques, soit $\sigma_c(\text{APX}_4) = \sigma_c(\text{M}_1) = \sigma_c(\text{M}_r) = \sigma_c(\text{M}_2) = \sigma_c(\text{M})$.

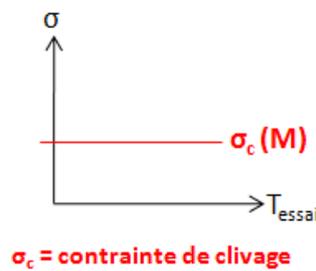


Figure 137 : schéma de la contrainte de clivage de l'APX₄, avec les hypothèses d'indépendance par rapport à la température d'essai et à la microstructure

Par ailleurs, la contrainte d'écoulement (limite d'élasticité) de la plupart des matériaux métalliques a tendance à diminuer lorsque la température d'essai augmente [FRA95], tendance que nous avons vérifiée par des essais à - 15, 20, 50 et 300°C (les valeurs de $R_{p0,2}$ obtenues sont 900, 875, 850 et 790 MPa, respectivement). L'allure de la courbe $R_e(T_{\text{essai}})$ est superposée au schéma précédent sur la Figure 138.

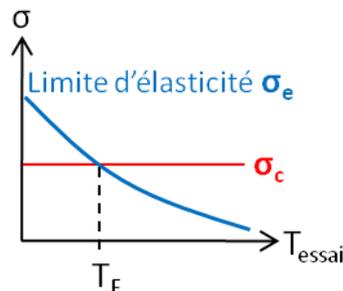


Figure 138 : diagramme de Davidenkov [FRA95]

Schématiquement, si l'on essaie de rompre (par traction par exemple) une éprouvette correspondant à la situation décrite par la Figure 138, le mécanisme est différent selon que la température d'essai est inférieure ou supérieure à l'intersection des deux courbes $R_e(T_{\text{essai}})$ et $\sigma_c(T_{\text{essai}})$, intersection notée T_F .

1. $T_{\text{essai}} < T_F$

En augmentant la contrainte appliquée à l'éprouvette, on atteint la contrainte de clivage, l'éprouvette est donc rompue sans déformation plastique.

2. $T_{\text{essai}} > T_F$

Au cours de l'augmentation de la contrainte appliquée à l'éprouvette, on rencontre la limite d'élasticité, qui marque le début du domaine de déformation plastique, avant de parvenir à la contrainte de clivage. L'éprouvette subit donc une déformation plastique avant de rompre.

D'après ce raisonnement, la contrainte de rupture vaudrait σ_c pour toutes les températures d'essais supérieures à T_F . Or, ce n'est pas le cas, en réalité, il existe une contrainte de saturation, représentée sur la Figure 139, qui limite R_m au-delà d'une certaine température T_D .

En dessous de T_F et au dessus de T_D , les deux comportements correspondent aux deux modes de rupture observés en rupture par choc : fragile et ductile. L'intervalle de température compris entre T_F et T_D serait donc la zone de transition fragile-ductile, ce qu'illustre la Figure 139.

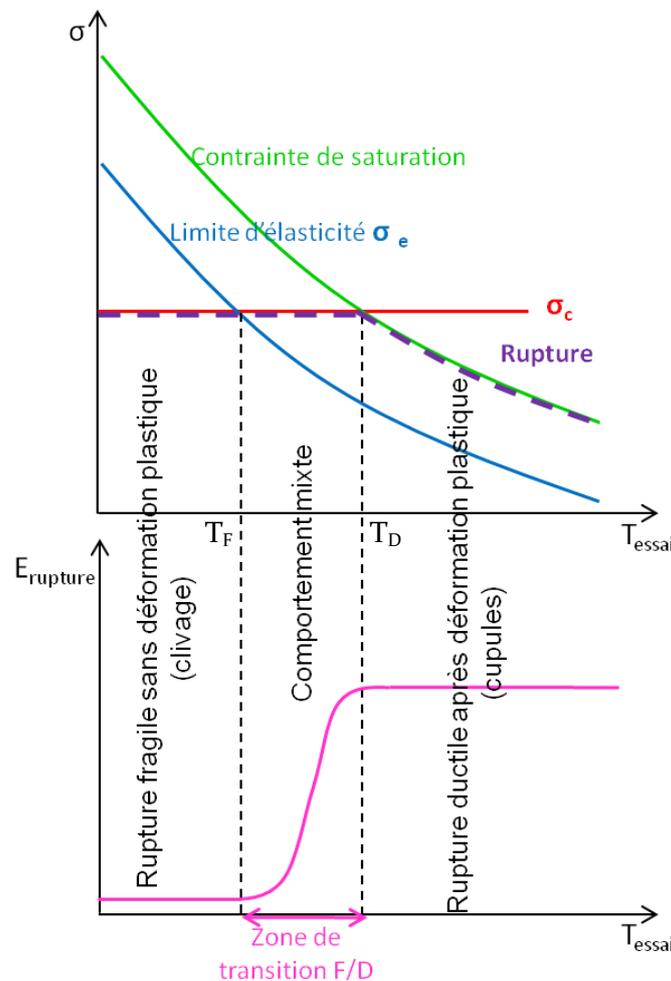


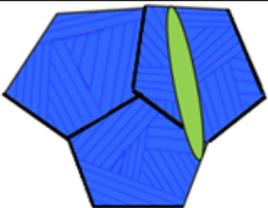
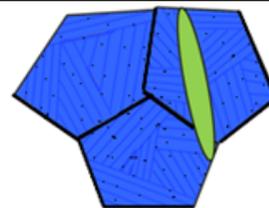
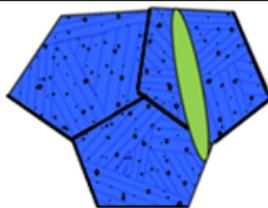
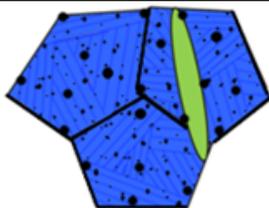
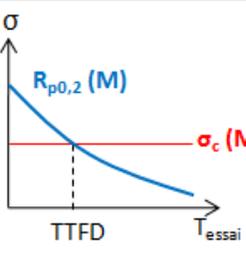
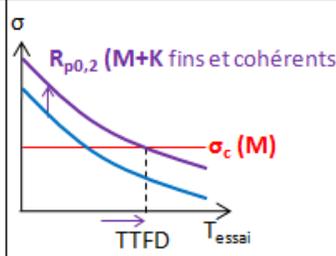
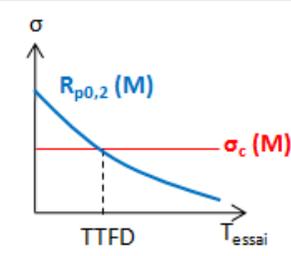
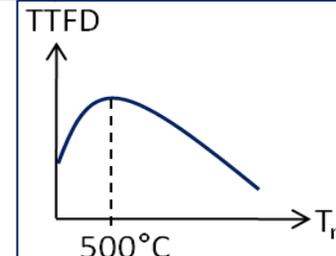
Figure 139 : courbe de transition fragile / ductile déduite du diagramme de Davidenkov

Par la suite, nous simplifierons ce diagramme par le biais des approximations suivantes : on considérera que la limite d'élasticité est égale à $R_{p0,2}$, et que T_F est la température de transition fragile / ductile (TTFD).

D'après ce diagramme, on devine qu'une augmentation de la limite d'élasticité doit correspondre à une augmentation de la TTFD, c'est ce qui se passe lorsque de fins précipités cohérents freinent le mouvement des dislocations (voir le paragraphe I.6.3, page 63).

Le Tableau 24 rappelle nos données relatives à la précipitation (via les mesures de PTE : ligne orange et les observations MEB : ligne mauve), en ignorant volontairement la transformation de phase, et l'évolution de la limite d'élasticité (ligne marron), en fonction de la température de revenu (pour les revenus isochrones d'une heure). L'interprétation se fait sur la base des travaux antérieurs [SAS97][BON82][PIC84] et le diagramme de Davindenkov permet de prévoir l'évolution théorique de la TTFD, avec un maximum à 500°C.

Tableau 24 : conséquences mécaniques de la précipitation

$t_r = 1h$	Trempé (T)	T à R500	R500 à R550	R550 à R650	R650 à R850
Quantité de précipités		Forte augmentation	Faible augmentation		
Taille des particules		Petites non visibles au MEB		Les 1 ^{ers} précipités sont visibles au MEB (~ 20 nm) après R600 puis de + en + gros	
					
$R_{p0,2}$					
Interprétation		Effet durcissant de précipités fins et cohérents	Coalescence et perte de cohérence	Minimum à 650°C	Autre(s) phénomène(s) que la précipitation
Diagramme de Davindenkov correspondant (σ_c = contrainte de clivage)					

(b) Incidence de la fraction d'austénite résiduelle, $\gamma_{rés,2}$, sur le comportement en traction et rupture par choc

Propriétés en traction

Nous avons mentionné dans notre synthèse bibliographique les travaux de Nakagawa, sur un acier 16Cr-7Ni-2Cu [NAK99 et 00]. Cet auteur a établi des relations très précises entre la quantité d'austénite résiduelle et les propriétés mécaniques en traction :

- $R_m = - 9 (\% \gamma) + 1250$;
- $R_{p0,2} = - 14 (\% \gamma) + 1192$;
- $A_t = 12 (\% \gamma) + 0,5$;

Les variations, en fonction de la fraction d'austénite résiduelle, de R_m , $R_{p0,2}$, $HV_{0,1}$, A_t et A_g ont été tracées à partir de nos résultats expérimentaux. Les graphes ne sont pas représentés car ils ne font apparaître, d'une part, que des facteurs de corrélations très faibles et d'autre part, que des pentes proches de zéro (entre 0 et 0,5 dans tous les cas sauf R_m : pente négative de coefficient 1,5). Par conséquent, aucune de ces grandeurs n'est corrélée avec la fraction d'austénite résiduelle, $\gamma_{rés,2}$ (mise à part une très légère relation avec R_m). Les conclusions de Nakagawa ne sont donc pas applicables à notre alliage.

Propriétés en rupture par choc

D'après de nombreuses sources, ouvrages de référence en métallurgie et publications [BAR87][KIM80][STR80][MAR62][POL71][SYN76][KIM83][HWA79], la présence d'austénite résiduelle à l'issue du revenu d'un acier inoxydable austéno-martensitique améliore nettement les propriétés mécaniques en rupture par choc. Il est admis qu'elle repousse la TTFD vers les basses températures, voire la supprime. Ceci est traduit par le schéma de la Figure 140¹.

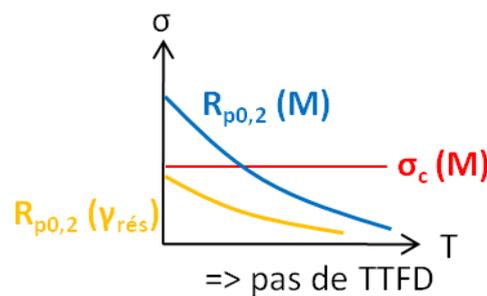


Figure 140 : effet de l'austénite résiduelle $\gamma_{rés,2}$ sur les propriétés mécaniques usuelles

Selon ce raisonnement, la fraction maximale d'austénite résiduelle dans l'état trempé-revenu devrait conduire à l'absence de TTFD, pour les températures de revenu de 600 et 650°C.

¹ À condition que l'austénite reste stable à basse température et ne se transforme pas en martensite, nous discuterons cette notion par la suite.

(c) Incidence des effets conjugués des précipités et de la fraction d'austénite résiduelle, $\gamma_{rés 2}$, sur le comportement en traction et rupture par choc

Nous sommes maintenant en mesure de compléter le Tableau 24, en prenant en compte à la fois l'effet de la précipitation et l'effet de la variation de la quantité d'austénite résiduelle sur les propriétés mécaniques de l'APX4. À cette fin, on reprend l'évolution de la microstructure en fonction de la température de revenu décrite par la Figure 130 (page 181) et on lui adjoint les digrammes de Davindenkov correspondant aux différentes microstructures (Figure 142). Cela permet de tracer l'évolution théorique de la TTFD en fonction de la température de revenu, représentée sur la Figure 141.

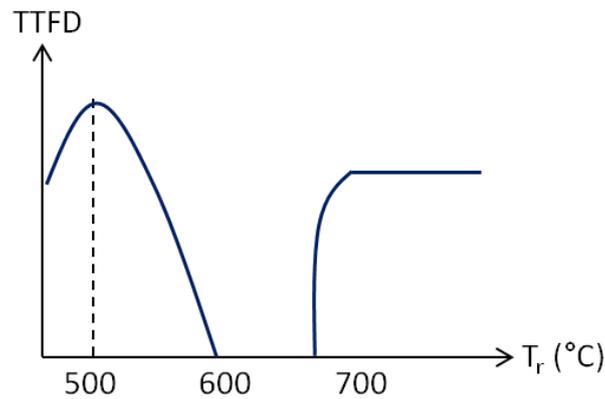


Figure 141 : évolution théorique de la TTFD en fonction de la température de revenu, d'après la Figure 142

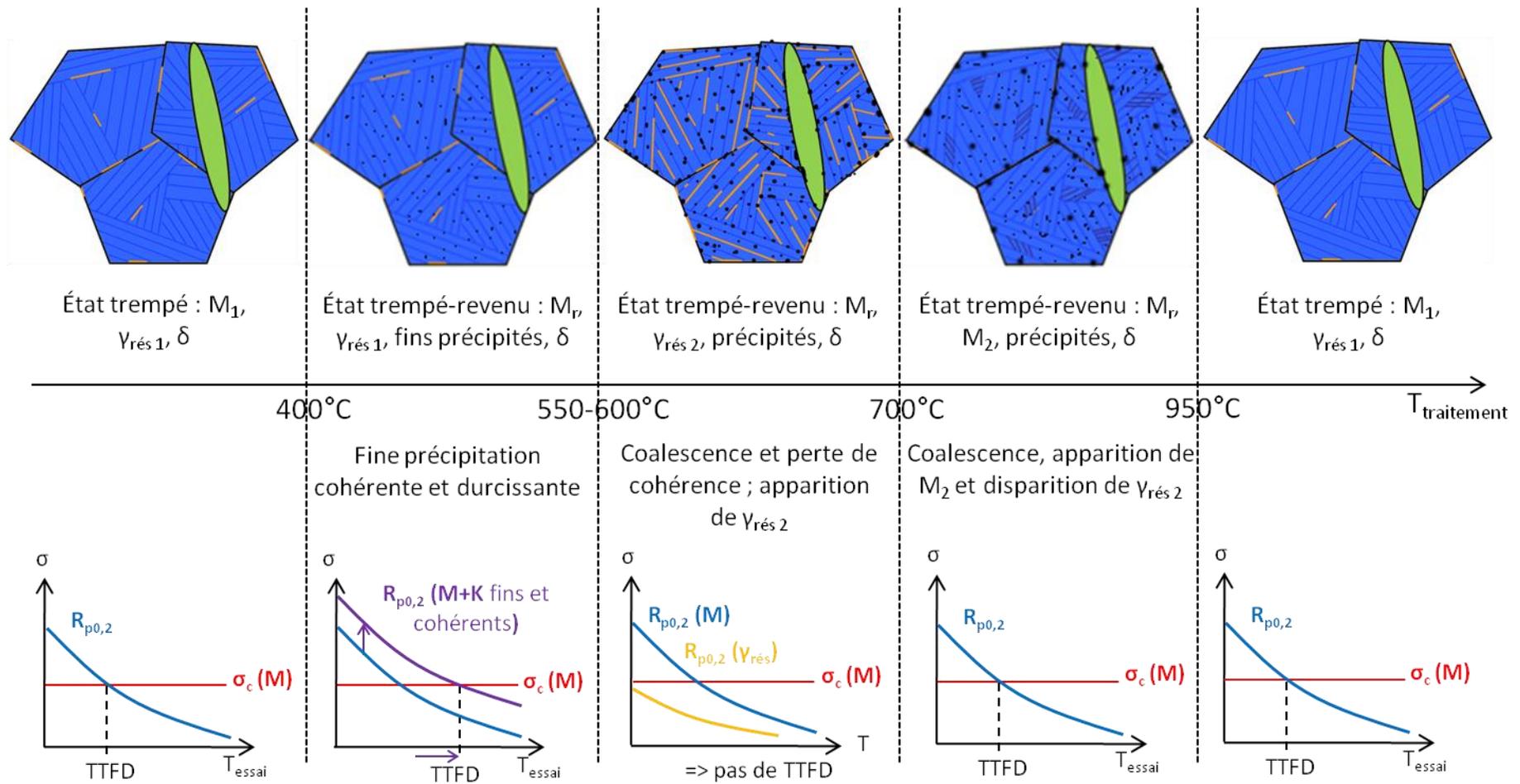


Figure 142 : conséquences métallurgiques et mécaniques du traitement de revenu, en fonction de la température T_r

Pour valider les liens entre microstructure et température de transition F/D, nous comparons, sur la Figure 143, cette évolution « théorique » de la TTFD à la courbe expérimentale issue des essais de rupture par choc.

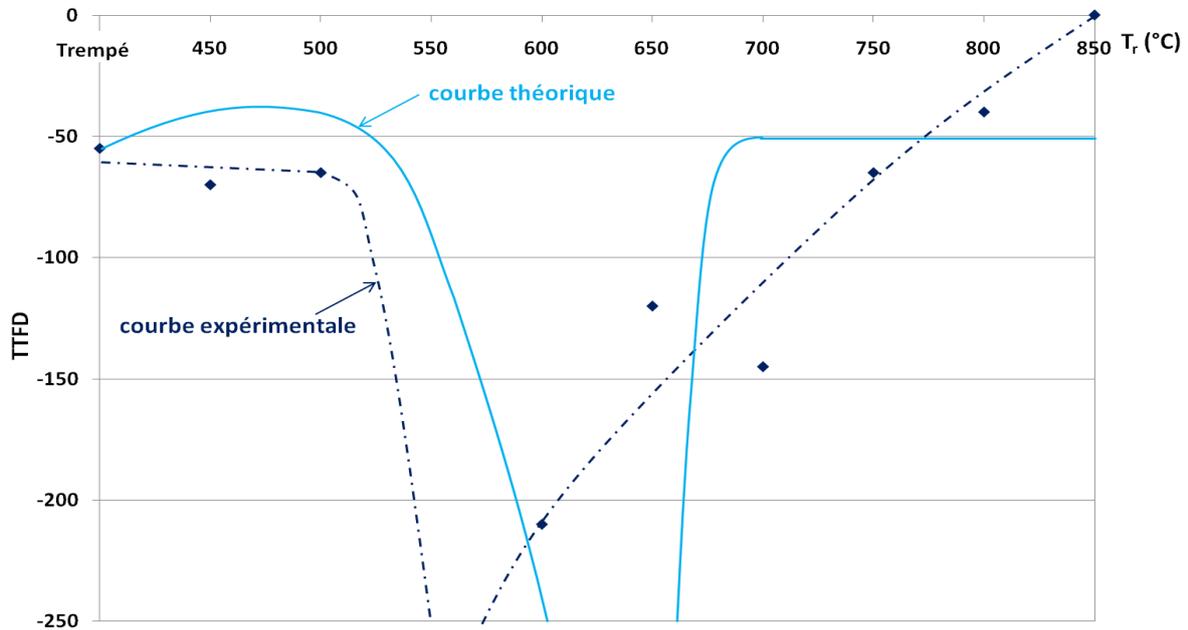


Figure 143 : superposition des évolutions théorique et expérimentale de la TTFD en fonction de la température de revenu

Remarque : L'estimation de la température de transition fragile-ductile (TTFD) provient d'une exploitation spécifique de nos essais de résilience, pour toutes les conditions de revenu pour lesquelles on ne dispose que de trois essais à des températures différentes. Il s'agit d'évaluer graphiquement la TTFD de chaque condition de revenu en considérant que la température de transition correspond au point d'énergie égale à $E_{\text{fragile}} + (E_{\text{ductile}} - E_{\text{fragile}}) / 2$ sur la droite reliant les valeurs d'énergie de rupture mesurées à 10 et -100°C. Cette méthode graphique est très approximative : sa précision est de l'ordre de $\pm 30^\circ\text{C}$.

Malgré cette précision médiocre, la Figure 143 met effectivement en évidence une forte dépendance de la TTFD par rapport à la température de revenu. Cependant, quatre différences notables séparent la courbe expérimentale de l'évolution théorique :

- on n'observe pas d'augmentation de la TTFD entre l'état trempé et l'état revenu à 500°C ;
- l'absence de TTFD ($< -200^\circ\text{C}$) est mise en évidence pour $T_r = 550$ et 600°C au lieu de 600 et 650°C ;
- le revenu à $T_r = 700^\circ\text{C}$ engendre une TTFD inférieure à celle de l'état trempé ;
- pour les T_r croissantes au-delà de 700°C, la TTFD augmente régulièrement au lieu de se stabiliser au niveau de l'état trempé.

Contrairement à l'hypothèse initiale, il se pourrait que la contrainte de clivage soit affectée par la microstructure, ce qui expliquerait en partie les différences décrites ci-dessus. Pour vérifier ceci, il faudrait réaliser des essais de traction à basse température et à haute vitesse de déformation.

Désaccord entre l'influence de l'austénite sur les propriétés mécaniques prévue par la bibliographie et celle tirée de nos résultats

Les Figure 144 et Figure 145 superposent, en fonction de T_r , la quantité d'austénite résiduelle à 20°C et les propriétés mécaniques en traction et en résilience.

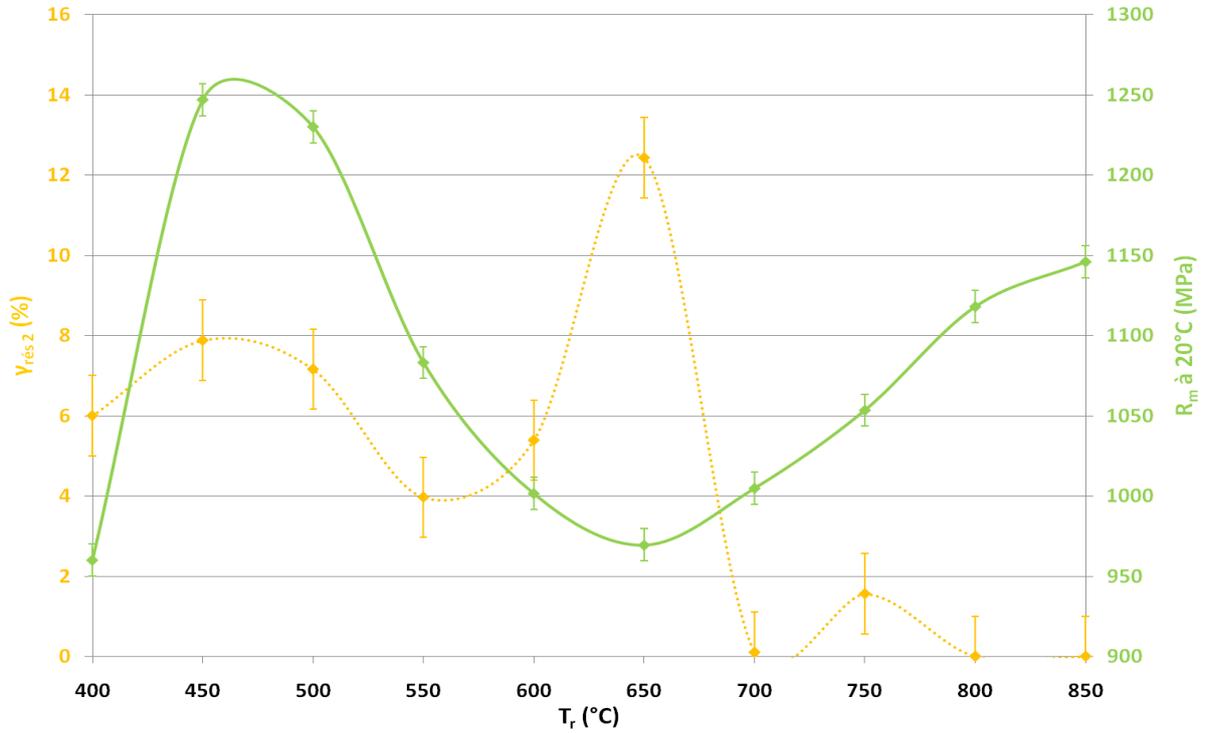


Figure 144 : évolutions de la résistance en traction à 20°C, R_m , et de la fraction d'austénite résiduelle à 20°C, $\gamma_{rés 2}$, pour les états revenus 1 heure, en fonction de T_r

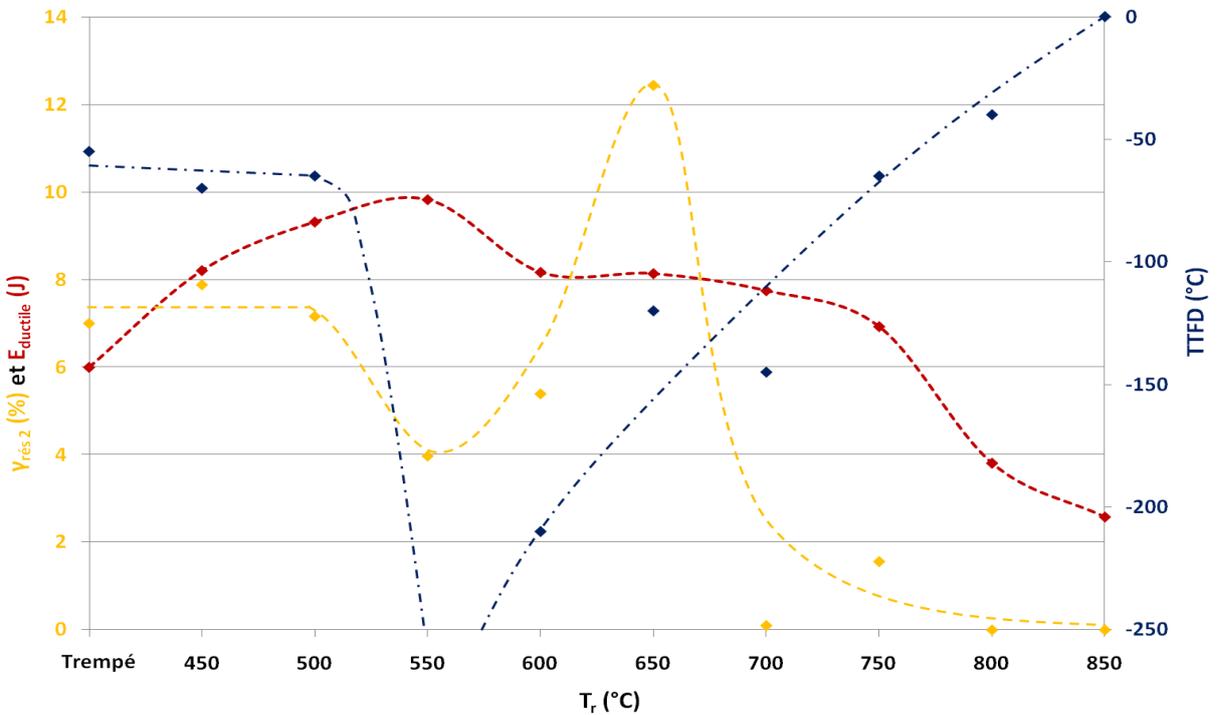


Figure 145 : évolutions de la TTFD, de l'énergie de rupture ductile et de la fraction d'austénite résiduelle à 20°C, pour les états revenus 1 heure, en fonction de T_r

On observe que la quantité maximale d'austénite résiduelle dans la microstructure donne lieu à la valeur minimale de R_m , ce qui s'accorde avec la faible corrélation entre ces deux grandeurs. La résistance de l'austénite est donc plus faible que celle de la martensite. En revanche, La Figure 145 montre clairement que les meilleures propriétés en rupture par choc ne correspondent pas à la fraction maximale d'austénite résiduelle. Ces conclusions contredisent les informations bibliographiques et il semblerait que les modifications de la microstructure (précipitation et transformation de phase) n'aient pas exactement l'effet escompté sur la ductilité et la température de transition F/D.

L'hypothèse selon laquelle l'austénite résiduelle serait responsable du bon comportement en résilience n'est donc pas suffisante. D'autres aspects doivent être pris en considération :

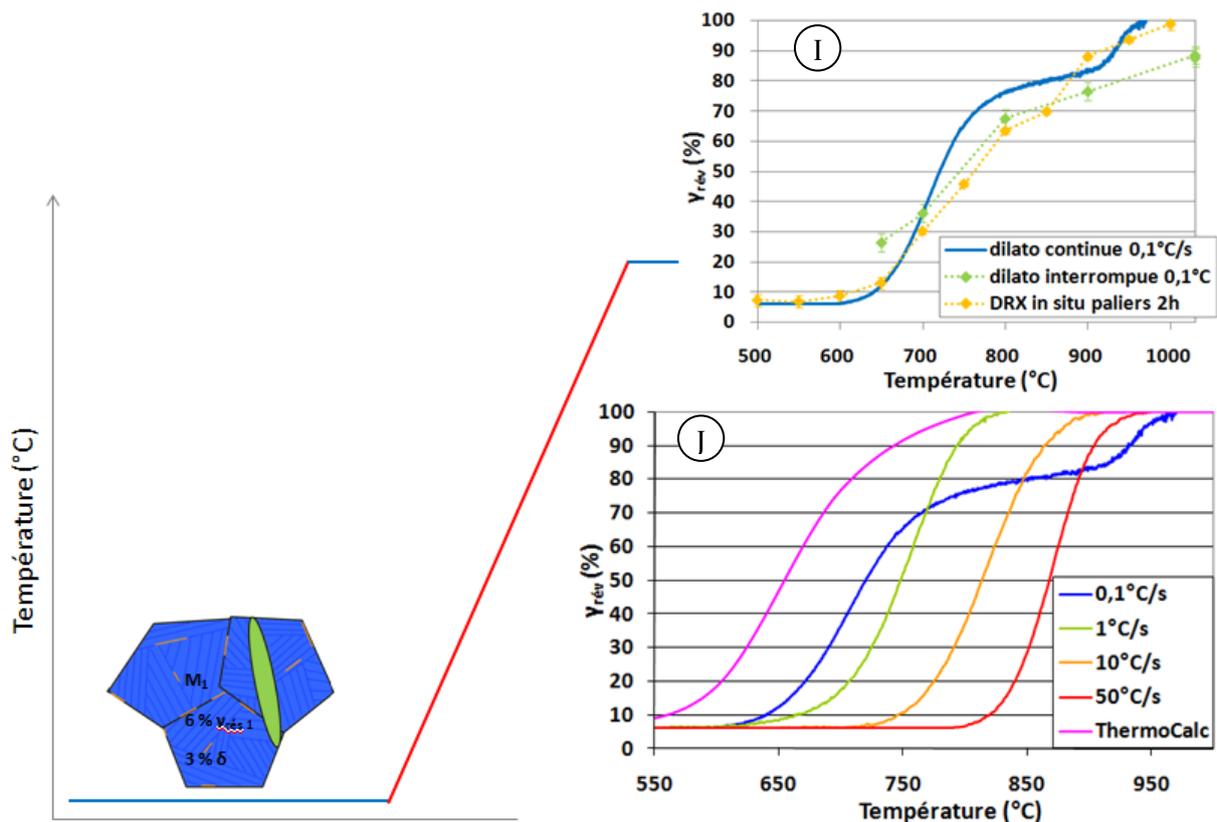
- i) le rôle de la morphologie: d'après Barreto-Phan Hoang [BAR87] et Kim [KIM83], la morphologie optimale de l'austénite résiduelle à l'issue du revenu consiste en « grains » fins et allongés, régulièrement disséminés entre les lattes de martensite. Elle peut être obtenue en procédant à un double revenu (procédé cité par ailleurs par plusieurs sources [GUI72][NIN91]) ;
- ii) la notion de stabilité chimique de l'austénite à basse température nous paraît importante, mais elle est quasiment inexistante dans la bibliographie. C'est pourquoi nous lui consacrons le chapitre suivant ;
- iii) la possible existence d'un seuil en dessous duquel la fraction d'austénite résiduelle perdrait son rôle bénéfique ; supplantée par l'effet de la précipitation
- iv) l'influence de la taille des précipités : d'après la bibliographie, le durcissement constaté en dureté et en traction (expliqué par la présence de fins précipités cohérents répartis de façon homogène dans la solution solide) ne semble pas induire de fragilisation en rupture par choc. En revanche, la coalescence des précipités au-delà d'une taille critique (qui en ferait des sites d'amorçage de rupture ductile) pourrait expliquer l'augmentation de la TTFD du matériau revenu à 650°C, malgré la présence d'austénite résiduelle ;
- v) enfin, on a souvent mentionné l'effet de la précipitation sur la concentration en éléments interstitiels de la solution solide, il n'est pas exclu que ceci joue également sur la résilience de la matrice martensitique.

III.2.3. Discussion des résultats expérimentaux concernant les transformations de phases

Ce chapitre comporte deux parties, dans un premier temps (a), on discute de la transformation de la martensite de trempé en austénite de réversion au cours de l'étape de chauffage du revenu ; dans un second temps (b), on examine la stabilité, lors de l'étape de refroidissement, de l'austénite de réversion formée pendant le revenu, puisque c'est de cette stabilité que dépend le taux d'austénite résiduelle dans les états trempés-revenus.

(a) Formation de l'austénite de réversion au chauffage

Au paragraphe I.4.4, avaient été développés les deux mécanismes possibles pour la réversion de la martensite en austénite, en fonction de la vitesse de chauffage, V_C . Les résultats expérimentaux relatifs à cette transformation de phase ont été relatés au paragraphe II.2 et les faits majeurs sont résumés par la planche de synthèse de la Figure 146.



Le graphe J de la Figure 146 rappelle l'évolution de la quantité d'austénite » de réversion en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage. Est également représentée l'évolution calculée sous ThermoCalc à l'équilibre thermodynamique. Comme on s'y attendait, on constate que les courbes expérimentales se rapprochent de la courbe calculée, avec une allure similaire, à mesure que V_C diminue, de 50 à 1°C/s. En revanche, la courbe $\gamma_{\text{rév}}(T)$ acquise à 0,1°C/s présente une anomalie notable : elle « traverse » toutes les autres courbes expérimentales, en s'éloignant de plus en plus de la simulation thermodynamique. La température finale de transformation de phase (A_f) à cette vitesse est supérieure à toutes les autres mesurées. Ceci est très étonnant et atypique, c'est pourquoi nous avons vérifié qu'il ne s'agissait pas d'une erreur expérimentale, en reproduisant des chauffages lents par d'autres techniques (voir Figure 146, I).

Le chauffage lent et les processus diffusifs

Ce comportement singulier de notre alliage lorsque, partant de l'état trempé, il est soumis à un chauffage lent, laisse soupçonner l'intervention de processus diffusifs des éléments d'addition qui entrent dans sa composition. Dans le but de vérifier la plausibilité de cette hypothèse, on a calculé l'ordre de grandeur des vitesses de diffusion des éléments d'addition dans une matrice de fer pur.

La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhénius : $D = D_0 \exp(-Q_a/(kT))$. Les coefficients D_0 et Q_a sont accessibles dans la banque de données de Landolt et Börnstein (The Landolt-Börnstein Database, par SpringerMaterials sur <http://www.springer.com>). Ainsi, nous avons tracé l'évolution par rapport à la température des coefficients de diffusion du nickel, du chrome, du molybdène et du manganèse dans le fer pur, alpha ou gamma selon la température (Figure 147).

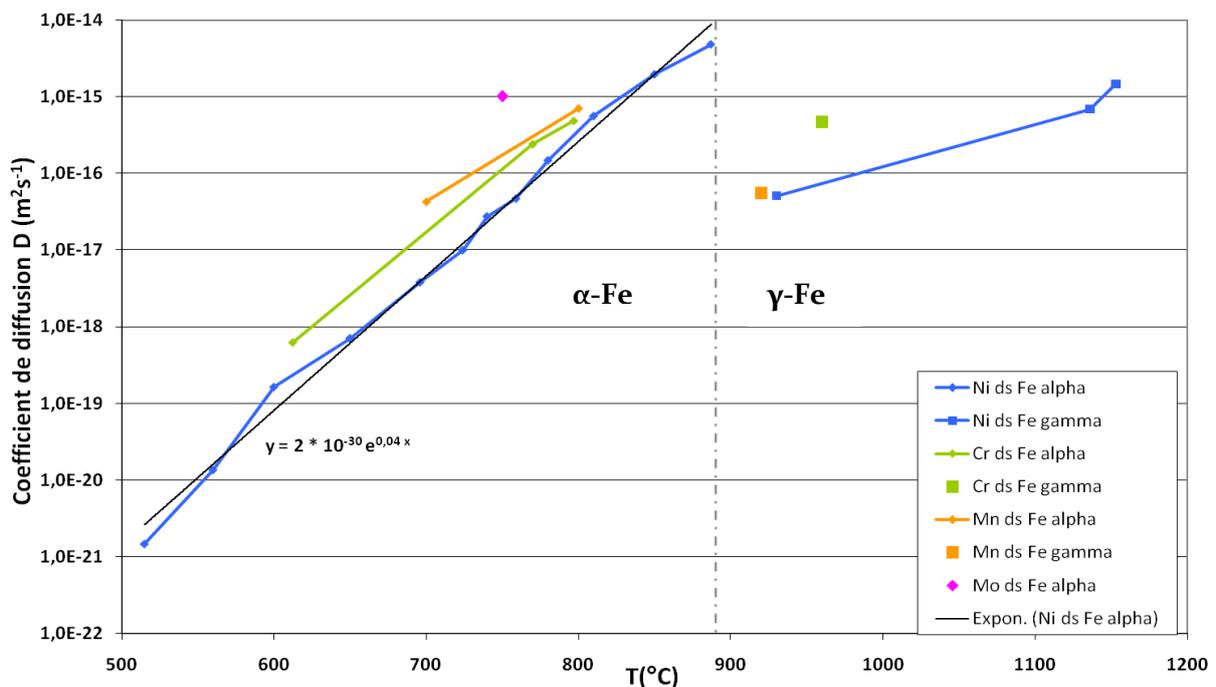


Figure 147 : coefficients de diffusion dans le fer pur du nickel, du chrome, du molybdène et du manganèse, en fonction de la température

Comme on le constate sur cette figure, les coefficients de diffusion des quatre principaux éléments d'addition présents dans l'acier APX4 varient exponentiellement par rapport à la température. Le nickel est l'élément qui diffuse le plus lentement, il est donc, a priori, le facteur limitant à considérer⁶.

Connaissant le coefficient de diffusion du nickel dans le fer pur en fonction de la température, on peut calculer la distance parcourue par les atomes de Ni en fonction de la température et de la vitesse de chauffage. Après discrétisation des rampes de chauffage, le libre parcours moyen du nickel en fonction de la température est calculé selon la formule suivante :

$$\lambda_{Ni} = \sum_{T_{amb}}^{\theta_i} 2\sqrt{D_i \times t_i}$$

La Figure 148 représente la distance parcourue par des atomes de nickel diffusant dans une matrice de fer α pour les quatre vitesses de chauffage correspondant à nos cycles thermiques expérimentaux (voir Figure 146, J).

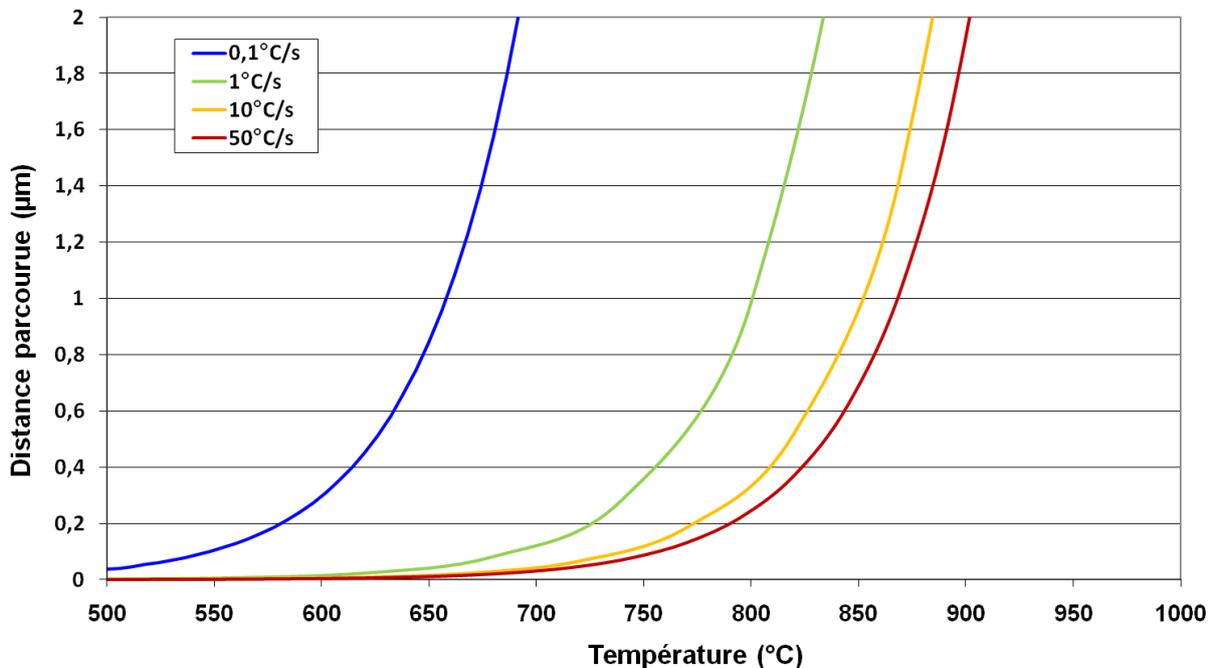


Figure 148 : distance parcourue par des atomes de Ni diffusant dans une matrice de fer α pour les quatre vitesses de chauffage : 0,1, 1, 10 et 50°C/s

Dans le cas du chauffage lent à 0,1°C/s, le libre parcours du nickel (λ_{Ni}) est de l'ordre de la largeur des lattes martensitiques dès 600°C et il augmente fortement avec la température ; tandis qu'à 1°C/s, il faut dépasser 750°C pour que λ_{Ni} soit de l'ordre de grandeur des lattes et son évolution avec la température est bien moins rapide. Ces calculs tendent à confirmer l'intervention préférentielle de mécanismes diffusionnels dans la réversion à vitesse lente (uniquement).

⁶ Rappelons d'ailleurs que la teneur de cet élément peut varier entre notre APX4 et les autres X4CrNiMo16.5.1 étudiés antérieurement.

Nous proposons de résumer ici les processus décrits dans la littérature, en particulier par Gherbi et Servant [GHE85][SER86], dans le cas d'un chauffage lent à $0,1^\circ\text{C/s}$, en illustrant par la Figure 149 le mécanisme décrit. La matrice martensitique chimiquement homogène commencerait à se transformer en austénite à la température A_s correspondant à la composition nominale ($\sim 5\%$ Ni). Cette transformation s'accompagnerait alors de la diffusion du nickel et des autres éléments gammagènes vers l'austénite. Vers 750°C , ce raisonnement conduit à considérer une matrice appauvrie en éléments gammagènes, dont le point A_s^* est donc repoussé vers les plus hautes températures, d'où le ralentissement de la transformation de phase jusqu'à la température de transformation de cette martensite de composition différente.

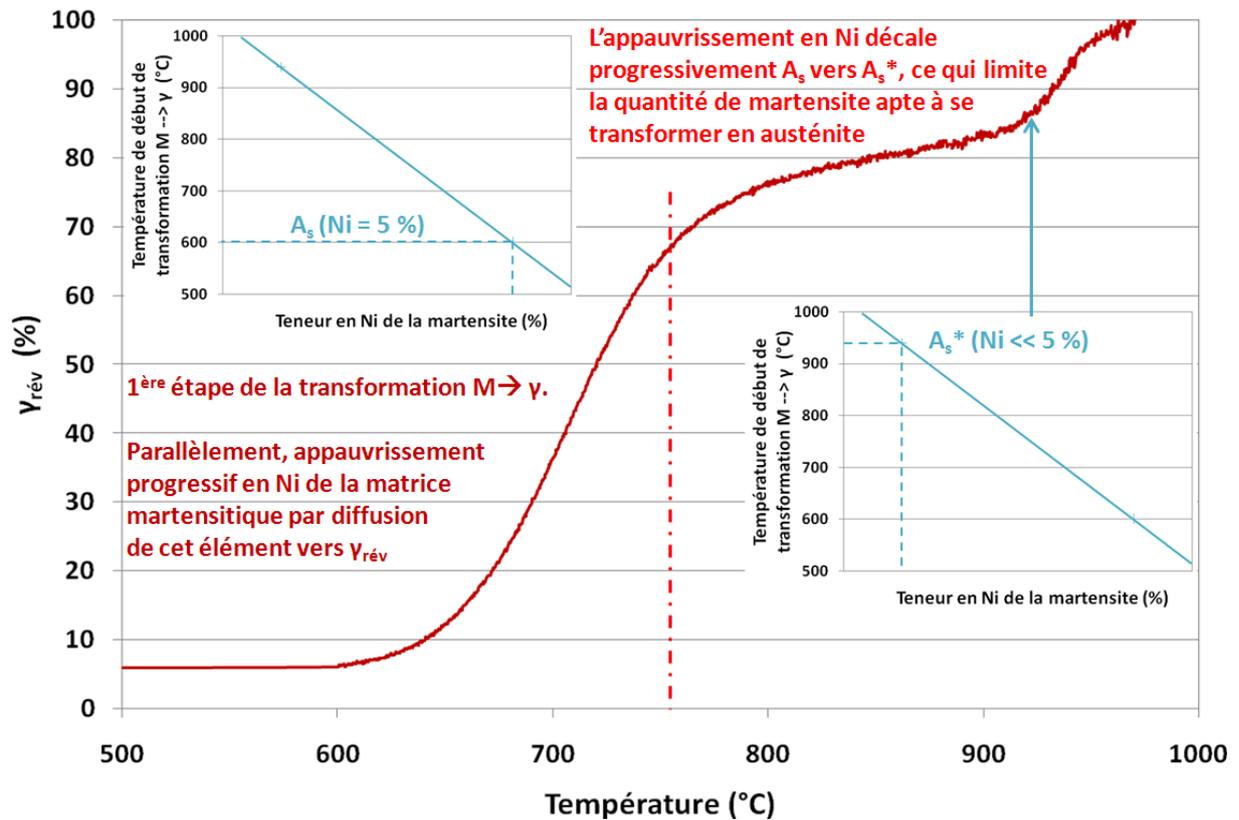


Figure 149 : schéma du processus de réversion par diffusion, d'après Gherbi et Servant [SER86]

Dans le but de vérifier ce processus, nous avons tenté, sous ThermoCalc, de calculer les températures bornant le domaine de stabilité de l'austénite (A_s^* et A_f^*) dans des solutions solides contenant 1, 2, 3 ou 4 % massique de nickel (toutes teneurs en éléments d'addition égales par ailleurs).

Mais ThermoCalc montre, d'une part, qu'à l'équilibre thermodynamique, de telles solutions solides ne présentent pas de domaine 100 % austénitique (sauf avec 4 % Ni, entre 610 et 730°C), et d'autre part, que les fractions maximales d'austénite se situent en dessous de 750°C . Or le raisonnement explicité par la Figure 149 prévoit l'existence d'une martensite appauvrie en nickel entre 750 et 950°C . On ne peut donc pas discuter des températures de transformation de

cette martensite de composition différente : pour les alliages à 1 et 2 % Ni, l'austénite n'est pas la phase la plus stable sur ce domaine de température (c'est la ferrite δ) ; pour les alliages à 3 et 4 % Ni, l'austénite reste la phase majoritaire mais sa fraction décroît quand la température augmente. Ces calculs à l'équilibre thermodynamique ne permettent donc pas d'étayer le raisonnement de Gherbi et Servant sur la réversion $M \rightarrow \gamma$ lors d'un chauffage à faible vitesse.

Il nous faut donc procéder différemment pour vérifier que ce mécanisme s'applique bien à notre étude. Nous allons appliquer à nos résultats le raisonnement développé par Gherbi et Servant, de façon à déduire les évolutions, en fonction de la température, de la teneur en nickel dans l'austénite et dans la martensite puis les comparer à celles calculées grâce à ThermoCalc.

La Figure 150 illustre les évolutions de la teneur en nickel dans l'austénite et dans la martensite en fonction de la température d'après nos résultats et le mécanisme de Gherbi.

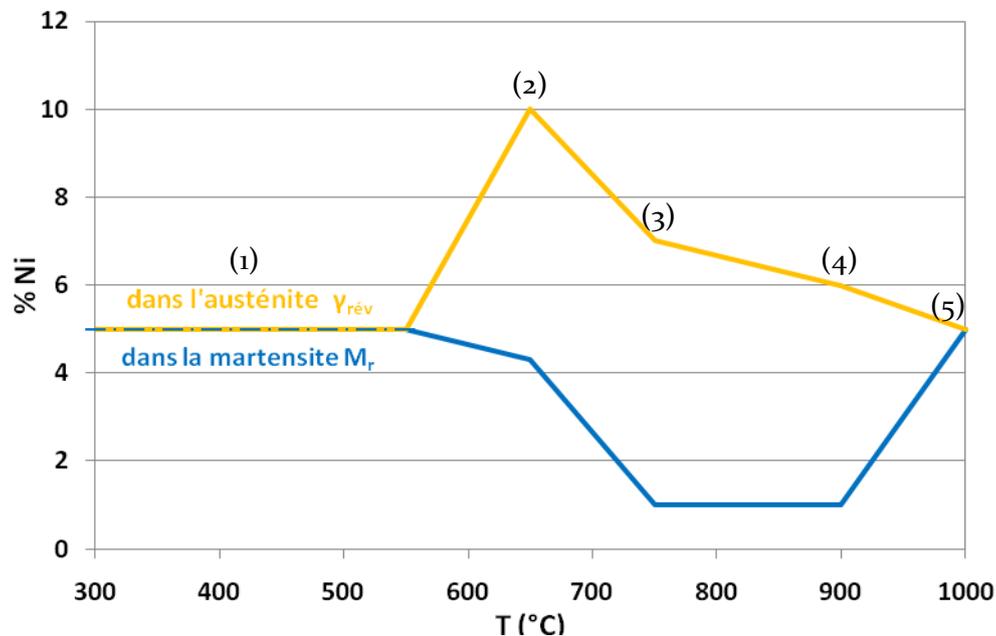


Figure 150 : teneur en nickel de l'austénite de réversion et de la martensite en fonction de la température, d'après le mécanisme de transformation diffusionnel décrit par Gherbi et Servant [SER86], appliqué à nos résultats

Cette figure traduit les faits expérimentaux et les hypothèses suivants :

- 1) Au départ, dans l'état trempé et pour les faibles températures de revenu (auxquelles la diffusion n'intervient pas), la composition chimique de l'acier est homogène, avec 5 % massique de nickel.
- 2) Au paragraphe III.2.1(b), on avait rappelé qu'après le revenu à 650°C, la microstructure comprenait 12 % volumique d'austénite résiduelle (Figure 129, C) contenant autour de 10 % de Ni (Figure 134). Si l'on considère qu'à cette température, la composition chimique et la fraction d'austénite de réversion sont égales à celles de l'austénite résiduelle, cela permet d'évaluer la teneur en nickel de la martensite (~ 4 %).

- 3) D'après la Figure 149, si l'on suppose qu'à 750°C, température à laquelle commence le « ralentissement » de la transformation de phase, la fraction restante de martensite (35 %) ne contient plus que 1 % massique de Ni (on considère comme peu probable le cas extrême de 0 % de Ni dans la martensite), cela induit une teneur d'environ 7 % de Ni dans l'austénite.
- 4) Malgré l'accélération des mouvements diffusionnels dus à l'augmentation de la température, il est peu probable que la migration des atomes de nickel s'inverse (de l'austénite vers la martensite). À 900°C, on conserve donc l'hypothèse que la fraction restante de martensite (18 %) contient 1 % massique de Ni, soit donc une teneur de 6 % Ni dans l'austénite.
- 5) Enfin, à 1000°C, l'austénitisation étant complète, nous considérons que tous les éléments sont remis en solution.

Par ailleurs, le logiciel ThermoCalc permet de calculer l'évolution de la composition de chaque phase à l'équilibre thermodynamique pour un échantillonnage de températures. Entre 400 et 1000°C, nous avons calculé, tous les 100°C, la fraction et la composition chimique des phases cristallines présentes. La Figure 151 représente l'évolution de la composition chimique de l'austénite en fonction de la température.

Remarque : Notons que la convergence entre cet algorithme et celui utilisé pour la descente en température n'est pas parfaite pour les phases secondaires d'énergie libre de Gibbs très proche (par exemple les phases HC et M₆C).

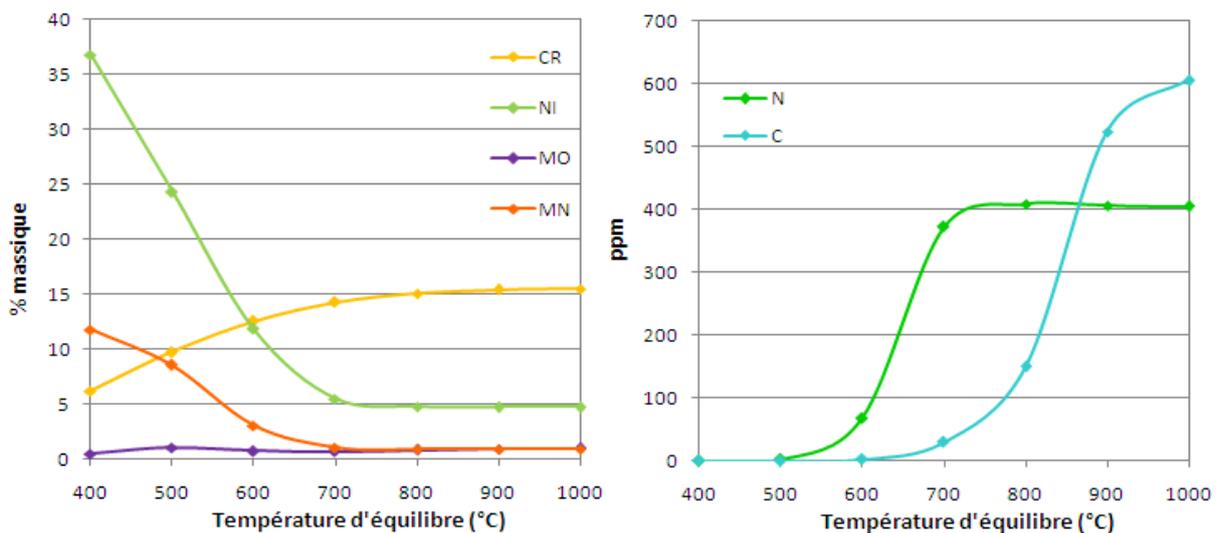


Figure 151 : composition chimique de l'austénite à l'équilibre thermodynamique, calculée par ThermoCalc, tous les 100°C entre 400 et 1000°C

D'après ces calculs à l'équilibre thermodynamique, à 400°C, l'austénite (~ 5 % massique) contiendrait plus de 35 % massique de nickel et plus de 10 % de manganèse. Entre 400 et 700°C, l'augmentation progressive de la fraction d'austénite conduirait à une chute importante de la teneur en éléments gammagènes : Ni (- 30 %) et Mn (- 10 %), conjuguée à une augmentation de la concentration en chrome. À partir de 700°C, les teneurs en éléments

majoritaires seraient stables. Concernant les éléments interstitiels, la concentration en azote s'élèverait rapidement (de 70 à 400 ppm) entre 600 et 700°C tandis que la concentration en carbone augmenterait de 30 à 600 ppm entre 700 et 1000°C. L'austénite agit comme un « puits » attirant la totalité de ces éléments interstitiels, tandis que la solubilité de ceux-ci est quasiment nulle dans la ferrite (d'après les mêmes calculs).

En conclusion, l'équilibre thermodynamique se caractérise par une « diffusion maximale » : tous les éléments de la solution solide homogène initiale qui pouvaient diffuser l'ont fait ; à l'inverse, au cours des cycles dilatométriques, on introduit le paramètre « durée ». Le chauffage à vitesse lente est caractérisé par des « durées » suffisantes pour que les éléments d'addition commencent à diffuser mais pas forcément suffisantes pour atteindre la « diffusion maximale ». Schématiquement, on peut décrire le décalage entre les deux approches en termes d'équivalence temps-température. La « durée de maintien » à une température donnée est *plus courte* dans le cas du chauffage que dans le cas de l'équilibre (durée infinie), les phénomènes gouvernés (en partie) par la diffusion sont donc moins avancés et correspondent à l'équilibre à une *température inférieure*.

Sur la Figure 152, nous avons schématisé, pour $T_{\max} = 500, 650$ et 750°C , les fractions de martensite (proportionnelle à la zone verte) et d'austénite (proportionnelle à la zone jaune), en indiquant leur teneur respective en nickel, d'après ThermoCalc (encadrement rose) et d'après nos résultats (et le raisonnement de Gherbi) (encadrement bleu). Dans chaque cas, nous avons reproduit l'évolution complète de la fraction d'austénite de réversion en fonction de la température, telle que calculée par ThermoCalc et telle que déduite des cycles dilatométriques interrompus (en chauffage à vitesse lente : $0,1^{\circ}\text{C/s}$). Cela permet de visualiser l'équivalence temps-température entre les deux approches :

- pour $V_C = 0,1^{\circ}\text{C/s}$, la fraction d'austénite et sa composition à 500°C correspondent à l'état trempé de référence à température ambiante, il n'y a pratiquement pas eu de diffusion ;
- pour $V_C = 0,1^{\circ}\text{C/s}$, la fraction d'austénite et sa composition à 650°C correspondent à l'état d'équilibre à 570°C ;
- pour $V_C = 0,1^{\circ}\text{C/s}$, la fraction d'austénite et sa composition à 750°C correspondent à l'état d'équilibre à 690°C .

Remarque : Le décalage entre les deux températures a tendance à diminuer vers les plus hautes températures en raison du caractère exponentiel de la relation diffusion-température.

La cohérence entre les deux approches (thermodynamique et dynamique à vitesse lente) est donc tout à fait satisfaisante et permet de confirmer l'application du raisonnement de Gherbi et Servant [GHE85][SER86] à l'APX4 objet de notre étude, dans nos conditions expérimentales.

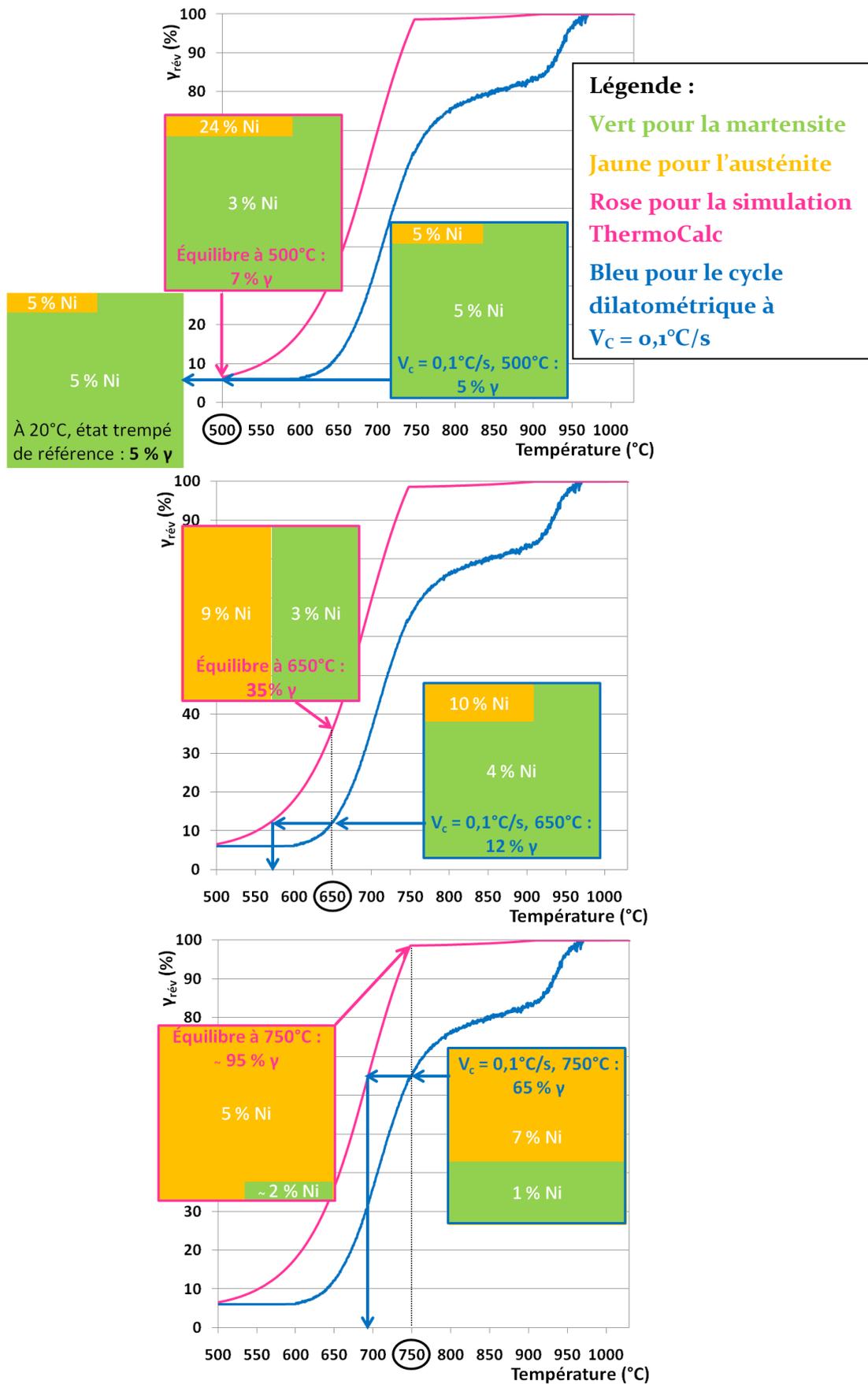


Figure 152 : comparaison des fractions et des teneurs en nickel de l'austénite et de la martensite d'après ThermoCalc et d'après nos résultats, à 500, 650 et 750°C

À propos de l'existence de « clusters » de nickel

Le mécanisme de transformation de phase diffusionnel prédit l'existence de petites zones austénitiques particulièrement riches en nickel au sein des échantillons ayant subi un début d'austénitisation, ce qui correspond au cas particulier des échantillons revenus à 650°C.

Par conséquent, s'est posée la question de l'existence de « clusters » de nickel de structure cristalline CFC dans les échantillons d'APX₄ trempé-revenu correspondant à une telle situation. Nous avons donc procédé à des analyses de l'*environnement local des atomes* de Fe, Cr et Ni dans les échantillons revenus à 650°C grâce à la technique de l'*EXAFS*, pratiquée au synchrotron SOLEIL (ligne MARS). Mais ces analyses n'ont pas montré de cluster de nickel dans ces échantillons.

Nous avons vu comment le mécanisme diffusionnel expliquait la décomposition en plusieurs étapes de la transformation de phase $M \rightarrow \gamma$. Voyons à présent s'il permet aussi de comprendre pourquoi la température finale A_f^* de la réversion à vitesse lente est plus éloignée de la prévision à l'équilibre thermodynamique que celles mesurées pour les vitesses plus rapides (Figure 146, J).

En premier lieu, notons qu'il existe une différence majeure entre l'évolution des taux de phases en fonction de la température déduite des enregistrements dilatométriques et celle calculée sous ThermoCalc : les enregistrements sont réalisés pendant le chauffage des échantillons tandis que le calcul simule une descente en température en conditions d'équilibre thermodynamique, de l'état liquide vers l'état solide à 400°C. Comme nous allons le montrer, cette distinction prend toute son importance lorsqu'entrent en jeu des phénomènes de diffusion.

Gardant en mémoire les évolutions des fractions de phases et de leur composition chimique précédemment déduites de nos résultats, étudions le cas de la descente en température en conditions d'équilibre thermodynamique. À l'état liquide contenant 5 % massique de nickel succède le domaine 100 % ferrite δ , de même composition chimique, puis le domaine 100 % austénite γ , toujours de même composition chimique, jusqu'à 750°C, température à laquelle l'austénite n'est plus la seule phase stable puisqu'apparaît la ferrite α . Ce n'est qu'à partir de ce moment (où coexistent deux phases de réseau cristallin différent), qu'émerge la notion d'affinité alphagène ou gammagène des éléments d'addition. La « diffusion maximale » propre à l'équilibre thermodynamique ne peut donc avoir lieu qu'en dessous de 750°C. ThermoCalc prévoit alors que la ferrite contient de 2 à 3 % de nickel, quelle que soit la température, tandis que la fraction restante se trouve dans l'austénite. C'est donc seulement la variation de la quantité d'austénite qui fait évoluer sa concentration en Ni.

Ceci est très différent des phénomènes gouvernant la transformation de phase au cours du chauffage « dynamique » à vitesse lente où la diffusion joue un rôle prépondérant et conditionne la répartition du nickel entre 550 et 950°C. On comprend alors que la simulation thermodynamique ne puisse pas décrire le cas $V_C = 0,1^\circ\text{C/s}$, alors qu'elle est tout à fait cohérente avec les vitesses plus rapides, pour lesquelles la diffusion n'est plus majoritaire dans le mécanisme de transformation (plutôt par cisaillement : voir paragraphe I.4.4 page 44).

On a pu constater, dans ce paragraphe, l'importance du rôle du nickel dans le mécanisme de la transformation de phase au chauffage. Mais au cours des traitements de revenu, selon sa durée et sa température le maintien peut « effacer » l'effet de la vitesse de chauffage en prolongeant la diffusion et accentuer les ségrégations. Pour déterminer dans quelle mesure la teneur en nickel influe sur la présence et la quantité d'austénite résiduelle dans l'état trempé-revenu, il faut s'intéresser au refroidissement consécutif au traitement de revenu.

(b) Stabilité de l'austénite de réversion lors du refroidissement

Nous avons procédé de deux façons différentes pour déterminer la stabilité de l'austénite de réversion. La première consiste à comparer le taux d'austénite de réversion, $\gamma_{\text{rév}}$, évalué *in situ* à T_r , et le taux d'austénite résiduelle, $\gamma_{\text{rés } 2}$, estimé après refroidissement, pour le même état. La seconde considère, pour chaque condition de revenu, la température de début de transformation martensitique, M_s , et le taux de $\gamma_{\text{rés } 2}$ après refroidissement.

Comparaison des taux de $\gamma_{\text{rév}}$ et $\gamma_{\text{rés } 2}$ mesurés à différentes T_r et après refroidissement à 20°C

Ces taux ont été déterminés respectivement par dosage DRX *in situ* et par dosage DRX *post mortem* après refroidissement à 20°C. Les évolutions $\gamma_{\text{rév}} = f(T_r)$ et $\gamma_{\text{rés } 2} = f(T_r)$, rappelées sur le graphe I de la Figure 146 et le graphe C de la Figure 129, sont superposées sur la Figure 153.

On constate que, dans le cas des revenus effectués à des températures inférieures à 600°C, l'austénite résiduelle est celle issue de la trempe, $\gamma_{\text{rés } 1}$, qui ne semble pas avoir subi de modification. C'est seulement pour le revenu à 650°C qu'on observe un maximum d'austénite résiduelle, $\gamma_{\text{rés } 2}$, conséquence de la bonne stabilité de $\gamma_{\text{rév}}$ au refroidissement. Au-delà de 650°C, la teneur en austénite résiduelle chute en même temps que la fraction volumique d'austénite de réversion augmente. Cette dernière n'est donc plus stable quand la température de revenu dépasse 650°C.

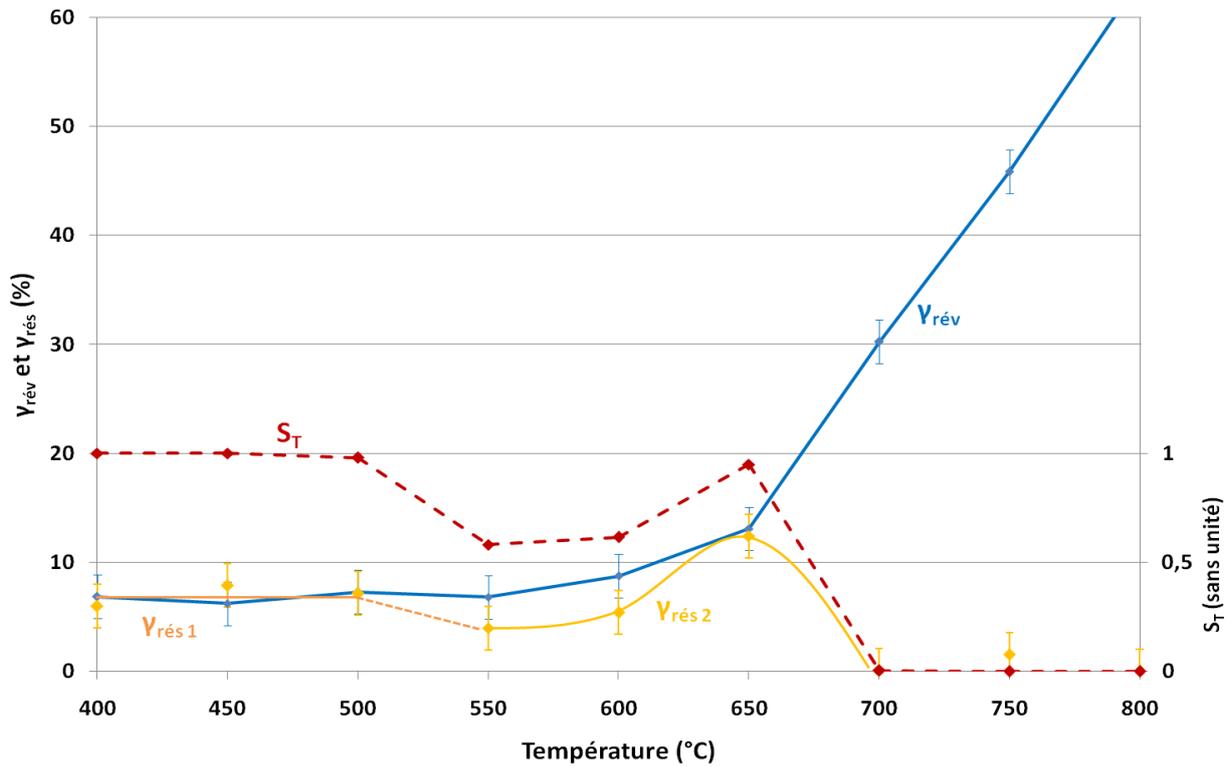


Figure 153 : confrontation des résultats de DRX *in situ* et *post mortem*

Une représentation de la variation du taux d'austénite résiduelle à température ambiante en fonction de la quantité d'austénite de réversion et de sa stabilité a été proposée par Leem et al. [LEE01], via l'équation :

$$\gamma_{r\acute{e}s\ 2} = k \cdot \gamma_{r\acute{e}v} \cdot S_T$$

Dans laquelle k est une constante et S_T le terme de stabilité de l'austénite de réversion. La Figure 154 illustre les variations relatives de $\gamma_{r\acute{e}s\ 2}$, $\gamma_{r\acute{e}v}$ et S_T .

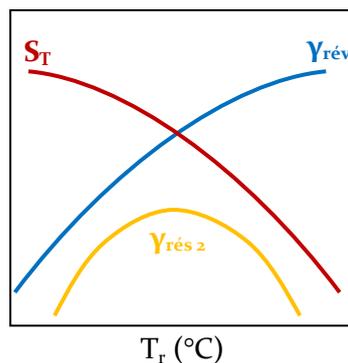


Figure 154 : évolution théorique de la fraction volumique d'austénite résiduelle à température ambiante, $\gamma_{r\acute{e}s\ 2}$ [LEE01]

Ce schéma indique que la quantité d'austénite résiduelle décroît dès lors que la fraction volumique d'austénite de réversion devient élevée. C'est également ce que nous avons conclu de la comparaison de nos propres dosages. Sur la Figure 153, nous avons donc représenté l'évolution de S_T déduite de ceux-ci.

Remarque : Au paragraphe II.3.2, on avait montré que l'augmentation de la durée du revenu à 650°C induisait une diminution de la quantité d'austénite résiduelle. Ceci s'explique grâce au *principe d'équivalence temps-température*, en vertu duquel une augmentation de la durée du revenu équivaut à une augmentation de la température T_r .

Évaluation de la stabilité de l'austénite de réversion à partir des mesures de M_s

Expérimentalement, la stabilité de l'austénite de réversion au cours du refroidissement a été évaluée à partir de la détermination de M_s lors des cycles interrompus en dilatométrie et calorimétrie (paragraphe II.1.1).

Nous avons reproduit, sur le graphe K de la Figure 155, les évolutions de M_s mesurées alors en fonction de la température T_{max} à laquelle étaient interrompus les cycles. On a également reproduit, sur le graphe L, la variation, en fonction de la température T_{max} , de la quantité d'austénite résiduelle évaluée lorsque le refroidissement final des cycles dilatométriques était poursuivi jusqu'à -90°C.

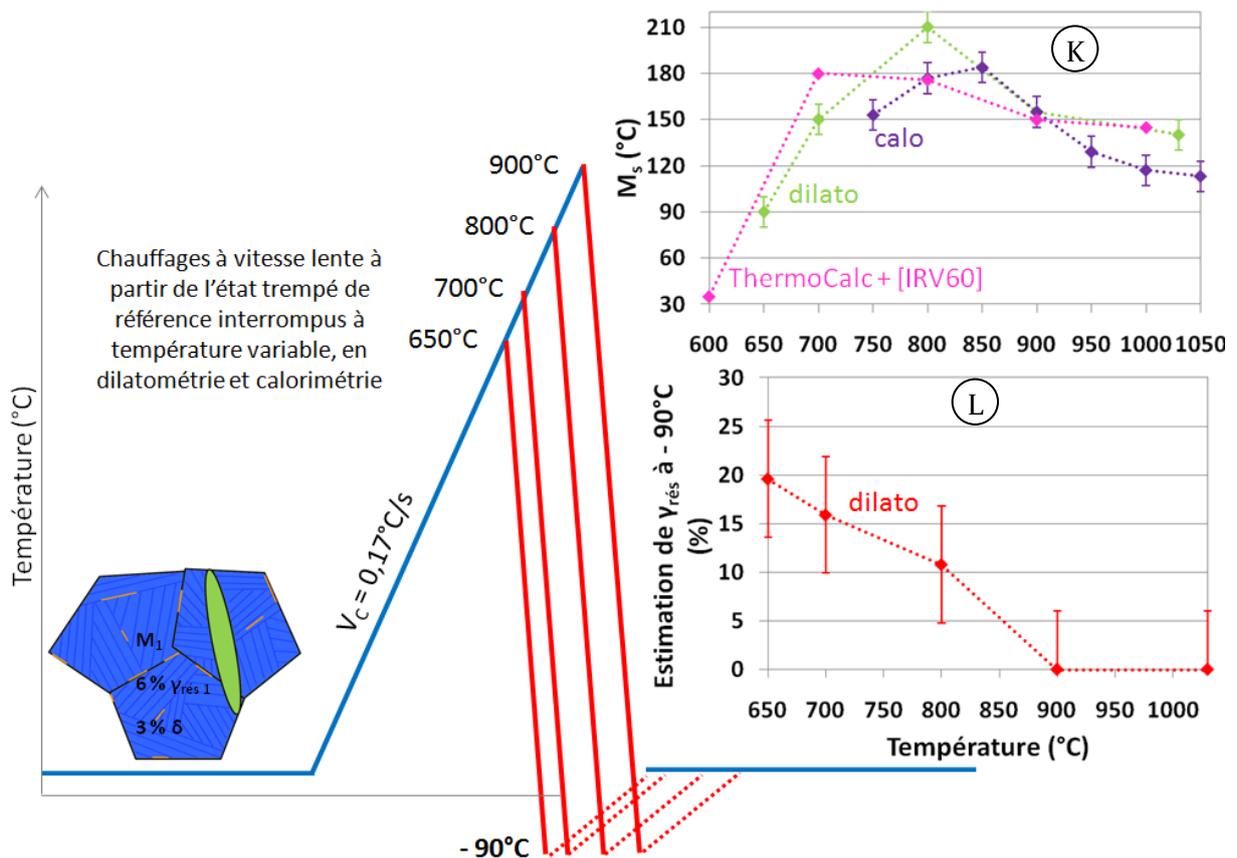


Figure 155 : stabilité de $\gamma_{rév}$ en fonction de T_{max} :

- (K) Évolution de la température M_s en fonction de T_{max} : par calorimétrie et dilatométrie (essais interrompus à V_c lente)
- (L) Évolution de la fraction d'austénite résiduelle après refroidissement à -90°C en fonction de T_{max} : par dilatométrie interrompue à V_c lente.

Ces évolutions révèlent que, au-delà de $T_{\max} = 650^{\circ}\text{C}$, la température M_s de début de transformation de l'austénite de réversion augmente (celle-ci est donc de moins en moins stable au refroidissement) et que le taux d'austénite résiduelle à -90°C diminue. Ce taux est nul pour $T_{\max} = 900^{\circ}\text{C}$.

Or, nous avons montré, au paragraphe II.1.1, que la température M_s dépendait de la composition chimique de l'austénite de réversion. On peut donc considérer que des changements de composition de l'austénite $\gamma_{\text{rév}}$ se produisent, sous l'effet des processus diffusionnels, lorsque T_r dépasse 650°C (ou qu'à cette température t_r est prolongé).

Pour examiner dans quelle mesure la perte de stabilité de l'austénite est liée à une modification de sa composition chimique, nous avons calculé les températures M_s pour différentes températures de revenu, partant de travaux d'Irvine [IRV60] et des compositions chimiques de phases à l'équilibre calculées par ThermoCalc. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 25 et l'évolution $M_s(T)$ ainsi calculée est reportée sur le graphe K de la Figure 155. On constate la bonne cohérence entre les valeurs calculées et celles déduites des expériences.

Tableau 25 : évolution de M_s en fonction de la composition calculée par ThermoCalc, pour différentes températures

	Composition (% massique) de l'austénite γ formée à T ($^{\circ}\text{C}$)						
	400	500	600	700	800	900	1000
Cr	6,21	9,74	12,57	14,28	15,05	15,41	15,48
Ni	36,78	24,32	11,86	5,53	4,79	4,76	4,75
Mo	0,50	1,10	0,76	0,70	0,84	0,95	0,97
Si	0,34	0,27	0,28	0,24	0,24	0,24	0,24
Mn	11,80	8,57	3,06	1,09	0,93	0,93	0,93
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,06
M_s ($^{\circ}\text{C}$) d'après Irvine	- 564	- 317	35	180	176	150	145

Tout se passe comme si l'augmentation de la fraction volumique de $\gamma_{\text{rév}}$ s'accompagnait d'une « dilution » des éléments d'addition (le Ni en particulier) dans celle-ci, qui deviendrait alors moins stable. La perte de stabilité de l'austénite de réversion formée à des températures élevées apparaît donc bien comme la conséquence de processus diffusionnels.

À partir des données du Tableau 25 et de la Figure 155 (K et L), nous cherchons s'il existe des corrélations entre la teneur en Ni de l'austénite et le M_s , d'une part, et la quantité d'austénite résiduelle à -90°C , d'autre part.

La Figure 156 montre que la quantité d'austénite résiduelle à -90°C est liée à la teneur en Ni de l'austénite de réversion (ligne continue rouge). En revanche, l'influence du Ni sur le M_s est différente selon la température T_{\max} : la ligne continue verte montre la corrélation entre la teneur en Ni et le M_s pour les T_{\max} de 650, 700 et 800°C . Alors que pour les cycles interrompus à 900 et 1030°C , le début de la transformation martensitique interviendrait autour de 150°C

pour une concentration en Ni de l'ordre de 5 % massique, ce qui ne prolonge pas du tout la droite de corrélation établie pour les teneurs plus élevées.

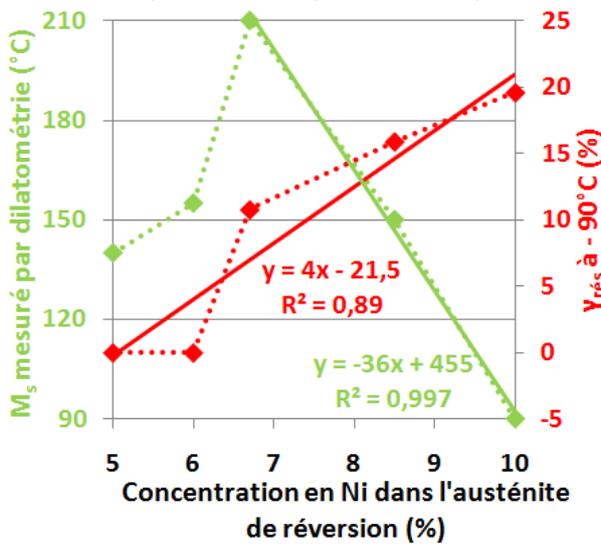


Figure 156 : relation entre la teneur en Ni de l'austénite et le M_s et la quantité d'austénite résiduelle à -90°C

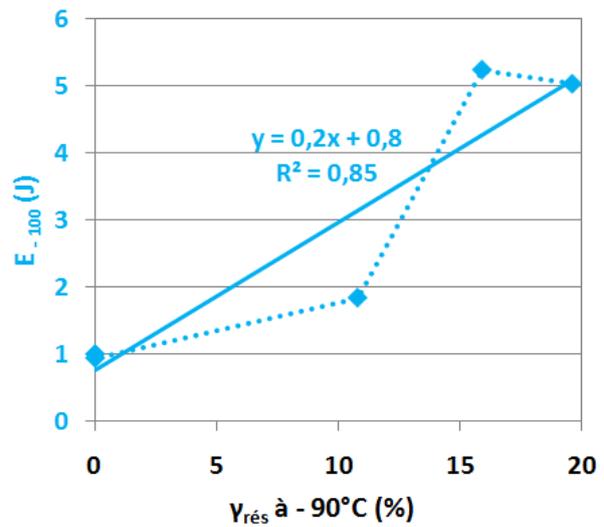


Figure 157 : relation entre la quantité d'austénite résiduelle à -90°C et l'énergie de rupture à -100°C

D'après la formule de Irvine, le nickel n'est pas le seul élément à influencer sur le M_s , le carbone (et l'azote), en particulier, a également une influence très importante. Or, aux températures de 900 et 1030°C , la dissolution des précipités s'accompagne de la remise en solution du carbone (et de l'azote), ce qui explique la forte diminution du M_s .

Ainsi se trouve confirmé le rôle des éléments d'addition dans la stabilité de l'austénite.

Pour terminer, nous revenons brièvement sur la relation entre la stabilité de l'austénite et la résilience des échantillons trempés-revenus.

Lorsqu'on a discuté des évolutions de la TTFD en fonction de la température de revenu, on a mentionné la question de la stabilité de l'austénite résiduelle à basse température. En effet, si l'austénite se transforme en martensite entre 20 et -100°C (températures de nos essais de résilience), elle ne peut pas influencer le comportement du matériau lors de la rupture.

Nous avons rapproché les valeurs d'énergie de rupture déterminées lors des tests de résilience à -100°C (II.3.1(b)) et les quantités d'austénite résiduelle à -90°C telles que représentées sur le graphe L (Figure 155). La Figure 157 montre qu'il existe bien une corrélation entre l'énergie de rupture à -100°C et la quantité d'austénite résiduelle à -90°C , avec un facteur de corrélation satisfaisant.

Se trouve ainsi confirmée l'influence de l'austénite sur le comportement de l'APX₄ en rupture par choc à basse température.

Conclusion de l'étude métallurgique et mécanique des états trempés-revenus

Le revenu n'a pas d'influence sur la *quantité d'austénite résiduelle* à 20°C jusqu'à une température T_r de 600°C incluse : l'austénite présente (~ 6 – 7 %) vient de la trempe. Le revenu à 650°C engendre une augmentation de quelques pourcents de la fraction volumique d'austénite résiduelle due au début de la réversion de la martensite en austénite au cours du revenu. Celle-ci est stable à 20°C car enrichie en éléments d'alliage gammagènes du fait des processus de diffusion qui se manifestent au cours du traitement. Ensuite, pour $700 \leq T_r \leq 850^\circ\text{C}$, la fraction d'austénite de réversion augmente, ce qui a pour conséquence de diluer les éléments d'addition. L'austénite de réversion perd alors sa stabilité et se retransforme en martensite fraîche au cours du refroidissement.

L'augmentation des *propriétés en traction et en dureté* pour T_r inférieure à 500°C provient du durcissement secondaire dû à une très fine précipitation cohérente. La chute de propriétés observée pour les températures croissantes jusqu'à 650°C est imputable à la coalescence et, de fait, à la perte de cohérence des précipités. Le minimum observé à 650°C est également lié à l'effet négatif attendu de l'austénite résiduelle sur ces propriétés. La nouvelle augmentation observée pour les revenus aux températures supérieures est la conséquence de l'augmentation de la fraction de martensite fraîche non adoucie.

Du point de vue de la résilience, les échantillons revenus à 450 et 500°C rompent avec une énergie de rupture élevée à 20°C mais faible pour un essai à - 100°C. L'hypothèse proposée tient à la présence de fins précipités qui, à température ambiante, gêneraient peu le mouvement des dislocations propageant la déformation (comportement ductile) mais interféreraient malgré tout à basse température (comportement fragile). De plus, on aurait pu envisager que l'austénite résiduelle de trempe perde sa stabilité à - 100°C. Cependant, cette hypothèse a été testée par DRX à basse température (- 100°C) et il s'avère que la fraction d'austénite résiduelle (de trempe $\gamma_{rés.i}$) ne varie pas entre 20 et - 100°C dans ces échantillons.

Le revenu à 550°C présente le meilleur comportement en résilience : il a l'énergie de rupture maximale à 20 et - 100°C, avec la plus basse TTFD. Ce très bon comportement n'est pas imputable à l'augmentation de la fraction d'austénite résiduelle, en trop faible quantité pour pouvoir jouer un rôle réellement bénéfique. Dans l'état actuel des connaissances, on ignore toujours quelle en est la cause ; il faudrait, pour approfondir ce point, poursuivre la caractérisation fine, par MET, de la morphologie de l'austénite et des précipités.

Au-delà de 550°C, il semble que ce soit l'influence des précipités qui gouverne l'évolution de la résilience : la coalescence des précipités en fait des sites de germination de taille supérieure à la taille critique nécessaire et suffisante pour amorcer une rupture ductile, ce qui fait chuter l'énergie de rupture des états revenus à température supérieure à 550°C. Effectué au-delà de 700°C, le revenu conduit à une diminution de la quantité d'austénite résiduelle (proche de zéro), accentue encore le grossissement des précipités et produit de la martensite fraîche avec un état de contrainte qui risque également d'avoir un effet négatif sur la résilience.

Nos travaux mettent en lumière un fait atypique : l'énergie de rupture à -100°C , E_{-100} , est corrélée à la quantité d'austénite résiduelle à -90°C , $\gamma_{\text{rés}-90}$, alors que l'énergie de rupture à ductile n'est pas corrélée à la quantité d'austénite résiduelle à 20°C , $\gamma_{\text{rés}2}$.

Partie IV. Application aux préoccupations industrielles

Nous avons précisé dans l'introduction du mémoire que les recherches menées au cours de la première année de la thèse avaient permis de collecter des informations sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'objet industriel, à différents stades de sa fabrication. Pour conclure ce mémoire, il nous paraît donc intéressant d'examiner comment les résultats de notre étude métallurgique fine « éclairent » ceux tirés de l'analyse du produit industriel.

Toutes les informations collectées lors de cette étude préliminaire ne peuvent pas faire l'objet de comparaisons développées dans cette dernière partie. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à deux « états industriels » :

- *l'état dit « Optimisé » ;*
- *l'état dans lequel se trouve ce matériau « Optimisé » après avoir subi une opération de soudage par Faisceau d'Électrons.*

Dans un premier temps, on détaillera le **cycle thermo-mécanique** subi par les pièces au cours de la **gamme de fabrication**.

Ensuite, la **caractérisation des pièces industrielles** se décomposera en deux niveaux :

- le premier est celui de l'alliage constituant la majeure partie des pièces industrielles : l'**APX₄ Optimisé**, il sera comparé à l'acier brut de livraison dit **APX₄ Standard** ;
- le second niveau concerne une **soudure par Faisceau d'Électrons** sans métal d'apport (pratiquée en fin de fabrication) ainsi que les zones proches de celle-ci. À ce niveau, l'analyse métallographique amènera à différencier trois zones : la **Zone Fondue (ZF)**, puis, de part et d'autre de celle-ci, les **Zones Affectées Thermiquement (ZAT)** et enfin le **Métal de Base (MB) ou Matériau de Base** (c'est l'APX₄ Optimisé).

Les propriétés mécaniques en traction et en résilience de l'APX₄ S et de l'APX₄ O ont été déterminées dans des conditions et sur des éprouvettes identiques à celles mises en œuvre dans notre étude « fondamentale ». Cela nous permettra de **comparer leurs caractéristiques à celles des états trempés-revenus en laboratoire**.

Cependant, cette comparaison a des limites. La première tient à la **dimension des pièces industrielles** subissant les traitements thermiques, largement supérieure à celle des éprouvettes traitées en laboratoire. La seconde se rapporte aux **paramètres du traitement thermique de soudage**, extrêmement différents de ceux que l'on a pratiqués en laboratoire. La prise en compte de ces différences a fait l'objet de **simulations** qui seront présentées à la fin de ce chapitre.

IV.1. Caractéristiques des matériaux de base industriels trempés-revenus

IV.1.1. Histoire thermo-mécanique

L'acier APX₄ parvient à l'industriel dans un état trempé-revenu dit « de livraison » ou « standard ». Pour les besoins de la fabrication du sous-ensemble industriel, il subit divers traitements, décrits par la Figure 158.

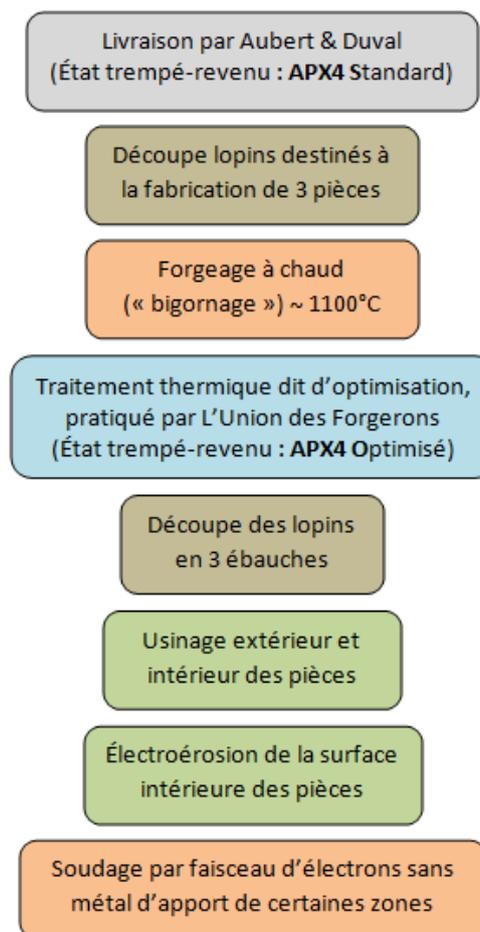


Figure 158 : gamme de fabrication des pièces industrielles

Au cours de la gamme de fabrication, le matériau initial « APX₄ standard », abrégé « APX₄S », est forgé à chaud, c'est-à-dire qu'il est déformé plastiquement à une température de l'ordre de 1100°C. Ensuite, il subit un nouveau cycle thermique complet austénitisation-trempe-revenu, dont le but est à la fois d'« effacer » les conséquences métallurgiques de la déformation plastique et d'optimiser les propriétés mécaniques de l'acier. L'état métallurgique qui en découle est appelé « APX₄ optimisé », soit « APX₄O ».

Les paramètres des différents traitements thermiques (austénitisations – trempes – revenus et forgeage à chaud) sont précisés sur la Figure 159.

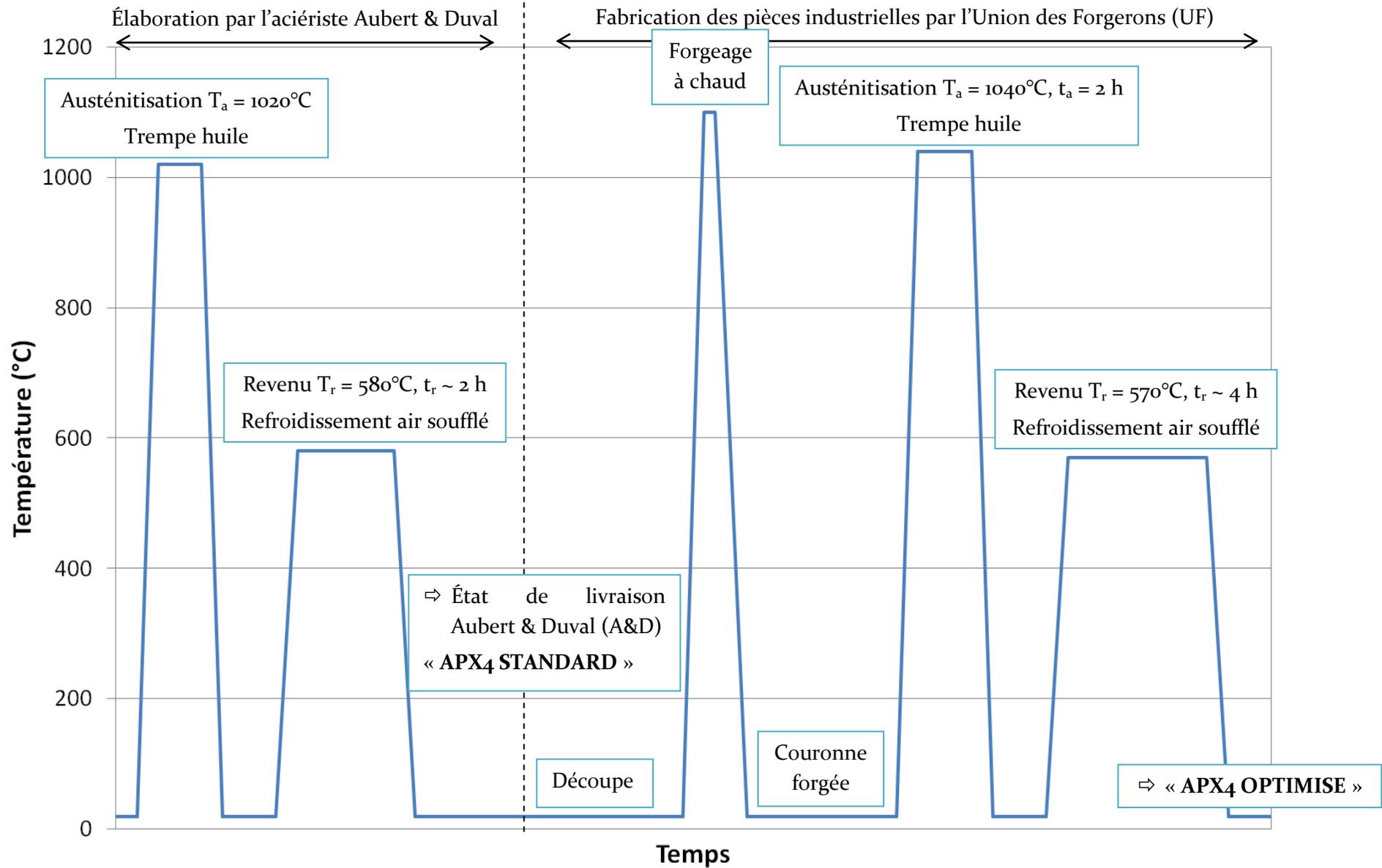


Figure 159 : paramètres des traitements thermiques subis par l'APX4 au cours de son élaboration et de la fabrication des pièces industrielles

IV.1.2. Propriétés mécaniques

Avant de résumer les caractéristiques mécaniques déterminées lors de notre étude préliminaire, nous précisons ce qui était imposé par le cahier de charges de fabrication.

Cahier des charges industriel

L'APX4 a été choisi pour répondre à un besoin industriel spécifique : l'élaboration d'un sous-ensemble devant répondre à des critères de haute tenue mécanique et d'encombrement minimum, capable de conserver ses caractéristiques dans le temps. Le domaine de fonctionnement de ce sous-ensemble constitue un paramètre majeur conditionnant sa fabrication. L'utilisation industrielle impose **une pression de l'ordre de 800 bars pour un intervalle de température de - 20°C à 100°C**. L'environnement extérieur potentiel le plus contraignant est de type « air sec » et l'environnement interne est un gaz inerte.

En tenant compte des coefficients de sécurité, le cahier des charges requiert **une limite d'élasticité conventionnelle, $R_{p0,2}$, supérieure ou égale à 800 MPa et une charge maximale à rupture, R_m , supérieure ou égale à 1050 MPa**.

Les Tableau 26 et Tableau 27 recensent les propriétés mécaniques usuelles de l'APX4 Standard et de l'APX4 Optimisé. Les essais de traction ont été effectués soit par Aubert & Duval (A&D), soit par l'Union des Forgerons (UF), soit par nous (SRMA) sur des éprouvettes de géométrie différente (diamètre utile de 8 mm par A&D, de 4 mm par nous et inconnu par UF). Les essais de résilience ont tous été réalisés par nos soins sur des éprouvettes mini-Charpy (3*4*27 mm).

Tableau 26 : propriétés mécaniques de résistance et d'élasticité mesurées en traction à 20°C : comparaison de l'état de livraison « standard » (APX4 S) et de l'état industriel « optimisé » (APX4 O)

	Austénitisation		Revenu		Traitem- ment thermique	Essais de traction	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A_g (%)	A_t (%)	HV _{0,1}
	T_a (°C)	t_a (h)	T_r (°C)	t_r (h)							
APX4 S	1020	1/2	580	2	A&D	A&D	1043	892	-	19,2	330
APX4 O	1040	2	570	4	UF	SRMA	1070	868	5,3	15,8	339
		2	570	4	UF	UF	1058	768	-	14,9	314

Tableau 27 : propriétés mécaniques de résilience mesurées en rupture par choc (géométrie mini-Charpy) : comparaison de l'APX4 S et de l'APX4 O

	Austénitisation		Revenu		Traitement thermique	Essais Charpy	$E_{ductile}$ (J)	TTFD (°C)
	T_a (°C)	t_a (h)	T_r (°C)	t_r (h)				
APX4 S	1020	1/2	580	2	A&D	SRMA	4	- 80
APX4 O	1040	2	570	4	UF	SRMA	8	-

L'APX₄ O a une résistance R_m légèrement plus élevée (+ 20 MPa) que l'état Standard, mais une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ plus faible (- 75 MPa) et un allongement total A_t moindre (- 4 %). En revanche, l'état Optimisé possède de bien meilleures propriétés en rupture par choc : l'énergie de rupture ductile est deux fois plus élevée et il n'a pas été possible de mettre en évidence de température de transition fragile-ductile sur le domaine [- 180°C ; 300°C], dans ces conditions d'essai.

Ces deux états de l'APX₄ ont des propriétés très proches des exigences du cahier des charges et l'APX₄ O présente l'avantage d'un très bon comportement vis-à-vis de la résilience.

IV.1.3. Caractéristiques microstructurales

(a) APX4 Standard

La Figure 160, métallographie optique de l'APX₄S à faible grossissement, permet de visualiser l'alignement des bandes de ferrite δ et les anciens grains austénitiques, avec un diamètre moyen d'une cinquantaine de microns. Sur la métallographie de la Figure 161, obtenue à l'aide d'un fort grossissement, on distingue des motifs larges de quelques microns à l'interface entre l'îlot de ferrite et la matrice. Après analyse chimique par EDS (au MEB), il s'avère que ce sont des précipités de type $M_{23}C_6$.

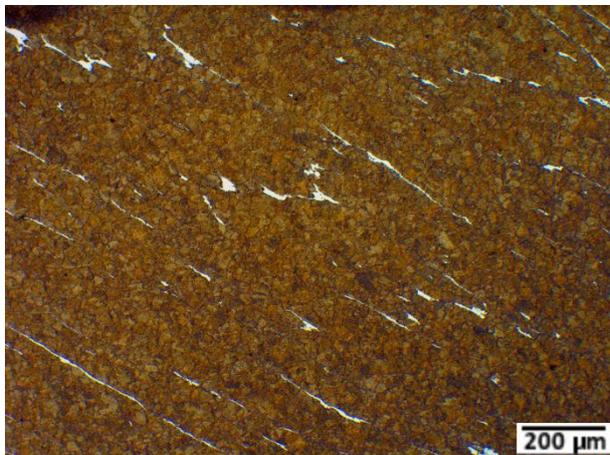


Figure 160 : MO, attaque Lacombe (APX₄S)

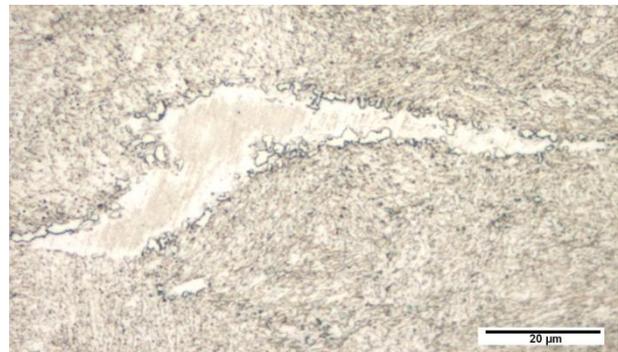


Figure 161 : MO, attaque Villela (APX₄S)

Une réplique extractive carbonée, observée au MET (Figure 162) met en évidence la présence de précipités (type $M_{23}C_6$: 50 à 70 % de chrome et 15 à 20 % de molybdène) dans les lattes de martensite revenue, M_r , et sur les joints de grains austénitiques.

Notons par ailleurs que la largeur des lattes varie approximativement de 0,5 à 1,5 μm .

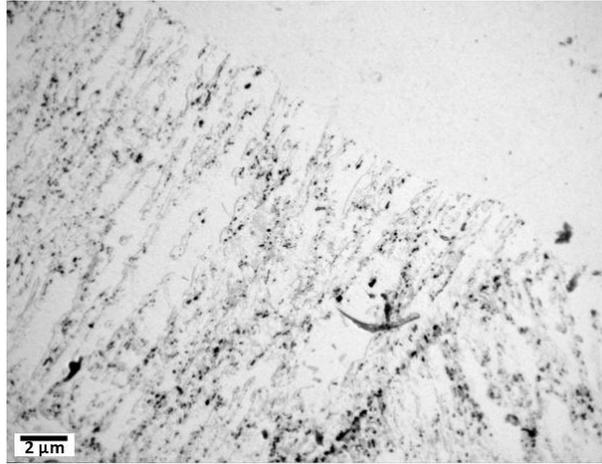


Figure 162 : MET, réplique extractive (APX4S)

La fraction d'austénite résiduelle dans cet échantillon, dosée par DRX, est de 6-7 %. On a tenté de révéler sa morphologie par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ; mais, en raison de la finesse des lattes, le pourcentage d'erreurs sur l'indexation des clichés était trop important sur les zones interlattées pour pouvoir déterminer s'il y avait ou non de l'austénite.

(b) APX4 Optimisé

D'après la métallographie de la Figure 163, il semble que la fraction de ferrite δ ait légèrement augmenté par rapport à l'état de livraison (ce qui se serait produit au cours du forgeage à 1100°C). D'autre part, un nouveau phénomène apparaît dans cet état métallurgique, appelé « dentellisation », modifiant la morphologie de nombreux îlots de ferrite. La Figure 164 montre les « bulles » de martensite ou d'austénite visibles à l'intérieur des îlots ferritiques.

Remarque : Nous ne sommes pas parvenus à révéler d'anciens joints de grains austénitiques dans les échantillons d'APX4O.

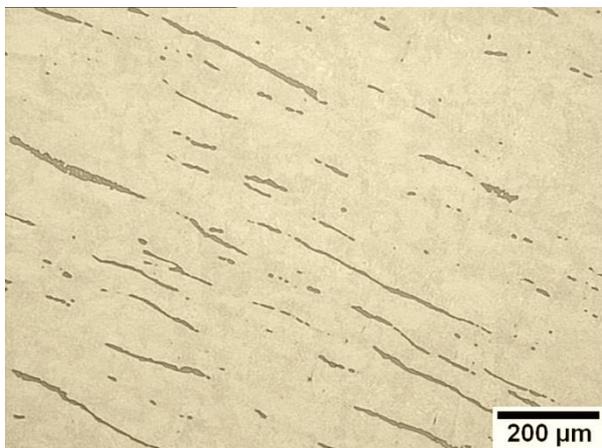


Figure 163 : MO, attaque Honda (APX4O)

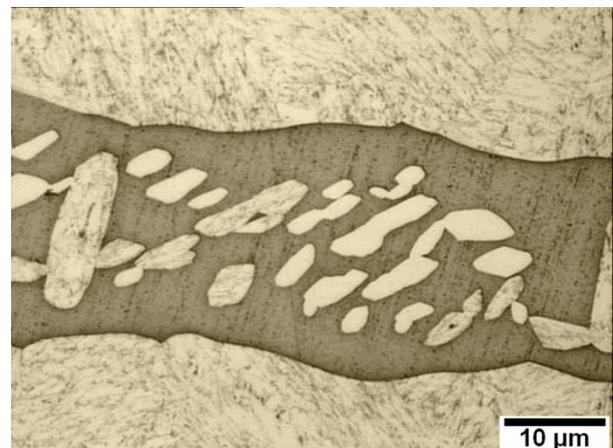


Figure 164 : MO, attaque Honda (APX4O)

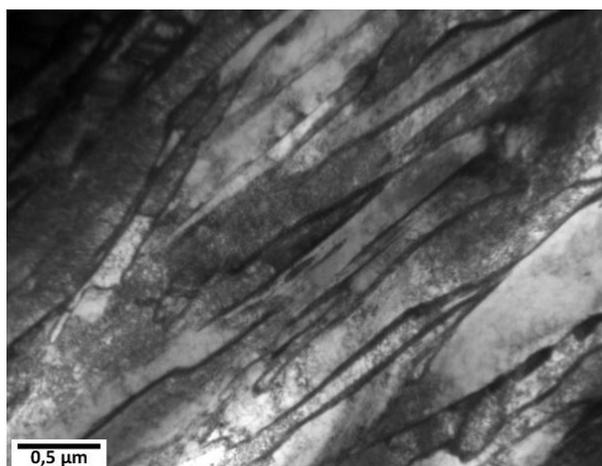


Figure 165 : MET, champ clair sur lame mince (APX4O)

Sur l'image MET (Figure 165), les films interlattés d'austénite apparaissent nettement sous la forme de bandes sombres, identifiées par diffraction électronique (réseau cristallin CFC). Les lattes ont une largeur moyenne d'environ 0,2 µm. Le Tableau 28 permet une comparaison de la composition chimique de la martensite et de l'austénite : on vérifie que la martensite a la composition nominale de l'APX₄, tandis que l'austénite est enrichie en éléments gammagènes : nickel et manganèse.

Tableau 28 : composition chimique de la martensite et de l'austénite, analysée par EDS au MET, sur lame mince (APX₄O)

% masse	Valeurs moyennes		
	M	Films γ	Particules γ
Cr	16	14	16
Ni	4	10	8
Mo	1	1,4	1,4
Mn	0,8	1,8	1,4
Fe	78	73	74

L'analyse de phase par DRX a révélé que l'APX₄ Optimisé contenait 5 à 9 % d'austénite résiduelle selon les zones testées.

Ne disposant pas de réplique extractive carbonée de l'APX₄ Optimisé, on ne peut pas commenter la présence et la nature des précipités. Cependant, d'après notre étude métallurgique, nous savons que la précipitation dépend de la température et de la durée du traitement de revenu. Ces paramètres étant peu différents entre les APX₄ Standard et Optimisé, on présume que l'état de précipitation dans le second est comparable à celui de l'APX₄ S.

IV.2. Soudure

En fin de fabrication (voir la Figure 166), certaines zones de la pièce fabriquée (constituée d'APX4 Optimisé) sont soudées par Faisceau d'Électrons, sans métal d'apport. Nous précisons que pour éviter toute modification de la géométrie des pièces, il n'est pratiqué aucun traitement thermique post-soudage.

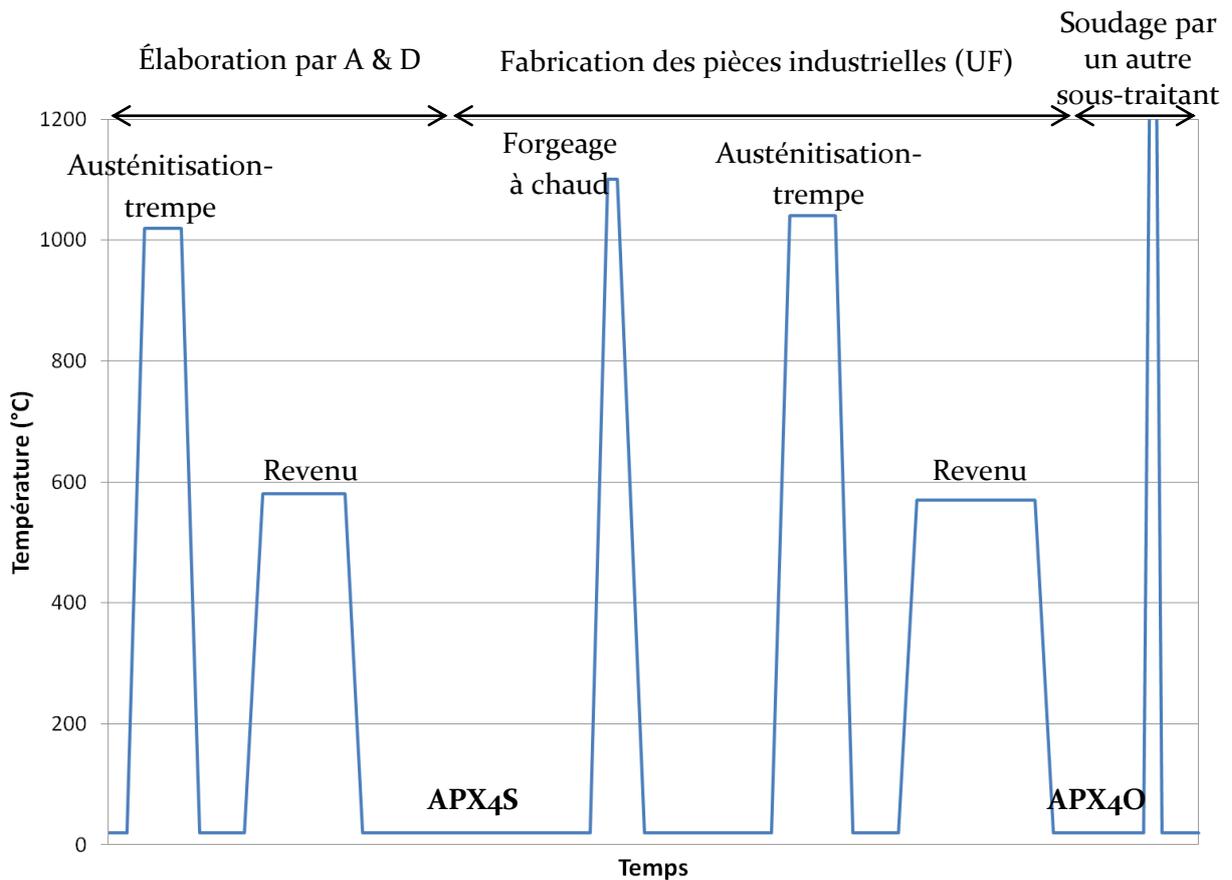


Figure 166 : cycle thermique industriel complet des zones soudées

IV.2.1. Comparaison du matériau de base optimisé et de la soudure

(a) Propriétés mécaniques

L'objectif des essais de traction est de déterminer un coefficient « travers joint » qui exprime la résistance de la soudure (« joint soudé ») par rapport au métal de base (Tableau 29). Ce coefficient est égal au rapport des valeurs de $R_{p0,2}$ ou R_m mesurées sur l'éprouvette soudée et sur l'éprouvette non soudée.

Pour ces essais comparatifs, des bagues d'APX4 Optimisé ont été spécialement usinées, afin d'y prélever des « éprouvettes tuiles ». Pour la moitié de ces bagues, une soudure a été réalisée à mi-hauteur (soudure par faisceau d'électrons non arasée, la plus représentative possible de la soudure réelle sur pièce). Tandis que l'autre moitié constitue le « lot témoin » de Matériau de Base (MB). Les éprouvettes ont été prélevées dans le sens travers aux soudures.

Tableau 29 : détermination du coefficient de joint soudé à différentes températures

T _{essai} (°C)		Métal de Base		Joint soudé		Coefficient de joint	
		R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)
-15	min	883	1097	922	1100	1,04	1,00
	max	873	1085	940	1115	1,08	1,03
20	min	855	1058	880	1054	1,03	1,00
	max	844	1047	900	1071	1,07	1,02
55	min	850	1022	850	1023	1,00	1,00
	max	842	1014	865	1027	1,03	1,01

Notons que toutes les éprouvettes se sont rompues dans le métal de base. Le coefficient de joint réel est donc supérieur à celui qui est calculé (qui moyenne les comportements de la soudure et du métal de base situé de part et d'autre). Ce qui signifie que le comportement des soudures est légèrement meilleur que celui du matériau de base, du point de vue de la résistance à la traction et de la limite d'élasticité conventionnelle.

Des essais de résilience ont également été menés sur des éprouvettes soudées de type mini-Charpy entaillées en V (3*4*27 mm). Il était prévu de différencier le comportement de la zone affectée thermiquement (ZAT) et de la zone fondue (ZF) par la position de l'entaille. En réalité, l'usinage des entailles n'est pas suffisamment précis pour permettre de discriminer les deux localisations, la Figure 167 décrit donc le comportement global de la soudure par rapport au matériau de base.

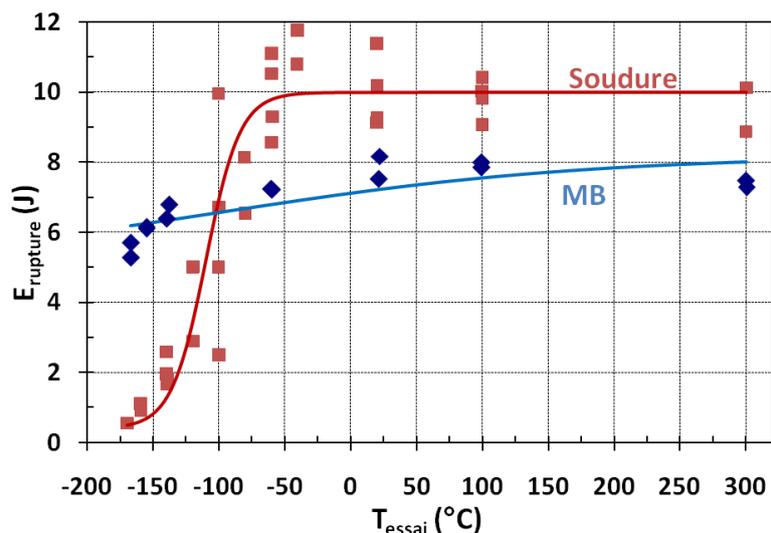


Figure 167 : courbe de transition fragile-ductile du Métal de Base (APX4 O) et de la soudure par faisceau d'électrons

L'énergie de rupture sur le palier ductile est plus élevée dans la soudure que dans le matériau de base, en revanche on y observe une TTFD de l'ordre de -100°C , alors qu'il n'y en a pas dans le métal de base optimisé. La ductilité à basse température est donc dégradée au niveau de la soudure par rapport au reste de la pièce.

Le schéma de la Figure 168 propose une interprétation du comportement de la soudure, grâce au diagramme de Davindenkov.

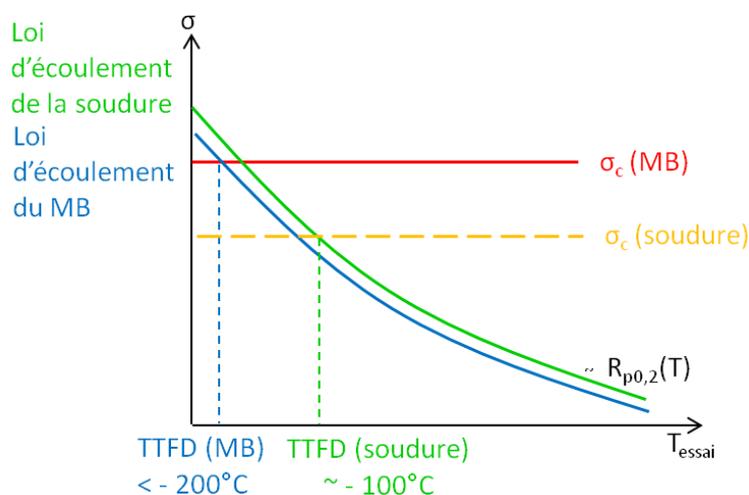


Figure 168 : application du diagramme de Davindenkov à la soudure

Les essais de traction nous ont appris que la limite d'élasticité à 20°C de la soudure était légèrement supérieure à celle du Métal de Base. Par extrapolation, on considère que la loi d'écoulement de la soudure est légèrement supérieure à celle du Métal de Base pour tout le domaine de température (courbe verte sur le schéma ci-dessus). Ceci expliquerait une légère augmentation de la TTFD. Cependant, l'augmentation la TTFD est importante ($> 100^\circ\text{C}$), ce qui pourrait signifier que la contrainte de clivage macroscopique a diminué suite aux modifications microstructurales engendrées par le soudage.

(b) Examens fractographiques

Complémentairement aux mesures d'énergie de rupture, l'examen fractographique d'éprouvettes prélevées dans le métal de base et dans la soudure, rompues à basse température, permettent de vérifier le comportement fragile, ductile ou mixte des éprouvettes.

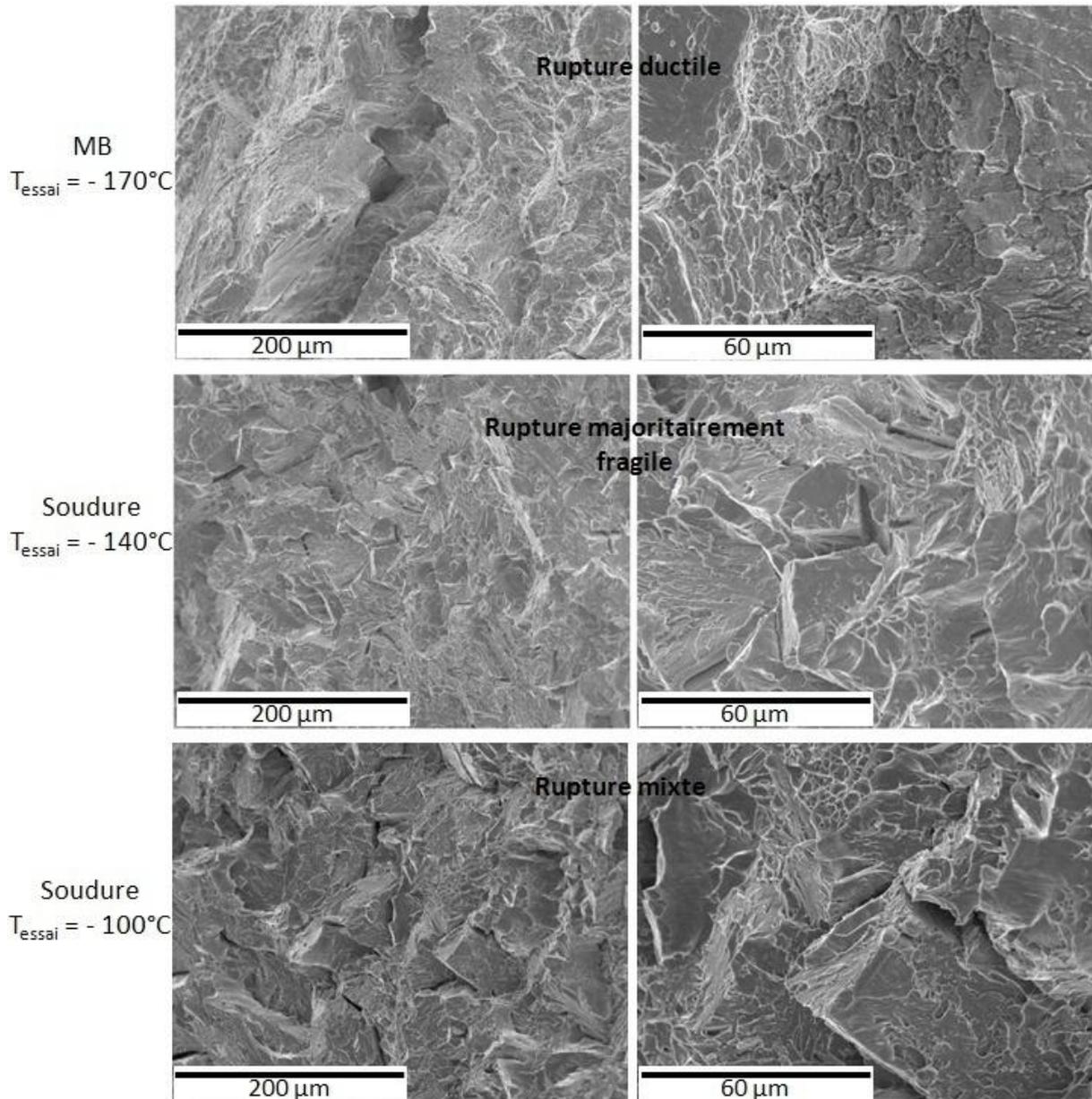


Figure 169 : faciès de rupture des éprouvettes rompues par choc à basse température

Les observations sont conformes aux résultats des essais de résilience.

Remarque : Des essais d'éclatement à température ambiante ont montré que la rupture ne s'amorçait pas dans la zone soudée.

(c) Observations microstructurales

La Figure 170 est un assemblage de métallographies optiques à faible grandissement, de telle façon que la soudure entière soit visible, ainsi que les zones affectées thermiquement (ZAT). Le clou de soudure central est constitué de la matière qui a fondu sous le faisceau d'électrons, elle présente donc une structure de solidification très particulière et très différente du matériau de base. Au niveau de la zone observée ici, le clou est profond d'environ 9 mm, avec une largeur à mi-hauteur d'environ 1 mm.

De part et d'autre de cette « Zone Fondue » (ZF), la matière a été altérée par un passage à température élevée, ce sont les Zones Affectées Thermiquement (ZAT). L'attaque chimique permet de distinguer trois types de ZAT, en fonction de leur éloignement par rapport à la ZF, on peut distinguer trois zones réagissant de manière différente. Cette distinction tient à une réaction différente à l'attaque chimique, révélatrice de variations de la microstructure. Une telle différenciation aura nécessairement des conséquences au niveau des propriétés mécaniques au sein de la ZAT.

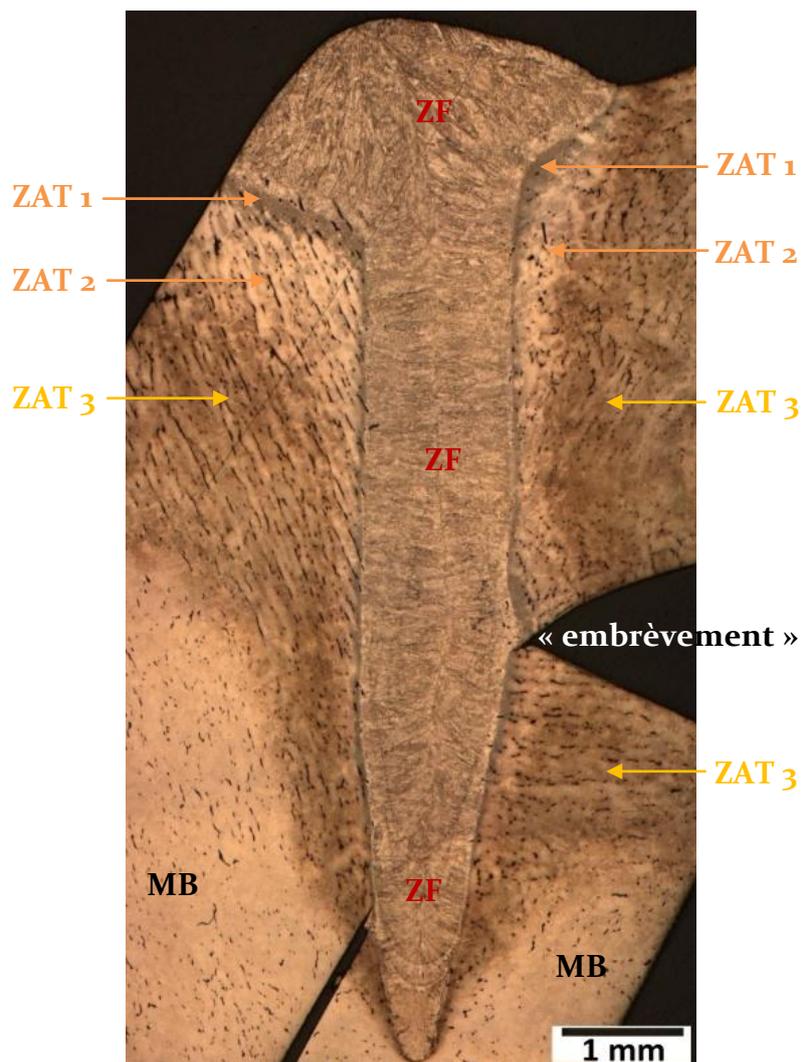


Figure 170 : MO, attaque Honda (soudure de l'APX4 O)

La Figure 171 est une image par MEB de la ZAT. Entre la Zone Fondue et le Métal de Base, on observe un épaissement des lattes sur une largeur d'environ 200 μm , variable selon le niveau (la « profondeur ») auquel a été prélevé l'échantillon.

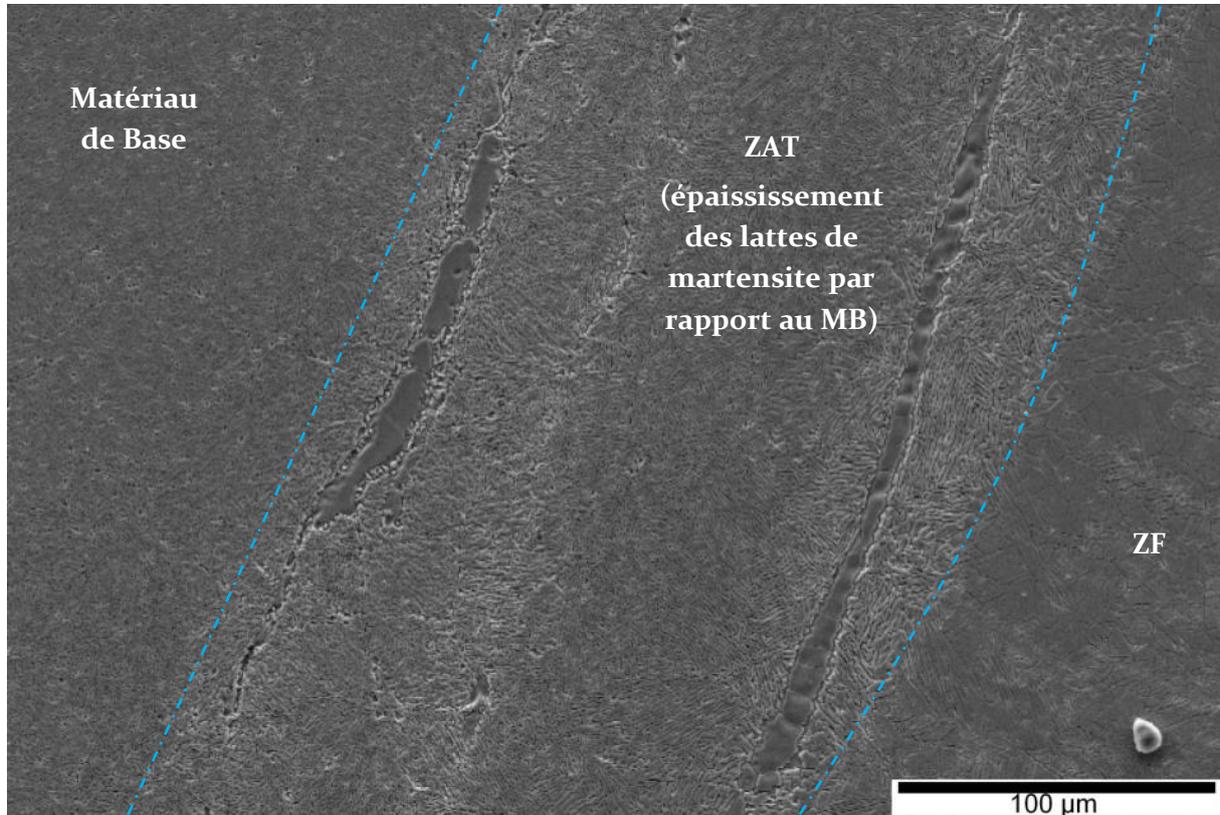


Figure 171 : MEB, attaque nitrique (soudure de l'APX₄O)

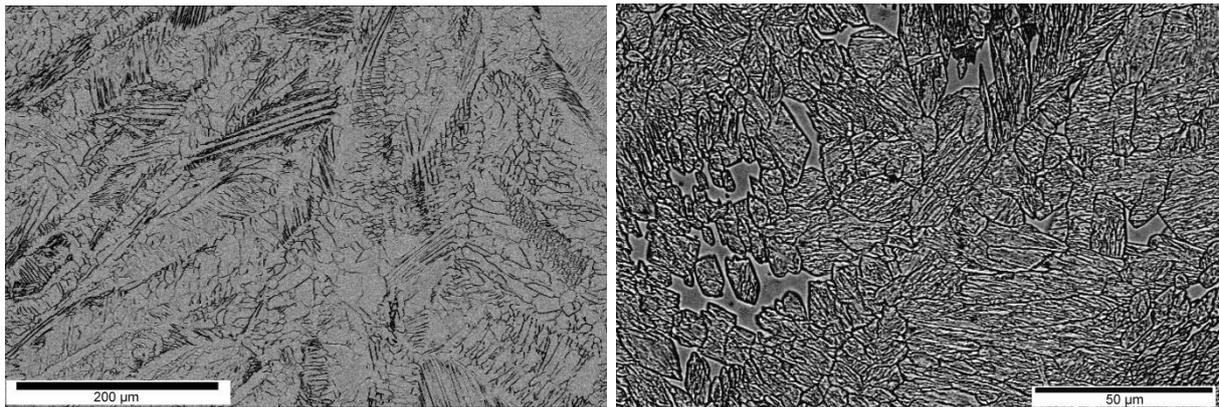


Figure 172 : MEB en électrons rétrodiffusés, attaque nitrique (partie supérieure du clou de soudure, ZF) **Figure 173 : MEB en électrons rétrodiffusés, attaque nitrique (ZF)**

L'image obtenue par MEB en mode électrons rétrodiffusés après une légère attaque électrochimique à l'acide nitrique (Figure 172) met en évidence les structures de solidification. À plus fort grossissement et après une attaque nitrique marquée (Figure 173), on observe la microstructure interne des cellules de solidification à l'intérieur de la ZF. Une microstructure

en lattes martensitiques apparaît dans certaines cellules ; tandis que d'autres présentent une microstructure typique de la ferrite δ .

Dans le but de déceler les modifications de comportement mécanique consécutives à ces modifications microstructurales, nous avons cartographié la dureté de la zone soudée (Figure 174). L'échelle de couleurs va du bleu (300 HV_{0,1}) au marron (500 HV_{0,1}). Sur la micrographie, on peut voir les empreintes laissées par l'indentateur.

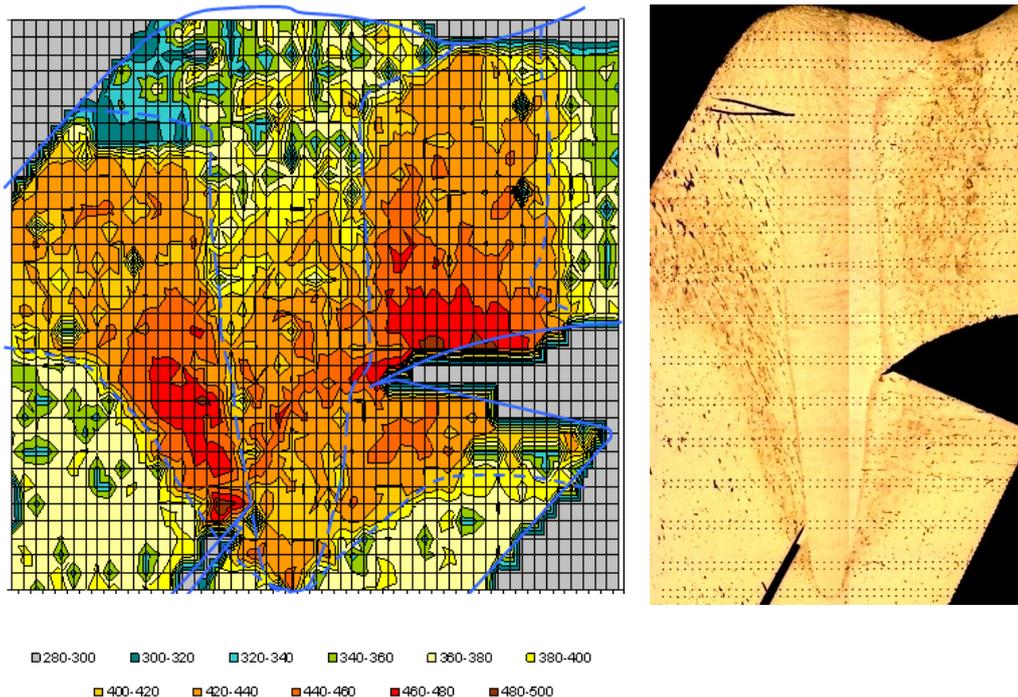


Figure 174 : cartographie de microdureté Vickers (HV_{0,1}) d'une soudure sur APX₄ O

La zone soudée apparaît globalement plus dure que le métal de base, mais elle n'est pas du tout homogène. La partie haute du clou a une dureté particulièrement faible, tandis que la ZAT présente une dureté élevée, notamment en partie basse, près de l'embrèvement. Notons que l'état de contrainte de cette zone est certainement particulier et influe probablement sur la dureté.

IV.3. Comparaison des états industriels avec les états traités en laboratoire

Sur la base de notre étude métallurgique et mécanique, développée dans les parties II et III, nous sommes en mesure de proposer un traitement thermique qui conduirait aux caractéristiques mécaniques préconisées par le cahier des charges industriel et de décrire la microstructure associée.

Les états traités thermiquement entre 550 et 600°C, de 1 heure à 6 heures désignent la « fourchette » à l'intérieur de laquelle devra être choisi le traitement thermique de revenu. Leurs caractéristiques mécaniques sont rappelées dans le Tableau 30.

Tableau 30 : caractéristiques thermiques et mécaniques des traitements de laboratoire qui permettent d'accéder aux caractéristiques fixées par le cahier des charges

	T _r (°C)	t _r (h)	R _m (MPa)	R _{po,2} (MPa)	HV _{0,1}	A _t (%)	A _g (%)	Z (%)	E _{ductile} (J)	E _{-100°C} (J)
Mini	550	1	980	770	330	~ 19	~ 7	~ 45	8	6
Maxi	600	6	1090	950	380				10	9

La microstructure de ces états se compose de martensite revenue, de 3 à 7 % d'austénite résiduelle et de 3-4 % de ferrite δ en bandes orientées. Du point de vue de la précipitation, au moins la moitié du carbone initial a précipité sous forme de fines particules (M₂₃C₆).

Nous nous proposons de mettre en parallèle les caractéristiques de l'état optimisé et celles de ces échantillons traités en laboratoire (Tableau 31).

Tableau 31 : comparaison des propriétés mécaniques de l'état industriel avec les états traités en laboratoire définis précédemment d'après l'étude fondamentale

	Austénitisation		Revenu		R _m (MPa)	R _{po,2} (MPa)	A _g (%)	A _t (%)	E _{20°C} (J)	TTFD (°C)
	T _a (°C)	t _a (h)	T _r (°C)	t _r (h)						
APX4 O	1040	2	570	4	1070	868	5	16	7,8	< - 200
APX4 labo	1030	0,25	550	1	1083	948	7	19	9,8	< - 200
			600	1	1002	814	7	19	8,2	< - 200
			575	2	1036	805	7	18	8,6	< - 200
			575	4	1024	817	7	18	8,3	< - 200
			550	6	1064	846	7	20	8,7	< - 200
			600	6	984	768	7	19	8,4	~ - 180

D'une façon générale, l'état optimisé industriel possède des caractéristiques un peu supérieures en termes de résistance et d'élasticité, mais les éprouvettes traitées en laboratoire sont toujours meilleures du point de vue de la résilience et de l'allongement.

L'échantillon revenu en laboratoire à 550°C pendant 6 heures présente les caractéristiques en traction les plus proches de celles de l'APX4O, avec cependant un allongement nettement meilleur et une énergie de rupture à 20°C supérieure.

L'apport industriel de ce travail se situe au point de vue de la variabilité des propriétés mécaniques en fonction de « petites » modifications des paramètres de revenu. On déduit de notre étude que, sur les éprouvettes traitées thermiquement en laboratoire, des variations de T_r de 550 à 600°C et de t_r entre 1 heure et 6 heures modifient peu les caractéristiques

mécaniques résultantes : il y aurait 95 % de chances d'obtenir $R_m = (1030 \pm 75)$ MPa ; $R_{p0,2} = (830 \pm 125)$ MPa ; $A_g = (7 \pm 0,1)$ % ; $A_t = (19 \pm 1,5)$ % ; $E_{20^\circ\text{C}} = (9 \pm 1)$ J et $\text{TTFD} \leq -180^\circ\text{C}$.

La différence majeure qui sépare ces états métallurgiques de l'APX4 réside dans les dimensions des pièces traitées thermiquement. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant.

Nous nous proposons ici de situer les caractéristiques mécaniques de la soudure par rapport à celles des états traités thermiquement en laboratoire. Le Tableau 32 permet de comparer le comportement en rupture par choc de la soudure à ceux de notre état trempé de référence (ce qui se justifie par la température élevée atteinte pendant le soudage) et des états revenus une heure en laboratoire.

Tableau 32 : résilience et limite d'élasticité de la soudure, comparées à celles de l'APX4 O et des états traités en laboratoire

	E_{ductile} (J)	TTFD ($^\circ\text{C}$)	$R_{p0,2}$ (MPa)
APX4O	8	< - 200	870
Soudure	10	- 100	légèrement > 870
Trempé	7	- 55	660
850 $^\circ\text{C}$, 1 h	3	0	840
800 $^\circ\text{C}$, 1 h	4	- 40	810
750 $^\circ\text{C}$, 1 h	7	- 65	740
700 $^\circ\text{C}$, 1 h	8	- 145	710
650 $^\circ\text{C}$, 1 h	8	- 120	650
600 $^\circ\text{C}$, 1 h	8	< - 200	810
550 $^\circ\text{C}$, 1 h	10	< - 200	950
500 $^\circ\text{C}$, 1 h	9	- 65	1010
450 $^\circ\text{C}$, 1 h	8	- 70	1000

Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, le comportement de la soudure en rupture par choc est assez différent de celui de l'état trempé de référence.

Pour faciliter la comparaison des différents états métallurgiques selon ces trois critères, nous avons utilisé un code de couleur. Pour chaque caractéristique, E_{ductile} , TTFD et $R_{p0,2}$, nous avons attribué une couleur à chaque valeur selon qu'elle était élevée (orange), moyenne (vert) ou basse (bleu). La soudure est caractérisée par une E_{ductile} élevée, une TTFD moyenne et une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ élevée. Il apparaît que seul l'état revenu 1 heure à 450 $^\circ\text{C}$ possède la même combinaison de ces trois critères.

Cependant, nous verrons dans le dernier paragraphe de cette partie que les paramètres thermiques du soudage sont trop différents de ceux que nous avons pratiqués pour pouvoir réellement comparer ces valeurs.

Tout au long du compte-rendu de nos résultats, nous avons insisté sur l'extrême sensibilité de la microstructure et des propriétés mécaniques par rapport à de légères variations de la composition chimique ou des modifications des paramètres de traitement thermique. Ceci

pose inévitablement problème lorsqu'on souhaite de la transposer les résultats obtenus sur des éprouvettes de laboratoire vers des objets industriels de dimensions largement supérieures.

Afin d'évaluer les limites d'une telle transposition, nous avons opéré des simulations numériques : la première concerne la réponse thermique des pièces massives soumises à la trempe après l'austénitisation industrielle et la seconde donne des ordres de grandeur des paramètres du cycle thermique induit par le soudage.

IV.4. Simulation du refroidissement des pièces massives lors de la trempe du traitement thermique d'Optimisation

Pendant l'élaboration des pièces industrielles, la trempe à l'huile a été réalisée sur des « couronnes d'APX4 » (diamètre externe ~ 300 mm, diamètre interne ~ 200 mm, hauteur ~ 200 mm). La vitesse de refroidissement en peau est de l'ordre de 60°C/s d'après la littérature (techniques de l'ingénieur), mais on souhaite connaître la vitesse minimale subie par le matériau.

La géométrie des pièces étant reproduite et la température de la peau imposée, on a simulé sous ABAQUS (Version 6.8-1) le cycle thermique subi par le cœur de la pièce traitée. Le maillage a été réalisé en éléments thermiques 2D axisymétriques à quatre points d'intégration linéaire (DCAX4).

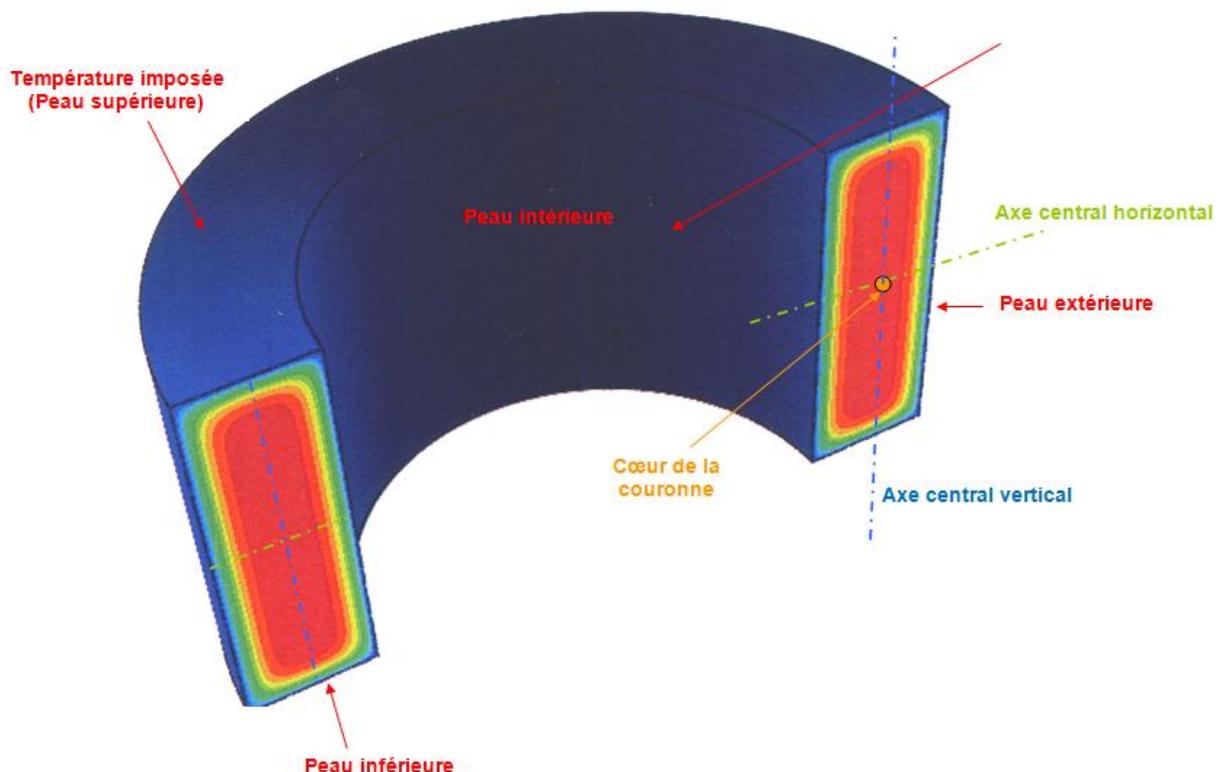


Figure 175 : schéma de la pièce simulée

La température initiale de la couronne a été fixée à 1040°C, de façon homogène. Le calcul a été réalisé en deux étapes :

1. calcul de la température atteinte au cœur de la couronne lorsque la température en peau a chuté jusqu'à 50°C ;
2. calcul de la durée nécessaire pour que le cœur atteigne 50°C, à partir du moment où la peau a atteint 50°C.

A 20°C, les caractéristiques thermiques de l'APX4 sont :

- Masse volumique : $\rho = 7700 \text{ kg.m}^{-3}$;
- Conductivité thermique : $\lambda = 19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- Chaleur spécifique : $C_p = 430 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Le calcul s'étend sur un domaine de température allant jusqu'à la fusion, il est donc important de tenir compte de la dépendance du C_p avec la température. Le C_p de l'APX4 a été mesuré entre 200 et 1300°C, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min (par calorimétrie : Tableau 33). Cependant le C_p ne peut être calculé que dans des domaines monophasés, c'est pourquoi il est « Non Déterminé » pour les températures auxquelles l'APX4 est bi-phasé martensite/austénite.

Tableau 33 : valeurs expérimentales de C_p pour l'APX4

T (°C)	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
$C_p \text{ (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$	510	530	570	ND	ND	ND	ND	ND	660	680	710	820

Pour pallier cette indétermination, nous avons utilisé les caractéristiques thermiques d'un matériau proche de l'APX4, le X5CrNi8.10.

Tableau 34 : caractéristiques thermiques du X5CrNi8.10

Température (°C)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Chaleur spécifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
0			479
20	7912	16	480
100			500
200	7840		520
300			535
400	7752	20,5	550
500			570
600	7656		590
700		23	605
800	7560		635
900		25	650
1000	7456		
1200	7352		

Les gradients de vitesse de refroidissement pour une trempe à 60°C/s , ont été calculés avec les caractéristiques thermiques du X5CrNi8.10 dépendantes de la température, le long des deux axes centraux de la pièce. Dans ces conditions, le calcul prévoit qu'il faut environ 480 s (soit 8 minutes) pour que l'intégralité de la pièce atteigne 50°C . Ce qui signifie que la vitesse de refroidissement la plus faible que subisse la matière est de 2°C/s . Or, Gherbi [GHE85] avait déterminé que la vitesse critique de précipitation au refroidissement post-austénitisation était de l'ordre de 3°C/s . Il est donc possible que le cœur des couronnes soit le lieu d'une précipitation au cours de cette trempe.

Cependant, lors de la fabrication, la couronne traitée thermiquement est ensuite découpée en trois ébauches, qui seront à leur tour usinées et évidées. Sur la Figure 176, les parties de la couronne qui constitueront les pièces finales sont représentées en vert. Les axes centraux sont gradués avec les points dont la cinétique de refroidissement a été calculée. Le Tableau 35 récapitule les vitesses de refroidissement, jusqu'à 300 et 100°C , des points appartenant effectivement aux pièces finales.

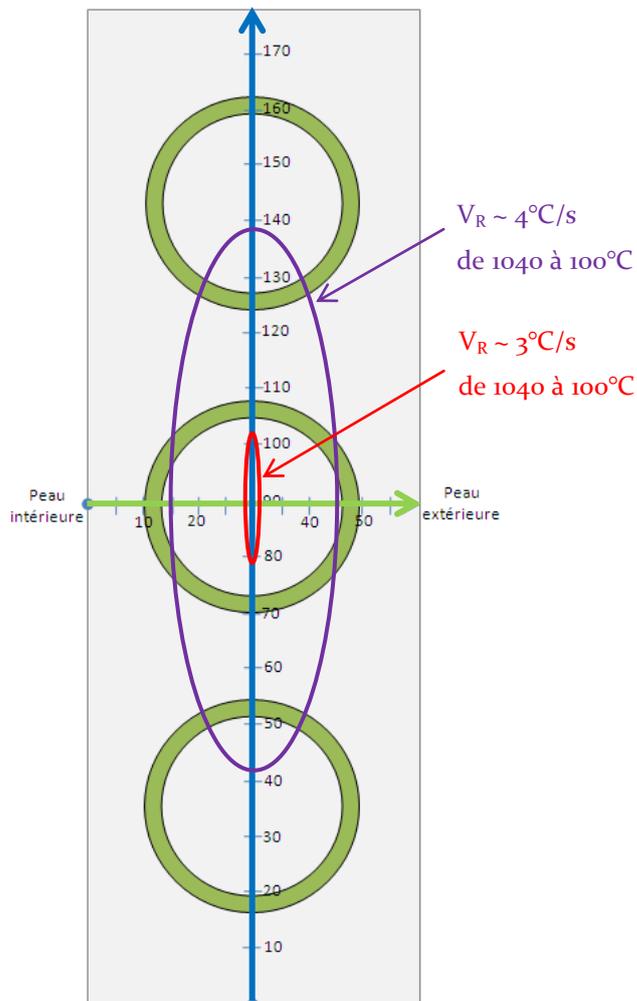


Figure 176 : schéma de la tranche de la couronne et du prélèvement des pièces finales.

axe central horizontal	V_R ($^{\circ}\text{C/s}$)	
distance à la peau int. (mm)	de 1040 à 300°C	de 1040 à 100°C
10	8,1	4,3
15	6,2	3,9
45	7	4
50	9,5	4,4
axe central vertical	V_R ($^{\circ}\text{C/s}$)	
distance à la peau inf. (mm)	de 1040 à 300°C	de 1040 à 100°C
15	9,2	5,2
20	8,2	4,7
50	5,7	3,8
70	5,3	3,5
110	5,3	3,5
130	5,7	3,8
160	8,2	4,7

Tableau 35 : calcul des vitesses de refroidissement des points appartenant à la fois aux axes et aux pièces finales.

D'après ces calculs, le point le plus pénalisant de la pièce finale aurait une vitesse de refroidissement entre 1040 et 100°C de 3,5°C/s, du même ordre que la vitesse critique de précipitation de carbures prédite par le diagramme TRC de Gherbi [GHE85]. Mais la simulation indique aussi que V_R n'est pas constante en fonction de la température : elle est plus élevée entre 1040 et 300°C, par exemple. Or, d'après Gherbi, le domaine de précipitation des carbures se situerait approximativement entre 800 et 500°C à 3°C/s. Dans cet intervalle de température, en tout point de la couronne traitée thermiquement, la vitesse de refroidissement est supérieure à 7°C/s. Au terme de la trempe, la matière destinée aux pièces finales devrait donc être homogène et exempte de précipités.

Du point de vue expérimental, la question de l'homogénéité des couronnes optimisées a été abordée par le biais de la dureté ; plus de 60 mesures de dureté pratiquées sur quatre témoins de matière prélevés à différentes hauteurs d'une couronne on montré que l'écart-type était très faible, sans gradient en fonction de la position ($387 \pm 7 \text{ HV}_{0,3}$). Ceci vérifie la très bonne homogénéité de la pièce du point de vue de la dureté. Par ailleurs, les essais de traction et de résilience pratiqués sur l'APX4 Optimisé ont montré des écarts-types faibles en fonction du lieu et de l'orientation du prélèvement.

IV.5. Simulation des paramètres du cycle thermique de soudage

Il aurait fallu instrumenter l'opération de soudage pour approcher les paramètres de vitesse et de température subis par la matière lors de cette opération. Pour pallier ce manque, une simulation numérique a été tentée, elle donne une bonne idée de l'évolution des températures en fonction du temps et de la distance à l'axe de soudage. La Figure 177 présente le résultat d'une simulation de la température le long d'un axe semi-infini, à l'instant où passe le faisceau d'électrons.

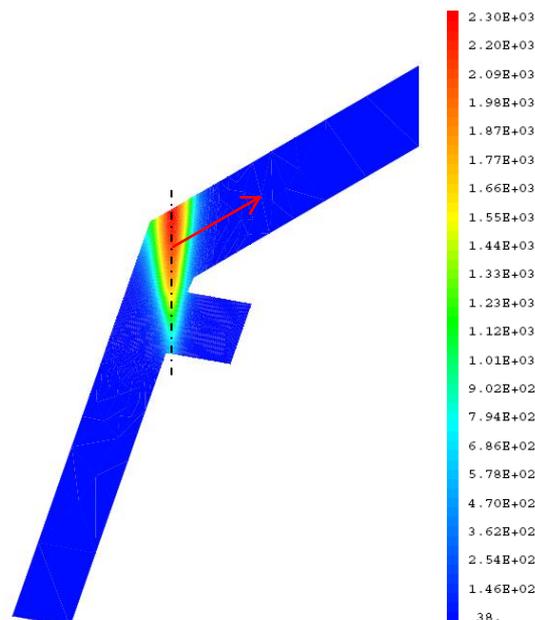


Figure 177 : simulation de la température le long d'un axe semi-infini, à l'instant où passe le faisceau d'électrons, sous Castem (échelle de 40 à 2300°C)

Le graphe de la Figure 178 montre l'évolution de la température en fonction du temps en différents points, situés sur l'axe central de la partie haute de la pièce (flèche rouge sur la figure ci-dessus), à différentes distances de l'axe de la soudure.

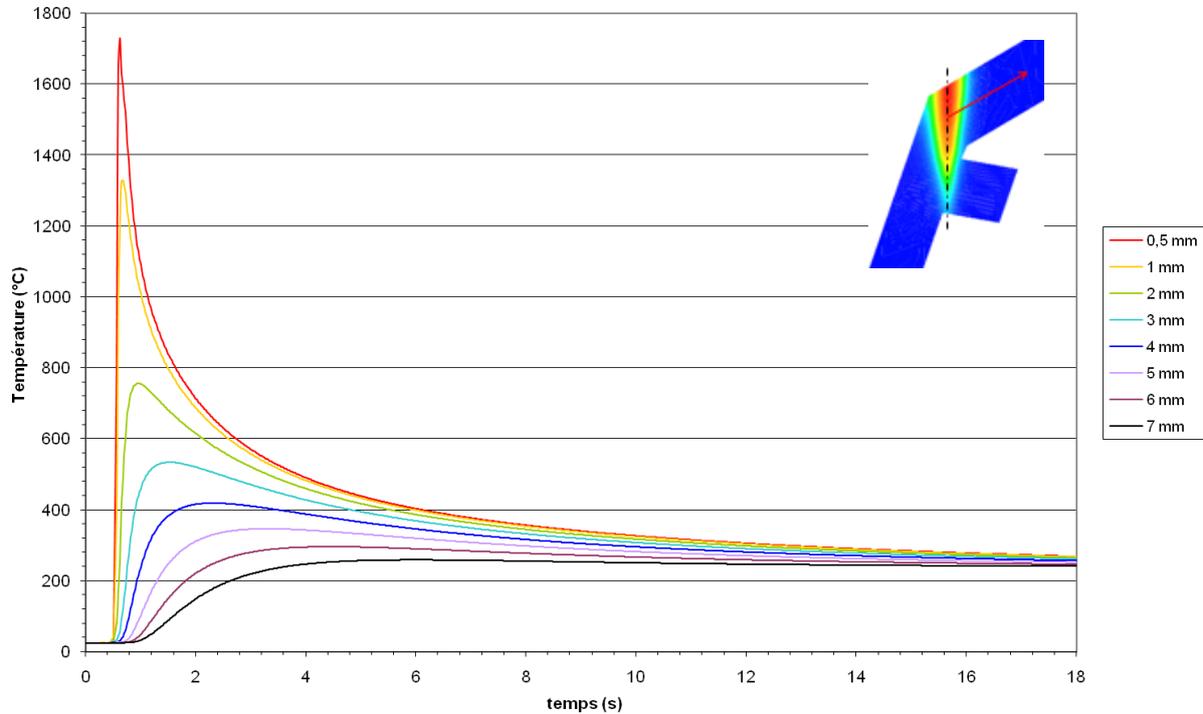


Figure 178 : évolution de la température en fonction du temps en différents points, situés sur l'axe central de la partie haute de la pièce, à différentes distances de l'axe de la soudure

Le dépouillement de ces courbes aboutit à la température maximale atteinte en chaque point et aux vitesses de chauffage et de refroidissement (Tableau 36).

Tableau 36 : simulation V_C , V_R , T_{max}

distance à mi-hauteur (mm)	V_C (°C/s)	T_{max} (°C)	T après 18 s (°C)	V_R de T_{max} à 400°C (°C/s)	V_R de T_{max} à 250°C (°C/s)
0,5	2800	1730	270	250	10
1	2000	1330	270	180	10
2	800	760	260	80	10
3	400	530	260	40	10
4	200	420	260	10	10
5	150	350	250		6
6	90	300	250		3
7	60	260	240		1

Les vitesses de chauffage induites par le soudage sont extrêmement élevées, très supérieures à celles qu'on a pu mettre en œuvre en laboratoire, dans le dilatomètre de trempe. Les températures maximales atteintes aux différents points de l'axe dépouillé sont reportés sur une métallographie à la Figure 179.

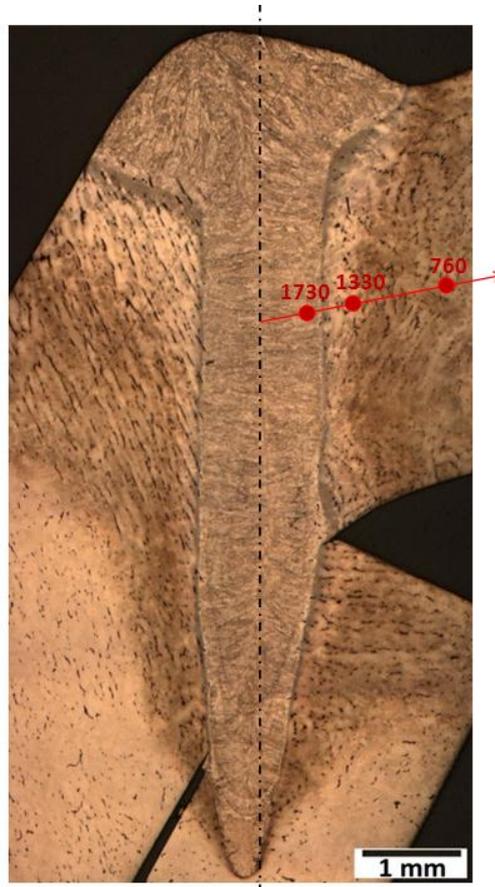


Figure 179 : températures maximales atteintes aux différents points de l'axe dépouillé

À l'équilibre thermodynamique, ThermoCalc prédit l'apparition de phase liquide autour de 1430°C (voir la Figure 11 page 39). La température maximale de 1730°C, prévue à 0,5 mm de l'axe central vertical de la soudure, signifie bien que la zone a fondu. Dans la ZAT proche de la zone fondue, il semble qu'on observe une recrudescence de bandes ferritiques (veines sombres sur la micrographie), ce qui est compatible avec les températures élevées (> 1100°C) qu'a subies cette zone. Enfin, le point pour lequel la simulation prévoit une température maximale de 760°C se situe effectivement dans la ZAT (ZAT 3).

Il apparaît donc que cette simulation produit des résultats assez proches de la réalité.

Conclusion de l'étude des états industriels trempés-revenus et soudés

En termes de limite d'élasticité et de résistance à la traction, l'APX₄ Standard comme l'APX₄ Optimisé satisfont au cahier des charges, bien qu'en limite inférieure du domaine préconisé, ces mêmes caractéristiques pour la soudure sont légèrement supérieures. Par contre, le comportement en rupture par choc est discriminant : celui de l'Optimisé est supérieur à celui du Standard, à la fois en ce qui concerne la température de transition fragile-ductile (TTFD) et à la valeur d'énergie de rupture. La TTFD de la soudure est plus basse que celle de l'Optimisé mais plus élevée que celle de Standard et l'énergie de rupture de la zone soudée est supérieure aux deux autres.

Par ailleurs, des tests de dureté (réalisés sur des témoins prélevés à différentes hauteurs de la pièce traitée thermiquement, non présentés ici) ont montré que les lopins d'APX₄ O étaient homogènes de ce point de vue. En revanche, on a vu que la soudure était une zone hétérogène où la Zone Fondue est plus dure que le MB (sauf le haut du clou de soudure, particulièrement « mou ») et la ZAT plus dure que la ZF et le MB.

La cohérence est très bonne entre les propriétés mécaniques de l'APX₄ O (570°C, ~ 4 heures) et notre état traité en laboratoire à 550°C pendant 6 heures, compte tenu du principe d'équivalence temps-température. Cela fournit à l'industriel des informations assez justes sur la microstructure de son matériau. A contrario, la comparaison entre la soudure et les états traités en laboratoire n'a pas de sens, étant donnée la différence entre les paramètres du soudage établis par la simulation et ceux qu'on a pu atteindre dans nos fours ou même dans le dilatomètre de trempe.

Les microstructures des deux états S et O sont relativement semblables, avec une quantité d'austénite résiduelle du même ordre de grandeur (entre 5 et 9 %, en films interlattes ou en particules, avec une concentration de 8 à 10 % de Ni). L'état de précipitation est vraisemblablement similaire, avec des carbures de type M₂₃C₆, préférentiellement présents aux joints de grains. La taille des lattes de martensite semblerait légèrement inférieure dans le cas de l'APX₄ O par rapport à l'état S. Enfin, la quantité de ferrite δ semble avoir légèrement augmenté après le forgeage à chaud et le traitement d'optimisation, tandis que sa morphologie a été modifiée (dentellisation).

Conclusion générale et perspectives

Nous avons énoncé, en introduction, les questions que soulevaient, a priori, le choix de l'APX4 et les conditions de fabrication du sous-ensemble industriel. Un des buts fixés à mes travaux de thèse était d'apporter un maximum de réponses à ces questions.

Les résultats exposés dans ce mémoire en apportent effectivement certaines, que ce soit de manière complète ou partielle quant aux questions se rapportant aux caractéristiques microstructurales et mécaniques de l'APX4 approvisionné et à leurs évolutions lors des traitements thermiques mis en œuvre au cours de la fabrication des pièces industrielles.

- Quelle définition établir du lot d'APX4 approvisionné initialement et sur la base de quels critères juger la validité d'une variabilité d'approvisionnement ?

On a montré que l'APX4 Standard (état de livraison) répondait aux exigences du cahier des charges en termes de propriétés mécaniques. Pour juger de la validité des approvisionnements futurs, il sera, bien sûr, toujours exigé du fournisseur la preuve que les caractéristiques mécaniques en traction et en résilience sont égales ou supérieures à celles de l'APX4 S analysé dans ce travail. Par ailleurs, notre étude ayant montré l'incidence importante de petites variations chimiques, la composition de l'alliage en éléments d'addition (notamment Ni) ne devra pas s'écarter de celle du lot étudié ici.

- Quelle est la robustesse des gammes de traitement thermique ?

Les conditions de trempe et de revenu pratiquées industriellement coïncident avec celles déterminées par notre étude. De plus, nous avons montré que, sur les éprouvettes traitées thermiquement en laboratoire, des variations de T_r de 550 à 600°C et de t_r entre 1 heure et 6 heures modifiaient peu les caractéristiques mécaniques résultantes. Bien que la différence de dimensions des pièces traitées thermiquement en laboratoire et en four industriel interdise de transposer exactement nos résultats à la gamme de fabrication, cette constatation est rassurante quant à la robustesse de la gamme de traitement thermique.

- Quel est l'impact de la déformation plastique à chaud sur les caractéristiques du matériau final et quel est l'effet du second traitement thermique dit d'optimisation ?

Les comparaisons présentées dans la dernière partie du mémoire entre les caractéristiques de l'APX4 O et celles des éprouvettes analysées en laboratoire permettent de répondre en partie à ces questions. Si le forgeage a pu introduire des modifications au niveau de la microstructure de l'alliage, en revanche celle de l'APX4 O est restaurée (hormis la dentellisation des îlots de ferrite δ) et ses propriétés mécaniques (en particulier sa résilience) sont améliorées.

- Quelles sont les conséquences métallurgiques et mécaniques du soudage, à l'instant initial et au cours du vieillissement ?

La thèse apporte des éléments de réponse à la première partie de la question. Elle indique que, par rapport au métal de base (APX4 O), la zone affectée par le soudage est globalement plus résistante en traction mais moins performante du point de vue de la transition fragile / ductile en rupture par choc. Notons cependant que les conséquences du soudage, à l'instant « initial », ne sont pas dommageables en termes de tenue à l'usage sur le domaine de fonctionnement prévu.

Il ne nous est pas possible d'apporter des réponses aux autres questions car elles portaient, d'une part, sur les conséquences d'autres traitements tels que l'électroérosion, l'usinage et l'alésage, d'autre part, sur l'impact des conditions d'utilisation du sous-ensemble fabriqué et du vieillissement dans ce contexte. Néanmoins, les résultats de notre étude métallurgique fine et multi-expérimentale constituent un socle sûr indispensable non seulement pour le suivi des approvisionnements et fabrications à venir, mais aussi pour les études qui sont et seront entreprises afin de répondre aux questions restées en suspend.

Enfin, je pense que les travaux suivants, que je n'ai pas pu mener lors de ma thèse, permettraient d'aller plus loin dans la compréhension des relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques de l'APX4,

- caractérisation fine, par MET, de la morphologie et de la chimie de l'austénite résiduelle, dans l'état trempé et dans les états trempés-revenus 1 heure à 550 et 650°C, dans le but de mieux apprécier son effet sur les propriétés de résilience et de ductilité ;
- caractérisation fine de la taille (et de la chimie) des précipités dans les états trempés-revenus 1 heure à 500, 550 et 600°C (éventuellement examen de l'effet de t_r), afin de quantifier la taille critique de précipités par rapport à l'effet durcissant en dureté et traction, d'une part, et par rapport à l'effet fragilisant en rupture par choc, d'autre part ;
- caractérisation de la contrainte de clivage macroscopique pour les différents domaines de température de revenu, de façon à affiner notre conception des propriétés mécaniques de l'APX4, et ce par des essais à basse température et/ou avec de hautes vitesses de déformation.

Références

- [A&Do7] : Aubert & Duval, A. Grelhier, communication personnelle (2007)
- [ALDo4] : M.M. Al Dawood, I.S. El Mahallawi, M.E. Abd El Azim, M.R. El Koussy, Thermal aging of 16Cr-5Ni-1Mo stainless steel. Part 1 - Microstructural analysis, Materials science and technology 20 (2004), pp 363-369
- [ASHo8] : M.F. Ashby, D.R.H. Jones, Matériaux, propriétés, applications et conception, Dunod (2008)
- [APP72] : C.A. Apple, G. Krauss, The effect of heating rate on the martensite to austenite transformation in Fe-Ni-C alloys, Acta Metallurgica, Vol. 20 (1972), pp 849-856
- [BAL98] : K.P. Balan, A. Venugopal Reddy, D.S. Sarma, Austenite precipitation during tempering in 16Cr-2Ni martensitic stainless steels, Scripta Materialia 7 (1998), pp 901-905
- [BAL99] : K.P. Balan, A. Venugopal Reddy, D.S. Sarma, Effect of single and double austenitization treatments on the microstructure and mechanical properties of 16Cr-2Ni steel, Journal of materials engineering and performance Vol. 8 (1999), pp 385-393
- [BARoo] : J. Barralis, G. Maeder, Précis de métallurgie, Nathan (2000)
- [BAR87] : M.L. Barreto-Phan Hoang, Transformations structurales dans les aciers contenant 12 % de chrome et 5 ou 7 % de nickel. Incidence de l'austénite de réversion sur les propriétés mécaniques, Thèse CEN Saclay, CEA-R-5404 (1987)
- [BEN87] : D. Benkirat, Pouvoir thermoélectrique du fer et des alliages fer-carbone et fer-azote, thèse GEMPPM, INSA Lyon (1985)
- [BON82] : J. Bonnin, Influence de la microstructure sur les caractéristiques mécaniques de l'acier inoxydable martensitique APX₄ (Z8CND17.04) laminé, Mémoire Ingénieur CNAM Paris (1982)
- [BRAo2] : J.C. Brachet, X. Averty, P. Lamagnère, A. Alamo, F. Rozenblum, O. Raquet, J.L. Bertin, Behavior of Different Austenitic Stainless Steels, Conventional, Reduced Activation (RA) and ODS Chromium-Rich Ferritic-Martensitic Steels Under Neutron Irradiation at 325°C in PWR Environment, Effects of Radiation on Materials: 20th International Symposium ASTM, STP 1405 (2002)
- [BRA93] : A. Brahmi, Étude de la précipitation des carbures de fer en présence du manganèse et du nitrure d'aluminium dans les aciers extra-doux par mesure du pouvoir thermoélectrique, thèse GEMPPM, INSA Lyon (1993)
- [BRA95] : J.C. Brachet, Correlation between thermoelectric power (TEP) and martensite start temperature (M_s) measurements of 9Cr-W-V-(Ta) martensitic steels, Journal de physique IV, C3 Vol4 (1995), pp 339-344
- [BRE83] : P. Brezina, Martensitische stähle mit niedrigen C gehalt, HTM 38 (1983), pp 197-298
- [BRO76] : A. Brownrigg, Transformation characteristics of type 431 stainless steels, Conference Heat Treatment 1976, Stratford upon Avon, 1976, pp 87-93
- [CABo4] : F.G. Caballero, C. Capdevila, L.F. Alvarez, C. Garcìa de Andrés, Thermoelectric power studies on a martensitic stainless steel, Scripta Materialia (2004), pp 1061-1066

- [CALo8] : I. Calliari, M. Zanesco, M. Dabalà, K. Brunelli, E. Ramous, Investigation of microstructure and properties of a Ni-Mo martensitic stainless steel, *Materials and design* 29 (2008), pp 246-250
- [CEA] : rapports internes CEA, non publiés en littérature ouverte
- [CHA63] : B. Chalmers, *Métallurgie physique*, Dunod (1963)
- [CLA73] : M. Clairet, J.P. Thévenin, G. Cizeron, Stabilisation de la phase austénitique d'alliages à base fer-nickel par cyclages thermiques cumulés, *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.* LXX, n°1 (1973), pp 23-32
- [COLoo] : M. Colombié et collaborateurs, *Matériaux industriels - Matériaux métalliques*, Dunod Paris (2000)
- [DAU86] : M.T. Daumas, R. Chalard, Caractéristiques mécaniques en traction des aciers X13, APX4 et Z2CN18-10 des Cupralinox NC4 et VN3, Rapport interne CEA (1986)
- [DEL60] : W.T. Delong, A modified phase diagram for stainless steel, *Metal Progress* 77 (1960), pp 98-100
- [DURo3] : M. Durand-Charre, *La microstructure des aciers et des fontes : genèse et interprétation* EDP Sciences ISBN 2-906-643-27-0 (2003)
- [FRAo7] : D. François, *Essais de rupture - Essais par choc*, Techniques de l'ingénieur M4165 (2007)
- [FRA95] : D. François, A. Pineau, A. Zaoui, *Comportement mécanique des matériaux : élasticité et plasticité*, Hermès (1995)
- [GHE85] : E.H. Gherbi, Évolutions microstructurales associées aux traitements thermiques imposés à l'alliage Zo6 CN17-04-02, en vue de l'amélioration de son comportement mécanique, Thèse Université Paris Sud Orsay (1985)
- [GUE8o] : F. Guégan, F. Croix, E. Mencarelli, Influence du traitement thermique ou d'un vieillissement sur la structure, les caractéristiques mécaniques et la tenue à la corrosion en milieux aqueux des aciers inoxydables martensitiques à 17% de chrome et 4 % de nickel, *Mém. Et. Sc. Rev. Met.* (1980), pp 925-938
- [GUI72] : P. Guiraldenq, B. Vieillard-Baron, J. Hochmann, Influence de la composition et des traitements thermiques sur la structure et les caractéristiques mécaniques des aciers inoxydables martensitiques dérivés du type 16 % Cr - 4 % Ni, *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.*, LXIX, 12 (1972)
- [HAN58] : M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, Second edition Mc Graw Hill, NY (1958)
- [HOUo2] : M. Houzé, Influence des traitements thermiques sur le Pouvoir Thermoélectrique des aciers de cuve, Thèse INSA Lyon (2002)
- [HWA79] : S.K. Hwang, J.W. Morris, The improvement of cryogenic mechanical properties of Fe-12 Mn and Fe-12 Mn alloys steels through thermal/mechanical treatments, *Met. Trans. A*, vol. 10A (1979), pp 545-555
- [IRV6o] : K.J. Irvine, D.J. Crowe, F.B. Pickering, *Métallurgie physique des aciers à 12 % de chrome*, *J. Iron Steel Inst* (1960), pp 195-386
- [JAN67] : S. Jana, C.M. Wayman, Martensite-to-fcc reverse transformation in an Fe-Ni alloy, *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 239 (1967), pp 1187-1193

- [KES67] : H. Kessler, W. Pitsch, On the nature of the martensite to austenite reverse transformation, *Acta Metallurgica*, Vol. 15 (1967), pp 401-405
- [KIM80] : J.I. Kim, J.W. Morris, On the scavenging effect of precipitated austenite in a low carbon Fe-5.5 Ni alloy, *Met. Trans. A*, vol. 11A (1980), pp 1401-1406
- [KIM81] : J.I. Kim, J.W. Morris, *Met. Trans. A*, vol. 12A (1981), p 1957
- [KIM83] : J.I. Kim, J.W. Morris, Microstructural sources of toughness in QLT-treated 5.5 Ni cryogenic steel, *Met. Trans. A*, vol. 14A (1983), pp 93-103
- [KLE05] : X. Kleber, V. Massardier, J. Merlin, La mesure du pouvoir thermoélectrique : une technique originale de contrôle des alliages métalliques, *Techniques de l'ingénieur Re39* (2005)
- [KOZ97] : A. Kozlowski, Données numériques sur les aciers inoxydables, *Techniques de l'ingénieur M323* (1997)
- [LAC90a] : B. Thomas, G. Henry, Structures et métallographie des aciers inoxydables, de l'ouvrage de P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger : Les aciers inoxydables, Les éditions de physique Paris (1990), pp 13-58
- [LAC90b] : P.J. Cunat, Soudabilité et métallurgie des soudures, de l'ouvrage de P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger : Les aciers inoxydables, Les éditions de physique Paris (1990), p 805
- [LAC90c] : O. Bletton, Les aciers inoxydables martensitiques, de l'ouvrage de P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger : Les aciers inoxydables, Les éditions de physique Paris (1990), pp 491-518
- [LAC90d] : B. Baroux, G. Béranger, C. Lemaitre, de l'ouvrage de P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger : Les aciers inoxydables, Les éditions de physique Paris (1990), pp 161-182
- [LAC90e] : M. Rouby, P. Blanchard, de l'ouvrage de P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger : Les aciers inoxydables, Les éditions de physique Paris (1990), pp 109-138
- [LAC90f] : J. Bourrat, C. Goux, de l'ouvrage de P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger : Les aciers inoxydables, Les éditions de physique Paris (1990), pp 679-717
- [LEE01] : D.S. Leem, Y.D. Lee, G.H. Jun, C.S. Choi, Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel, *Scripta Materialia* 45 (2001), pp 767-772
- [LEP76] : G. Lepine, G. Cizeron, Influence des contraintes internes sur les transformations structurales de l'alliage Fe-28 % Ni, *Mém. Sci. Rev. Met.* 73 (1976), p 385-398
- [LEY] : C. Leymonie, M.C. Ottmann, M.C. Lecocq, Étude métallurgique d'un acier Z8CND17.04 (Nuance APX4 d'Aubert et Duval), date et source inconnues
- [MAE72] : G. Maeder, C. Servant, G. Cizeron, P. Lacombe, Comportement des alliages Fe-21,6Ni, Fe-18,4Ni-15,0Co, Fe-16,8Ni-5,0Mo soumis à des cycles thermiques cumulés à 300°C.h⁻¹, *Mém. Sci. Rev. Met.* 69, (1972), pp 233-242
- [MAR62] : C.W. Marschall, R.F. Hehemann, A.R. Troiano, The characteristics of 9 % nickel low carbon steel, *Trans. Am. Soc. Met.*, vol 55 (1962), pp 137-148
- [MOU76] : G. Moulin, D. Bouchet, L. Priester, P. Lacombe, Intérêt des méthodes électrochimiques pour la compréhension des mécanismes des transformations $\alpha \leftrightarrow \gamma$ dans les alliages fer-nickel et fer-chrome. Rôle des interstitiels, *Mém. Sci. Rev. Met.* 73 (1976), pp 673-684
- [MUR81] : M. Murat, Dilatométrie, *Techniques de l'ingénieur P 1280* (1981)

- [MUR98] : G. Murry, Transformations dans les aciers, Techniques de l'ingénieur M1115 (1998)
- [NAK00] : H. Nakagawa, T. Miyazaki, H. Yokota, Effects of aging temperature on the microstructure and mechanical properties of 1.8Cu-7.3Ni-15.9Cr-1.2Mo-low C, N martensitic precipitation hardening stainless steel, Journal of materials science 35 (2000), pp 2245-2253
- [NAK99] : H. Nakagawa, T. Miyazaki, Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel, Journal of materials science 34 (1999), pp 3901-3908
- [NIN91] : L. Ning, D. Zhonggang, H. Menggen, Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of martensitic-ferritic stainless steel containing 17%Cr and 2%Ni, Mat Sci Tech, Vol 7, Nov 1991
- [PAR06] : J.Y. Park, Y.S. Park, The effects of heat-treatment parameters on corrosion resistance and phase transformations of 14Cr-3Mo martensitic stainless steel, Materials Science and Engineering (2006)
- [PIC84] : F.B. Pickering, Physical metallurgical development of stainless steel, Proc. Of the Conf. St Göteborg (1984), pp 2-28
- [POL71] : G. Poli, L. Paganini, V. Bulckaen, Étude des modifications de structure dans les aciers à 9 % de nickel, Mém. Sci. Rev. Met. 68, n°3, (1971), pp 143-153
- [QIN07] : B. Qin, Z.Y. Wang, Q.S. Sun, Effect of tempering on properties of 00Cr16Ni5Mo stainless steel, Materials characterization (2007)
- [RAM73] : E. Ramous, L. Giordano, L'austenite residua nell'acciaio tipo AISI 431, La metallurgia italiana atti notize n°4 (1973), pp 231-236
- [RAV85] : R. Ravez, Évolution des aciers inoxydables à haute résistance pour construction aéronautique, Matériaux et techniques (1985)
- [RIG02] : E. Rigal, F. Bruchon, I. Touet, Transformations de phases dans les aciers de type X15CrNi 17-2, Note technique CEA (2002)
- [SAS97] : H. Sassoulas, Traitements thermiques des aciers inoxydables, Techniques de l'ingénieur M1155 (1997)
- [SER72] : C. Servant, Étude de l'influence spécifique des additions cobalt et molybdène aux alliages Fe-Ni, de composition voisine de celle des aciers « maraging » à 18 % de nickel, sur les transformations martensite \leftrightarrow austénite et sur la cinétique de précipitation par revenu de la martensite, Thèse Université Paris Sud Orsay (1972)
- [SER86] : C. Servant, G. Cizeron, E.H. Gherbi, Évolutions structurales associées aux traitements thermiques imposés à l'alliage Z 06 CND 17.04.02, Matériaux et techniques (1986), pp 405-415
- [STR80] : J.R. Strife, D.E. Passoja, The effect of heat treatment on microstructure and cryogenic fracture properties in 5 Ni and 9 Ni steel, Met. Trans. A, vol. 114 (1980), pp 1341-1350
- [SUL57] : A. Sulmont, Étude des transformations $\alpha \leftrightarrow \gamma$ provoquées par les traitements thermiques des aciers à 18 % de chrome, 2, 4 ou 6 % de nickel et à carbone variable, Thèse Université de Paris (1957)
- [SUN85] : B. Sundman, B. Jansson and J.O. Andersson, The Thermo-Calc databank system, Calphad, Vol. 9 (1985), pp 153-190

- [SYN76] : C.K. Syn, S. Jin, J.W. Morris, Cryogenic fracture toughness of 9 Ni steel enhanced through grain refinement, *Met. Trans. A*, vol. 7A (1976), pp 1827-1832
- [TSA02] : M.C. Tsai, C.S. Chiou, J.S. Du, J.R. Yang, Phase transformation in AISI 410 stainless steel, *Materials Science and Engineering A332* (2002), pp 1-10
- [VID81] : N. Vidojevic, N. Novovic-Simovic, B. Grujic, Secondary austenite-martensite transformation during tempering of martensitic stainless chromium steel, *Industrial heating* (1981), pp 30-32
- [YAN06] : J.R. Yang, T.H. Yu, C.H. Wang, Martensitic transformations in AISI 440C stainless steel, *Materials Science and Engineering A438-440* (2006), pp 276-280

Annexes

Table des matières

Annexe A - Composition chimique des aciers étudiés	253
Annexe B - Données thermodynamiques	255
Annexe C - Données relatives à l'état trempé, tirées des travaux antérieurs	256
Annexe D - Données bibliographiques relatives à l'état trempé-revenu.....	258
Annexe E - Techniques expérimentales.....	262

Annexe A - Composition chimique des aciers étudiés

Tableau 37 : composition chimique des nuances étudiées dans le chapitre bibliographique, correspondant à la nuance X₄CrNiMo16.5.1 (% massique)

Auteur	Dénomination	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	P	S	Nb	V	N	Co	Al	Ti	Fe
[GHE85]	APX ₄	0,051	15,95	4,65	1,24	0,785	0,37	0,07	0,028	0,001	0,01	0,035	< 0,0229				77
[A&Do7]	Z ₅ CND16-5 coulée T ₅₁₈₈	0,051	15,2	5,42	0,945	0,635	0,265	0,13	0,021	0,001		0,08	0,08	0,046	0,027		76
[A&Do7]	APX ₄	0,05	15,5	4,55	0,95	0,9	0,3	< 0,35					0,04	< 0,4			78
[A&Do7]	APX ₄ coulée AC ₃₇₈₄	0,064	16,15	4,14	1,21	0,93	0,46	0,07	0,027	0,006				0,09			77
[A&Do7]	APX ₄ coulée R ₁₉₈₈	0,056	15,51	4,19	1,2	0,86	0,36	0,06	0,026	0,001				0,08			78
[A&Do7]	Z ₅ CND16-4	0,049	15,22	4,89	0,79	0,63	0,18										78
[DAU86]	APX ₄ coulée 2586	0,052	15,72	4,46	1,14	0,94	0,34	0,11	0,022	< 0,003							77
[ALDo4]	16Cr-5Ni-1Mo	0,05	15,5	5,6	0,76	0,69	0,25		0,017	0,002						0,009	77
[QINo7]	16Cr-5Ni-1Mo	0,02	16,45	5,26	0,88	0,7	0,42		0,011	0,006							76
[LEY]	APX ₄	0,06	16	4,29	1,22	0,87	0,31	0,14	0,016	0,011	< 0,05	0,02	0,0275		0,002		77
[LEY]	APX ₄	0,055	15,9	4,22	1,2	0,84	0,2	0,13	0,014	0,01	< 0,05	0,025	0,026		< 0,002		77
[CEA]	APX ₄ J3217	0,057	15,43	4,52	0,97	0,96	0,27	0,11	0,017	< 0,003							78
[CEA]	APX ₄	0,06	16	4	1												79
[GUE80]	Z ₅ CDN17-05-01	< 0,06	15-18	4-6	0,8-1,3	2	< 0,8	< 2	< 0,04	< 0,03							98
[GUI72]	Z ₀₂ NCD16-5	0,025	16,5	5	1												77

Tableau 38 : composition chimique des nuances étudiées dans le chapitre bibliographique, voisine de la nuance X₄CrNiMo16.5.1 (% massique)

Auteur	Dénomination	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	P	S	Nb	V	N	Co	Al	Ti	Fe
[RIGo2]	APX	0,178	16,45	2,3		0,7	0,32		0,017	< 0,003							80
[BAL98 et 99]	AISI 431 16Cr-2Ni	0,18	16,1	3		0,17	0,77		0,015	0,003							80
[LEE01]	13Cr-7Ni-3Si	0,0094	13,39	6,78		0,27	2,83					0,007 8				0,072	77
[NAK99 et 00]	16Cr-7Ni-2Cu	0,008	15,91	7,29	1,16			1,78			0,08	0,017					74
[NIN91]	17Cr-2Ni	0,16	16,52	2,25		0,45	0,37		0,025	0,01							80
[CALo8]	AISI 420	0,195	12,9	1,07	1,71	0,21	0,27		0,02	0,001			0,088	0,01	0,003		84
[TSAo2]	AISI 410	0,12	12,8	0,12	0,02	0,44	0,33	0,04	0,023	0,006			0,031		0,01		86
[YANo6]	AISI 440C	1,04	17,4	0,4	0,45	0,4	0,38	0,05	0,026	0,009			0,029		0,02		80
[VID81]	inox Cr 1	0,23	16,73	1,75	0,08	0,86	0,49			0,014							80
	inox Cr 2	0,2	15,8	1,91	0,08	0,55	0,39	0,18		0,39							81
[RAM73]	AISI431 - 1	0,15	16,6	2,01		0,6	0,25		0,028	0,012							80
	AISI431 - 2	0,16	15,69	1,57		0,39	0,24		0,029	0,015							82
	AISI431 - 3	0,16	19,29	1,85		0,49	0,21		0,018	0,011							78
	AISI431 - 4	0,17	16,8	1,92		0,56	0,35		0,016	0,011							80
	AISI431 - 5	0,17	16,23	1,91		0,54	0,25		0,016	0,01							81
	AISI431 - 6	0,17	15,48	1,92		0,53	0,24		0,016	0,016							82
	AISI431 - 7	0,18	16,7	1,94		0,56	0,35		0,016	0,012							80
	AISI431 - 8	0,18	16,5	2,31		0,57	0,37		0,034	0,012							80
	AISI431 - 9	0,12	16,8	2		0,63	0,38		0,02	0,015							80
	AISI431 - 10	0,08	20,86	2		0,7	0,64		0,012	0,012							76
[PARo6]	14Cr-3Mo	0,3	14	1,5	3								0,12				81

Annexe B - Données thermodynamiques

Tableau 39 : fraction de phase en fonction de la température, calcul à l'équilibre thermodynamique, sous ThermoCalc

T	Liquide	Ferrite	Austénite	M ₂₃ C ₆	CC 2	HC	Laves
1500	1	0	0	0	0	0	0
1450	0,18	0,82	0	0	0	0	0
1400	0	0,84	0,16	0	0	0	0
1350	0	0,62	0,38	0	0	0	0
1300	0	0,42	0,58	0	0	0	0
1250	0	0,24	0,76	0	0	0	0
1200	0	0,09	0,91	0	0	0	0
1150	0	0	1	0	0	0	0
1100	0	0	1	0	0	0	0
1050	0	0	1	0	0	0	0
1000	0	0	1,00	0	0	0	0
950	0	0	1,00	0	0	0	0
900	0	0	1,00	0,001	0	0	0
850	0	0	0,99	0,007	0	0	0
800	0	0	0,99	0,010	0	0	0
750	0	0	0,99	0,012	0	0	0
700	0	0,29	0,69	0,013	0	0,0021	0
650	0	0,62	0,36	0,013	0	0,0030	0
600	0	0,80	0,18	0,013	0	0,0031	0
550	0	0,88	0,10	0,013	0	0,0029	0
500	0	0,92	0,07	0,013	0	0,0028	0
450	0	0,90	0,05	0,013	0,029	0,0026	0,0033
400	0	0,86	0,05	0,013	0,068	0,0023	0,0059

Composition chimique (% mass) : Cr = 15,48 ; Cu = 0,1 ; Mn = 0,93 ; Mo = 0,97 ; Ni = 4,75 ; Si = 0,24 ; N = 0,0405 ; C = 0,0605 ; V = 0,082 ; Nb = 0,029.
 Phases autorisées : liquide, CC, HC, CFC, M₂₃C₆, M₇C₃, Laves.

Annexe C – Données relatives à l'état trempé, tirées des travaux antérieurs

Tableau 40 : données microstructurales tirées des travaux antérieurs concernant le X₄CrNiMo16.5.1 à l'état trempé

Auteur	Dénomination	état de livraison	T _a (°C)	t _a (h)	V _R trempé (°C/s)	% δ	forme δ	% γ	forme γ	taille grain γ	morphologie martensite	précipités		
[GHE85]	APX ₄		1100			18		0 en DRX	rares plages γ résiduelle		lattes et fines micromacles	rares M ₂₃ C ₆ dans lattes M, interfaces M/δ, dans γ		
[A&D07]	Z ₅ CND16-5 coulée T5188	trempé 1040° + revenu 580° + 2e revenu 560°	1050	0,5	28			3,2						
			1050	0,5	3,7			8,9						
			1050	0,5	0,14			9,5						
			1050	0,5	0,08			7,6						
			1050	0,5	0,014			8,7						
			850								G = 4			
			900								6,5			
			950								5,5			
			1000								5			
			1050								4			
			1100								3			
	1150								2					
	APX ₄			1100			2,5							
				1140			2,6							
				1170			4							
				1200			6,5							
				1240			13							
[ALD04]	16Cr-5Ni-1Mo	trempé 925° air + R 600°	1050	1	eau		bandes	0,0			lattes 3 à 5 μm haute densité dislocations			
[LEY]	APX ₄		1020	1				11,0						
[GUI72]	Z ₀₂ NCD16-5		1000	0,5	huile			6,5						

Tableau 41 : données microstructurales tirées des travaux antérieurs pour les nuances proches du X₄CrNiMo16,5.1 à l'état trempé

Auteur	Dénomination	état de livraison	T _a (°C)	t _a (h)	V _R trempe (°C/s)	% δ	forme δ	% γ	forme γ	taille grain γ	morphologie martensite	précipités	
[RIG02]	APX	2h à 975° trempé à 8°/min + R700° 2h	985	1				5,0		6		M ₂₃ C ₆ (DRX)	
			1055	1				10,0		7		petit pic DRX	
			1095	1					15,0		5		non visibles en DRX
			1055	1	azote				18,0				
[BAL98]	AISI 431 16Cr-2Ni		1050	0,75	huile		bandes	14,0	films interlattes		très haute densité dislocations	carbures non dissous	
			1050	0,75	huile + azote			7,5					
[NIN91]	17Cr-2Ni		950	0,5		13,2		1,0	films interlattes				
			1000	0,5		15,8		1,8					
			1050	0,5		13,3		5,2					
			1100	0,5		15,5		6,7					
			1150	0,5		25,4		9,1					
			1200	0,5		35,7	réseau	11,8					
			1100	0,5		15		6,6					
[CAL08]	AISI 420		1050	0,5				8,0			carbures dissous		
[RAM73]	AISI431	trempé	979					10,5					
			1030					17,4					
			1060					18,9					
[BAL99]	AISI 431 16Cr-2Ni		1000	0,5				7,9	films interlattes continus	15 μm	même largeur lattes ~ 200 nm	carbures aux interfaces M/δ et intralettes	
			1070	0,5		8	bandes parallèles	12,5		30 μm		idem mais un peu moins	
			double austénitisa tion	0,5				14,2		22 μm		beaucoup moins de carbures	

Annexe D – Données bibliographiques relatives à l'état trempé-revenu

Tableau 42 : quantité d'austénite résiduelle dans le X₄CrNiMo_{16.5.1} à l'état trempé-revenu, d'après les travaux antérieurs

Auteur	T _a (°C)	t _a	T _r (°C)	t _r	% γ
[GHE85]	1020		580		9,0
[A&Do7]			440	4 h	13,0
			480	4 h	13,0
			520	4 h	13,5
			560	4 h	17,0
			600	4 h	20,0
			620	4 h	18,0
			400	4 h	0,1
			480	4 h	0,3
			550	4 h	6,9
			575	4 h	11,3
			600	4 h	23,2
			620	4 h	26,2
[ALDo4]			400	4 h	14,8
			475	4 h	18,0
			550	4 h	26,1
			625	4 h	27,0
			700	4 h	14,0
			750	4 h	13,0
			475	1 h	12,0
			475	6 h	12,0
			475	8 h	13,0
			475	16 h	14,0
			625	1 h	17,0
			625	6 h	37,0
			625	8 h	42,0
		625	16 h	45,0	
[GUI72]	1000	30 min	550		15,0
	1000	30 min	600		38,0
	1000	30 min	650		31,0
	1000	30 min	700		28,0
	1000	30 min	625	2 h	35,0
[LEY]	1020	1 h	450	5 h	10,0
	1020	1 h	500	5 h	10,0
	1020	1 h	550	5 h	21,8
	1020	1 h	600	5 h	37,2
	1020	1 h	605	5 h	39,1
	1020	1 h	650	5 h	19,4
	1020	1 h	700	5 h	5,8
	1020	1 h	725	5 h	1,9

Tableau 43 : quantité d'austénite résiduelle dans les nuances voisines du X₄CrNiMo16,5.1 à l'état trempé-revenu, d'après les travaux antérieurs

Auteur	Dénomination	T _a	t _a	T _r	t _r	% γ
[RIGo2]	APX			700	1 h	~ 0
[BAL98]	AISI 431 16Cr-2Ni			200	1 h	13,8
				300	1 h	7,3
				400	1 h	17,2
				500	1 h	13,9
				600	1 h	1,4
				300		4,2
				400		11,4
[LEEo1]	13Cr-7Ni-3Si	1050	30 min	575	2 h	5,0
		1050	30 min	600	2 h	8,0
		1050	30 min	625	2 h	12,0
		1050	30 min	650	2 h	4,0
		1050	30 min	675	2 h	0,0
		1050	30 min	700	2 h	0,0
		1050	30 min	575	2 h	4,0
		1050	30 min	600	2 h	14,9
		1050	30 min	625	2 h	20,9
		1050	30 min	650	2 h	15,9
		1050	30 min	675	2 h	5,0
		1050	30 min	700	2 h	2,0
[NIN91]	17Cr-2Ni	1100	30 min	300	2 * 1h30	6,6
		1100	30 min	400	2 * 1h30	6,3
		1100	30 min	450	2 * 1h30	6,0
		1100	30 min	500	2 * 1h30	0,3
		1100	30 min	550	2 * 1h30	0,0
		1100	30 min	600	2 * 1h30	0,0
		1100	30 min	650	2 * 1h30	0,0
[CALo8]	AISI 420	1050		200		3,0
		1050		380		1,0
		1050		540		3,0
		1050		600		2,0
[BAL99]	AISI 431 16Cr-2Ni	1000	30 min	200		7,9
		1070	30 min	200		12,5

Tableau 44 : propriétés mécaniques usuelles du X₄CrNiMo16.5.1 à l'état trempé-revenu, d'après les travaux antérieurs

Auteur	Traitement thermique					Dureté Vickers (N/mm ²)	Traction à 20°C					Résilience				
	T _a (°C)	t _a (h)	T _f (°C)	T _r (°C)	t _r (h)		R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa)	A _r (MPa)	A _t (MPa)	striction (%)	type résilience	unité	géométrie	résilience	TTFD (°C)
[GHE85]	1100					378										
	1020			580		312										
[A&Do7]				400	4		1230	1040		20,8		KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	276	
				480	4		1170	1090		22,7		KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	321	
				550	4		911	841		25,5		KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	319	
				575	4		858	773		24,9		KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	302	
				600	4		848	643		25,2		KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	350	
				620	4		848	535		25,6		KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	362	
		1040		580			1066,33	967		18,3667	51	KCV-20°C		?	123	
	1040		580			1071	961,5		16,25	53,4	KCV-20°C		?	111		
[ALDo4]	1050	1		400	4	364	1080	1060	7		56		J	10*10*55	171	
	1050	1		475	4	374	1120	1090	6		43		J	10*10*55	158	
	1050	1		550	4	355	966	918	9		59		J	10*10*55	214	
	1050	1		625	4	287	886	689	10		66		J	10*10*55	264	
	1050	1		700	4	332	893	850	6		62		J	10*10*55	180	
	1050	1		750	4	340	917	865	6		55		J	10*10*55	140	
	1050	1		475	1	322							J	10*10*55	212	
	1050	1		475	6	353							J	10*10*55	152	
	1050	1		475	8	349							J	10*10*55	161	
	1050	1		475	16	356							J	10*10*55	163	
	1050	1		625	1	358							J	10*10*55	199	
	1050	1		625	6	281							J	10*10*55	253	
	1050	1		625	8	263							J	10*10*55	244	
1050	1		625	16	260							J	10*10*55	246		
[QIN07]	1000	1		525	2	310	1000	909		16			?	5*10*55	39	
	1000	1		550	2	288	873	851		18,4			?	5*10*55	47,3	

(suite du Tableau 44)	Traitement thermique					Dureté Vickers	Traction à 20°C					Résilience				
	T _a (°C)	t _a (h)	T _f (°C)	T _r (°C)	t _r (h)		R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa)	A _r (MPa)	A _t (MPa)	striction (%)	type résilience	unité	géométrie	résilience	TTFD (°C)
[LEY]	1020	1				403										
	1020	1		450		401	1209	1020		21	69	KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	113	
	1020	1		500		353	1096	1005		20	72	KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	196	-50
	1020	1		550		317	975	873		21	74	KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	235	-85
	1020	1		600		292	919	612		22	70	KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	220	-95
	1020	1		650		315	935	579		20	73	KCV _{20°C}	(J/cm ²)	?	226	
[GUI72]	1000	0,5					1147	520	11		57					
	1000	0,5		550			922	775	20		63					
	1000	0,5		600			892	569	22		64					
	1000	0,5		650			961	422	18		66					
	1000	0,5		700			1030	432	13		63					

Annexe E – Techniques expérimentales

Essais de traction

Machine : INSTRON 4507 équipée d'un four à image qui pouvant chauffer à 1000°C
 Température d'essai : 19°C
 Cellule de force : 200 kN
 Vitesse de déformation : $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 Extensomètre : INSTRON type 2620 602 de longueur utile : 12,5 mm avec une course de +/- 2,5 mm
 Éprouvettes : longueur utile 20 mm, section de la partie utile 4 mm

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques avec un système d'accrochage par vissage. Une fois l'éprouvette en place et légèrement pré-chargée, on impose un déplacement de la traverse qui a pour effet d'étirer l'éprouvette, et on mesure l'effort généré par ce déplacement par un capteur de force inséré dans la ligne de charge. L'essai s'arrête à la rupture de l'éprouvette.

Pour obtenir la **courbe de traction** (Figure 180), on calcule la déformation nominale (ou conventionnelle) à partir du déplacement de la traverse : $\epsilon_n = (L - L_0) / L_0$, et la contrainte nominale (ou conventionnelle) à partir de la force : $\sigma_n = F / S_0$ [ASHo8].

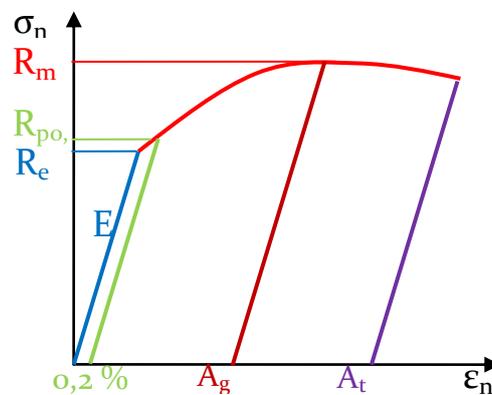


Figure 180 : courbe contrainte nominale⁷ – déformation nominale⁸ typique d'un matériau ductile

Dans un premier temps, la déformation est élastique. La courbe de traction est donc une droite, de pente **E (module de Young)**. Ensuite, la courbe s'infléchit : c'est le début de la déformation plastique. La **limite d'élasticité conventionnelle**, $R_{p0,2}$, est définie par la contrainte donnant 0,2 % de déformation. Le maximum de la courbe de traction détermine la **contrainte de rupture** en traction conventionnelle, R_m , avec une **déformation répartie ou généralisée**, A_g . Après ce point, la déformation se concentre dans une seule zone

⁷ Contrairement à la contrainte vraie, σ : force rapportée à la section de l'éprouvette, S , variable au cours de l'essai.

⁸ Contrairement à la déformation vraie, $\epsilon = \ln(L/L_0)$.

(« étranglement »), c'est la **striction**. La rupture a lieu dans la zone de striction, pour une valeur de contrainte bien supérieure à la valeur conventionnelle et avec un **allongement total, A_t** .

Les essais de traction doivent en général respecter les prescriptions de normes qui définissent la forme, les dimensions, les vitesses d'essai, l'étalonnage de la machine, l'exactitude des appareils, la définition des caractéristiques, les informations à indiquer dans un rapport d'essai. Pour les matériaux métalliques, la **norme de référence est la NF EN 10002-1** : Matériaux métalliques - Essai de traction - Partie 1 : méthode d'essai à température ambiante.

Essais de résilience

Machine : mini-mouton pendule ZWICK RKP50

Énergie disponible : 50 Joules

Température d'essai : de - 196 à + 300°C

Stabilisation en température : ~ 1 hpour atteindre - 100°C puis 20 à 30 minutes de stabilisation ($\pm 2^\circ\text{C}$)

Contrôle température : thermocouple

*Éprouvettes : mini-Charpy entaille en V, 3*4*27 mm*

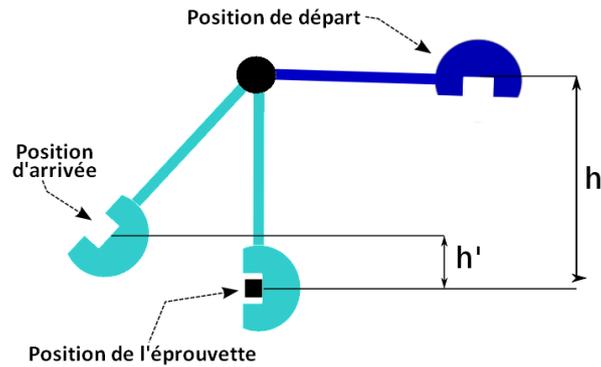
La ductilité d'un matériau dépend de nombreux paramètres, dont notamment la température et la vitesse de déformation. Concernant la température, la plupart des matériaux cristallins sont fragiles à basse température et deviennent ductiles au-dessus d'une certaine **température dite de transition fragile-ductile (TTFD)**.

La transition fragile-ductile peut s'expliquer par la mobilité des dislocations (défauts linéaires propageant la déformation) : le mouvement des dislocations est thermiquement activé (la dislocation bouge par saut d'atomes, donc dépend de l'agitation thermique des atomes). Lorsqu'une dislocation est épinglée à un défaut ponctuel (atome étranger, lacune), elle se libère plus facilement lorsque la température s'élève.

On détermine cette température de transition en testant la **résilience d'une éprouvette entaillée chauffée ou refroidie** ; l'enregistrement de l'**énergie de rupture** (faible lorsque le matériau est fragile) et l'observation du faciès de rupture (clivage ou fracture transgranulaire lorsque le matériau est fragile, cupules d'arrachement lorsque le matériau est ductile) permet de déterminer le mode de rupture.

L'**essai Charpy** a été conçu pour mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette préalablement entaillée. On utilise un mouton-pendule muni à son extrémité d'un couteau qui permet de développer une énergie donnée au moment du choc. Cette énergie est classiquement, dans le cas de la norme européenne, de 300 joules.

L'énergie absorbée est obtenue en comparant la différence d'énergie potentielle entre le départ du pendule et la fin de l'essai.



L'énergie obtenue (en négligeant les frottements) est égale à : $K = m \cdot g \cdot h - m \cdot g \cdot h'$

- m : masse du mouton-pendule
- g : accélération de la pesanteur (environ $9,81 \text{ m.s}^{-2}$)
- h : hauteur du mouton-pendule à sa position de départ
- h' : hauteur du mouton-pendule à sa position d'arrivée

La graduation de la machine permet généralement d'obtenir directement une valeur en joule.

Dans un essai Charpy instrumenté, on peut enregistrer l'évolution de la force en fonction du temps et tracer la courbe Figure 182.

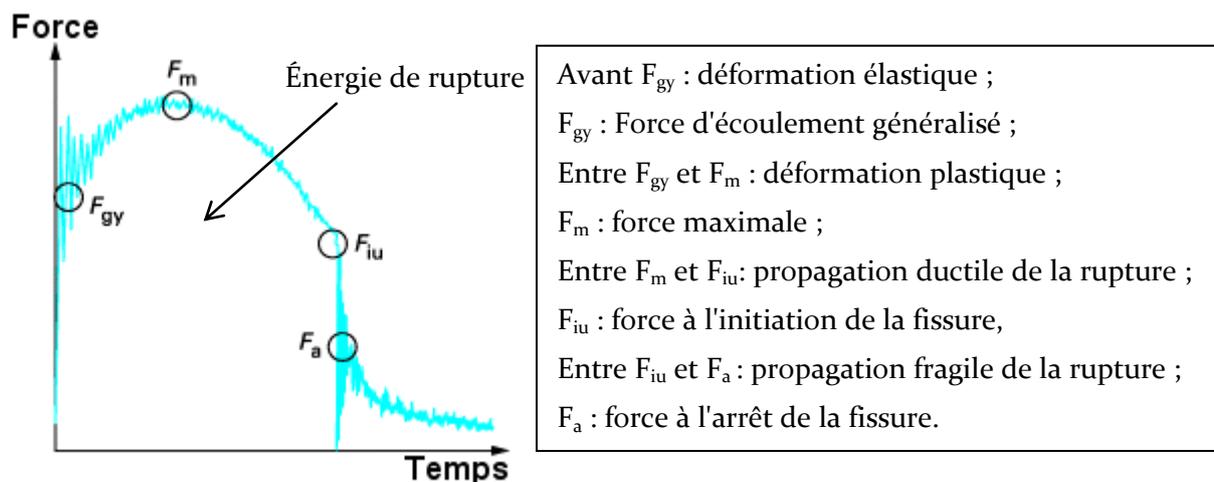


Figure 182 : enregistrement de la force en fonction du temps dans un essai Charpy instrumenté avec les définitions des divers paramètres normalisés

L'aire comprise sous la courbe est l'**énergie de rupture**, résultat le plus communément utilisé. À partir de cet enregistrement, un autre indice de plus ou moins grande fragilité peut être mesuré : il s'agit du **taux de cristallinité**, fraction de la surface de rupture occupée par la rupture fragile par clivages, calculé à partir de la formule suivante :

$$\text{Cristallinité (\%)} = 100 \times (F_{iu} - F_a) / (2 \times F_m - F_{gy}).$$

Les déformations de cisaillement sur les bords latéraux de l'éprouvette s'accompagnent d'une **expansion latérale**. Sa mesure donne elle aussi une indication sur la ductilité. La largeur de l'éprouvette dans la zone rompue est d'autant plus grande que la ductilité est élevée.

L'éprouvette est constituée d'un barreau entaillé par usinage en son milieu. La forme d'entaille la plus fréquente est la forme en V (type A dans la norme ASTM) d'une profondeur de 2 mm. Il existe également une éprouvette avec une entaille en U (type C dans la norme ASTM).

Les dimensions générales des éprouvettes sont les suivantes :

Tableau 45 : dimensions des éprouvettes normalisées pour essais de rupture par choc

Dimensions (mm)	Éprouvette en V	Éprouvette en U
Longueur	55	55
Hauteur	10	10
Largeur	10	10
Hauteur en fond d'entaille	8	5
Rayon en fond d'entaille	0,25	1
Angle de l'entaille	45°	Bords parallèles

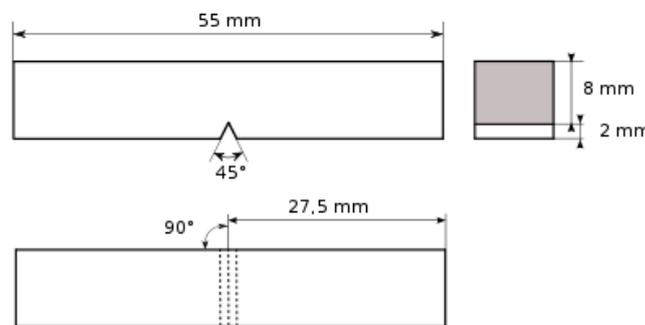


Figure 183 : dimensions et forme de l'éprouvette Charpy en V.

Normes européennes (EN) et internationale (ISO) :

EN 10045-1 : Matériaux métalliques - Essai de flexion par choc sur éprouvette Charpy - Partie 1 : méthode d'essai.

EN 10045-2 : Matériaux métalliques - Essai de flexion par choc sur éprouvette Charpy - Partie 2 : vérification de la machine d'essai (mouton-pendule).

NF EN ISO 14556/A1 Octobre 2006 : Aciers - Essai de flexion par choc sur éprouvette Charpy à entaille en V - Méthode d'essai instrumenté - Amendement 1 : annexe D - Essai de flexion par choc instrumenté sur éprouvettes Charpy à entaille en V de dimensions réduites

Notons que ce type d'essai technologique ne fournit pas de valeur intrinsèque du matériau mais des données relatives à la géométrie et aux conditions des essais. Pour cette raison et afin d'obtenir un ensemble de résultats comparables entre eux, les essais de résilience réalisés au cours de la thèse ont suivi les mêmes caractéristiques que ceux pratiqués sur les pièces industrielles. Pour des questions de prélèvement sur pièce et de quantité de matière disponible, la géométrie choisie n'est pas celle préconisée par la norme, mais de dimension inférieure (mini-Charpy).

Microdureté

Microduromètre : Buehler 5104
Étalon : 300 HV ± 8,4
Charge : 100 gf ~ 1 N
Dimension typique de l'empreinte : d ~ 23 µm
Pas entre deux empreintes : 100 µm

Le principe des essais de dureté est simple : un pénétrateur indéformable laisse une empreinte dans le matériau à tester. On mesure les dimensions de l'empreinte et on en déduit la dureté.

Dans une première approche, on peut relier de manière assez simple la limite d'élasticité R_e avec la surface de l'empreinte : plus l'objet pénétrant s'enfonce, plus la surface S de pression s'agrandit, donc la force F étant constante, plus la contrainte diminue. Lorsque la contrainte n'est plus suffisante pour déformer plastiquement le solide à tester, l'objet pénétrant s'arrête, et on a donc : $R_e = F / S$.

Cependant, les résultats sont différents suivant le protocole et le dispositif d'essai utilisés car ce calcul simplifié prend en compte la surface de la projection de l'empreinte au lieu de la vraie surface de l'empreinte. D'autre part, il ne tient pas compte de l'écroûissage, qui est différent pour chaque type d'essai.

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant, de base carrée et d'angle au sommet entre les faces égal à 136° . L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 à l'aide d'un microscope optique. La valeur utilisée pour le calcul est la moyenne de d_1 et d_2 , notée d .

Dureté Vickers HV = $K \cdot (\text{charge de l'essai}) / (\text{aire de l'empreinte})$; avec $K = 1 / (\text{accélération de la pesanteur}) = 0,102$ et charge de l'essai = $2 F \sin (136^\circ/2)$.

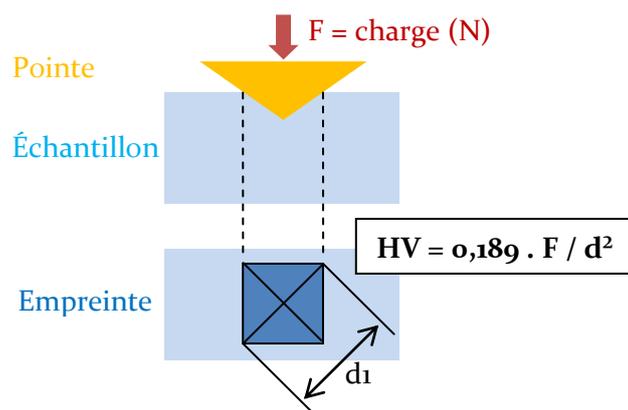


Figure 184 : schéma de principe de la dureté Vickers

Norme internationale (ISO) et européenne (EN) :

EN ISO 6507-1 : Matériaux métalliques - Essai de dureté Vickers - Partie 1 : méthode d'essai

Pouvoir Thermoélectrique : PTE

Machine : APPAREIL DE MESURE DE POUVOIR THERMO-ELECTRIQUE

Température ambiante

Blocs en CUIVRE

Bloc chaud : 25°C

Bloc froid : 15°C

Calibration : Cuivre et aluminium

Incertitude : +/- 0,02 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$

*Éprouvettes : 1*10*50 mm*

Le pouvoir thermoélectrique est une grandeur physique qui est très sensible aux défauts (atomes étrangers, précipités, dislocations...) pouvant être rencontrés dans la microstructure des alliages métalliques. Par ailleurs, par rapport à d'autres techniques (comme la résistivité électrique, par exemple), la mesure de PTE présente l'avantage d'être très simple et rapide à mettre en œuvre et d'être indépendante de la géométrie des échantillons utilisés. Cette technique, développée par l'INSA de Lyon [Techniques de l'Ingénieur 9 - 2005 RE 39 - 1], est basée sur l'effet Seebeck (principe en annexe).

L'appareil de mesure du PTE est schématisé sur la Figure 185. On utilise des échantillons en forme de plaquette de faible section ($50 \times 10 \times 1$ mm).

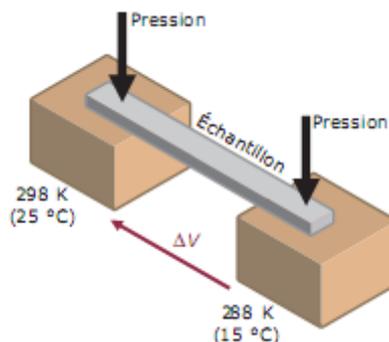


Figure 185 : principe de la mesure du PTE

L'échantillon est plaqué à ses extrémités sur deux blocs de cuivre servant de référence et maintenus respectivement aux températures $T = 15^\circ\text{C}$ et $T + \Delta T$, où $\Delta T = 10^\circ\text{C}$. L'écart de température ΔT entre les points de contact échantillon-référence est déterminé par des couples thermoélectriques de faible section. Le pouvoir thermoélectrique relatif au métal de référence, $S = \Delta V / \Delta T$, à la température $T + \Delta T/2$ (20°C), est calculé à chaque instant. La durée d'une mesure est de l'ordre de la minute.

Principe du PTE : effet Seebeck

Lorsque l'on établit un gradient thermique aux jonctions d'un couple de métaux, un mouvement collectif d'électrons tend à apparaître. Le pouvoir thermoélectrique consiste en l'apparition d'une différence de potentiel électrique sous l'effet d'un gradient thermique

appliqué aux jonctions d'un couple de métaux. Il s'agit de l'effet Seebeck [1]. Ce dernier se manifeste dans un circuit constitué par deux métaux différents A et B, qui est schématisé sur la Figure 186.

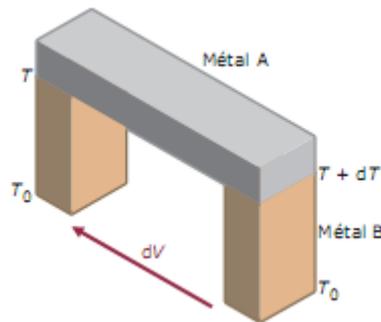


Figure 186 : effet Seebeck

Les deux jonctions entre les métaux A et B sont portées à des températures voisines T et $T + dT$. Il apparaît alors aux bornes de B maintenues à une même température une différence de potentiel dV due à l'effet thermoélectrique. La différence entre les PTE absolus des métaux A et B à la température T , $S_{A/B} = S_A - S_B$, est égale au rapport dV/dT lorsque dT tend vers zéro. L'effet Seebeck ne permet pas la détermination directe du PTE absolu mais, connaissant S_B , il est possible d'en déduire S_A .

Plusieurs travaux ([5] à [12]) ont montré que le PTE d'un métal est perturbé à divers degrés par tous les défauts du réseau cristallin (atomes de soluté, précipités, dislocations...), qui sont susceptibles de modifier les propriétés électroniques ou élastiques de la matrice et d'induire une variation de PTE, de sorte que le PTE d'un métal (S^*) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$S^* = S_o^* + \Delta S_{ss} + \Delta S_{pré} + \Delta S_{dis}$$

avec S_o^* : PTE du métal pur (sans défauts),

ΔS_{ss} : variation de PTE engendrée par des atomes en solution solide,

$\Delta S_{pré}$: variation induite par des précipités,

ΔS_{dis} : variation provoquée par l'introduction de dislocations.

Dilatométrie absolue

Machine : "SETSYS EVOLUTION" de marque SETARAM
Température : 20°C à 2400°C
Sensibilité : < 1 µm
Matériau canne : Graphite
Thermocouple : thermocouple de type S
Échantillons : Ø = 5 mm, L₀ = 12 mm
Logiciel : SETSYS
Matériaux blancs : pyros et poco

Machine : "DT1000" de marque ADAMEL-LHOMARGY
Température : -150°C à 1350°C
Sensibilité : < 1 µm
Matériau canne : silice
Thermocouple : thermocouple de type K
*Échantillons : 2*2*12 mm*
Logiciel : Supervision DT1000
Matériau blanc : pyros

Les évolutions structurales ont été suivies à l'aide d'un dilatomètre conventionnel (SETARAM) et d'un dilatomètre de trempe (ADAMEL-LHOMARGY DT1000).

L'intérêt du dilatomètre de trempe réside dans les vitesses élevées de chauffage et de refroidissement qu'il est capable de maîtriser grâce à une programmation électronique spécifique. Le chauffage se fait par un four à rayonnement direct de très faible inertie thermique et le refroidissement est assuré par une circulation d'hélium ($V_R \sim 200^\circ\text{C/s}$). Si on veut refroidir jusqu'à une température négative (-150°C), l'hélium est préalablement refroidi dans un serpentin plongé dans l'azote liquide. Pour un contrôle optimal de la température, le thermocouple est soudé sur l'éprouvette, à mi-hauteur.

Pour les deux appareils, les contributions instrumentales de dilatation ont été mesurées avec le matériau – étalon : pyros 56 dont les coefficients de dilatation sont connus jusqu'à 1200°C .

Méthode de dépouillement classique : segments inverses

La méthode de dépouillement classique pour extraire la fraction d'austénite formée au cours des cycles dilatométriques est celle des segments inverses. La Figure 187 schématise le principe de cette méthode. L'acquisition au cours du chauffage est représentée par la courbe bleue (dilatation relative en fonction du temps).

Lorsque la température de l'échantillon augmente, l'agitation thermique est responsable de l'augmentation du paramètre de maille, et donc de la dilatation thermique de l'échantillon. La dérivée de la courbe dans sa partie initiale linéaire est représentative du coefficient d'expansion thermique (acronyme anglais fréquemment utilisé : CTE pour Coefficient of Thermal

Expansion) de la phase pure. Lorsque d'autres phénomènes entrent en jeu (transformation de phases, précipitation, dissolution...), la linéarité n'est plus respectée, on ne peut plus parler de CTE. Le passage d'une structure cubique centrée (martensite) à une structure cubique faces centrées (austénite) est synonyme de variation du paramètre de maille et de la compacité qui engendrent une contraction macroscopique de l'échantillon.

Le raisonnement s'appuie sur les hypothèses suivantes :

1. Avant et après la contraction due à la transformation cristalline, la structure de l'échantillon est celle d'une phase pure (phase mère au début, phase fille à la fin).
2. Dans la gamme de température où a lieu la transformation de phase, les coefficients de dilatation thermique des phases mère et fille sont constants,

Si ces hypothèses sont justes, on peut tracer les tangentes aux parties linéaires pour connaître la dilatation théorique de chaque phase pure dans la zone de mélange. Par une simple règle de proportionnalité, on accède alors aux proportions des deux phases dans le mélange, en fonction de la température : $\% \text{ phase 2} = AC / AB$.

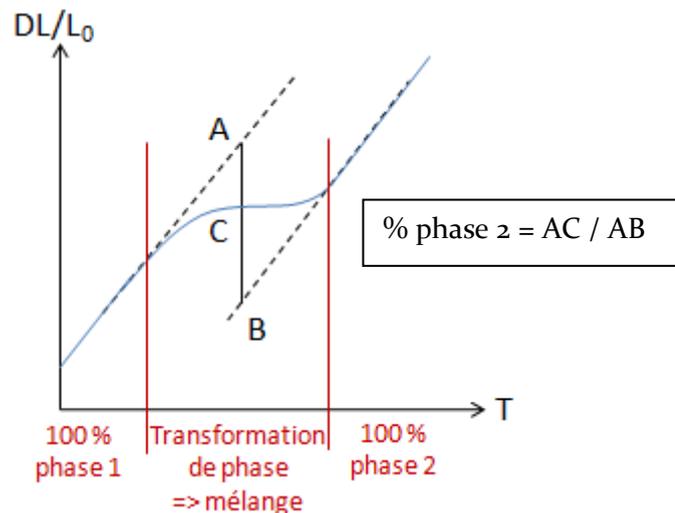


Figure 187 : schéma de la méthode des segments inverses appliquée à la transformation de phase en dilatométrie

Dans notre cas, nous verrons que l'hypothèse 1 n'est pas vérifiée, cependant, avant la transformation de phase, les proportions du mélange de phases sont constantes en fonction de la température, on peut donc toujours appliquer le raisonnement, tout en sachant que les CTE ne correspondent pas à des phases pures mais à des mélanges stables.

Calorimétrie

Machine : "Multi-HTC" de marque SETARAM
Sensibilité : < 1 J/g
Matériau canne : alumine
Mesure de flux de chaleur par 20 thermocouples
Grand volume d'analyse = 600 μ l
Échantillons : $\varnothing = 5$ mm, $L_0 = 12$ mm
Logiciel : SETSYS

Lorsqu'un système subit une réaction de transformation sous l'effet d'un chauffage ou d'un refroidissement, sa température évolue différemment de celle d'un matériau inerte à la chaleur. La calorimétrie différentielle à balayage (acronyme anglais : DSC) permet de mesurer le flux de chaleur de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon à la même température que la référence inerte. Lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée entre l'environnement et l'échantillon :

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

où Q est la quantité de chaleur échangée (J), ΔT la différence de température (K), C_p la capacité thermique massique ($J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$), et m la masse de l'échantillon ou de la référence (g). Le sens de cet échange dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Selon la convention adoptée pour les variations de capacité thermique, le flux de chaleur est compté positivement pour une réaction de l'échantillon nécessitant un apport de chaleur (réaction endothermique), et le pic de réaction correspondante est représenté vers le haut.

Une ligne de base instrumentale est obtenue à partir du signal enregistré lors d'un cycle de variation de température appliqué à deux creusets vides de masse équivalente. Cette ligne de base pourra être soustraite du signal obtenu, dans les mêmes conditions (creusets, vitesse de programmation, nature et débit de gaz), à partir du matériau dont on veut étudier le comportement thermique.

L'appareil "Multi-HTC" de marque SETARAM est équipé d'un four fonctionnant entre 20 et 1400°C, utilisant des rampes de chauffage et de refroidissement comprises entre 0,01°C/min et 20°C/min. Les mesures de température et de flux de chaleur sont systématiquement corrigées à l'aide de polynôme de correction déduit d'un étalonnage préalable sur des métaux purs.

DRX

Goniomètre : Bruker D8 Advance
Source : Cu
Détecteur : Vantec
Élément chauffant : platine
Contrôle de la température : thermocouple à 1 mm de la surface
Chambre basse température : Anton Paar TTK450
Refroidissement : azote liquide + filament chauffant
Contrôle de la température : thermocouple Pt100

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés par un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie θ - θ , avec une anode de cuivre. Le signal était collecté par un détecteur haute capacité Vantec. Un échantillon brut de trempe, de dimensions 1 x 10 x 10 mm a été introduit dans la chambre in situ, sous un flux continu d'hélium. L'élément chauffant, en platine, peut atteindre 1200°C. L'alignement en z de la surface de l'échantillon a été réalisé à l'aide du pic de diffraction le plus intense : α (110).

Un premier spectre de diffraction est acquis à température ambiante, puis un rinçage d'une heure à l'hélium nettoie l'atmosphère de la chambre. Ensuite, l'échantillon est chauffé à une vitesse d'un degré par seconde jusqu'au premier palier, à 400°C. Pour un contrôle optimal de la température, le thermocouple et la surface sont en contact direct. Après une minute de mise à température de l'échantillon, une acquisition d'une seconde est enregistrée tous les 0,025°. Entre deux paliers successifs, la vitesse de chauffe est rapide : 1°C/s.

Méthode de Rietveld pour le dosage des phases

La détermination des fractions de phase a été réalisée par analyse quantitative de Rietveld sous deux programmes différents : Topas de Bruker AXS et FullProf. Tous deux s'appuient sur une analyse graphique du profil et un ajustement par la méthode des moindres carrés. Deux structures cristallines ont été considérées :

- une structure cubique centrée de groupe d'espace $Im\text{-}3m$ (229) : martensite et ferrite δ ;
- une structure cubique faces centrées de groupe d'espace $Fm\text{-}3m$ (225) : austénite γ .

A partir de concentrations arbitraires, on simule le diffractogramme que l'on obtiendrait, en utilisant la théorie de la diffraction. Puis, on ajuste les concentrations afin de rapprocher le diffractogramme simulé du diffractogramme mesuré (méthode des moindres carrés).

Pour obtenir informatiquement le spectre théorique voulu, l'expérimentateur peut affiner plusieurs paramètres :

- les paramètres de maille,
- le taux de cristallinité,
- la forme des pics (Gaussien ou Lorentzien) et ajustant le coefficient etc.,
- la forme du pied des pics (Coefficients de Caglioti),
- le bruit de fond (polynôme de degré 5 en général),

- le décalage d'origine,
- le facteur d'échelle...

La méthode de Rietveld est une méthode sans étalon, mais elle nécessite d'acquérir un diffractogramme sur une grande plage angulaire avec une bonne précision (donc une mesure longue), c'est la seule exploitable si l'on ne peut pas utiliser de pics isolés (problèmes de superposition de pics).

Microscopie

Optique

*Microscope : Olympus IX70, Zeiss Axiovert 200 MAT
Platine inversée, lumière polarisée
Grossissements : x50, x100, x200, x500, x1000
Calibration : mire 1 mm Olympus
Logiciel : analySIS FIVE
Technique pour la mesure de la taille de grains : 4 lignes Heyn
Logiciel taille de grain : PIMtallo 1.22*

MEB

*Marque : FEG JEOL JSM 6400F
EDS : OXFORD Instruments (logiciel Inca)*

MET

*Marque : JEOL JEM 2100 LaB₆
Logiciel : digital micrograph
EDS : JEOL JED 2300 (Analysis Program)*

Grands instruments

Diffraction de neutrons au Laboratoire Léon Brillouin

Réacteur : Orphée
 Ligne : 3T2
 Longueur d'onde : 1,225 Å
 Durée d'acquisition : 24 heures

Nous avons utilisé le diffractomètre de poudre haute résolution 3T2 schématisé par la Figure 188. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 46.

Tableau 46 : caractéristiques du diffractomètre 3T2

Type d'instrument	Diffractomètre 2 axes	
Monochromateur	Ge (335) focalisé verticalement	
Longueur d'onde incidente	1,225 Å	
Collimation	α_1 variable : 10', 14', 21'	
Taille maximale de faisceau sur l'échantillon	20 x 60 mm ²	
Détecteurs	50 détecteurs ³ He, espacés de 2,4°	
Plage angulaire	5 < 2 θ < 122°	
Pas typique $\Delta(2\theta)$	0,05° (minimum 0,02°)	
Flux maximal sur l'échantillon ($\alpha_1 = 10'$)	10 ⁶ n cm ⁻² s ⁻¹	
Durée d'acquisition typique ($\alpha_1 = 10'$)	12 h < ΔT < 24 h	
Flux relatif et paramètres de profil Cagliotti		
$\alpha_1 = 10'$	$\Phi = 1$	U = 0,255, V = - 0,385, W = 0,196
$\alpha_1 = 14'$	$\Phi = 1,15$	U = 0,311, V = - 0,429, W = 0,201
$\alpha_1 = 21'$	$\Phi = 1,25$	U = 0,432, V = - 0,547, W = 0,232
Asymétrie (Van Laar & Yelon)		S_L = 0,031, D_L = 0,056

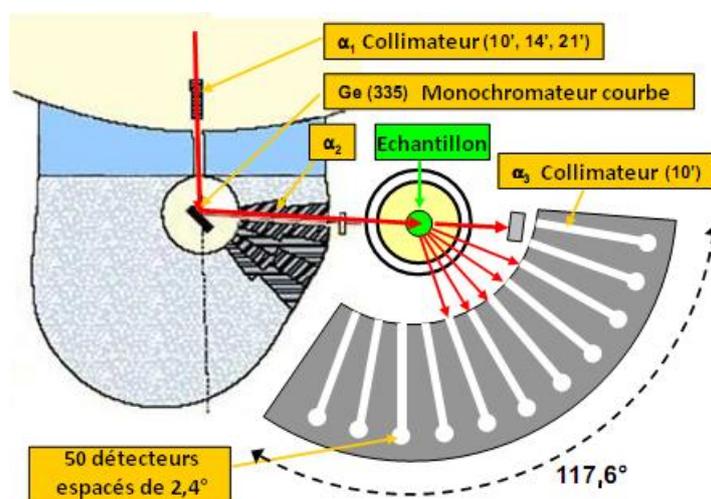


Figure 188 : diffractomètre de poudre haute résolution 3T2

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) : synchrotron SOLEIL

Synchrotron : SOLEIL

Ligne : MARS

Energies des niveaux K : Fe = 7112 eV ; Ni = 8333 eV ; Cr = 5989 eV

Détecteur : monoélément, SDD Rontec, en fluorescence

La ligne de lumière MARS (Figure 189) que nous avons utilisée est destinée aux recherches en biologie, chimie et physique sur la matière radioactive (émetteurs α , β , γ et neutrons) à partir du rayonnement synchrotron. Grâce à ses caractéristiques spécifiques, l'activité radioactive globale présente sur la ligne pourra être au plus de 185 GBq. Mais en septembre 2009, lorsque nous avons réalisé nos mesures, la ligne était encore en phase de test sur échantillons « froids ». Le Tableau 47 résume les caractéristiques de la ligne MARS.

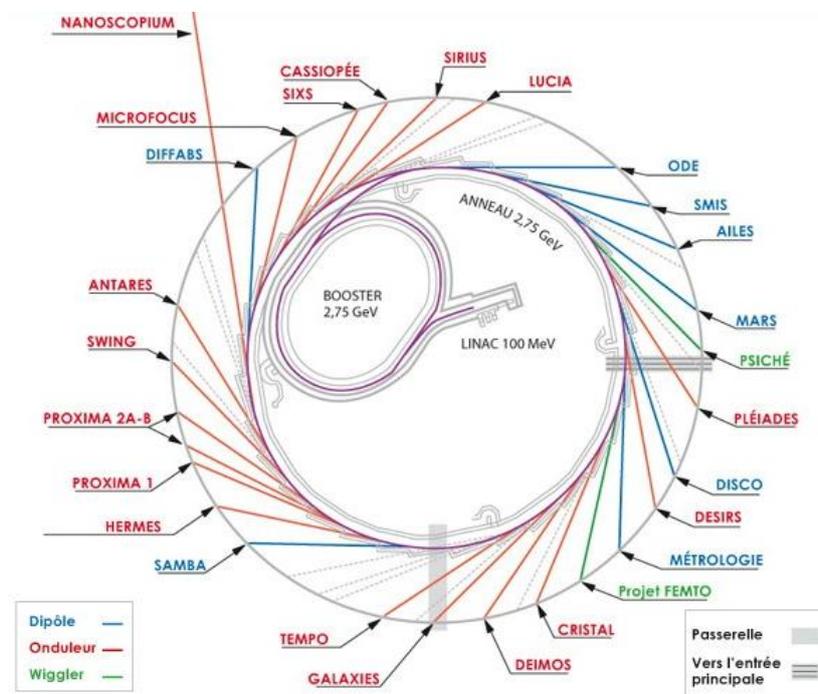


Figure 189 : lignes de lumière du synchrotron SOLEIL

Tableau 47 : caractéristiques de la ligne MARS

Gamme d'énergie	entre 3,5 et 36 keV (faisceau focalisé)
Résolution en énergie	$\Delta E/E < 3 \cdot 10^{-4}$
Source	Dipôle, acceptation horizontale de 3 mrad
Optiques	Association originale de deux grands miroirs et de deux monochromateurs (DCM et SCM)
Taille de faisceau sur l'échantillon	de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ à $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ en fonction de la configuration optique (FWHM)
Flux sur l'échantillon	environ $4 \cdot 10^{+12}$ Phot/s @ 10 keV (courant de faisceau de 500 mA)

Four de trempe "haute température"

Marque : Pyrox

Température maximale : 1400°C

Atmosphère : hélium statique à pression atmosphérique

Thermocouple : 1 type S

Mode de refroidissement : zone froide du four, sous hélium dynamique

Éprouvettes : dilatométrie, PTE, microscopie, dureté

Four de recuit

Marque : Adamel Lhomargy RT5HT

Température maximale : 1250°C

Atmosphère : faible balayage d'hélium

Thermocouples : 3 thermocouples de type K

Mode de refroidissement : trempe à l'eau manuelle, température non contrôlée

Éprouvettes : calorimétrie, traction, résilience (emballées dans un feillard inox)