

Etude des mécanismes physiques responsables des évolutions microstructurales des aciers perlitiques au cours du tréfilage et du vieillissement post-tréfilage

Aude Lamontagne

► To cite this version:

Aude Lamontagne. Etude des mécanismes physiques responsables des évolutions microstructurales des aciers perlitiques au cours du tréfilage et du vieillissement post-tréfilage. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT: 2014ISAL0109. tel-01232032

HAL Id: tel-01232032 https://theses.hal.science/tel-01232032

Submitted on 22 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés. Nº d'ordre 2014-ISAL–XXXX

Année 2014

THÈSE

Etude des mécanismes physiques responsables des évolutions microstructurales des aciers perlitiques au cours du tréfilage et du vieillissement post-tréfilage.

Présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le GRADE DE DOCTEUR

École doctorale :

Matériaux de Lyon

par

Aude LAMONTAGNE

Ingénieur en Sciences des Matériaux

Thèse soutenue le 21 novembre 2014 devant la Commission d'examen

Jury

Alexis Deschamps	Professeur	Président
Javier Gil Sevillano	Professeur	Rapporteur
Sabine Denis	Professeur	Rapporteur
XAVIER SAUVAGE	Chargé de recherches	Examinateur
Xavier Kleber	Professeur	Directeur
Véronique Massardier	Maître de conférence	Directeur
Daniele Mari	Maître de conférence	Directeur
Pierre Morisot	Docteur	Invité
David Embury	Professeur	Invité

MATÉIS - UMR CNRS 5510 - INSA de Lyon 25 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex (FRANCE)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

SIGLE **ECOLE DOCTORALE** NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE CHIMIE DE LYON M. Jean Marc LANCELIN CHIMIE http://www.edchimie-lyon.fr Université de Lyon - Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 Sec : Renée EL MELHEM 69622 VILLEURBANNE Cedex Bat Blaise Pascal Tél: 04.72.43 13 95 3^e etage directeur@edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, M. Gérard SCORLETTI E.E.A. AUTOMATIQUE Ecole Centrale de Lyon http://edeea.ec-lyon.fr 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN Tél: 04.72.18 60.97 Fax: 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Gerard.scorletti@ec-lyon.fr EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, Mme Gudrun BORNETTE E2M2 MODELISATION CNRS UMR 5023 LEHNA http://e2m2.universite-lyon.fr Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel Insa : H. CHARLES 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@ univ-lyon1.fr **INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** Mme Emmanuelle CANET-SOULAS **EDISS** http://www.ediss-lyon.fr INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon Sec . 696621 Villeurbanne Insa : M. LAGARDE Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr **INFORMATIOUE ET MATHEMATIOUES** Mme Sylvie CALABRETTO INFOMATHS LIRIS - INSA de Lyon http://infomaths.univ-lyon1.fr Bat Blaise Pascal Sec :Renée EL MELHEM 7 avenue Jean Capelle Bat Blaise Pascal 69622 VILLEURBANNE Cedex 3^e etage Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr M. Jean-Yves BUFFIERE **MATERIAUX DE LYON** http://ed34.universite-lyon.fr INSA de Lyon **Matériaux** MATEIS Secrétariat : M. LABOUNE Bâtiment Saint Exupéry PM: 71.70 -Fax: 87.12 7 avenue Jean Capelle Bat. Saint Exupéry 69621 VILLEURBANNE Cedex Ed.materiaux@insa-lyon.fr Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, M. Philippe BOISSE MEGA ACOUSTIQUE INSA de Lyon http://mega.universite-lyon.fr Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard Secrétariat : M. LABOUNE 25 bis avenue Jean Capelle PM: 71.70 -Fax: 87.12 69621 VILLEURBANNE Cedex Bat. Saint Exupéry Tél:04.72.43.71.70 Fax:04 72 43 72 37 mega@insa-lyon.fr Philippe.boisse@insa-lyon.fr M. OBADIA Lionel ScSo* ScSo http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Université Lyon 2 86 rue Pasteur Sec : Viviane POLSINELLI 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

INSA Direction de la Recherche – Écoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

ii

"La réussite est comme l'ascension d'une montagne : il faut travailler en équipe, faire face aux obstacles ainsi qu'aux intempéries... Mais peu importe, nous atteignions toujours le sommet."

Martin Plaquette

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Remerciements

L'écriture des remerciements... Cet instant qui marque la fin d'une époque : quand on en arrive là, c'est en théorie que tout est terminé, qu'il ne nous reste qu'à remercier les personnes qui ont contribué à la réussite du projet. Après avoir rédiger un manuscrit de thèse, ce ne sont pas les remerciements qui vont me faire peur, n'est-ce pas? Et pourtant me voilà aujourd'hui devant une page blanche, sans savoir comment commencer... Comment trouver les mots justes pour remercier tous ceux qui m'ont aidée à faire avancer ce projet, qui m'ont soutenue et même supportée, sans oublier personne?

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury et tout particulièrement Alexis DESCHAMPS pour avoir endossé le rôle de président de jury, Sabine DENIS et Javier GIL SEVIL-LANO pour avoir accepté la lourde tâche de rapporter mon manuscrit et David EMBURY pour les discussions sur le sujet et pour ses remarques éclairées. Sans oublier évidemment Xavier SAU-VAGE non seulement pour son rôle d'examinateur mais aussi pour m'avoir initiée aux joies de la Sonde Atomique Tomographique, pour sa disponibilité et pour son esprit critique à l'origine de nos longues discussions : mon plus grand regret sera de n'avoir jamais pu te convaincre sur la présence de ces fameux précipités... Malheureusement, mon "capital chance" n'a pas suffit à les observer !

J'adresse maintenant mes plus sincères remerciements à mes trois directeurs de thèse pour m'avoir accompagnée tout au long de ces trois années de recherche et pour m'avoir supportée dans tous les sens du terme !

Tout d'abord, merci Xavier de m'avoir donné l'opportunité de découvrir ce sujet et d'avoir su me transmettre le goût de la métallurgie pendant mes trois années en SGM (moi qui me destinais pourtant, en tant que limougeaude, aux matériaux céramique... j'espère qu'on me pardonnera cette infidélité!). Mais surtout merci pour tout le reste, entre remontage de moral et discussions passionnées sur "L'amour est dans le pré"! Désolée, j'ai lâché le morceau! De toute façon, vu la taille de mes bras, je sais qu'il n'y aura pas de représailles!

Merci Véronique pour le soutien tant scientifique que moral ainsi que pour votre disponibilité sans égale. Votre persévérance et votre rigueur ont indiscutablement participé à l'aboutissement et à la qualité de ce travail.

Et enfin, merci Daniele pour m'avoir fait découvrir la spectroscopie mécanique, bien qu'elle ne m'ait pas encore livré entièrement ses secrets... Et merci pour ces discussions interminables durant lesquelles, heureusement, mon esprit critique n'a jamais eu raison de votre optimisme.

Cette thèse n'aurait pu avoir lieu sans le soutien de Philippe ESNAULT, responsable du service

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

GBM/TI/RM consacré aux renforts métalliques de Michelin. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Sébastien HOLLINGER pour tous les échanges que nous avons eu tout au long de ces trois années de thèse.

J'adresse maintenant mes plus chaleureux remerciements à Pierre MORISOT pour son dynamisme, sa rigueur et son organisation qui ont pleinement participé à la réussite de cette thèse. Merci pour nos longues discussions tardives et pour tes (nombreuses!) questions toujours pertinentes qui ont permis de mettre le doigt sur les points à approfondir. Pour un premier encadrement de thèse, tu t'en es plutôt bien tiré malgré mon sale caractère!

Je remercie également Benoit RENAUX pour son aide et sa disponibilité au cours de mes périodes à Clermont-Ferrand. Nos courses effrénées entre la M+E et le congélateur, nos méthodes de prélèvement d'échantillons dignes de Mac Gyver et notre séance de déroulage du fer pur resteront dans les annales !

Et évidemment, un grand merci à "Tonton", le tréfileur de l'extrême, ainsi qu'à Olivier sans qui aucune étude n'aurait été possible!

Enfin, je souhaitais remercier l'ensemble des membres de l'équipe pour l'accueil chaleureux et l'aide qu'ils m'ont apporté à chacune de mes visites. Mais au delà de tout ça, je vous remercie de m'avoir donné l'opportunité de participer à mon premier tournoi de foot! Et vu mon niveau, je ne comprends vraiment pas pourquoi l'OL n'a pas voulu de moi! Plus qu'à retenter ma chance au Creusot Football Club!

Arrive maintenant la plus longue partie de ces remerciements... Je me demande évidemment comment remercier tous les membres du groupe METAL pour ces (presque) 4 années passées dans une si bonne ambiance...

Je tenais tout d'abord à remercier Michel et particulièrement Damien, mon Dieu de la métallurgie (voilà Benoit, je l'ai dit!) pour m'avoir initiée aux joies de la recherche. Si j'en suis là, c'est un peu à cause de vous/grâce à vous (au choix... l'avenir nous le dira!). Peut-être même Damien, qu'on arrivera un jour à travailler ensemble?!

Un grand merci à tous les autres permanents du labo pour leur bonne humeur et leur soutien avec une mention spéciale à Jean-Yves 1.0 pour la remotivation pré-soutenance, ainsi qu'à Frida, la maman du labo.

Merci à l'ensemble des membres de l'atelier électronique du laboratoire pour leur aide et leur réactivité. Et un grand merci à Claude ESNOUF pour les discussions et l'aide précieuse en microscopie : je suis quand même bien frustrée que ça n'ait pas fonctionné !

Sans oublier évidemment mes compagnons, les "esclaves"^{©Sébastien Dézécot} du labo, toutes générations confondues! Merci à tous pour ces souvenirs inoubliables!

Loic, pour les cours de ski, en espérant progresser à nouveau dans tes traces !

Auriane, pour ta bonne humeur, tes conseils, nos repas du midi toujours bien animés et ton amour des blattes !

Carole, pour le soutien psychologique récurrent...

Jean-Yves 2.0, pour ton pain maison, ton kougelhopf et nos discussions alpines.

Joël, pour le service informatique et la recette de ton fameux cake poulet-estragon.

Vincent, pour avoir eu tort au moins une fois : Limoges est bel et bien une ville!

Itziar, pour ta gentillesse et l'approvisionnement régulier en jambon serrano.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

vi

Jonathan, pour tes conseils précieux et ta passion communicative de la science.

Sandrine, pour tous les bons moments passés ensemble et nos parties de squash toujours d'un grand niveau !

Benoit, pour ta demande en mariage... Je me demande encore pourquoi j'ai refusé... D'autant plus que la pêche côtière il n'y a que ça de vrai!

La jeune génération qui ne comprend pas l'intérêt d'avoir un Vito aménagé! Sébastien, Josselin, William, Juan et Morgane, merci d'avoir supporté mon caractère autoritaire (j'espère d'ailleurs que j'ai bien rendu les pendentifs que j'aurais éventuellement emprunté à certains! ©).

La dernière fournée, Mélanie, Thibaud, Aléthéa. Merci pour m'avoir permis de participer à mon quatrième et dernier repas de Noël. Je suis rassurée, l'ambiance du groupe est entre de bonnes mains!

Et enfin, merci à Paul, Antoine et Xavier, ma génération. Merci Paulo, mon cher co-bureau! Comment tu t'en sors depuis que ta secrétaire est partie du bureau?! En tout cas, le mien maintenant me semble bien vide... Avec qui vais-je avoir mes périodes de mutisme et avec qui je vais pouvoir discuter pendant des heures quand je n'en peux plus?

Antoine, est-ce que je dois vraiment te dire merci?! Dire que mon bureau va rester rangé maintenant et que je ne retrouverai plus de polystyrène dans mes affaires... Ca me rendrait presque nostalgique finalement... Mais malgré tout ce que tu m'as fait subir, je te remercie pour toutes nos discussions, tes mojitos, ta paëlla et tes cannelés! C'est quand que je reviens manger?!

Et Xavier, tu croyais t'être débarrasser de moi?! En espérant que nos projets respectifs nous emmènent à travailler ensemble en région Bourgogne!

Et maintenant, certainement le plus important, ma famille... Je remercie du fond du coeur mes parents à qui je dois toute cette réussite... Vous m'avez donné la possibilité de faire ce que j'aime, et au fond je pense que c'est le principal. Maman, merci d'avoir été là, pour les bons moments et les moins bons aussi... Et Papa, je te dois ma force de travail et ma ténacité qui m'ont permis d'arriver au bout de ces trois ans de recherche.

Mais je dois aussi exprimer toute ma gratitude envers mes deux grandes soeurs : comment aurais-je pu réussir cette thèse sans votre aide?! Vous m'avez convaincue : les dégringolades dans les escaliers à 2 ans et les chutes la tête la première sur le béton à 4 ans ont dû jouer un rôle prépondérant dans la réussite de ce projet!

Pour terminer, Romain, je voulais te remercier tout simplement. Cette thèse, c'est aussi un peu la tienne... Merci pour ta présence au quotidien, pour ta patience et ta confiance en moi. Merci d'avoir été là et de m'avoir soutenue pendant les moments de doute et de remise en cause... Mais surtout, merci pour nos évasions montagnardes, pour les baignades dans les lacs d'altitude, pour les couchers de soleil sur le Mont-Blanc à 2800 m : ces échappées-belles à deux, ces bouffées d'air frais au sens propre comme figuré, ont joué un grand rôle dans cette thèse...

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Résumé

Les câbles métalliques utilisés pour le renforcement des pneumatiques sont obtenus par assemblage de fils fins produits par tréfilage d'un fil d'acier perlitique à teneur en carbone proche de la composition eutectoïde. La mise en forme par tréfilage a pour but, d'une part de donner au fil son diamètre final et, d'autre part de l'écrouir et lui conférer une très haute résistance mécanique (3500 MPa environ pour des fils de diamètre de 200 μ m environ). L'objectif actuel est de porter cette résistance à un niveau proche de 5000 MPa afin d'abaisser la quantité d'acier de renfort et de diminuer ainsi le poids et le coût des pneumatiques.

Toutefois l'obtention de fils à ultra-haute résistance (5000 MPa) se voit confronter à deux obstacles majeurs. En effet, le renforcement de l'acier au cours de l'étape de tréfilage engendre des évolutions microstructurales et mécaniques très importantes qui provoquent l'apparition d'une fragilisation des fils. Ce phénomène est considéré comme le seuil de tréfilabilité au-delà duquel le fil ne peut plus être renforcé par écrouissage. Au-delà de cette fragilisation prématurée du fil, un phénomène de vieillissement post-tréfilage provoque lui aussi une évolution de la microstructure et une perte de la ductilité au cours du temps à température ambiante ou encore suite à des traitements thermiques basse température (< 200°C). Cette instabilité des fils dans le temps peut être fortement pénalisante pour leur mise en assemblage en vue d'obtenir les renforts métalliques puisqu'elle est responsable de nombreuses ruptures des fils.

L'objectif de ce travail de thèse a consisté alors à contribuer à la définition des évolutions microstructurales, à l'origine des variations des propriétés mécaniques qui apparaissent au cours de l'écrouissage et du vieillissement post-tréfilage. Pour cela, une approche expérimentale originale reposant sur l'utilisation combinée de plusieurs techniques de caractérisation globales et indirectes (pouvoir thermoélectrique, résistivité électrique, spectroscopie mécanique, calorimétrie...), couplée à des analyses en sonde atomique tomographique et à des essais de traction, a été mise en place dans l'idée de fournir un faisceau d'éléments permettant de proposer un scénario pour interpréter les différentes évolutions microstructurales en question.

Il a ainsi pu être mis en évidence que l'étape de tréfilage provoquait la dissolution de la cémentite induisant la sursaturation de la ferrite en carbone. Cette microstructure fortement hors équilibre suite à la déformation, revient alors à un état thermodynamiquement plus stable au cours du vieillissement post-tréfilage à travers trois mécanismes différents : la ségrégation des atomes de carbone sur les défauts microstructuraux et la précipitation de carbures intermédiaires métastables suivie de leur transformation en cémentite.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Summary

Steelcords are produced by assembling cold-drawn pearlitic steel wires with a composition close to the eutectoid one. The cold-drawing step has two goals : it provides the final shape of the wire and its very high mechanical resistance (about 3500 MPa for wires with a diameter of 200 μ m). Nowadays, the industrial target aims at achieving a mechanical resistance of about 5000 MPa in order to lower the quantity of steelcord introduced into tires so decreasing their weight and their cost.

However, there are two major obstacles to obtaining these ultra-high strength wires. Indeed, the steel reinforcement during cold-drawing induces significant microstructural and mechanical evolutions, which embrittle the wires. This phenomenon is considered as the limit of drawability beyond which wires cannot be plastically deformed anymore. In addition to that, post-drawing ageing can also induce a microstructural evolution and a loss of ductility due to storage at room temperature or during heat treatments at low temperatures ($< 200^{\circ}$ C). This instability of the wires microstructure can be very damaging for the assembly step leading to wire breakage.

The aim of this work was to contribute to the assessment of the microstructural evolution responsible for the variations of mechanical properties that appear during drawing and post-drawing ageing. To achieve this goal, an original experimental approach combining global and indirect characterization techniques (thermoelectric power, electrical resistivity, mechanical spectroscopy, calorimetry...) with Atom Probe Tomography analyses has been set up in order to provide a range of evidences that converge towards a unique scenario to interpret the different microstructural evolution.

It was thus shown that cold-drawing leads to cementite dissolution inducing over saturation of ferrite in carbon atoms. This non-equilibrium microstructure tends to return to a more stable state during post-drawing ageing through three different ageing mechanisms : the segregation of carbon atoms on microstructural defects, the precipitation of secondary carbides and their transformation in cementite.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Table des matières

Li	ste o	des éco	les doctorales	i
R	eme	rcieme	nts	v
R	ésun	né		ix
Sι	ımm	ary		xi
Ta	able	des ma	atières	xiii
In	trod	luction		1
Ι	Re 1 2 3	vue bik Les ac Le tré 2.1 2.2 Evolut 3.1 3.2 3.3 Renfoi 4.1 4.2 4.3	bliographique ciers perlitiques filage	5 7 8 8 9 10 10 11 13 27 28 30 31
	5	Le vie 5.1 5.2 5.3	illissement post-tréfilage	32 33 36 37
Π	Ma	tériau	c et techniques expérimentales	45
	1	L'acie	r étudié	47
		1.1	Composition et microstructure du fil en entrée de tréfilage	47
		1.2	Elaboration des fils	47
		1.3	Caracterisation mécanique des échantillons en sortie de tréfilage	48
		1.4	Protocole de stockage des echantillons	48

@ 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

xiii

 xiv

2	Les techniques de caractérisation	50
	2.1 Le pouvoir thermoélectrique	50
	2.2 La résistivité électrique	56
	2.3 La spectroscopie mécanique	60
	2.4 La calorimétrie différentielle à balayage	70
	2.5 La sonde atomique tomographique (SAT)	70
	2.6 La caractérisation mécanique	74
3	Stratégie expérimentale	74
IIIEve	alutions microstructurales au cours du tráfilage	77
1	Identification des mécanismes métallurgiques mis en jeu au cours du tréfilage par	
T	techniques indirectes	70
	1.1 Résultate expérimentaux	70
	1.2 Etudo práliminairo sur un acior ultra has carbona tráfilá. Influence de la	19
	1.2 Estude premimare sur un acter unra-bas carbone treme - innuence de la	70
	$1.2 \qquad \text{Influence de l'alignement lamellaire} < < 1.5$	19
	1.5 Influence de la teneur en carbone de la solution solido $c > 1.5$	04 86
	1.4 Influence de la teneur en carbone de la solution sonde - $\epsilon > 1, 5 \dots $	00
0	1.5 Synthèse des resultats et discussion	90
2	migue Temographique	04
	1 Microstructure d'un état pon déformé	94 04
	2.1 Microstructure d'un état déformé $c = 2.42$	94 07
	2.2 Microstructure d'un état déforme - $\epsilon = 5,42$	97 109
3	Conclusion du chapitro III	102
0		100
IVEvo	olutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage	105
IV Evo	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107
IV Eve 1	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 107
IV Evo 1	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 107 115
IV Eve 1 2	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 107 115
IV Eve 1 2	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 107 115 121
IV Evo 1 2	olutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage I Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 107 115 121 121
IV Evo 1 2	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 115 121 121 127
IV Evo 1 2	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 115 121 121 127
IV Evo 1 2	olutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	 105 107 107 115 121 121 127 132
IV Evo 1 2	olutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage I Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 115 121 121 127 132 133
IV Evo 1 2 3	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 115 121 121 127 132 133
IV Evo 1 2 3	olutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 107 115 121 121 127 132 133
IV Evo 1 2 3	olutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage I Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 115 121 121 127 132 133 135 137
IV Evc 1 2	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage I Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux I 1.1 Suivi du vieillissement par mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) 1.2 Analyse calorimétrique (DSC) Discussion : les mécanismes microstructuraux responsables du vieillissement post-tréfilage I 2.1 1 ^{er} stade de vieillissement : ségrégation des atomes de carbone I 2.2 2 ^e stade de vieillissement : précipitation de carbures I 2.3 3 ^e stade de vieillissement : transformation des carbures intermédiaires en cémentite I 2.4 Influence de la composition de l'acier sur la cinétique de vieillissement . Observations microstructurales au cours du vieillissement par Sonde Atomique Tomographique I I Evolution des lamelles de ferrite au cours du vieillissement post-tréfilage .	105 107 115 121 121 127 132 133 135 137
IV Evo 1 2 3	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 117 115 121 121 127 132 133 135 137
IV Evc 1 2	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux 1 1.1 Suivi du vieillissement par mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) 1 1.2 Analyse calorimétrique (DSC) 1 Discussion : les mécanismes microstructuraux responsables du vieillissement post-tréfilage 1 2.1 1 ^{er} stade de vieillissement : ségrégation des atomes de carbone 2 2.2 2 ^e stade de vieillissement : précipitation de carbures 2 2.3 3 ^e stade de vieillissement : transformation des carbures intermédiaires en cémentite 2 2.4 Influence de la composition de l'acier sur la cinétique de vieillissement . 2 0bservations microstructurales au cours du vieillissement par Sonde Atomique 3 3.1 Evolution des lamelles de ferrite au cours du vieillissement post-tréfilage . 3 3.2 Evolution des lamelles riches en carbone au cours du vieillissement post-tréfilage . 3 3.3 Synthèse des résultats et discussion . 3 Synthèse des résultats et discussion .	105 107 107 115 121 121 127 132 133 135 137 138 141
IV Evo 1 2 3 4	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux 1 1.1 Suivi du vieillissement par mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) 1.2 Analyse calorimétrique (DSC) 1 Discussion : les mécanismes microstructuraux responsables du vieillissement post-tréfilage 1 2.1 1 ^{er} stade de vieillissement : ségrégation des atomes de carbone 2 2.2 2 ^e stade de vieillissement : précipitation de carbures 1 2.3 3 ^e stade de vieillissement : transformation des carbures intermédiaires en cémentite 2 2.4 Influence de la composition de l'acier sur la cinétique de vieillissement . 2 3.1 Evolution des lamelles de ferrite au cours du vieillissement post-tréfilage . 3 3.2 Evolution des lamelles riches en carbone au cours du vieillissement post-tréfilage . 3.3 3.3 Synthèse des résultats et discussion . 3.4 Nynthèse des résultats et discussion . 3	105 107 107 115 121 121 127 132 133 135 137 138 141 144
IV Evo 1 2 3 4	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 117 115 121 121 127 132 133 135 137 138 141 144
IV Evo 1 2 3 4	blutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage 1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux	105 107 107 115 121 121 127 132 133 135 137 138 141 144 144

	$5 \\ 6$	Le phénomène de vieillissement dynamique	$\begin{array}{c} 153 \\ 156 \end{array}$
Co	onclu	sions et perspectives	159
A	La g	amme de tréfilage	163
в	Les 1 2	origines physiques du PTE Les effets thermoélectriques 1.1 L'effet Peltier (1834) 1.2 L'effet Thomson (1856) 1.3 L'effet Seebeck Les composantes du PTE	165 165 166 166 166
С	Ince	rtitudes de mesures de résistivité électrique	169
D	Arte 1 2 3	efacts des analyses en SAT Analyse de deux phases avec des champs d'évaporation différents	171 171 171 172
\mathbf{E}	La r	néthode de Kissinger	175
\mathbf{F}	Mét	hode de préparation des lames minces	177
G	\mathbf{Les}	carbures de fer	179
н	Effe	t de l'amplitude de déformation en spectroscopie mécanique	181
Ré	eférei	nces bibliographiques	191

Table des matières

xvi

Introduction

Les matériaux de renforts métalliques pour pneumatique sont mis en forme par tréfilage de fils d'acier à teneur en carbone proche de la composition eutectoïde. Ces fils unitaires, de diamètre compris entre 400 et 80 μ m, sont réalisés par des opérations successives de réduction de diamètre à partir d'un fil initial de 5,5 mm issu de la sidérurgie. L'opération de tréfilage a pour but, d'une part, d'amener le fil à son diamètre final et, d'autre part, de l'écrouir et lui conférer une très haute limite d'élasticité et résistance mécanique pouvant atteindre plus de 4000 MPa. Ces fils fins, à très haute résistance mécanique, sont ensuite assemblés par retordage sous forme de câbles (ou *steelcord*) plus ou moins complexes en fonction du nombre de fils unitaires qui les constituent.

Dans le contexte environnemental actuel et face aux questions énergétiques qui se posent, les manufacturiers de pneumatiques doivent être capables de proposer des produits plus endurants et plus légers, ceci en vue de limiter la consommation de carburant ainsi que la masse de mélanges caoutchoutiques à recycler en fin de vie. Dans cette perspective, un axe majeur d'innovation consiste à augmenter considérablement la résistance à rupture des fils d'acier perlitique utilisés pour le renfort des pneumatiques jusqu'à un niveau proche des 5000 MPa. Ce gain permettrait d'abaisser la quantité d'acier de renfort et les épaisseurs des mélanges élastomériques, et donc le poids des pneumatiques.

Toutefois, il existe deux obstacles majeurs à l'obtention et l'utilisation de tels fils métalliques. Dans un premier temps, au cours de leur mise en forme par tréfilage, il apparait une fragilisation des fils conduisant à leur rupture prématurée du fait de la forte déformation plastique qui leur est imposée. Ceci définit le seuil de tréfilabilité, au-delà duquel le renforcement du fil par la diminution de sa section n'est plus possible. En effet, lors de son tréfilage, la microstructure et les propriétés du fil d'acier sont fortement modifiées. La résistance mécanique augmente et la ductilité diminue en conséquence d'évolutions complexes de la microstructure jusqu'à l'échelle atomique. De nombreux auteurs ont tenté de comprendre le lien entre les évolutions microstructurales et les propriétés mécaniques des fils. L'ensemble de ces études s'accorde sur l'apparition, au cours du tréfilage, de plusieurs mécanismes de renforcement d'origine microstructurale. Les plus cités sont l'orientation des lamelles de perlite, la réduction des distances interlamellaires, l'augmentation de la densité de dislocations au sein des lamelles de ferrite ou aux interfaces, la ségrégation du carbone sur les dislocations engendrant la création d'atmosphères de Cottrell, ou encore le renforcement par solution solide. Les deux derniers mécanismes cités, liés aux atomes de carbone, seraient associés à un phénomène de décomposition partielle, voire totale, de la cémentite au cours de la déformation dont l'origine est, à l'heure actuelle, toujours mal connue.

L'ensemble de ces modifications microstructurales, et notamment la décomposition progressive de la cémentite durant le tréfilage, engendre ainsi une importante déstabilisation de la microstructure pouvant potentiellement conduire à la fragilisation du matériau.

Au-delà du phénomène de renforcement et de fragilisation de l'acier, il est nécessaire de considérer, dans un second temps, le phénomène de vieillissement post-tréfilage, c'est-à-dire l'évolution dans le temps et/ou en température de la microstructure et des propriétés mécaniques des fils. En effet, une augmentation de la résistance mécanique associée à une diminution de la ductilité peut être observée au cours du temps à température ambiante ou encore suite à des traitements thermiques à faibles températures (inférieures à 200°C). Malgré la difficulté de définir de façon fine les mécanismes métallurgiques mis en jeu, l'ensemble des travaux réalisés dans la littérature s'accorde sur le fait que la diffusion des atomes de carbone provenant de la décomposition de la cémentite, et leur interaction avec les défauts microstructuraux, est à l'origine de ce vieillissement. L'identification précise de ces mécanismes apparait alors comme primordiale d'un point de vue industriel puisqu'ils peuvent être fortement pénalisants au cours de l'étape d'assemblage. En effet, le stockage des fils à température ambiante après tréfilage peut aboutir à leur fragilisation et à l'incapacité de les assembler.

Dans ce cadre, l'objectif général de ce travail de thèse, effectué en collaboration avec la société MICHELIN, est de contribuer à une définition plus fine des évolutions microstructurales, à l'origine des modifications de propriétés mécaniques des fils, apparaissant à la fois au cours de la déformation plastique et au cours du vieillissement post-tréfilage. Ces sujets ayant fait l'objet d'un grand nombre d'études depuis plusieurs dizaines d'années sans pour autant arriver à un consensus quant aux phénomènes métallurgiques mis en jeu, il a été nécessaire de mettre en place une approche originale reposant sur la multiplication de techniques de caractérisation globales telles que le pouvoir thermoélectrique (PTE), la spectroscopie mécanique, la résistivité électrique ou encore la calorimétrie, couplées à des analyses directes par sonde atomique tomographique (SAT), dans l'idée d'apporter un ensemble d'éléments tendant vers un scénario commun pour expliquer les différentes évolutions microstructurales.

Ce manuscrit se découpe en quatre chapitres. Le premier expose une étude bibliographique autour de la problématique des évolutions microstructurales du fil au cours du tréfilage et de son renforcement mécanique. L'état de l'art sur le vieillissement des aciers en général, de l'acier ultra-bas carbone à l'acier martensitique, est également présenté dans le but d'apporter des éléments complémentaires à l'étude du vieillissement des aciers perlitiques fortement écrouis, discuté par la suite.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de l'acier de référence étudié ainsi qu'à la description des différentes méthodes expérimentales utilisées. Ainsi, dans un premier temps, le procédé d'élaboration des fils, leur caractérisation mécanique en sortie de tréfilage ainsi que le protocole de stockage mis en place sont présentés. Par la suite, le principe de chaque technique expérimentale utilisée et la méthodologie de mesure correspondante sont décrits. Enfin, ce second chapitre expose et argumente la stratégie expérimentale particulière déployée au cours de ce travail de thèse.

Dans le troisième chapitre, les résultats des techniques expérimentales globales et indirectes (PTE, spectroscopie mécanique et résistivité électrique) sont présentés et confrontés aux résultats des analyses locales réalisées par SAT. Cette étude a pour but de définir les mécanismes métallurgiques gouvernant les évolutions microstructurales au cours de la déformation et de ca-

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

ractériser ainsi la microstructure en sortie de tréfilage correspondant à l'état microstructural de référence en vue de l'étude du vieillissement.

Le quatrième et dernier chapitre porte sur l'étude du phénomène de vieillissement posttréfilage. A nouveau, l'approche choisie consiste à coupler deux techniques globales et indirectes (PTE et calorimétrie) dans le but de proposer un scénario d'évolutions microstructurales au cours du vieillissement à basse température (jusqu'à 150°C), avant de le confronter aux observations directes par SAT. Enfin, le lien entre les différents mécanismes proposés et les évolutions de propriétés mécaniques des fils a fait l'objet d'une dernière partie.

En conclusion, un bilan des résultats et de leurs interprétations est réalisé et les perspectives ouvertes par ce travail sont dégagées. Un ensemble d'annexes vient compléter le manuscrit dans le but d'apporter des précisions sur les techniques expérimentales utilisées ainsi que quelques résultats complémentaires.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre I

Revue bibliographique

Les fils d'acier perlitique fortement écrouis sont communément utilisés en tant que renforts pour application pneumatique du fait de leur haute résistance mécanique, pouvant dépasser les 4000 MPa, associée à une ductilité acceptable. Leur microstructure a été intensément étudiée depuis plusieurs dizaines d'années dans le but d'expliquer et de maitriser ce remarquable comportement mécanique. Un grand nombre de théories, parfois contradictoires, concernant les évolutions microstructurales pendant le tréfilage ainsi qu'au cours d'un vieillissement post-tréfilage ont ainsi vu le jour.

Ce premier chapitre de thèse a alors pour objet de présenter une revue bibliographique concernant les fils d'acier perlitique fortement écrouis. Après les présentations successives de la microstructure perlitique initiale et du procédé industriel d'élaboration des fils et renforts métalliques pour pneumatiques, les évolutions microstructurales au cours du tréfilage seront décrites. La problématique du renforcement de la perlite pendant la déformation plastique sera ensuite traitée. Enfin, la dernière partie de ce chapitre abordera le vieillissement post-tréfilage de ces aciers. Une mise en parallèle avec le vieillissement bien connu d'aciers ultra-bas carbone et d'aciers martensitiques sera également effectuée.

Sommaire

7
8
8
9
10
10
11
13
27
28
30
31
32
33
36
37

1 Les aciers perlitiques

Dans le cas simple des alliages binaires fer-carbone sans élément d'addition, la perlite est le résultat de la décomposition de l'austénite au point eutectoïde, c'est à dire à 0,77% en masse de carbone et à une température de 727°C. Lors d'un refroidissement lent, cette décomposition de l'austénite entraîne la formation de lamelles alternées de ferrite (Fe_{α}) et de cémentite (Fe₃C). Cette structure perlitique contient 89% en masse de ferrite et 11% en masse de cémentite. Le diagramme fer-carbone simplifié correspondant est illustré figure I.1.



FIGURE I.1: Domaine eutectoïde du diagramme fer-carbone.

La ferrite Fe_{α} est une solution solide d'atomes de carbone situés dans les sites interstitiels d'un réseau cubique centré d'atomes de fer. A l'équilibre, la solubilité du carbone dans la ferrite est très faible : de l'ordre de 0,02 % en masse à 723°C, elle est inférieure à 10⁻⁴ % en dessous de 200°C. A température ambiante, le paramètre de maille de la ferrite vaut a=0,2866 nm.

La cémentite Fe₃C est un composé défini cristallin de maille primitive orthorombique contenant 12 atomes de fer et 4 atomes de carbone. A température ambiante, les paramètres de cette maille valent a=0,4526 nm, b=0,5091 nm et c=0,6743 nm.

Par ajout d'éléments d'alliage favorisant l'une ou l'autre des phases, il est possible d'obtenir des aciers majoritairement perlitiques pour des teneurs en carbone s'écartant légèrement de la composition eutectoïde d'équilibre [BAI 39].

La structure lamellaire se développe sous forme de colonies selon la théorie de la germinationcroissance à partir des joints de grains austénitiques. Des germes de cémentite se forment le long du joint déclenchant ainsi la germination de ferrite dans les zones appauvries en carbone. La croissance simultanée des deux phases nécessite alors la redistribution du carbone en avant du front de croissance de la perlite. L'orientation des lamelles est la même au sein d'une colonie mais varie d'une colonie à l'autre comme illustré sur la micrographie I.2(a).

Les différentes caractéristiques de la microstructure perlitique peuvent être contrôlées par les paramètres du traitement thermique à l'origine de sa formation. Ainsi, la température d'austénitisation permet de modifier à la fois la taille des colonies (directement liée à la taille des grains austénitiques) et la distance interlamellaire. En effet, plus cette température est élevée plus les colonies sont de taille importante et plus la distance interlamellaire est faible. De la même façon, il est possible de modifier l'espace interlamellaire en modifiant la vitesse de refroidissement. Plus cette vitesse est élevée, plus la distance interlamellaire est faible et inversement.



FIGURE I.2: (a) Micrographie d'une microstructure perlitique la mellaire non déformée obtenue par microscopie électronique à balayage. (b) Représentation schématique d'un ex-grain austénitique : illustration de la colonie perlitique et définition des dimensions caractéristiques de la perlite (λ : distance entre deux la melles de cémentite ou encore distance interlamellaire; T : largeur d'une la melle de cémentite).

Cependant, il est important de modifier ces paramètres (température d'austénitisation et vitesse de refroidissement) de façon contrôlée afin d'éviter la formation de phases telles que la bainite ou la martensite, très pénalisante pour les étapes de déformation plastique comme le tréfilage.

2 Le tréfilage

2.1 Généralités

Le tréfilage est un procédé de mise en forme à froid qui permet de réduire le diamètre d'un fil par passages successifs dans des filières de diamètre décroissant en présence de lubrifiant. Ceci entraîne une diminution de section du fil accompagnée d'un renforcement par écrouissage.

Une filière de tréfilage est constituée d'un noyau dur en carbure de tungstène lié au cobalt assurant la réduction de section. Dans certains cas, pour limiter l'usure des filières et leur échauffement au passage du fil, des noyaux en diamant peuvent être utilisés. Une monture en acier ou en aluminium vient enserrer le noyau pour lui permettre de résister aux fortes pressions appliquées au cours du tréfilage. La filière peut se décomposer en plusieurs parties (figure I.3).

- Un cône de réduction qui joue le rôle d'entonnoir de dégagement et qui permet aussi de répartir et d'entrainer le lubrifiant.
- Un cône de travail, de demi-angle α et de longueur L_c équivalente à une fois et demi le diamètre de sortie : c'est dans cette partie de la filière que s'effectue la réduction de section du fil.
- Une zone de calibrage, qui comme son nom l'indique, permet de calibrer le diamètre du fil.
 Sa longueur correspond environ à la moitié du diamètre de sortie.
- Un cône de sortie, d'angle β qui permet un déchargement progressif de la filière et l'évacuation du lubrifiant.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

8



FIGURE I.3: Schéma d'une filière de tréfilage.

Dans ce procédé, la déformation rationnelle ou encore déformation vraie est définie par la relation I.1 où S_0 et S sont les sections, et D_0 et D sont les diamètres en entrée et en sortie de tréfilage.

$$\epsilon = \ln(\frac{S_0}{S}) = \ln(\frac{D_0}{D})^2 \tag{I.1}$$

Le caractère continu de ce procédé de déformation implique la nécessité de conserver le débit volumique entre chaque passe (ie. chaque filière). Il est ainsi possible dans certains cas d'atteindre des vitesses de tréfilage supérieures à 20 m/s pour les fils les plus fins, correspondant à une vitesse moyenne de déformation de l'ordre de 2.10^4 s⁻¹.

Concernant la mécanique du tréfilage, cette dernière n'étant pas au cœur de la problématique de la thèse, elle ne sera pas présentée ici. Le lecteur intéressé pourra se référer à [WRI 11] pour une première approche.

2.2 Schéma industriel d'élaboration des renforts métalliques pour pneumatiques

Les fils de départ possèdent un diamètre de 5,5 mm et sont tréfilés de façon à obtenir des diamètres voisins de 0,2 mm pour une résistance mécanique de l'ordre de 4 GPa. Pour arriver à de telles réductions de diamètre, le procédé industriel comporte plusieurs étapes présentées sur la figure I.4.

La première étape consiste en un décalaminage mécanique du fil d'entrée. Ce dernier subit ensuite une étape de dépôt de coulant de tréfilage permettant par la suite l'accroche du lubrifiant de tréfilage à sec. L'étape qui suit correspond donc à un ou plusieurs étape(s) de tréfilage à sec du fil machine, réduisant le diamètre initial de 5,5 mm environ à un diamètre compris entre 1 et 3 mm. Cette étape provoquant une augmentation de la résistance du matériau concomitante à une réduction de sa ductilité, il est nécessaire de réaliser un traitement thermique d'austénitisation (environ 900°C) suivi d'un refroidissement contrôlé permettant de régénérer la microstructure perlitique de l'acier et d'améliorer ainsi sa ductilité pour poursuivre le tréfilage. Les différents paramètres de ce traitement permettent de contrôler la microstructure (taille des colonies perlitiques et distance interlamellaire) et par conséquent les propriétés mécaniques du fil.



FIGURE I.4: Schéma de principe de l'élaboration des renforts métalliques.

Une fois la microstructure régénérée, le fil est revêtu d'une couche de cuivre puis de zinc par électrodéposition avant de subir un traitement thermique de diffusion à une température comprise entre 300 et 500°C. Cette étape a pour but de former un revêtement de laiton qui servira de lubrifiant pour l'étape de tréfilage humide et permettra l'adhésion entre le renfort et la gomme au sein du pneumatique.

Le tréfilage humide est ensuite effectué dans un bain destiné au refroidissement et à la lubrification. Cette étape permet la réduction du diamètre du fil jusqu'à des diamètres de l'ordre de 0,4 à 0,08 mm correspondant à des déformations rationnelles comprises entre 3,5 et 4. Tout comme le tréfilage à sec, cette étape induit une augmentation de la résistance mécanique du fil et une diminution de sa ductilité. Il est toutefois nécessaire de conserver une ductilité suffisante afin de permettre, par la suite, la mise en assemblage des fils unitaires (câblage, retordage). Cette étape d'assemblage a pour but d'augmenter la flexibilité et la force à rupture du renfort.

3 Evolutions microstructurales de la perlite au cours du tréfilage

Au cours du tréfilage, les fils d'acier perlitique subissent de fortes déformations à l'origine des importantes modifications microstructurales observées. Ces modifications se manifestent à différentes échelles, du niveau macroscopique jusqu'à l'échelle lamellaire.

3.1 Evolutions structurales macroscopiques : les textures cristallographiques

Au cours du tréfilage, les très grandes déformations plastiques atteintes confèrent au fil une texture cristallographique. Il a été montré que le tréfilage des métaux cubiques centrés, et en particulier des aciers perlitiques, provoque un alignement préférentiel de la direction cristallographique [110] des grains avec l'axe du fil. Au contraire, dans le plan transversal, il n'y a pas systématiquement d'orientation privilégiée. Dans le cas où celle-ci est inexistante, on parle de texture de fibre <110>. Il se peut aussi que des plans de la famille {hkl} s'orientent de façon privilégiée perpendiculairement à la direction radiale du fil. Dans ce cas là, on parle de texture

10

cylindrique, cyclique ou encore circulaire que l'on note $\{hkl\} < 110>$. Ces deux types de texture sont représentés schématiquement sur la figure I.5.



FIGURE I.5: Représentation schématique (a) d'une texture de fibre <110> et (b) d'une texture cylindrique $\{hkl\} < 110>$ dans un fil, en coupe transversale [PHE 03].

Cependant, la déformation imposée au fil n'est pas homogène en volume. En effet, la surface du fil est déformée de façon plus importante que son cœur. De façon similaire, la texturation du fil ne sera donc pas homogène le long de son rayon. Cette texturation radiale a été mise en évidence par diffraction des rayons X par HEIZMANN *et al.* [HEI 94]. Trois zones de texturation différentes ont pu être distinguées :

- $-\,$ la zone de surface du fil (0,8 D $< r < D\,;$ D est le diamètre du fil) de texture principalement fibreuse $<\,110>,$
- une zone intermédiaire (0,5 D < r < 0,8 D) de texture cylindrique {110} <110> dont l'axe de fibre <110> peut présenter un écart angulaire avec l'axe du fil pouvant atteindre 20° en fonction des conditions de tréfilage [ABD 95],
- la zone de cœur (0 < r < 0,5 D) avec une texture fibreuse <110> prononcée.

Ces trois zones peuvent s'étendre plus ou moins en fonction de l'angle α de la filière. Ainsi, plus ce dernier est élevé, plus la zone intermédiaire s'étend au détriment de la zone de cœur [HEI 94].

Les indices de texture et de circularité, accessibles à partir des figures de pôle, révèlent le niveau de texturation du fil. Ainsi, il a pu être montré que la texture <110> du coeur augmente jusqu'à $\epsilon = 2$ environ puis sature. La texture se propage ensuite vers la périphérie du fil avec l'augmentation de la déformation [ABD 95].

3.2 Evolutions structurales microscopiques : échelle des grains perlitiques

3.2.1 Alignement et affinement des lamelles

EMBURY *et al.* ont été les premiers à mettre en évidence une inclinaison des lamelles de perlite vers l'axe de tréfilage dès $\epsilon = 0.7$ [EMB 66]. Cet alignement des colonies perlitiques avec l'axe de tréfilage présente la même évolution que la texturation : il semble être de plus en plus marqué avec la déformation et saturer à des valeurs inférieures à 10° pour des déformations comprises entre 1,5 et 2 [NAM 95, GON 00, ZHA 10]. Ce phénomène de saturation de l'alignement des lamelles est mis en évidence sur la figure I.6.





L'orientation initiale des lamelles par rapport à l'axe de tréfilage joue un rôle important dans l'alignement des lamelles. En effet, les colonies présentant une faible désorientation initiale avec l'axe de tréfilage se déforment essentiellement par cisaillement de la ferrite, parallèlement à l'axe des lamelles. Au contraire, les colonies fortement désorientées par rapport à l'axe de tréfilage voient leurs lamelles se courber et se fragmenter pour accommoder la déformation [LAN 70].

PORTER *et al.* considèrent que l'épaisseur des lamelles joue un rôle très important dans leur déformation. Ainsi, une perlite grossière aura tendance à se fragmenter pour suivre la déformation alors qu'une perlite plus fine se déformera plastiquement [POR 78].

ZHANG *et al.* ont, eux aussi, étudié les mécanismes de déformation de la cémentite [ZHA 10]. Ils ont pu mettre en évidence que la déformation est initiée dans les lamelles de ferrite selon les plans de glissement $\{110\}_{\alpha-Fe}$ et $\{112\}_{\alpha-Fe}$ puis que le cisaillement est transféré dans les lamelles de cémentite. Lorsque la déformation devient plus importante, les lamelles de cémentite sont alignées et commencent à s'allonger et s'affiner dans la direction longitudinale. Suite à cette étude, les auteurs ont proposé six modes de modification de la morphologie de la cémentite à partir de l'orientation initiale des lamelles et de leur épaisseur. Ces différents modes sont illustrés sur la figure I.7.

Plus récemment, ces mêmes auteurs ont montré que l'orientation initiale des lamelles influençait fortement leurs caractéristiques après tréfilage telles que la distance interlamellaire ou encore les angles de désorientation le long et à travers les lamelles de ferrite [ZHA 13]. Ainsi, les colonies favorablement orientées avant déformation présenteraient une densité de dislocations et un espacement interlamellaire moindres que les colonies initialement désorientées par rapport à l'axe de tréfilage. Ces différences peuvent avoir une influence non négligeable sur les différentes contributions au renforcement des aciers perlitiques fortement tréfilés comme nous le rappellerons dans la suite de cette étude bibliographique.

3.2.2 Courbures transversales des colonies

Les observations des coupes transversales des fils avant et après tréfilage montrent, en plus de l'alignement lamellaire dans la direction de tréfilage, une importante modification de la morphologie de la cémentite. En effet, des lamelles initialement planes présentent une forme courbée après tréfilage (figure I.8). Cette microstructure est typiquement observée suite à la déformation

12

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE I.7: Illustration des six modes d'alignement et de déformation des lamelles de cémentite. Les orientations initiales des lamelles de cémentite sont représentées en haut de la figure : (A) parallèle, (B) inclinée, (C) perpendiculaire, (D) particule de cémentite. Dans le cas (C), l'évolution des lamelles de cémentite au cours du tréfilage dépend de leur épaisseur. En effet, les plus fines peuvent se déformer plastiquement (cas (3)) alors que les plus épaisses se fracturent en lamelles plus courtes (cas (4)) ou bien sous forme de particules de cémentite (cas (5)) [ZHA 10].

par tréfilage de métaux cubiques centrés présentant une texture <110> de la ferrite selon l'axe de sollicitation. HOSFORD a montré que l'accommodation de la déformation macroscopique axisymétrique du fil passe, localement, par une déformation plane de chaque grain associée à une courbure dans le plan transverse expliquant la morphologie des lamelles de cémentite qui en résulte [HOS 64].



FIGURE I.8: Vue au MET en coupe transversale de la microstructure perlitique (a) non tréfilée et (b) tréfilée à $\epsilon = 4,2$ [LAN 77].

3.3 Evolutions structurales nanoscopiques : échelle lamellaire

3.3.1 Diminution de l'espace interlamellaire et affinement des lamelles de cémentite

Comme représenté sur la figure I.7, une fois les lamelles de cémentite orientées selon l'axe de tréfilage, lorsque la déformation s'amplifie, de nombreuses études ont montré que la distance interlamellaire moyenne (λ) et l'épaisseur des lamelles de cémentite (T) étaient réduites en lien avec la diminution du diamètre (D) des fils comme l'indique la relation de proportionnalité I.2.

$$\frac{\lambda_0}{\lambda(\epsilon)} = \frac{T_0}{T(\epsilon)} = \left[\frac{D_0}{D(\epsilon)}\right]^{\left(\frac{1}{x}\right)} \tag{I.2}$$

où les indices "0" sont relatifs à l'état initial. Le paramètre x reflète le mode de déformation appliqué au matériau (ie. déformation axisymétrique ou plane). EMBURY *et al.* et LANGFORD ont mis en évidence que dans la majorité des cas, ce paramètre était égal à 1 indiquant ainsi qu'en moyenne, les lamelles subissent une déformation axisymétrique [EMB 66, LAN 77].

Cette relation indique ainsi que la distance interlamellaire passe d'une centaine de nanomètres à quelques nanomètres après tréfilage.

LANGFORD met en évidence un étalement de la distribution de ces espacements qui devient alors dissymétrique du fait de la disparité des orientations lamellaires initiales [LAN 77]. Ainsi, l'espace entre les lamelles quasi-perpendiculaires à l'axe diminue moins que celui des lamelles dont l'orientation est proche de l'axe.

A partir de l'expression de la déformation rationnelle (équation I.1) et de l'expression I.2, il est possible d'obtenir une relation exprimant directement l'évolution de l'épaisseur des lamelles de cémentite (ou bien de l'espace interlamellaire) en fonction de la déformation rationnelle.

$$T = T_0 \exp(-x.\frac{\epsilon}{2}) \tag{I.3}$$

Cette diminution de l'épaisseur des lamelles de cémentite met donc en jeu la déformation plastique d'une phase considérée habituellement comme fragile. LANGFORD a pu relier ce caractère ductile des lamelles à leur épaisseur : les lamelles les plus épaisses (ie. supérieures à 1 μ m) ont tendance à se rompre alors que les lamelles d'épaisseur inférieure à 100 nm se déforment plastiquement [LAN 77]. Cette déformation plastique peut être aussi favorisée par l'état de compression hydrostatique élevée dû au mode de déformation comme le suggère GIL SEVIL-LANO [SEV 75]. Ce dernier a pu constater que plusieurs systèmes de glissement s'activent au cours de la déformation, satisfaisant le critère de ductilité d'un cristal.

Plus récemment, ZHANG *et al.* ont comparé les épaisseurs des lamelles de cémentite calculées par la relation I.3 dans le cas d'une déformation axisymétrique (x=1) avec les valeurs mesurées au MEB et au MET [ZHA 11]. La figure I.9 représente l'évolution de l'épaisseur des lamelles de cémentite avec la déformation pour les deux méthodes.



FIGURE I.9: Comparaison de l'épaisseur des lamelles de cémentite obtenue par calcul et par mesure directe [ZHA 11].

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

14

Selon les auteurs, la différence visible entre les deux courbes pour des déformations inférieures à 3 proviendrait de l'effet de la réorientation des lamelles et de l'hétérogénéité radiale du mode de déformation dans le fil. Par contre, pour des déformations supérieures, l'épaisseur mesurée devient inférieure à celle calculée. Il semblerait donc qu'un phénomène concomitant induise un affinement des lamelles de cémentite. Les auteurs expliquent cette différence par une dissolution de la cémentite pour les forts taux de tréfilage, hypothèse présentée dans nombre d'études préalables [GRI 82, LAN 97].

3.3.2 Dissolution de la cémentite

Observations générales et mécanismes proposés Les principales études relatives à la dissolution de la cémentite au cours de la déformation d'aciers perlitiques sont répertoriées dans le tableau I.1.

Plusieurs travaux ont mis en évidence la dissolution des lamelles de cémentite pour les forts taux de tréfilage. GRIDNEV *et al.* sont les premiers à avoir fait l'hypothèse d'un tel phénomène [GRI 82]. Par la suite, de nombreuses études ont été réalisées afin de valider cette théorie. ARAUJO *et al.* ont observé par spectroscopie Mössbauer une dissolution d'environ 50% de la cémentite pour ϵ =1,93 [ARA 93]. Les mesures thermomagnétiques de KORZNIKOV ont à nouveau révélé cette dissolution pour une forte déformation en torsion [KOR 94] puisque la transition magnétique de la cémentite à 210°C (température de Curie de Fe₃C) semble disparaitre après déformation.

L'hypothèse avancée par GRIDNEV *et al.* pour expliquer cette dissolution partielle de la cémentite repose sur le fait que l'énergie d'interaction entre une dislocation et un atome de carbone est supérieure à l'énergie de liaison entre les atomes de fer et de carbone dans la cémentite. Selon les auteurs, les atomes de carbone seraient transférés au cours de la déformation de la cémentite vers les dislocations présentes aux interfaces ferrite-cémentite ou proches des interfaces dans la ferrite. Des atmosphères de Cottrell se formeraient ainsi autour des dislocations et la dissolution s'arrêterait avec la saturation de ces dernières [GRI 82].

Ce mécanisme de dissolution de la cémentite, reposant sur les interactions entre les atomes de carbone de la cémentite et les dislocations, est aussi appuyé par de plus récentes études [GAV 03, MIN 10, LI 11b]. Ainsi, selon GAVRILJUK, l'affinement associé à l'élongation des lamelles de cémentite au cours de la déformation induit une augmentation de quantité d'interfaces où sont majoritairement stockées les dislocations [SEV 91, EMB 94]. Les interactions entre les dislocations et les atomes de carbone de la cémentite en seraient ainsi favorisées et provoqueraient sa dissolution [GAV 03].

Cette interaction est aussi évoquée par MIN *et al.* [MIN 10]. Ces derniers proposent un mécanisme de dissolution lié à la plasticité des lamelles de cémentite dont l'épaisseur est suffisamment faible. Ainsi, les atomes de carbone seraient "piégés" par les dislocations qui cisaillent les lamelles au cours de la déformation, transportant ainsi le carbone de la cémentite vers la ferrite.

Mécanisme	Energie d'interaction entre dislocations et carbone > énergie de liaison entre carbone et fer dans Fe ₃ C	Interaction dislocations - atomes de carbone	Interaction dislocations - atomes de carbone	Déstabilisation thermodynamique de Fe ₃ C du fait de l'augmentation de son énergie interfaciale énergie interfaciale Déstabilisation thermodynamique de Fe ₃ C du fait de l'augmentation de son	Effet de l'espacement interlamellaire
Observations	\searrow de l'intensité des raies caractéristiques de Fe $_3$ C	\searrow de l'intensité des raies caractéristiques de Fe ₃ C \Rightarrow Disparition de 50% de la cémentite au cours du tréfilage	Absence de la transition magnétique de Fe ₃ C sur fil déformé mais présence de la transition après revenu à 250°C; adoucissement après revenus supérieurs à 250°C	 Disparition de la tausition ferro-paramagnétique de Fe₃C Disparition des raies caractéristiques de Fe₃C Disparitié de Fe₃C très faible après tréfilage, augmente avec revenus post-tréfilage. Pas de Fe₃C visible entre certaines lamelles de α-Fe. %C faible dans les ex-lamelles de Fe₃C avec un gradient de concentration dans les lamelles de Fe₃C. Taux de dissolution de Fe₃C différents en fonction de l'espacement interlamellaire initial 	▲ de la fraction volumique de Fe ₃ C de l'acier avec la déformation. Plus l'espace interlamellaire est faible, plus cette diminution apparaît pour une déformation faible.
Techniques expérimentales	Spectrométrie Mössbauer	Spectrométrie Mössbauer	Thermomagnétisme, Dureté Vickers	thermomagnétiques Spectrosmétrie Mössbauer Diffraction des neutrons MET (HRTEM) MET (HRTEM) Spectroscopie de perte d'énergie des électrons Sonde atomique, Modélisation thermodynamique	Spectrométrie Mössbauer
exp. e	3,51	1,96	7 (HPT)	ຕິ	0 à 3,2
Conditions Compo.	0,8%C		$1,2\%\mathrm{C}$	0,7%C 0,6%Mn 0,25%Si	0,81%C 0,41%Mn 0,22%Si
Année	1982	1993	1994	1995	2000
Auteur	Gridnev [GRI 82]	Araujo [ARA 93]	Korznikov [KOR 94]	Languillaume [LAN 95] Sauvage [SAU 00]	Nam [NAM 00]

@ 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

V	,	Condition	s exp.	Techniques	Chanter of the second s	
Auteur	Annee	Compo.	Ψ	expérimentales	Observations	Mecanisme
				DRX	Disparition des pics de Fe ₃ C (totale pour $\epsilon=5,1$)	
Hono	2001	0,97% C 0,30% Mn	3,6 et	Microscopie ionique	Contraste lamellaire encore observable pour $\epsilon=3,6$ mais disparaît pour $\epsilon=5,1$.	Dissolution de Fe ₃ C et sursaturation de la ferrite en
[HON 01]		$0,21\%{ m Si}$ 0,21%{ m Cr}0,21%{ m Cr}	5,1	MET	Pas d'observation de Fe ₃ C sur les échantillons déformés.	carbone → tormation de mailles de type martensitique
					Distinction de zones plus ou moins	
				Sonde atomique	riches en carbone pour $\epsilon=3,6$ et	
					distribution nonnogene du carbone dans l'échantillon pour $\epsilon=5,1$.	
					Effet de la morphologie de la Fe_3C :	
					peu de décomposition pour la Fe ₃ C	
					globulaire et décomposition plus	
					marquée pour la Fe ₃ C lamellaire fine.	
		U 204 U		Croatromátria	Effet de la composition chimique :	
Gavriljuk	9003	avec \neq		Mössbauer. Frottement	présence de Cr et Mn accentue la	Interaction dislocations -
[GAV 03]	e007	élts		Intérieur.	dissolution de la cementite; presence	atomes de carbone
		d'alliage		Thermomagnétisme	de Va, N1, Co, Mo attenue cette dissolution D'anrès les résultats de	
					FI : effet dû aux modifications	
					d'énergie de liaison entre dislocations	
					et atomes de carbone par la présence des substitutionnels.	
						Création de maille
Phelippeau	2003	0 262 0	с С	Diffraction des	Désaccord entre mesures du paramètre	"pseudo-martensitiques" pour
[PHE 03]	0007	0,1,0	0. 0	neutrons	de maille et valeurs calculées	accueillir de grandes quantités
						de carbone
						Création de mailles
Taniyama	2004	0,91%C	3,5	DRX synchrotron	λ du rapport c/a de la maille de	martensitiques pour accueillir
[1AIN 04]					lerrite au cours de la delormanon	ue granues quanunes de carbone

@ 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon
	Annéa	Condition	s exp.	${ m Techniques}$	Observations	Mécanisme
manu		Compo.	e	expérimentales	200201 A0010112	TATCCONTINUE
Lv [LV 08]	2008	$\begin{array}{c} 0,8\% \mathrm{C} \\ \mathrm{avec} \neq \\ \mathrm{\acute{e}lts} \\ \mathrm{d'alliage} \end{array}$		DRX	\nearrow du paramètre de maille de la Fe $_{\alpha}$. Présence de Cr ou de Mn accélère le phénomène; pas d'influence du Si.	Création de mailles martensitiques pour accueillir de grandes quantités de carbone
Balak [BAL 07]	2007	0,82%C avec ≠ élts d'alliage	3,5	Sonde atomique	Comparaison des profils de concentration en carbone avant et après tréfilage : à iso-déformation, la dissolution de Fe ₃ C est plus marquée en présence de Cr ou de Si.	Effet des éléments d'alliage sur dissolution
				Spectrométrie Mössbauer	↘ de l'intensité des raies caractéristiques de Fe ₃ C : $\approx 50\%$ de Fe ₃ C décomposée.	
Min [MIN 10]	2010	0,77%C - 0,62%Mn	2,89	Sonde atomique	\searrow de la concentration en carbone des lamelles de cémentite après tréfilage et \nearrow de la concentration en carbone de la ferrite.	Interaction dislocations - atomes de carbone
Li [LI 11b]	2011	0,81%C	0 à 5,4	Sonde atomique	Evolution de la concentration en carbone de Fe ₃ C : \searrow quand la déformation \nearrow jusqu'à $\epsilon=3,47$ (saturation au-delà); \searrow quand l'épaisseur des lamelles de Fe ₃ C \searrow à iso-déformation.	Interaction dislocations - atomes de carbone
Chakrahortv				Spectroscopie Mössbauer	↘ de l'aire sous la courbe liée à Fe ₃ C : dissolution de 50 % de Fe ₃ C à ϵ = 1,4	Gradient de potentiel chimique
[CHA 13]	2013	0,8%C	1,4	DRX	Disparition des pics de Fe ₃ C , pas de variation du paramètre de maille de la ferrite après dissolution	aux interfaces \rightarrow dissolution de Fe ₃ C avec stockage du carbone sur dislocations d'interfaces.
Nematollahi [NEM 13]	2013			Simulation (DFT)	Définition de trois forces motrices à la c tation de la solubilité du carbone dans l incompatibilité élastique aux interfaces libre de Fe ₂ C	lissolution de Fe ₃ C : (i) augmen- a ferrite avec la déformation, (ii) s, (iii) augmentation de l'énergie
	TABLE I.1	l: Tableau réc	apitulat	if des résultats issus de	e la littérature au sujet de la dissolution	a de la cémentite.

@ 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf \circledcirc [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

De leur côté, LI *et al.* ont remarqué par sonde atomique que le carbone présent dans la ferrite après déformation ne semble pas être réparti de manière homogène comme illustré sur la figure I.10 [LI 11b]. Ils expliquent cela par l'interaction entre le carbone et les dislocations intralamellaires de la ferrite. En effet, en plus des dislocations stockées aux interfaces, les auteurs suggèrent la formation de murs de dislocations dans la ferrite sur lesquels les atomes de carbone provenant de la décomposition de la cémentite peuvent venir ségréger. Ce dernier point serait à l'origine d'un lien étroit entre la distribution de carbone dans la ferrite et la distribution des dislocations dans cette même phase après déformation.

Enfin, plus récemment, des études par diffraction des rayons X, spectroscopie Mössbauer et microscopie électronique ont amené CHAKRABORTY *et al.* à proposer un mécanisme de dissolution similaire, reposant sur le piégeage des atomes de carbone par les dislocations interfaciales, le paramètre de maille de la ferrite étant très peu modifié par la dissolution de la cémentite [CHA 13]. Pour expliquer la dissolution, les auteurs ont alors proposé deux interprétations thermodynamiques basées sur l'apparition d'un gradient de concentration aux interfaces ferrite/cémentite avec la déformation, se traduisant par un gradient de potentiel chimique.



FIGURE I.10: (a) Cartographie en 3D des atomes de carbone représentant les surfaces d'isoconcentration à 7 % at. pour $\epsilon=2$. Les deux images correspondent à la même zone d'analyse mais représentée selon deux orientations orthogonales. Les deux flèches mettent en évidence deux murs de dislocations décorés par les atomes de carbone ségrégés. Le sous-volume représenté en rose $(30 \times 30 \times 4 \text{ nm}^3)$ s'intéresse à l'un de ces murs de dislocations. (b) Distribution des atomes de carbone situés dans le sous-volume sélectionné et profil de concentration en carbone correspondant.

Les auteurs évoqués ci-dessus proposent un mécanisme de dissolution de la cémentite lié à l'interaction des dislocations et des atomes de carbone impliquant une distribution non homogène du carbone dans la ferrite et une dissolution limitée par la densité de dislocations.

Toutefois, d'après LANGUILLAUME, l'explication proposée initialement par GRIDNEV *et al.* ne suffit pas à interpréter la dissolution de la cémentite [LAN 95]. En effet, il explique, entre autre, que la quantité de carbone libérée par la dissolution de la cémentite excède ce que peut piéger une quantité, même importante, de dislocations. Ses travaux basés sur de nombreuses techniques expérimentales (mesures thermomagnétiques, spectroscopie Mössbauer, diffraction des neutrons, observations MET ainsi que spectroscopie de perte d'énergie des électrons) lui ont permis de proposer un nouveau mécanisme de dissolution de la cémentite reposant sur sa déstabilisation thermodynamique au cours du tréfilage. Cette déstabilisation serait principalement

liée à l'augmentation du rapport surface/volume des lamelles de cémentite au cours du tréfilage impliquant une augmentation de leur énergie de surface. Cette hypothèse a, par la suite, été soutenue par SAUVAGE *et al.* [SAU 00]. Selon eux, un scénario lié à l'interaction entre le carbone et les dislocations n'est pas crédible puisqu'il ne permet pas d'expliquer la forte concentration en carbone dans certaines zones intralamellaires, les dislocations étant majoritairement stockées aux interfaces. En outre, LANGUILLAUME estime que l'introduction de défauts chimiques liée à l'activité des dislocations dans la cémentite pourrait apporter une contribution supplémentaire à l'augmentation de l'énergie stockée dans cette phase et ainsi, à sa déstabilisation [LAN 95].

De leur côté, HONO *et al.* ont observé par diffraction des rayons X, microscopie ionique, microscopie électronique à balayage et sonde atomique tomographique, une dissolution complète de la cémentite pour ϵ =5,1 [HON 01]. Ils montrent en effet que la concentration en carbone devient homogène pour des taux de tréfilage élevés comme le montrent les cartes de concentration en carbone obtenues par sonde atomique 3D (figure I.11). Plus de 4 % atomique de carbone sont détectés dans les filaments nanométriques de ferrite. Selon les auteurs, cette sursaturation de la ferrite en carbone est possible si l'on considère des mailles de type martensitique dans lesquelles la solubilité du carbone est beaucoup plus importante que dans la ferrite. Ceci expliquerait la faible augmentation du paramètre de maille vis à vis des quantités de carbone mises en jeu par la dissolution de la cémentite.



FIGURE I.11: Cartes de concentration de carbone obtenues par sonde atomique 3D sur deux fils d'acier perlitique à 0.97%C en masse : (a) $\epsilon=3.6$ et (b) $\epsilon=5.1$ [HON 01].

PHELIPPEAU a lui aussi émis l'hypothèse de la formation de mailles "pseudo-martensitiques" assistée par les déformations élastiques en filière pour expliquer l'importante concentration de carbone en solution solide [PHE 03]. Il a émis cette hypothèse de façon à expliquer le désaccord entre les valeurs du paramètre de maille après tréfilage mesurées par diffraction des neutrons et celles calculées par éléments finis.

La transformation de la maille cubique centrée de la ferrite en une maille tétragonale centrée pour des déformations supérieures à 1,5 est aussi soutenue par TANIYAMA *et al.* [TAN 04]. Leurs résultats, obtenus par diffraction des rayons X provenant d'une source synchrotron, montrent que la comparaison des profils de diffraction longitudinaux et transversaux par rapport à l'axe du fil, souligne l'augmentation, au cours du tréfilage, du rapport des paramètres de maille c/a, initialement égal à 1.

De la même façon et contrairement à CHAKRABORTY *et al.* [CHA 13], LV *et al.* observent une augmentation du paramètre de maille de la ferrite avec l'augmentation de la déformation

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

en laminage par diffraction des rayons X conventionnelle [LV 08].

Numériquement cette fois, ALI NEMATOLLAHI *et al.* ont étudié la dissolution de la cémentite par simulation DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) [NEM 13]. Les calculs ont montré que la contrainte appliquée au cours de la déformation par tréfilage pouvait induire une augmentation de la solubilité du carbone dans la ferrite et favoriser la dissolution de la cémentite. Toutefois, une seconde force motrice liée à l'incompatibilité élastique entre la cémentite et la ferrite pourrait aussi participer à la dissolution des carbures. En effet, un transfert d'atomes de carbone de la cémentite vers la ferrite permettrait d'atténuer cette incompatibilité et de stabiliser la microstructure. De plus, de la même façon que LANGUILLAUME, les auteurs mentionnent l'existence d'une troisième force motrice associée à l'augmentation du rapport surface/volume au cours de la déformation. Néanmoins, ils n'écartent pas la possibilité que ces mécanismes de dissolution de la cémentite soient accompagnés de mécanismes mettant en jeu des interactions carbone-dislocations aux interfaces, pour pouvoir expliquer les importants taux de décomposition de la cémentite.

Enfin, il convient de mentionner une étude récente de TAKAHASHI *et al.* qui proposent un mécanisme alternatif de dissolution de la cémentite [TAK 12]. Les auteurs suggèrent que le phénomène de dissolution de la cémentite n'est pas dû à la déformation imposée à l'acier au cours du tréfilage mais plutôt à un vieillissement post-déformation dans lequel les lacunes créées au cours du tréfilage favoriseraient la décomposition de la cémentite. Cette hypothèse, déjà évoquée par plusieurs auteurs [YAM 76, KEM 90, WAT 96, BUO 98], repose sur des observations en sonde atomique tomographique à différents états de vieillissement des fils, comme représenté sur la figure I.12 : la microstructure lamellaire toujours visible en sortie de tréfilage s'homogénéiserait avoir lieu pour des températures de vieillissement plus élevées. Il est toutefois nécessaire de considérer cette hypothèse avec prudence puisque celle-ci relève d'une technique locale pouvant potentiellement fausser l'analyse sur un matériau hétérogène, sans analyse statistique.



FIGURE I.12: Comparaison des microstructures et profils de concentration en carbone sur un fil d'acier perlitique tréfilé à ϵ =4,61 (a) brut de tréfilage, (b) après un vieillissement de 30 minutes à 150°C [TAK 12].

Le phénomène de dissolution de la cémentite au cours de la déformation par tréfilage des aciers perlitiques a été mis en évidence depuis plus de trente ans. Malgré un consensus concernant son existence, les mécanismes physiques responsables de ce phénomène sont encore sujets à débat.

Deux types de mécanismes principaux ressortent toutefois de cet état de l'art. Le premier proposé par GRIDNEV et al. repose sur la supériorité de l'énergie d'interaction entre les dislocations et les atomes de carbone face à l'énergie de liaison entre le carbone et le fer dans la cémentite. Au cours de la déformation, les dislocations, s'accumulant aux interfaces ferrite-cémentite, auraient tendance à piéger les atomes de carbone de la cémentite et les transférer dans la ferrite.

Le second modèle, proposé par LANGUILLAUME, est basé sur la déstabilisation thermodynamique de la cémentite du fait de l'augmentation de son énergie d'interface avec l'augmentation de son rapport surface/volume au cours de la déformation. Si le premier modèle implique l'existence d'une relation étroite entre les dislocations et les atomes de carbone dans la ferrite, ce second mécanisme peut être expliqué par l'hypothèse de transformation de la maille cubique centrée en maille tétragonale centrée au cours de la déformation proposée par HONO ou encore PHELIPPEAU : les atomes de carbone libérés se retrouveraient en solution solide dans la ferrite après dissolution.

Enfin, une étude récente de TAKAHASHI et al. suggère l'existence d'un mécanisme de dissolution alternatif qui aurait lieu, non pas au cours de la déformation, mais serait favorisé par un vieillissement post-tréfilage. Il ressort ainsi de cet état de l'art concernant le phénomène de dissolution de la cémentite, l'absence de définition claire de l'état microstructural du fil en sortie de tréfilage.

Il apparait donc nécessaire d'obtenir des informations complémentaires sur la microstructure brute de tréfilage dans l'optique de l'étude ultérieure de son vieillissement.

Effet de l'espace interlamellaire sur la dissolution de la cémentite

L'influence de l'épaisseur des lamelles de cémentite sur leur ductilité a été précédemment présentée (cf. partie 3.3.1). Il en a été conclu que la plasticité de la cémentite n'était vérifiée que dans le cas des lamelles les plus fines. Il reste maintenant à définir l'influence de cette épaisseur sur la dissolution de cette phase.

NAM *et al.* ont étudié l'effet de l'espace interlamellaire et de la taille des colonies perlitiques sur la dissolution de la cémentite en faisant varier la température d'austénitisation et la température de transformation respectivement [NAM 00]. Ils ont mis en évidence que l'effet de la taille des colonies perlitiques était négligeable devant celui de l'espace interlamellaire. Des mesures en spectroscopie Mössbauer leur ont permis d'observer une dissolution de la cémentite pour des déformations moindres dans les aciers à faible espace interlamellaire que dans ceux à espace interlamellaire plus élevé comme observé sur la figure I.13. Les auteurs n'expliquent toutefois pas pourquoi la fraction de cémentite à déformation nulle n'est pas la même pour les trois aciers. Il apparait, de plus, sur cette figure qu'il existerait un seuil au delà duquel la dissolution de la cémentite cesse (environ 8,5% de cémentite). Ainsi, malgré des déformations importantes, il semblerait que la cémentite ne soit pas entièrement dissoute contrairement aux conclusions tirées par HONO *et al.* indiquant une distribution homogène du carbone après déformation (figure

I.11).

De la même façon, GAVRILJUK a étudié à la fois l'influence de l'épaisseur des lamelles de cémentite et celle de la morphologie de la perlite (globulaire ou lamellaire) sur la dissolution de la cémentite par spectroscopie Mössbauer [GAV 03]. Il a, lui aussi, pu mettre en évidence qu'une morphologie lamellaire fine était plus à même de se dissoudre lors de la déformation qu'une morphologie globulaire épaisse. Ces résultats ont pu être confirmés par IVANISENKO *et al.* [IVA 09].

Récemment, LI *et al.* ont étudié un acier perlitique à 0,8% en masse de carbone tréfilé à différentes déformations (comprises entre 0 et 5,4) par sonde atomique tomographique [LI 11b]. Grâce à cette méthode, ils ont pu mesurer les concentrations de carbone dans la ferrite et la cémentite au cours du tréfilage. Ils ont confirmé l'augmentation de la teneur en carbone de la ferrite avant sa saturation pour environ $\epsilon=3,47$, renforçant l'hypothèse d'une dissolution limitée de la cémentite. L'influence de l'épaisseur des lamelles de cémentite a une fois de plus été observée (figure I.14). En effet, la concentration en carbone des lamelles de cémentite semble diminuer à la fois avec la diminution de l'épaisseur des lamelles ainsi qu'avec l'augmentation de la déformation jusqu'à $\epsilon=3,47$. Au delà de cette déformation, seule l'épaisseur des lamelles est influente.



FIGURE I.13: Évolution de la fraction de cémentite mesurée par spectrométrie Mössbauer durant le tréfilage pour différentes microstructures : (A) et (C) ont le même espace interlamellaire d'environ 0,016 μ m (< à l'espace interlamellaire de (B) d'environ 0,021 μ m); (A) et (B) ont la même taille de colonies perlitiques d'environ 5 μ m (< à la taille des colonies de (C) d'environ 7 μ m). La première température de la légende correspond à la température d'austénitisation et la seconde correspond à la température de transformation [NAM 00].

Effet des éléments d'alliage

Il vient d'être montré que la dissolution de la cémentite est dépendante de paramètres morphologiques de la perlite tels que l'épaisseur des lamelles. Des études ont montré que ce phénomène pouvait aussi être influencé par la composition de l'acier. L'objectif de cette partie est de répertorier l'influence de quelques éléments d'alliage courants sur la dissolution de la cémentite.



FIGURE I.14: Évolution de la concentration en carbone de la cémentite en fonction de l'épaisseur des lamelles de cémentite pour différents taux de déformation [LI 11b].

GAVRILJUK a couplé des mesures par analyses thermomagnétiques avec des études en spectroscopie mécanique et en spectroscopie Mössbauer [GAV 03]. Les premiers essais par analyses thermomagnétiques ont été réalisés sur des aciers à 0,7% en masse de carbone contenant différents éléments d'alliage tels que le chrome, le manganèse ou encore le vanadium. Les échantillons, dont l'aimantation a été mesurée en continu, ont été traités selon un cycle thermique incluant un chauffage et un refroidissement entre l'ambiante et 600°C. D'après l'auteur, au chauffage, les atomes de carbone stockés dans la ferrite après déformation précipiteraient sous forme de cémentite en modifiant les propriétés magnétiques de l'échantillon. La différence d'aimantation de l'échantillon avant et après le cycle en température doit donc dépendre de la quantité de carbone provenant de la décomposition de la cémentite au cours du tréfilage : plus la différence est importante, plus le phénomène de précipitation a été marqué et donc plus la quantité de carbone mise en jeu est élevée. D'après les résultats (figure I.15), le chrome et le manganèse accélèreraient la dissolution de la cémentite. Au contraire, le vanadium semblerait retarder cette dissolution.

Des analyses par spectroscopie Mössbauer ont aussi été réalisées afin d'étudier l'influence des éléments tels que le nickel, le cobalt, le vanadium, le manganèse ou encore le molybdène. Les résultats ont montré que le nickel, le cobalt, le vanadium et le molybdène semblaient atténuer la dissolution de la cémentite. A l'inverse, le manganèse accélèrerait cette dissolution ce qui confirme les résultats d'analyses thermomagnétiques.

Enfin, GAVRILJUK a utilisé la spectroscopie mécanique comme méthode indirecte de mesure de l'enthalpie de liaison entre les atomes de carbone interstitiels et les dislocations dans la ferrite en fonction des éléments d'alliage. Les résultats sont répertoriés dans le tableau I.2. Le chrome, le manganèse et le molybdène augmenteraient l'énergie de liaison entre les interstitiels et les dislocations dans la ferrite, ce qui semble compatible avec une accélération de la dissolution de la cémentite suivant le modèle de GRIDNEV. Au contraire, les autres éléments étudiés retarderaient ce phénomène de décomposition à en juger des résultats. Ces nouvelles données sont en adéquation avec celles obtenues par les autres méthodes sauf dans le cas du molybdène qui paraissait ralentir la dissolution d'après les études par spectroscopie Mössbauer.

L'effet du silicium sur la dissolution a été observée par BALAK *et al.* à travers des observations en sonde atomique tomographique [BAL 07]. Il semblerait ainsi qu'un acier à 0.8 % en masse de carbone avec 0.55 % en masse de silicium présente une décomposition de cémentite plus marquée

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE I.15: Courbes thermomagnétiques d'aciers contenant (en masse) : (a) 0.7%C; (b) 0.7%C + 1.5%Mn; (c) 0.7%C + 1.5%Cr; (d) 0.7%C + 0.5%V [GAV 03]. Les flèches rouges illustrent la différence d'aimantation de l'échantillon avant et après le cycle thermique.

Composition (% at.)	$H_B \pm 0.02 \ (eV)$
α-Fe	0,78
Fe + 5,0 Co	0,39
Fe + 5,0 Ni	0,20
Fe + 5,4 Si	0,55
Fe + 0.5 V	0,60
Fe + 3.9 Mn	1,85
Fe + 0.5 Mo	1,86
Fe + 1,0 Cr	1,74

TABLE I.2: Effet des éléments d'alliage sur l'enthalpie de liaison entre les atomes de carbone interstitiels et les dislocations dans la ferrite [GAV 03].

que pour un même acier qui en contient seulement 0,2 %. Un effet similaire mais moindre du chrome a aussi pu être mis en évidence.

De leur côté, LV et al. ont étudié la variation du paramètre de maille et la concentration en carbone dans la ferrite par diffraction des rayons X lors du laminage à froid d'aciers perlitiques à 0,8 % en masse de carbone contenant du manganèse, du silicum ou encore du chrome [LV 08]. Leurs résultats ont montré que la présence de chrome, et dans une moindre mesure de manganèse, induit une augmentation du paramètre de maille de la ferrite au cours du laminage plus marquée que dans le cas d'un acier sans éléments d'addition. D'après les auteurs, cette augmentation du paramètre de maille est à relier à la remise en solution du carbone dans la ferrite. Ainsi, ils en ont conclu que le chrome et le manganèse favorisaient la dissolution de la cémentite (figure I.16) alors que le silicium ne semble pas présenter d'influence notable.



FIGURE I.16: Évolution du paramètre de maille et teneur en carbone de la ferrite en fonction du taux de réduction appliqué [LV 08].

En résumé, la dissolution de la cémentite au cours du tréfilage semble être influencée à la fois par des paramètres morphologiques des lamelles de cémentite et par la composition de l'acier étudié.

En effet, le phénomène de dissolution de la cémentite apparait de manière plus accentuée dans le cas des lamelles les plus fines. Ce point est certainement à relier au caractère plus ductile des lamelles de cémentite les plus minces.

Concernant la composition des aciers, certains éléments d'alliage se sont révélés être des catalyseurs de la dissolution de la cémentite. Parmi ces derniers, les plus cités dans la littérature sont le chrome et le manganèse. De son côté, le silicium semble présenter une influence plus limitée.

3.3.3 Amorphisation de la cémentite

Certains auteurs envisagent une amorphisation de la cémentite au cours du tréfilage plutôt qu'une dissolution de celle-ci. La cémentite amorphe, dure et fragile puisqu'il s'agit de verre métallique, renforcerait la ferrite en bloquant les dislocations qui ne peuvent pas la traverser et qui s'accumulent aux interfaces. La ferrite, en retour, protégerait les fibres de cémentite.

NAGAO *et al.* détaillent dans leur brevet, les conditions nécessaires à l'obtention par tréfilage d'une perlite dont les lamelles de cémentite sont à l'état de verre métallique amorphe [KOB 03]. Ils décrivent la composition de l'acier, les paramètres de traitement thermique, etc. qui permettent de former une telle structure. Un paramètre important semble être la température de déformation puisque l'élaboration nécessite un tréfilage humide à froid et l'utilisation de filières en diamant pour limiter l'échauffement lors du passage dans la filière. La microstructure obtenue améliorerait la résistance à la propagation de fissures longitudinales dans la perlite.

KOBE STEEL, LTD donnent aussi dans un brevet, une méthode pour élaborer des fils combinant une bonne résistance mécanique à une ductilité et une ténacité satisfaisantes [KOB 98]. Leur invention propose également de former une perlite "dégénérée" dont la cémentite est sous forme amorphe.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

BORCHERS *et al.*, quant à eux, considèrent de façon similaire à GRIDNEV que lors de la déformation de la cémentite, cette dernière est traversée par des dislocations qui emportent avec elles des atomes de carbone. Il se créerait alors une forte densité de lacunes dans la cémentite générant son amorphisation. Cet appauvrissement en carbone engendrerait ainsi une amorphisation de la cémentite. Cette théorie repose sur des observations en microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) de zones amorphes entre les lamelles de ferrite. Des mesures de concentration du carbone dans les filaments de cémentite montrent que la stœchiométrie de cette phase disparaît lorsque la déformation augmente. Enfin, des essais de diffraction des rayons X viennent, selon eux, corroborer cette hypothèse puisqu'une augmentation de la largeur des pics relatifs à la cémentite ainsi qu'une diminution de leur hauteur pourraient être appréhendées comme étant la signature d'une amorphisation.

Cependant, il convient d'être prudent avec ce concept d'amorphisation de la cémentite. D'une part, les observations en HRTEM de BORCHERS *et al.* sont réalisées sur des lames minces préparées au FIB (Focused Ion Beam), technique pouvant potentiellement amorphiser la surface du matériau. D'autre part, le diffractogramme obtenu sur un échantillon nanostructuré peut présenter les mêmes caractéristiques que celui d'un échantillon amorphe.

L'évolution microstructurale des fils d'acier perlitique au cours du tréfilage est très complexe et entraîne de nombreux désaccords dans l'explication des mécanismes mis en jeu. Deux étapes peuvent toutefois se dégager en fonction des déformations subies par le matériau. Ainsi, à faibles déformations, les principaux phénomènes microstructuraux semblent agir à l'échelle microscopique des lamelles.

Ils correspondraient à une orientation des lamelles de cémentite dans l'axe de tréfilage, une déformation et un affinement des ces dernières.

A forte déformation, au contraire, les changements semblent avoir lieu à l'échelle nanoscopique. En effet, la majorité des auteurs ont mis en évidence la dissolution de la cémentite au cours du tréfilage. Cependant, les explications relatives à ce phénomène divisent encore. GRIDNEV et al. mettent en cause une énergie de liaison Fe-C dans la cémentite plus faible que l'énergie de liaison entre le carbone et les dislocations dans la ferrite. De son côté, LAN-GUILLAUME propose un modèle basé sur la déstabilisation thermodynamique de la cémentite.

Finalement, des incertitudes quant à la localisation des atomes de carbone après dissolution persistent : se trouvent-ils en solution solide dans la ferrite ou bien sont-ils ségrégés sur les interfaces et sur les murs de dislocations intralamellaires ? De plus, quelles sont les quantités de carbone mises en jeu dans ces phénomènes ? Aucune réponse claire n'est apportée dans la littérature sur ces questions.

4 Mécanismes de renforcement de la perlite au cours du tréfilage

Tout au long du tréfilage, le fil subit un écrouissage très important engendrant l'augmentation de sa résistance mécanique. Ce renforcement est lié aux évolutions microstructurales lors du tréfilage. Dans cette partie, nous détaillons les différents mécanismes de renforcement envisagés.

4.1 Renforcement par diminution de l'espace interlamellaire : loi de HALL & PETCH

Le tréfilage induit une forte diminution de l'espace interlamellaire avec l'augmentation de la déformation comme il a été présenté précédemment (partie 3.3.1). Certains modèles, considérant les lamelles de cémentite comme des obstacles infranchissables par les dislocations, expliquent le renforcement des aciers perlitiques tréfilés par un mécanisme dit de HALL et PETCH [EMB 66, LAN 77]. Ainsi, des empilements de dislocations se formeraient dans la ferrite du fait du blocage de ces dernières au niveau des interfaces. Pour une contrainte en tête d'empilement suffisante, des sources de dislocations pourraient être activées dans la cémentite.

L'évolution de la contrainte d'écoulement de la cémentite devrait donc suivre une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{\lambda}} \tag{I.4}$$

avec λ , l'espace interlamellaire moyen de la perlite et σ_0 , la contrainte de friction de réseau de la ferrite. En considérant l'expression reliant l'espace interlamellaire à la déformation imposée dans le cas d'une déformation axisymétrique (équation I.3), il est possible de définir la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 + K.exp(\frac{\epsilon}{4}) \tag{I.5}$$

BORCHERS *et al.* valident ce modèle en montrant une proportionnalité entre la dureté Vickers et $1/\sqrt{\lambda}$ pour différents niveaux d'écrouissage (figure I.17).



FIGURE I.17: Évolution de la dureté Vickers du matériau en fonction de $1/\sqrt{\lambda}$ [BOR 09].

Cependant, ce modèle présente plusieurs limites. Tout d'abord, la présence d'empilements de dislocations dans la ferrite apparait comme peu probable étant donné la finesse des lamelles.

Des modèles alternatifs ont alors été développés en supposant que la contrainte d'écoulement de la ferrite est définie par la propagation de dislocations entre deux murs de cémentite impénétrables [SEV 91, DOL 88, JAN 00]. La figure I.18 illustre les différents modes de propagation des dislocations envisagés.

JANECEK *et al.* ont montré toutefois que la contrainte nécessaire pour activer les sources "en épingle à cheveux" (I.18.A) est très élevée devant le niveau de contrainte pour lequel la plasticité apparait dans la cémentite [JAN 00]. Deux autres types de sources le long des interfaces, dites en protubérance ("bulging"), dont les contraintes d'activation sont moindres, ont alors été

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE I.18: Modes de propagation de dislocations pour trois sources différentes : A) la source en "épingle à cheveux", B) et C) les sources de types "bulging" de type I et II respectivement [SEV 91, JAN 00].

proposés. Les sources de type I (figure I.18.B) correspondent à la formation d'une demi boucle de dislocation sur une interface. Lorsque la boucle atteint l'interface opposée, deux segments mobiles permettent le glissement sans augmenter la longueur de ligne de dislocation. Dans le cas du second type de source (figure I.18.C), une boucle de dislocation est formée sur une interface. Lorsqu'elle atteint l'interface opposée, deux segments mobiles persistent de façon similaire au cas précédent mais leur propagation nécessite un niveau de contrainte plus élevé. Il convient de noter que ces dislocations ne présenteraient un rôle prépondérant que pour des espaces interlamellaires inférieurs à 10 nm environ.

L'ensemble des modèles présentés précédemment repose sur l'hypothèse que les lamelles de cémentite jouent le rôle de barrières pour les dislocations. Or, les travaux de HONO *et al.* mettant en évidence une dissolution apparemment complète des lamelles de cémentite à partir de $\epsilon = 5,1$ peuvent amener à s'interroger sur le caractère bloquant des lamelles pour les dislocations.

Ainsi, HONG *et al.* et PARK *et al.* montrent, contrairement à BORCHERS *et al.*, une déviation de la corrélation linéaire de la dureté avec $1/\sqrt{\lambda}$ qu'ils considèrent être due à la dissolution de la cémentite [HON 99, PAR 11].



FIGURE I.19: Évolution de la dureté Vickers du matériau avec $1/\sqrt{\lambda}$. L'acier A contient 0,8%C en masse et l'acier B contient 0,9%C en masse. [PAR 11].

La différence avec les résultats de BORCHERS *et al.* [BOR 09] peut facilement s'expliquer par un domaine de variation de la distance interlamellaire plus étendue dans les travaux de PARK *et al.* [PAR 11] ainsi qu'à un nombre de points de mesure plus élevé.

De plus, PHELIPPEAU a mis en évidence que les entités microstructurales pour le glissement des dislocations ne correspondent pas aux lamelles de ferrite mais aux ex-colonies perlitiques [PHE 03]. Il montre ainsi que les dislocations peuvent traverser les interfaces entre les lamelles du fait de la disparition de la cémentite en tant que phase lamellaire continue. En outre, la faible désorientation cristallographique existant entre les lamelles de ferrite d'une même colonie perlitique ne pourrait pas, selon lui, bloquer les dislocations et remplacer ainsi la présence de la cémentite.

Seules les fortes désorientations entre les lamelles de ferrite provenant de différentes colonies perlitiques pourraient apporter une contribution non négligeable à ce mode de renforcement après dissolution de la cémentite [ZHA 13].

Il s'ensuit que le mécanisme de renforcement lié à la relation d'HALL et PETCH ne peut expliquer, qu'en partie seulement, l'augmentation de la résistance mécanique au cours du tréfilage. D'autres mécanismes sont donc à prendre en compte.

4.2 Renforcement par création de dislocations

De façon logique, une très forte densité de dislocations est attendue dans un matériau soumis à une déformation plastique si importante. Toutefois, la littérature indique que la ferrite ne présente pas une forte densité de dislocations intralamellaires [SEV 91, LAN 95, JAN 00]. Ainsi, bien qu'un modèle lié à l'augmentation de la densité de dislocations (Λ) du type :

$$\sigma \propto \sqrt{\Lambda}$$
 avec $\Lambda \propto \frac{1}{\lambda}$ où λ est la distance interlamellaire (I.6)

puisse expliquer facilement le comportement de la perlite tréfilée, la probabilité qu'un tel mécanisme explique le renforcement du matériau est assez faible du fait de la finesse de la microstructure. En effet, comme a pu le montrer GIL SEVILLANO [SEV 91], l'épaisseur des lamelles de ferrite est environ 50 fois plus faible que le libre parcours moyen des dislocations et environ 10 fois supérieure à la distance moyenne entre dislocations.

Au contraire, ZHANG *et al.* considèrent que les dislocations intralamellaires pourraient apporter une contribution non négligeable au renforcement de la perlite [ZHA 11]. En effet, des observations en microscopie électronique en transmission leur ont permis de mesurer la densité de dislocations au sein de la ferrite pour plusieurs niveaux d'écrouissage et d'étudier leur arrangement dans les lamelles comme illustré par la figure I.20.

Ainsi, la densité de dislocations serait de l'ordre de 7,5 × 10⁹ cm⁻² avant tréfilage et passerait de 7 × 10¹⁰ cm⁻² pour $\epsilon = 0,68$ à 8,8 × 10¹¹ cm⁻² pour $\epsilon = 2,67$. Selon eux, ces dislocations seraient stockées à la fois dans la ferrite et aux interfaces.

Plus récemment, ces auteurs ont pu montrer que ce mode de renforcement était fortement dépendant de l'orientation des lamelles avant tréfilage. Ainsi, en comparant les désorientations le long des lamelles de cémentite, ils ont mis en évidence que les lamelles initialement désorientées par rapport à l'axe de tréfilage présentaient une densité de dislocations plus élevée et contribuaient potentiellement plus au renforcement du matériau que les lamelles favorablement orientées [ZHA 13].

Une adaptation de l'équation de HALL et PETCH au cas d'un renforcement par une forêt de dislocations a été proposée (équation I.7) :

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE I.20: (a) Micrographie MET d'un échantillon déformé à $\epsilon = 0,68$ et (b) schéma de la structure de dislocations correspondante [ZHA 11].

$$\sigma(\epsilon) = 60 + \frac{k(\epsilon)}{\sqrt{2\lambda}} + M\alpha Gb\sqrt{\Lambda}$$
(I.7)

où M est le facteur d'orientation, α est une constante, G est le module de cisaillement de la ferrite (77,5 GPa), b est le vecteur de Burgers (0,248 nm) et Λ est la densité de dislocations [ZHA 11].

Des calculs de $k(\epsilon)$ ont été réalisés sur un acier sans interstitiel en prenant pour $\sigma(\epsilon)$, la valeur de la limite élastique de l'acier pour différentes déformations. Les auteurs ont pu mettre en évidence une augmentation du paramètre k à partir de $\epsilon=3,67$. Ils émettent alors l'hypothèse que ce changement de k peut provenir de la contribution du renforcement par solution solide du fait de la dissolution de la cémentite à fortes déformations.

4.3 Renforcement par solution solide

Pour les déformations les plus importantes, le phénomène de renforcement est toujours visible malgré la dissolution de la cémentite. Un nouveau mécanisme de renforcement est donc à envisager.

ZHANG *et al.* ajoutent ainsi une nouvelle composante au renforcement générée par le durcissement par solution solide, dû aux interactions entre les atomes de solutés et les dislocations. Ils estiment cette contribution à 478 MPa pour $\epsilon=3,67$, déformation pour laquelle les auteurs observent une augmentation du paramètre k (équation I.7) [ZHA 11].

De la même façon, PARK *et al.* considèrent que la quantité de carbone présente en solution solide est un paramètre primordial dans l'estimation du renforcement dès qu'une déformation est appliquée au matériau. En effet, ils montrent que la dureté augmente linéairement avec le pourcentage massique de carbone en solution solide [PAR 11].

En conclusion, le renforcement global du matériau lors du tréfilage peut être vu comme un ensemble de mécanismes liés aux évolutions microstructurales lors du tréfilage et peut être résumé par la relation proposée par ZHANG et al. qui considèrent que les contributions des mécanismes présentés précédemment peuvent être sommées linéairement pour exprimer la résistance du matériau.

$$\sigma(\epsilon) = \sigma_0 + \sigma(\lambda) + \sigma(\Lambda) + \sigma(ss) \tag{I.8}$$

où $\sigma(\epsilon)$ est la contrainte d'écoulement à une déformation donnée, σ_0 est la contrainte de friction de la ferrite pure, $\sigma(\lambda)$ est la contribution relative à l'espacement interlamellaire, $\sigma(\Lambda)$ est la contribution des dislocations intralamellaires et $\sigma(ss)$ est la contribution des éléments en solution solide.

Il faut noter toutefois que les contributions liées à l'espace interlamellaire et aux atomes de carbone en solution solide présentent leur propre domaine de déformation pour lesquels ils sont prépondérants. Ainsi, la diminution de l'espace interlamellaire sera le paramètre de renforcement prépondérant pour des déformations inférieures à 2 environ. Au delà, la dissolution de la cémentite devient significative et les atomes de carbone qui en proviennent deviennent le facteur principal du renforcement.

5 Le vieillissement post-tréfilage

Le vieillissement est défini comme une évolution, dans le temps et à relativement basse température, des propriétés mécaniques des fils écrouis liée à un changement microstructural. Ce phénomène se caractérise dans le cas des aciers tréfilés par un gain de résistance mécanique et une chute de la ductilité. Ceci a été particulièrement observé dans l'industrie pneumatique au cours du stockage des fils à température ambiante entre l'étape de tréfilage et l'étape d'assemblage ainsi que pour des maintiens à 150°C, correspondant à une température proche des conditions de vulcanisation du pneumatique.

Dans cette étude, différents travaux portant sur le vieillissement des aciers perlitiques tréfilés seront présentés pour différents domaines de température de vieillissement avec un approfondissement du domaine compris entre l'ambiante et 200°C, domaine critique du point de vue industriel.

Cette revue bibliographique du vieillissement des aciers perlitiques tréfilés sera précédée par des travaux concernant le vieillissement des aciers bas carbone (LC) ou ultra-bas carbone (ULC) pour lesquels les phénomènes sont bien connus et des modèles ont été proposés. Ces travaux pourront par la suite servir à la compréhension des phénomènes de vieillissement qui ont lieu dans les aciers perlitiques malgré l'importante différence microstructurale et chimique de ces types d'acier. Des études sur le vieillissement des aciers martensitiques seront aussi présentées du fait de la similarité de microstructure entre ces aciers et des aciers perlitiques fortement déformés comme évoqué dans la partie 3.3.2.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

5.1 Vieillissement des aciers bas et ultra-bas carbone après écrouissage

Le vieillissement des aciers bas carbone et plus particulièrement le vieillissement après écrouissage (strain ageing) a été l'objet d'un grand nombre d'études notamment dans le secteur automobile dans le cas des aciers dits à "Bake Hardening". Ce terme fait référence au durcissement des aciers observé au cours de l'étape de cuisson des peintures des tôles.

Dans la suite de cette partie, le terme "interstitiel" se rapporte seulement aux atomes de carbone en solution solide. Le même raisonnement est évidemment possible avec les atomes d'azote en solution mais cet élément présente un intérêt moindre dans la comparaison avec le vieillissement des aciers perlitiques puisque sa concentration est de deux ordres de grandeur inférieure à celle du carbone dans ce type d'acier.

5.1.1 Théorie et modèle du vieillissement

La première théorie concernant le vieillissement de ce type d'acier a été proposée par COT-TRELL et BILBY [COT 49]. Cette théorie est basée sur la ségrégation des atomes interstitiels autour des dislocations favorisée par le champ de contrainte de ces dernières. Le durcissement de ces aciers au cours du vieillissement serait donc expliqué par l'ancrage des dislocations par ces interstitiels et la formation d'atmosphères de COTTRELL. Dans le modèle développé par COTTRELL et BILBY, le nombre d'atomes qui ségrègent au temps t par unité de longueur de dislocation est donné par l'expression suivante :

$$N(t) = 3N_0 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{ADt}{kT}\right)^{\frac{2}{3}}$$
(I.9)

avec N_0 , le nombre d'atomes intersitiels dans la solution solide par unité de volume; D, le coefficient de diffusion de l'atome qui ségrége; A, un paramètre qui détermine l'intensité de l'interaction carbone - dislocation; k, la constante de Boltzmann et T, la température. Toutefois, ce modèle n'est valable que dans les premiers instants du vieillissement puisqu'il ne tient pas compte de l'appauvrissement en carbone de la matrice au voisinage des dislocations.

A partir de ces résultats, HARPER a légèrement modifié l'équation précédente afin d'y introduire l'effet de l'appauvrissement de la matrice en soluté à proximité des dislocations [HAR 51]. Ici, Λ est la densité de dislocations (ie. la longueur de dislocations par unité de volume). Cette expression définit la fraction d'atomes ségrégés sur les dislocations, Y(t).

$$Y(t) = \frac{N(t)}{N_0} = 1 - \exp\left[-3\Lambda\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{ADt}{kT}\right)^{\frac{2}{3}}\right]$$
(I.10)

Cependant, ce modèle n'est à nouveau valable qu'au cours de la formation des premières atmosphères puisqu'il ne tient pas compte de la rétrodiffusion des solutés dans la matrice.

De plus, la valeur de l'exposant, égale à ²/₃ dans ces modèles, est rarement vérifiée dans le cas des aciers à forte densité de dislocations. Une approche classique par la loi de JOHNSON-MEHL-AVRAMI, forme généralisée du modèle d'HARPER, peut alors être utilisée pour décrire de telles cinétiques. Cette évolution peut s'exprimer par la relation suivante.

$$Y(t) = \frac{N(t)}{N_0} = 1 - \exp\left[-\left(Kt\right)^n\right]$$
(I.11)

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

Avec $K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$; Q, l'énergie d'activation apparente associée à la ségrégation de l'interstitiel sur les dislocations; K_0 , un facteur pré-exponentiel et n, l'exposant d'Avrami. La différence possible entre la valeur de l'exposant n et la valeur de 2/3 proposée dans les modèles précédents provient d'une modification de mécanisme de vieillissement pour des temps de vieillissement plus longs et des aciers plus ou moins déformés.

5.1.2 Mécanismes de vieillissement

Les cinétiques de vieillissement ont aussi été étudiées expérimentalement par de nombreux auteurs. L'évolution des propriétés mécaniques de ces aciers a ainsi été suivie au cours de revenus à basse température [WIL 60, WIL 68, LES 62]. Tous les résultats semblent aller dans le sens d'une ségrégation des interstitiels sur les dislocations provoquant le durcissement de l'acier. Il y aurait alors existence de deux stades de vieillissement consécutifs :

<u>Stade 1</u>: Il correspond à la ségrégation des interstitiels sur les dislocations introduites au cours de l'écrouissage. Des atmosphères de COTTRELL sont alors formées autour de ces dernières bloquant leur glissement et provoquant ainsi le renforcement de l'acier [ELS 93].
<u>Stade 2</u>: Avec le temps de vieillissement, la quantité d'atomes ségrégés sur les dislocations augmente et peut même atteindre la saturation des sites de ségrégation disponibles. Dans ce dernier cas, les atmosphères peuvent être le siège de la germination de précipités cohérents comme le proposent de nombreux auteurs [CAH 57, WIL 60, BAR 71, ELS 93]. Cette précipitation serait donc à l'origine du second stade de renforcement au cours du vieillissement. Toutefois, ces précipités, bien que mentionnés dans de nombreuses études, n'ont jamais été observés clairement. Une autre interprétation de ce second stade de vieillissement serait le blocage des sources de dislocations situées au niveau des surfaces internes (joints de grains, interfaces...) par les atomes interstitiels en excès après saturation des atmosphères [LES 62, KEH 63]. En effet, la migration de ces derniers vers ces surfaces internes pourrait induire une augmentation de la contrainte nécessaire à l'activation des sources, à l'origine du renforcement du matériau au cours de ce second stade.

Ce vieillissement est évidemment influencé par divers paramètres liés au matériau et/ou au procédé. Ainsi, la quantité d'interstitiels en solution solide, le taux d'écrouissage avant vieillissement et la température peuvent jouer un rôle important dans le comportement de l'acier au cours du vieillissement.

Augmenter la teneur en interstitiels revient à augmenter le nombre d'ancreurs de dislocations et accentue donc le renforcement observé au cours du vieillissement. Toutefois, au delà d'une certaine teneur, il a été montré que l'influence des interstitiels n'est plus visible du fait de la saturation des dislocations disponibles (figure I.21) [SNI 98, MAS 04].

L'effet de la teneur en carbone sur les cinétiques de vieillissement a aussi été étudié. A travers l'évolution des propriétés mécaniques, WILSON arrive à la conclusion que plus la teneur en interstitiels est importante, plus la cinétique est accélérée [WIL 60]. Au contraire, par un suivi des cinétiques de vieillissement par mesure de pouvoir thermoélectrique, LAVAIRE montre que la cinétique de ségrégation des interstitiels n'est pas affectée par leur quantité ni par la densité de dislocations présentes mais seulement par la température de vieillissement (figure I.22) [LAV 01].

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE I.21: Evolution du renforcement par "Bake-hardening" en fonction de la teneur en carbone en solution solide mesurée par spectroscopie mécanique et PTE après déformation de 2 % [MAS 04].



FIGURE I.22: Cinétiques de vieillissement d'acier ULC (a) à différentes températures pour une quantité de carbone en solution solide de 40 ppm laminé à 50 %; (b) à différentes teneur en carbone interstitiel à 70°C laminé à 60 %. {RSS} correspond à l'état où tout le carbone est en solution solide après hypertrempe et {R} correspond à un état où l'essentiel du carbone a été précipité (24h à 270°C) [LAV 01].

Si la température de vieillissement influence la cinétique du fait de l'activation thermique de la diffusion des interstitiels, cette dernière ne modifie cependant pas l'amplitude du renforcement atteint au cours du vieillissement si le temps de vieillissement est suffisant à une température donnée [LAV 01].

Enfin, le taux d'écrouissage de l'acier avant vieillissement présente aussi une influence non négligeable. En effet, plus la déformation appliquée est importante, plus la densité de dislocations est élevée et plus la quantité d'interstitiels nécessaire à leur saturation sera importante. Ainsi, dans le cas où la formation d'atmosphères de COTTRELL consomme l'intégralité des interstitiels, le renforcement dû au second stade de précipitation ne pourra être obtenu [ELS 93]. De plus, il a été observé que plus le rapport entre la teneur en interstitiels et la densité de dislocations est faible, plus le renforcement au cours du vieillissement s'atténue [DEH 00].

Une brève présentation du phénomène de vieillissement des aciers bas et ultra-bas carbone venant d'être réalisée, il est important de garder à l'esprit que ces aciers diffèrent fortement des aciers perlitiques tréfilés de par leur composition ainsi que leur microstructure. Il est donc nécessaire de rester prudent en appliquant ces résultats au cas du vieillissement des aciers perlitiques.

De la même façon, il peut s'avérer intéressant d'étudier le vieillissement des aciers martensitiques dont la microstructure peut plus facilement s'apparenter à celle des aciers perlitiques.

5.2 Vieillissement des aciers martensitiques

La martensite est une "phase" métastable qui tend à se décomposer au cours d'un vieillissement à température ambiante ou encore lors d'un revenu. Industriellement, ces revenus sont couramment utilisés afin de contrôler la quantité de carbone dans la martensite et augmenter ainsi la ductilité et la ténacité de l'acier.

Le vieillissement de ce type d'acier a fait l'objet de nombreuses études [RON 68, SPE 72, MIT 88, CHE 88, MOR 01, WAT 06] qui ont permis de mettre en évidence différentes évolutions microstructurales en fonction de la température de vieillissement.

Pour les températures les plus basses, autour de l'ambiante, apparait un arrangement périodique de régions à forte teneur en carbone (10 % at.) et de régions pauvres en carbone. Malgré l'existence d'un grand nombre d'études sur le sujet [TAY 89, NAG 83, HAN 01, GEN 93], l'origine d'une telle structure est sujette à débat. TAYLOR *et al.* ont ainsi évoqué une décomposition spinodale avec formation de carbures du type $Fe_{16}C_2$, analogues aux carbures $Fe_{16}N_2$ observés dans les aciers martensitiques Fe-Ni. Toutefois, aucune analyse par microscopie électronique ni par DRX synchrotron n'a pu mettre en évidence l'existence de tels carbures [HAN 01, GEN 93]. Dans ce même domaine de température, vient s'ajouter la ségrégation des atomes de carbone sur les défauts cristallins. Ce phénomène est toutefois limité par la saturation de la plupart des défauts tels que les dislocations ou les joints de macle suite à la trempe [SPE 69]. Malgré tout, WATERSCHOOT *et al.* ont montré que la cinétique de ségrégation à 80°C du carbone dans un acier à 0,8 % en masse suit le modèle proposé par COTTRELL et BILBY et que l'énergie d'activation de l'ordre de 100 kJ/mol n'est pas très éloignée de celle de la diffusion du carbone dans la ferrite [WAT 06].

Un vieillissement à plus haute température (supérieure à 80°C) entraine de nouvelles évolutions microstructurales. Parmi celles-ci, la précipitation de carbures intermédiaires est la première à apparaître. Deux structures cristallographiques différentes ont été proposées : le carbure de type ϵ présentant la stœchiométrie Fe_{2,4}C [JAC 51] ainsi que le carbure de type η de stœchiométrie Fe₂C [HIR 72] (annexe G). Toutefois, les résultats de OLSON *et al.* [OLS 83] semblent contester ces stœchiométries. En effet, leurs analyses en sonde atomique semblent révéler une évolution continue de la concentration en carbone, depuis les 10 % atomique détectés dans les zones riches en carbone jusqu'au 25 % atomique correspondant à la cémentite. La cinétique de ce premier stade de vieillissement a été étudiée par LEMENT *et al.*. Elle suivrait une évolution en $t^{1/3}$ avec une énergie d'activation d'environ 110 kJ/mol [LEM 56]. Ces valeurs ont été confirmées par WATERSCHOOT *et al.* [WAT 06].

Dans le cas des aciers fortement chargés en carbone, en poursuivant le revenu vers des températures plus élevées, le second stade de vieillissement consiste en la décomposition de l'austénite résiduelle. Ce phénomène ne pouvant avoir lieu dans le cas des aciers perlitiques tréfilés, nous ne le détaillerons pas ici.

L'augmentation de la température de vieillissement engendre, par la suite, un troisième stade de vieillissement lié à la transformation des carbures intermédiaires en cémentite plus stable qui aura tendance à globulariser pour des températures autour de 500-600°C.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

Les travaux de MORRA *et al.* en calorimétrie et en dilatométrie illustrent bien l'ensemble des stades présentés ci-dessus (figure I.23) [MOR 01].



FIGURE I.23: Etude du revenu d'aciers martensitiques contenant environ 1%C en masse. (a) Courbes de DSC; (b) Courbes de dilatométrie. [MOR 01]

Temp. (°C)	Effet	Energie d'act. (kJ/mol)	Mécanisme cinétiquement limitant
20°C - 80°C	Ségrégation du carbone et formation d'amas riches en carbone	≈ 80 - 90	Diffusion en volume du carbone dans la martensite
80°C - 150°C	$\begin{array}{c} \mbox{Précipitation de carbures} \\ \mbox{intermédiaires } (\epsilon \mbox{ et/ou } \eta) \mbox{ -} \\ \mbox{Seulement pour teneur en C} > \\ \mbox{0,2\%} \end{array}$	≈ 120	Diffusion du fer au cœur des dislocations
150°С - 250°С	Décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite et cémentite	≈ 130	Diffusion en volume du carbone dans l'austénite
200°С - 350°С	Transformation des carbures intermédiaires en cémentite	≈ 200	Diffusion en volume et au cœur des dislocations du fer dans la ferrite
400°C - 700°C	Globularisation de la cémentite		

TABLE I.3: Récapitulatif des différents stades de revenu d'un acier martensitique présentant une teneur en carbone de 1,1% en poids. Les énergies d'activation présentées ont été obtenues par analyses dilatométrique et calorimétrique [MIT 88, CHE 88, MOR 01].

Comme évoqué par certains auteurs, les fortes déformations imposées aux fils d'aciers perlitiques peuvent entrainer une tétragonalisation de la maille cubique de la ferrite par remise en solution solide du carbone provenant de la dissolution de la cémentite. Ainsi, le vieillissement de la perlite fortement écrouie pourrait en quelque sorte s'apparenter au vieillissement d'aciers martensitiques.

5.3 Vieillissement des aciers perlitiques tréfilés

Il a été montré que suite à l'étape de tréfilage, les fils d'acier perlitique les plus fortement écrouis possèdent une microstructure hors d'équilibre (cf. partie 3). Un vieillissement à tem-

pérature ambiante ou encore un revenu à plus haute température devrait donc engendrer des évolutions microstructurales permettant un retour à un état énergétiquement plus stable. Ces évolutions sont alors susceptibles de provoquer des modifications des propriétés mécaniques et des propriétés macroscopiques des fils.

Dans le peu de travaux ayant trait au vieillissement de ces aciers, les auteurs mettent en avant l'existence de différents stades de vieillissement reposant sur des mécanismes distincts en fonction de la température mise en jeu. A travers le suivi de l'évolution de la limite d'élasticité, de la résistance mécanique et de l'allongement à rupture pour des traitements d'une heure à différentes températures comprises entre l'ambiante et 680°C, LANGUILLAUME a pu illustrer ces différents stades de vieillissement post-tréfilage (figure I.24).



FIGURE I.24: (a) Evolution de la limite d'élasticité et de la résistance mécanique et (b) évolution des propriétés d'allongement de fils tréfilés ($\epsilon = 3,5$) pour des revenus de 1h à différentes températures. [LAN 95]

Trois domaines de température peuvent être différenciés :

- Entre l'ambiante et 200°C, l'augmentation de la limite élastique ainsi que de la résistance mécanique et la diminution de la ductilité sont cohérentes avec un durcissement du matériau.
- À partir de 200°C, la chute rapide de la résistance mécanique et de la limite élastique est accompagnée par une augmentation de la ductilité pour des températures inférieures à 400°C.
 Cet adoucissement du matériau est lié, selon l'auteur, à un phénomène de restauration de la microstructure.
- Pour des traitements à des températures supérieures à 400°C, une diminution brutale de la ductilité suivie d'une nouvelle augmentation pour un traitement à 680°C est observée alors que la résistance mécanique ainsi que la limite élastique diminuent constamment. LANGUILLAUME évoque alors le rôle de l'apparition d'une structure granulaire de la ferrite combinée à une globularisation de la cémentite favorisant l'endommagement du matériau. L'augmentation de la ductilité à 680°C correspondrait à une restauration accrue de la microstructure permettant au matériau de se déformer plastiquement malgré tout.

Dans la suite de cette partie, la revue bibliographique sur le vieillissement post-tréfilage est alors scindée en deux sous parties dépendant des températures de vieillissement considérées. Il est toutefois rappelé que le domaine de température compris entre l'ambiante et 200°C est celui présentant un intérêt industriel majeur puisque la température maximale à laquelle seront portés les renforts métalliques au cours de la fabrication des pneumatiques est de 150°C.

5.3.1 Vieillissement entre l'ambiante et 200°C environ

Les principaux résultats de la littérature concernant le vieillissement d'aciers perlitiques tréfilés dans le domaine de température compris entre l'ambiante et 200°C environ sont résumés dans le tableau I.4.

Dans la littérature, ce domaine de température de vieillissement est souvent séparé en deux stades présentant deux mécanismes de vieillissement différents.

Stade 1 : de 20°C à 100°C Ce premier stade de vieillissement serait lié au rôle du carbone interstitiel initialement présent dans la ferrite. Comme dans le cas des aciers bas ou ultrabas carbone, le vieillissement serait dû à la formation d'atmosphères de COTTRELL autour des dislocations intralamellaires dans le but d'abaisser l'énergie des atomes de carbone dans la ferrite. La cinétique de cet ancrage des dislocations par les atomes de carbone est ainsi fortement dépendante de la température et du temps de vieillissement puisqu'elle repose sur un mécanisme de diffusion des interstitiels.

L'énergie d'activation d'un tel mécanisme a été évaluée à 85 kJ/mol dans les travaux de YA-MADA [YAM 76], BUONO [BUO 98] (voir figure I.25) et KEMP [KEM 90]. Cette énergie d'activation est en totale adéquation avec le mécanisme de vieillissement proposé puisqu'elle correspond à l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans la ferrite. D'après ces mêmes auteurs, la cinétique de vieillissement ne suit pas le modèle de COTTRELL et BILBY mais une loi en $t^{1/3}$.



FIGURE I.25: Évolution dans le temps et en fonction de la température (a) du paramètre $P = \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_{max} - \sigma_0}$ où σ est la limite élastique; (b) de la résistivité électrique et (c) du frottement intérieur à température ambiante d'un acier contenant 0,82% en masse de carbone et présentant une déformation rationnelle de 2. [BUO 98]

Cependant, des études plus récentes ont fourni des résultats fortement différents à la fois du point de vue de l'exposant temporel et de l'énergie d'activation. En effet, MIN *et al.* et BORCHERS *et al.* ont réalisé des cinétiques de vieillissement isothermes et ont suivi l'évolution de la résistivité électrique et de la résistance mécanique. MIN *et al.* proposent une loi en $t^{1/2}$ et une énergie d'activation de 31,7 kJ/mol qu'ils associent à la création de paires lacunes-interstitiels. BORCHERS *et al.* présentent des résultats similaires en ce qui concerne l'énergie d'activation à la fois avec le suivi de la résistance mécanique et de la résistivité électrique pour des températures légèrement plus élevées (150°C). Ces paires lacunes-interstitiels s'annihileraient à partir de 250°C ce qui expliquerait selon l'auteur l'adoucissement du matériau pour ces températures.

Stade 2 : de 100°C à 250°C Pour ce domaine de température, un second mécanisme de vieillissement semble avoir lieu. Les travaux de YAMADA et de KEMP présentent un exposant temporel de l'ordre de 1/2 [YAM 76, KEM 90]. D'après AARON, cette valeur correspondrait à la dissolution thermiquement activé de la cémentite [AAR 71]. Cette théorie a été reprise très récemment par TAKAHSHI *et al.* [TAK 12]. Les auteurs ont, en effet, mis en évidence par sonde atomique tomographique la conservation de la microstructure lamellaire après tréfilage. Ils ont montré par la suite qu'un vieillissement d'une heure à 150°C engendrerait une distribution homogène des atomes de carbone avec une teneur de 4-5% atomique, ce qui correspond à peu près à la teneur en carbone nominale de l'acier. Ce phénomène, accompagné par une légère augmentation de la résistance mécanique, serait lié à la création de complexes lacunes-atomes de carbone interstitiels. Après un revenu d'une heure à 200°C, des bandes plus riches en carbone apparaitraient au niveau des joints entre lamelles de ferrite adjacentes du fait, selon l'auteur, de la décomposition des complexes lacunes-interstitiels et de la ségrégation du carbone sur les dislocations (figure I.26). Toutefois, en l'absence d'approche statistique, les analyses locales par SAT dans ce type de matériaux fortement hétérogène doivent être prises avec précaution.



FIGURE I.26: Évolution de la distribution des atomes de carbone et de la résistance mécanique en fonction de la température de vieillissement (revenu de 30 minutes) [TAK 12].

Cependant, ce mécanisme de dissolution thermiquement activé de la cémentite après tréfilage a été réfuté par ARAUJO *et al.* qui ont pu mettre en évidence cette dissolution au cours du tréfilage par spectroscopie Mössbauer [ARA 93]. Ils interprètent alors le deuxième stade comme un transfert des atomes de carbone des dislocations stockées aux interfaces vers les dislocations intralamellaires. L'énergie d'interaction, entre 100 et 130 kJ/mol, correspondrait, selon eux, à la somme de l'énergie d'interaction carbone-dislocations saturées aux interfaces et de l'énergie d'activation de diffusion du carbone dans la ferrite.

De son côté, BUONO *et al.* considèrent que ce deuxième stade est une conséquence indirecte d'une dissolution de la cémentite post-tréfilage et l'attribuent à la diffusion du carbone provenant de cette dissolution vers les dislocations non saturées des interfaces. Il en résulterait donc l'apparition d'une couche très riche en carbone aux niveau des interfaces. Selon eux, ce phénomène peut expliquer l'augmentation de la résistance du matériau du fait du blocage des dislocations, initialement mobiles en sortie de tréfilage [BUO 98].

Mécanisme de vieillissement	Atmosphères de Cottrell	Dissolution Fe ₃ C	Ségrégation du carbone sur dislocations	Dissolution Fe ₃ C	Discolution Ec. C	Dissolution read	Atmosphères de Cottrel	Atmosphères de Cottrel 3 (arrangement cellulaire des disloc.) 5 Dissolution Fe ₃ C		Formation de complexes	lacunes-interstitiels	Dissolution de Fe ₃ C avec	création de complexes lacunes	interstitiels (décomposition des	complexes a partir de 200°C \rightarrow	segregation sur les dislocations aux interfaces Fe_{α} et $Fe_{3}C$)		
u	$^{0,7}_{0,5}$	_	0,3	0,5	<u> </u>	0,3		0,3		0.5	0,42	0,45			_	-		
${ m Q}^{ m (kJ/mol)}$	82,9	117,3	109,4-113,0		68	/		82, 8-89, 5		114, 3-125, 2	31,7							
Modèle	A TAT	AIVIA	JMA		Kissinger	JMA	AML					_] :			
Technique	Résistivité	electrique	Traction		DSC	PTE	Traction, Résistivité électrique, FI		Rácietivitá	2011 / 100102011			Traction,	MET, SAT				
(D°) T	70-100	150-200	80	150	190.180	- 001-071	60-100 120-200		80-1-00	071-00			100-400			- ·		
\mathbf{Z}_{2}	>					> >				>								
(mm)	-	-	ۍ ا		0.10	0,18		~ ~		0,2								
Ŷ	0,71		1,7		0	o,y 2		08.6	60,4	4,61			-					
%C	0,8		0,78			0,82		0,82				-						
Année	1976		1990		1005	1 JJU	1998		2006	7007	2012		2012					
Auteur	Yamada		Kemp		Accessible	10000112E	Buono		Min	TTTTAT			Takahashi					

est cochée si le stockage $^{1}N_{2}$ TABLE I.4: Tableau récapitulatif de la littérature au sujet du vieillissement des aciers perlitiques tréfilés. La case ' des échantillons en sortie de tréfilage a été réalisé à basse température.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

Des études par DSC ont, quant à elles, mis en évidence une relaxation d'énergie entre 100 et 300°C (figures I.27) [WAT 96, DAI 03, PHE 03]. Toutefois, selon WATTE *et al.*, cette relaxation d'énergie ne peut pas être expliquée par un seul mécanisme d'ancrage des dislocations par les atomes de carbone [WAT 96]. Sans arriver à une conclusion claire, DAITOH *et al.* ont montré que l'amplitude de la relaxation d'énergie dans ce domaine de température est croissante avec le taux de déformation en tréfilage [DAI 03]. Le mécanisme à l'origine de cette relaxation serait donc lié à la déstabilisation de la microstructure au cours de la déformation. Par la suite, les travaux de PHELIPPEAU ont permis d'écarter les phénomènes de restauration partielle des dislocations ou encore de relaxation des contraintes résiduelles pour expliquer cette forte restitution d'énergie, sans pour autant réussir à attribuer ce phénomène à un mécanisme de redistribution du carbone [PHE 03]. Il a toutefois pu mettre en évidence une forte influence de la teneur en carbone sur le niveau d'énergie relaxée. Ce phénomène exothermique semble donc lié, directement ou non, à l'évolution des microstructures hors d'équilibre suite à la dissolution de la cémentite au cours du tréfilage.



FIGURE I.27: Mise en évidence d'une relaxation d'énergie dans le stade II de vieillissement (a) par WATTE *et al.* [WAT 96]; (b) et confirmée par Phelippeau [PHE 03]. (c) Evolution de l'énergie relaxée avec la déformation de tréfilage par DAITOH *et al.* [DAI 03]

Pour ce qui est des observations directes de l'évolution de la microstructure, les travaux de

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

LANGUILLAUME ont montré que ni les microdéformations ni l'espace interlamellaire n'étaient modifiés par un revenu d'une heure à 200°C d'un fil déformé à ϵ =3,5 . Il semblerait toute-fois que la cémentite soit sensible à ce traitement puisqu'un cliché en champ sombre montre que le nombre de globules de cémentite après revenu a augmenté significativement. Cette reprécipitation progressive de la cémentite ne parait pas être précédée par une précipitation de carbures intermédiaires d'après les observations MET et les résultats de diffraction de neutrons [LAN 95] contrairement à ce qui est observé dans le cas du revenu d'aciers martensitiques [IVA 03, MAR 09].

D'un autre côté, HONG *et al.* montrent par sonde atomique tomographique et par observations MET d'un fil déformé à ϵ =4,22 (\emptyset =0,2 mm) qu'un revenu *in situ* à 200°C d'une heure ne provoque aucune modification microstructurale à la fois dans la ferrite et dans la cémentite [HON 99].

Les travaux de PHELIPPEAU ne permettent pas non plus de détecter de variations de microstructure notables après une heure à 200°C à partir d'observations MET sur un fil déformé à ϵ =3,5. Il note toutefois comme LANGUILLAUME la présence de précipités nanométriques qu'il considère comme étant de la cémentite. Cependant, les échantillons bruts de tréfilage présentaient aussi quelques précipités nanométriques ce qui empêche de conclure sur l'influence du revenu sur cette précipitation [PHE 03].

Enfin, plus récemment, MAURY [MAU 08] a montré par sonde atomique tomographique que la fragmentation des lamelles de cémentite observée après tréfilage s'atténuait au cours d'un vieillissement à température ambiante sur un fil déformé à ϵ =3,59. En effet, selon elle, la répartition des atomes de carbone au sein des lamelles initialement fragmentées semble s'homogénéiser, entrainant ainsi la reconstruction de lamelles riches en carbone continues. Simultanément, la ferrite sursaturée suite au tréfilage, voit sa teneur en carbone diminuer au cours du revenu malgré une sursaturation persistante.

5.3.2 Vieillissement de 200°C à 600°C

Ce domaine de température sortant du cadre industriel de fabrication des renforts métalliques et de leur insertion dans le pneumatique, ce paragraphe présentera très succinctement l'effet d'un tel vieillissement sur les fils d'acier perlitique tréfilés.

Ce domaine de température a été principalement étudié par LANGUILLAUME [LAN 95]. Il a pu mettre en évidence des évolutions microstructurales marquées ainsi qu'une diminution significative des microdéformations, donc des contraintes internes, accompagnée par une augmentation de l'épaisseur des lamelles de ferrite. Simultanément, il est possible d'observer une augmentation de la taille des cristallites de cémentite et pour les températures les plus élevées, une coalescence de ces dernières favorisant la mobilité des joints de grains de la ferrite. Ces observations ont été validées en sonde atomique tomographique par HONG *et al.*. Les auteurs montrent de plus que la stœchiométrie de la ferrite et de la cémentite revient à l'équilibre après un vieillissement d'une heure à 400°C [HON 99].

Le vieillissement post-tréfilage des fils suite à leur revenu entre la température ambiante et 200°C se manifeste par une augmentation de la résistance mécanique et une diminution de la ductilité. D'après PHELIPPEAU, il existerait deux stades de vieillissement en fonction

de la température de revenu.

Ainsi, pour des températures inférieures à 100° C, le renforcement au cours du vieillissement proviendrait de la formation d'atmosphères de COTTRELL lors de la ségrégation des atomes de carbone, initialement présents dans la ferrite, sur les dislocations. Pour les températures comprises entre 100° C et 200° C, le ou les mécanisme(s) de vieillissement prête(nt) toujours à discussion même si tous les auteurs s'accordent pour parler d'un retour à un état thermodynamique plus stable après l'étape de tréfilage.

Pour les températures plus élevées, les phénomènes de restauration, recristallisation, globularisation de la cémentite apparaissent, modifiant fortement la microstructure et les propriétés du fil.

Il est nécessaire aujourd'hui de déterminer plus clairement les mécanismes responsables du vieillissement afin de repousser les limites du tréfilage et de l'utilisation des fils à haute résistance mécanique.

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

L'étude des évolutions microstructurales des fils d'acier perlitique tréfilés au cours de la déformation plastique et du vieillissement post-tréfilage a été menée à l'aide de diverses méthodes expérimentales. Le caractère innovant de ce travail de thèse repose sur l'utilisation combinée de techniques de caractérisation microstructurale indirectes telles que le pouvoir thermoélectrique (PTE), la résistivité électrique, la spectroscopie mécanique et la calorimétrie. Ces différentes techniques d'investigation ont été associées à une caractérisation mécanique au travers d'essais de traction. Par ailleurs, des analyses en sonde atomique tomographique (SAT) ont été entreprises dans l'idée de lier les résultats obtenus à des observations directes.

La première partie de ce chapitre contient une brève description du matériau étudié, depuis sa composition jusqu'au protocole de conservation des échantillons en passant par leur élaboration. Dans une seconde partie, le principe général des techniques employées ainsi que les protocoles et appareillages de mesures sont présentés. Enfin, la dernière partie expose la stratégie expérimentale suivie au cours de la thèse dans le but de justifier le choix des nombreuses techniques utilisées.

Sommaire

1	L'a	cier étudié	47
	1.1	Composition et microstructure du fil en entrée de tréfilage	47
	1.2	Elaboration des fils	47
	1.3	Caractérisation mécanique des échantillons en sortie de tréfilage	48
	1.4	Protocole de stockage des échantillons	48
2	Les	techniques de caractérisation	50
	2.1	Le pouvoir thermoélectrique	50
	2.2	La résistivité électrique	56
	2.3	La spectroscopie mécanique	60
	2.4	La calorimétrie différentielle à balayage	70
	2.5	La sonde atomique tomographique (SAT)	70
	2.6	La caractérisation mécanique	74
3	\mathbf{Str}	atégie expérimentale	74

1 L'acier étudié

1.1 Composition et microstructure du fil en entrée de tréfilage

L'étude a été réalisée sur un acier per litique tréfilé contenant 0,9 % en masse de carbone. La composition exacte est donnée dans le tableau II.1.

Eléments	С	Mn	Si	Ni	Cu	Cr	Р	S	Al	Mo	Ν
Teneur (% pds)	0,91	0,32	0,22	< 0.05	< 0,05	0,22	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,007

TABLE II.1: Composition chimique en % massique de l'acier utilisé.

La microstructure du fil en entrée de tréfilage humide (1,75 mm) a été caractérisée en microscopie électronique à balayage (figure II.1). Elle est majoritairement perlitique avec moins de 5 % de ferrite libre et présente une distance interlamellaire moyenne apparente ¹ de 60±8 nm. La taille des anciens grains austénitiques est estimée à 15 ± 3 μ m.



FIGURE II.1: Micrographie MEB de la microstructure du fil d'entrée de tréfilage humide à 0.9~% en masse de carbone.

1.2 Elaboration des fils

Les différents échantillons étudiés sont issus du tréfilage de l'état initial non déformé présenté ci-dessus. Ils ont été réalisés par tréfilage humide sur la machine prototype de l'atelier pilote de MICHELIN permettant le prélèvement d'échantillons à différentes déformations rationnelles. La gamme de tréfilage utilisée possède un taux de réduction moyen de 17,5 % pour un fil d'entrée de 1,75 mm. La limite de tréfilabilité du fil, c'est à dire la déformation maximale applicable, est de 3,81, correspondant à un diamètre de 0,26 mm. Pour cette dernière filière, la vitesse de tréfilage est de 10 m/s, ce qui représente une vitesse de déformation d'environ 2.10^4 s^{-1} . La conservation du débit volumique au cours du tréfilage implique une vitesse de déformation plus faible pour les filières de plus gros diamètre.

^{1.} La valeur de la distance interlamellaire donnée ici correspond à la moyenne de 30 mesures réalisées sur 10 distances interlamellaires.

L'ensemble des diamètres, des déformations et des vitesses de tréfilage correspondant à chaque filière étduiée est donné en annexe A.

1.3 Caractérisation mécanique des échantillons en sortie de tréfilage

Des essais de traction ont été effectués sur le fil d'entrée ainsi que sur les fils écrouis dès leur sortie de tréfilage (à l'état dit "t₀"). L'évolution de l'allure des courbes de traction au cours de la déformation en tréfilage est illustrée sur la figure II.2.



FIGURE II.2: Courbes conventionnelles de traction obtenues en sortie de tréfilage après différentes déformations rationnelles (ϵ).

De façon plus globale, l'évolution des différentes propriétés mécaniques d'intérêt (résistance à rupture - Rm, limite d'élasticité - $Rp_{0,2}$, allongement total à rupture - At) est représentée sur la figure II.3.

Conformément aux observations de EMBURY *et al.* [EMB 66] ainsi que celles de LANGFORD [LAN 70], la résistance mécanique en traction croit fortement avec l'augmentation de la déformation rationnelle, avec un facteur de l'ordre de 2,5 entre le fil d'entrée non déformé et le fil le plus écroui présentant une déformation de 3,8. Ce renforcement est aussi visible sur l'évolution de la limite d'élasticité, augmentant pour sa part d'un facteur de l'ordre de 3 au cours du tréfilage.

Cette augmentation de la résistance du matériau s'accompagne d'une chute de ductilité comme en témoigne la forte diminution de l'allongement total à rupture. Toutefois, ces faibles valeurs d'allongement ne traduisent pas la transition entre un mécanisme de rupture ductile vers celui d'une rupture fragile mais plutôt une localisation précoce de la déformation plastique comme ont pu le montrer PHELIPPEAU [PHE 03] et MAURY [MAU 08] au travers de l'étude des faciès de rupture et des mesures de striction.

1.4 Protocole de stockage des échantillons

Des essais de stockage préalables à l'élaboration des échantillons ont été réalisés dans le but d'étudier le vieillissement spontané des fils à basse température afin de choisir le mode de conservation adéquat pour éviter une évolution microstructurale non intentionnelle.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE II.3: Evolution de (a) la résistance mécanique Rm, (b) de la limite d'élasticité Rp, et (c) de l'allongement total à rupture At en fonction de la déformation en tréfilage. La limite d'élasticité est définie comme étant la limite conventionnelle à 0,2 %.

Les échantillons de cette étude préliminaire diffèrent de ceux présentés précédemment mais possèdent une composition similaire. Ils ont été tréfilés jusqu'à une déformation rationnelle de 4 à une vitesse de 10 m/s puis immédiatement immergés dans de l'azote liquide pour bloquer les phénomènes de vieillissement. Des cinétiques de vieillissement à 20°C, -20°C, -80°C et - 196°C ont été effectuées par mesure de pouvoir thermoélectrique (PTE), cette technique étant extrêmement sensible aux évolutions microstructurales (partie 2.1). Ces différentes cinétiques sont représentées sur la figure II.4(a).

Conformément à ce qu'avait observé MAURY [MAU 08], la cinétique à 20°C montre une évolution importante du PTE dès les premiers instants du vieillissement. Ce résultat met en évidence la nécessité de conserver les échantillons à basse température pour éviter un vieillissement non contrôlé avant les analyses.

Les cinétiques réalisées aux trois températures les plus basses montrent des évolutions beaucoup plus faibles dans le temps. Malgré tout, une augmentation de PTE de plus de 100 nV/°C est observée au bout d'un mois environ (4.10^4 minutes) à -20°C. Cette température semble donc encore trop élevée pour une conservation des fils sur la durée de la thèse. Elle a néanmoins été choisie pour le stockage des échantillons dans le cadre des transports entre les différents sites. En effet, un séjour de 300 minutes à -20°C n'entraîne qu'une augmentation d'une quarantaine de nanovolts, évolution considérée comme négligeable devant les évolutions mises en jeu par les

revenus à plus hautes températures qui seront appliqués par la suite (cf. chapitre IV).

Concernant les deux autres températures, les cinétiques d'évolution du PTE sont lentes et sensiblement les mêmes malgré une légère augmentation au cours du temps. Cette augmentation linéaire du PTE pourrait s'expliquer par les remontées successives à température ambiante lors des mesures de PTE. Pour vérifier ce dernier point, de nouvelles mesures à -80°C ont été réalisées en utilisant un échantillon différent pour chaque point. La cinétique qui en résulte est représentée sur la figure II.4(b). Il en ressort que les variations de PTE au cours du temps à -80°C sont extrêmement faibles et qu'une conservation à -80°C pour stocker les fils sur le long terme peut être utilisé, le stockage en azote liquide à -196°C posant de nombreux problèmes pratiques.



FIGURE II.4: (a) Cinétiques de vieillissement suivies par PTE durant le stockage à basses températures de fils tréfilés à 10 m/s avec une déformation rationnelle de 4; (b) Cinétique de vieillissement à -80°C pour laquelle chaque point a été réalisé sur un échantillon différent.

2 Les techniques de caractérisation

Cette partie a pour but de présenter brièvement les différentes techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ces travaux de recherches.

2.1 Le pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique ou PTE est une technique de caractérisation globale des alliages métalliques permettant de suivre de manière indirecte leurs évolutions microstructurales. Cette propriété physique est en effet très sensible aux défauts du réseau cristallin tels que les atomes en solution solide, les précipités ou encore les dislocations. D'autres facteurs macroscopiques ont aussi une influence importante dans le cas de matériaux multiphasés (fraction volumique, morphologie des phases en présence...). L'objectif de cette partie est ainsi de présenter ces différents paramètres macro et microstructuraux influençant le PTE. Les fondements théoriques de la technique sont quant à eux introduits en annexe B.

(II.1)

2.1.1 Principe

L'application d'un gradient thermique aux jonctions d'un couple de métaux induit l'apparition d'une différence de potentiel entre ces deux jonctions : c'est l'effet Seebeck (annexe B). Le rapport entre cette différence de potentiel et la différence de température entre les deux jonctions donne alors accès au PTE, encore appelé coefficient de Seebeck. La mesure du PTE d'un métal s'effectue toujours par rapport à un métal de référence. La figure II.5 illustre ainsi la mesure du PTE d'un métal A par rapport à celui d'un métal B, S_{AB} . Cette grandeur est définie par :

 $S_{AB} = S_A - S_B = \frac{\Delta V}{\Delta T}$

Pression Pression

$$T$$
 A $T+\Delta T$
B B



 $\Delta V =$

Notons ici que la mesure de PTE est indépendante de la géométrie de l'échantillon. Ce point est d'un grand intérêt dans le cadre de l'étude des aciers perlitiques tréfilés puisque les échantillons peuvent présenter des diamètres différents sans qu'il y ait besoin de faire de correction. Toutefois, si la section est trop importante, la mesure peut être entachée d'une erreur [SIM 06].

Comme indiqué en annexe B, le PTE d'un métal pur est la somme de deux composantes : une composante diffusionnelle et une composante de réseau.

2.1.2 Paramètres microstructuraux influençant le PTE

Influence des solutés L'importante sensibilité du PTE aux atomes en solution solide peut être décrite par la loi de GORTER-NORDHEIM (équation II.2) [NOR 35] exprimant l'influence d'éléments i en solution sur la composante diffusionnelle du PTE.

$$\rho.S^* = \sum_i \rho_i.s_i \tag{II.2}$$

où :

- $-\rho = \rho_0 + \sum \rho_i$ (règle de MATHIESSEN) est la résistivité de l'alliage (voir partie 2.2),
- $-\rho_0$ est la résistivité du métal pur (ici, le fer pur),
- $-\rho_i$ est la variation de résistivité due à l'élément d'alliage *i* en solution,
- $-S^* = S_{alliage} S_0$ est la différence entre le PTE de l'alliage $(S_{alliage})$ et celui du métal pur (S_0) ,

ave

 $-s_i$ est le PTE spécifique de l'élément i.

Bien qu'à température ambiante, la composante de réseau du PTE ne puisse être négligée (annexe B), il a été montré par BRAHMI [BRA 93] que la loi de GORTER-NORDHEIM était vérifiée pour les aciers ferritiques.

En supposant de faibles concentrations en solutés, le terme ρ_i varie linéairement avec la concentration c_i en élément *i* selon un coefficient d'influence α_i :

$$\rho_i = \alpha_i.c_i \tag{II.3}$$

En présence de plusieurs natures de solutés sans interaction entre eux, il est possible d'additionner les effets liés à chaque type de soluté en utilisant les équations II.2 et II.3 :

$$S_{alliage} = S_0 + \sum_i \Delta S_i$$
(II.4)
c $\Delta S_i = P_i . c_i$ où $P_i = \frac{\alpha_i . s_i}{\rho}$

Il apparaît donc ici que P_i , le coefficient d'influence d'un élément *i* sur le PTE d'un métal, dépend de la résistivité globale de l'alliage. Le suivi des teneurs en éléments d'alliage en solution (par exemple, le carbone dans le fer) par mesures de PTE nécessite donc que la résistivité de l'alliage ne soit pas trop sensible aux évolutions des teneurs en solutés.

Le coefficient d'influence du carbone dans le fer a été déterminé expérimentalement par BICHA-BENKIRAT [BIC 85] et BRAHMI [BRA 93] dans des aciers extra-doux peu alliés. Leurs résultats sont répertoriés dans le tableau II.2.

Référence	[BIC 85]	[BRA 93]
$P_C \left[\mu V / (K.\% \text{ poids})\right]$	-45	-40
$ ho \; [\mu \Omega. cm]$	11,7	11,5(11,4)

TABLE II.2: Coefficients d'influence du carbone sur le PTE d'aciers peu alliés et leurs résistivités calculées à partir de la relation II.12. La valeur de résistivité entre parenthèse correspond à celle mesurée expérimentalement par BRAHMI [BRA 93].

Il est possible de calculer le coefficient d'influence du carbone pour un alliage de résistivité différente à partir de ces données :

Alliage 1:
$$S_1^* = P_C^1 \cdot [C] = \frac{\rho_C \cdot s_C}{\rho_1}$$
 Alliage 2: $S_2^* = P_C^2 \cdot [C] = \frac{\rho_C \cdot s_C}{\rho_2}$
Soit : $\frac{P_C^1}{P_C^2} = \frac{\rho_2}{\rho_1}$ (II.5)

avec P_C^1 et P_C^2 les coefficients d'influence et ρ_1 et ρ_2 les résistivités des alliages 1 et 2 respectivement. En connaissant, P_C^1 , ρ_1 et ρ_2 , il est ainsi possible de déterminer P_C^2 .

Le tableau II.3 répertorie les données de la littérature concernant les coefficients d'influence de divers éléments présents en solution solide dans les aciers faiblement alliés (autres que le carbone). Malgré les faibles teneurs en solutés pour lesquelles ces coefficients sont applicables, ces valeurs permettent d'estimer l'ordre de grandeur et le sens de l'effet des éléments en solution

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

Elément	Coefficient d'influence P_i ou loi d'influence en $\mu V/(K.\%)$	Domaine de validité	Référence
N	-25	< 500 ppm	[BOR 85]
1	-20	< 500 ppm	[BRA 93]
Al	-28	< 500 ppm	[BRA 93]
Mn	-3	< 500 ppm	[MAS 03]
Cu	-7	0,1 - 0,6 %	[MIL 97]
Cr	+2,9	1%	[HOU 02]
Mo	+1,4	0,1 - $2%$	[HOU 04]

solide sur le PTE du fer.

TABLE II.3: Coefficients d'influence de quelques éléments d'addition (autres que le carbone) sur le PTE du fer.

Il est important de noter qu'une fois ségrégés sur les dislocations, les interstitiels ne sont plus "visibles" par le PTE. Ainsi, dans le cas extrême où tous les atomes interstitiels sont ségrégés autour des dislocations, le PTE ne sera sensible qu'à la présence de ces dernières (schéma b de la figure II.6). Ce point a été démontré par LAVAIRE [LAV 01] et lui a permis de développer un protocole de dosage des interstitiels libres dans les aciers ULC par mesures de PTE.

Influence des précipités Les précipités peuvent, dans certains, cas avoir un effet propre sur la valeur du PTE du fait de leur PTE intrinsèque, leur résistivité, leur fraction et leur cohérence avec la matrice. Ainsi, PELLETIER *et al.* [PEL 84] ont mis en évidence l'effet de précipités cohérents perturbant fortement la matrice dans les alliages Al-Cu. Toutefois, des études expérimentales ont montré que l'effet des précipités incohérents peut être négligé si leur fraction volumique est faible (<10%) [PEL 84, PEL 80].

Néanmoins, la précipitation des phases incohérentes engendrant un appauvrissement de la solution solide en éléments d'alliage, elle influence de manière indirecte la valeur du PTE. Il devient alors possible de suivre des cinétiques de précipitation par mesure de PTE [BIC 85, BRA 93, BOR 85, PEL 77, PEL 78, MER 99]. Les variations de PTE ainsi détectées doivent refléter la fraction volumique précipitée. Lors du phénomène de coalescence et lorsque la concentration d'équilibre de la solution solide est atteinte, le PTE doit alors se stabiliser.

Influence des dislocations Les dislocations présentent un effet non négligeable sur le PTE des métaux. CRUSSARD *et al.* [CRU 48] ont constaté une importante augmentation du PTE lors du recuit de fils de cuivre pur écrouis au préalable. BORRELLY *et al.* [BOR 85] ont montré que le PTE du fer diminue au cours de son écrouissage puis augmente au cours d'un traitement de restauration et de recristallisation pour atteindre sa valeur d'origine après recristallisation complète.

L'effet des dislocations sur le PTE d'un métal peut s'exprimer en additionnant un terme supplémentaire à la loi de GORTER-NORDHEIM (équation II.2) :


FIGURE II.6: Représentation schématique de l'effet des éléments en solution solide et ségrégés sur les défauts, des dislocations et des précipités sur le PTE (d'après [KLE 05a]).

$$\rho.S^* = \sum \rho_i.s_i + \rho_d.s_d \tag{II.6}$$

où ρ_d et s_d correspondent respectivement à l'effet des dislocations sur la résistivité et le PTE du métal. Dans le cas du fer, il a été montré que les dislocations ont un effet négatif sur le PTE [BOR 85]. Ce terme s'avère toutefois faible devant le terme relatif aux solutés.

La figure II.6 résume schématiquement les différentes influences microstructurales citées cidessus.

2.1.3 Influence de la macrostructure sur le PTE

Les différents paramètres microstructuraux influençant le PTE d'une phase métallique ayant été présentés, il reste à introduire le comportement du PTE dans le cas d'un matériau multiphasé.

Pour simplifier, prenons le cas d'un matériau biphasé constitué d'une phase A et d'une phase B. Ces deux phases peuvent être caractérisées par leurs résistivités électriques propres, ρ_A et ρ_B , leurs conductivités thermiques, λ_A et λ_B , leurs pouvoirs thermoélectriques, S_A et S_B , ainsi que leurs fractions surfaciques, x_A et x_B . Ces données permettent en théorie d'exprimer le PTE global du matériau multiphasé. Cependant, ces calculs peuvent être extrêmement complexes mis

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

à part dans le cas simple où les deux phases sont placées "en série" ou "en parallèle". Ces deux cas simplifiés peuvent être illustrés par les figures II.7 et II.8 et correspondent aux expressions II.7 et II.8.





FIGURE II.7: Montage en série de deux phases.

FIGURE II.8: Montage en parallèle de deux phases.

$$S_{\text{série}} = \frac{x_A \cdot \lambda_B \cdot S_A + x_B \cdot \lambda_A \cdot S_B}{x_A \cdot \lambda_B + x_B \cdot \lambda_A} \quad (\text{II.7}) \qquad S_{\text{paralèlle}} = \frac{x_A \cdot \rho_B \cdot S_A + x_B \cdot \rho_A \cdot S_B}{x_A \cdot \rho_B + x_B \cdot \rho_A} \quad (\text{II.8})$$

Dans la réalité, l'arrangement spatial des phases est plus complexe et il devient impossible d'appliquer l'un de ces deux modèles. Ainsi, dans le but d'étudier le comportement du PTE dans des cas intermédiaires, KLEBER *et al.* [KLE 05b] ont développé un modèle permettant de déterminer l'influence de l'orientation de la macrostructure par rapport au gradient thermique appliqué lors de la mesure. Ils ont ainsi élaboré plusieurs composites "Cu - alliage de Sn-Pb" dont l'interface entre les deux phases forme un angle compris entre 0° et 90° avec la direction d'application du gradient thermique, de telle sorte qu'un angle de 0° corresponde à un montage en parallèle et qu'un angle de 90° corresponde à un montage en série. La fraction volumique de chaque phase est constante et proche de 50%. L'évolution du PTE en fonction de l'orientation se trouve figure II.9.



FIGURE II.9: Évolution du PTE en fonction de l'orientation de la macrostructure d'un composite "Cualliage de Sn-Pb" par rapport à la direction d'application du gradient thermique [KLE 05b].

Une forte diminution du PTE est observée lorsque l'angle entre la direction du gradient thermique et l'orientation du composite augmente. La figure montre une adéquation entre les

résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation numérique.

KLEBER *et al.* [KLE 05b] ont par ailleurs développé un autre modèle permettant de prédire la valeur du PTE de n'importe quel composite, quelles que soient la taille, l'orientation et la morphologie des phases. Ils ont pu mettre en évidence que les bornes supérieures et inférieures de ces valeurs correspondent à celles données par les équations II.7 et II.8 pour chaque fraction surfacique.

2.1.4 Dispositif de mesure

L'aspect phénoménologique de la thermoélectricité venant d'être développé, cette partie est consacrée à la présentation de l'appareillage de mesure.

L'appareil utilisé a été conçu au laboratoire GEMPPM (MATEIS) [BOR 88] et est commercialisé par la société Techlab.

Les blocs de référence de l'appareil sont en cuivre. Ils sont maintenus à des températures de 15°C pour le bloc froid et 25°C pour le bloc chaud, soit $\Delta T = 10$ °C. Cette différence de température doit être relativement faible pour vérifier le cas isotherme (équation B.13 de l'annexe B) mais suffisamment élevée pour engendrer une différence de potentiel mesurable.

L'échantillon est maintenu au contact des blocs par l'intermédiaire de vis de serrage isolées thermiquement par des patins en Téflon. Il est nécessaire que ce contact soit le meilleur possible pour garantir de bons échanges thermiques et électriques entre l'échantillon et les blocs.

Le bloc froid est maintenu à température par un module de refroidissement à effet Peltier à circulation d'eau. Le bloc chaud, quant à lui, est relié à une résistance chauffante. Les températures des blocs sont mesurées à l'aide de thermocouples disposés à 2 mm sous les surfaces de contact bloc/échantillon. Les mesures de potentiel sont directement réalisées sur les blocs de cuivre par des fils constitués du même métal que les blocs et reliés à un amplificateur.

La mesure étant sensible à la température ambiante, la salle dans la quelle sont réalisées les mesures est thermostatée à 20°C.

Concernant les incertitudes liées à l'appareillage, la plus faible variation de PTE détectable est de 0,002 μ V/K pour une incertitude relative de 0,2%.

Comme précisé dans l'annexe B, la valeur absolue du PTE des échantillons étudiés n'est pas accessible directement. L'appareil indique ainsi une valeur de PTE en référence à celle du cuivre constitutif des blocs. Cependant, dans le cadre de cette étude, afin de relier les variations de PTE relatif à une évolution microstructurale donnée, les valeurs de PTE ont été rapportées à celle du fer pur. Pour ce faire, le PTE du fer pur rapporté à celui du cuivre a été mesuré sur l'appareil utilisé et a ensuite été soustrait à l'ensemble des mesures réalisées durant l'étude (relation II.9).

$$S_{acier} - S_{Fe} = (S_{acier} - S_{Cu}) - (S_{Fe} - S_{Cu}) \tag{II.9}$$

2.2 La résistivité électrique

La résistivité électrique est une caractéristique intrinsèque des matériaux. Comme indiqué précédemment, cette grandeur est étroitement liée au pouvoir thermoélectrique des matériaux métalliques et dépend, elle aussi, fortement de l'état microstructural du métal considéré. L'objectif de cette partie est de présenter les divers paramètres influençant la résistivité électrique ainsi que le dispositif de mesure utilisé dans cette étude.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

2.2.1 Paramètres influençant la résistivité électrique

La résistivité électrique est fonction à la fois de la température de mesure et de la microstructure du matériau considéré. Ces différentes influences peuvent être résumées par la loi dite de MATHIESSEN selon laquelle la résistivité totale d'un métal est égale à la somme des contributions provenant des vibrations thermiques (ρ_T), des atomes de soluté (ρ_i) et dans une moindre mesure de la densité de dislocations (ρ_d), ces deux dernières composantes étant indépendantes de la température (équation II.10).

$$\rho = \rho_T + \rho_i + \rho_d \tag{II.10}$$

Influence de la température La résistivité est une fonction croissante de la température car l'augmentation de cette dernière induit une vibration de plus grande amplitude des atomes du réseau, gênant ainsi le mouvement des électrons de conduction. Dans un intervalle de température relativement réduit (par exemple entre 0°C et 100°C), il est possible de considérer la composante thermique de la résistivité comme linéaire :

$$\rho_T = \rho_0 + \alpha (T - T_0) \tag{II.11}$$

où ρ_T est la résistivité du métal considéré à la température T, ρ_0 est la résistivité à la température de référence, α est le coefficient de température dans l'intervalle T - T_0 .

L'effet de la température autour de 20°C sur la résistivité électrique d'un échantillon d'acier perlitique écroui et vieilli 4 heures à 150°C est illustré sur la figure II.10. L'évolution linéaire avec la température est bien confirmée et montre la nécessité de maitriser la température de mesure pour éviter les fluctuations et limiter les incertitudes de mesures. Ainsi, une fluctuation de température de 1°C entrainerait une variation de résistivité de 0,055 $\mu\Omega$.cm. Il apparait alors nécessaire de réguler la température très précisément (au moins à ±0,1°C) du fait des très faibles variations de résistivité mises en jeu par les évolutions microstructurales comme ont pu le montrer BUONO *et al.* (figure I.25(b)) [BUO 98].



FIGURE II.10: Evolution de la résistivité électrique d'un acier perlitique écroui à $\epsilon = 3,42$ et vieilli 4h à 150°C avec la température autour de 20°C.

Influence des éléments en solution La résistivité intrinsèque la plus basse d'un métal est celle mesurée dans un réseau cristallin parfait sans impureté. L'ajout d'atomes étrangers entraîne une augmentation de la résistivité par déformation du réseau. Cet effet des atomes de soluté est directement proportionnel à leur concentration dans le métal de base et dépend de la nature du soluté considéré. La contribution de différents éléments d'alliage a ainsi été mise en évidence expérimentalement par MEYZAUD *et al.* [MEY 74] et leur a permis de proposer une relation empirique (relation II.12) reliant la résistivité à 300 K d'un acier ultra-bas carbone avec sa teneur en divers solutés.

$$\rho(\mu\Omega.cm) = 9,9 + 30 \times [C+N] + 6 \times [Mn] + 12 \times [Si] + 14 \times [P] - 10 \times [S] +1 \times [Co] + 2,9 \times [Ni] + 5,5 \times [Cr] + 2,8 \times [Mo] + 1,3 \times [W] + 3,3 \times [V] +6,4 \times [Ti] + 3,9 \times [Cu] + 13 \times [Al]$$
(II.12)

L'emploi de cette formule empirique se justifie seulement dans le cas d'éléments résiduels en solution solide, dans une gamme de concentration inférieure à leur limite de solubilité². Toutefois, elle permet d'évaluer le sens et l'ordre de grandeur de l'influence des solutés sur la résistivité.

Influence de l'écrouissage L'augmentation de la densité de dislocations induite par l'écrouissage perturbe aussi le réseau cristallin. Cet état perturbé est également moins favorable à la circulation des électrons de conduction augmentant ainsi la résistivité électrique. Toutefois, cette contribution est mineure devant celle des solutés. En effet, la résistivité spécifique des dislocations α_d a été estimée à $10^{-12} \ \mu\Omega$.cm³ [CUD 65, TAN 72]. Or, il est courant de considérer que la densité de dislocations, Λ , maximale admise dans la ferrite est de 10^{12} cm^{-2} [VAL 00]. Celle-ci induirait alors une augmentation maximale de 1 $\mu\Omega$.cm seulement d'après la relation suivante :

$$\rho_d = \alpha_d.\Lambda\tag{II.13}$$

2.2.2 Dispositif de mesure

Le dispositif de mesure utilisé au cours de l'étude a été développé au laboratoire MATEIS.

Le schéma de principe de la mesure de résistivité est représenté sur la figure II.11.

Ce dispositif permet la mesure simultanée de la résistivité de deux échantillons placés en série. Un courant, dont l'intensité I est connue précisément par la mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon de 1 Ω ($\Delta V_{\acute{e}talon}$), traverse les deux échantillons. D'autre part, les différences de potentiel aux bornes de ces deux échantillons (ΔV_{ech1} et ΔV_{ech2}) sont mesurées. Il est donc possible à partir de ces valeurs de déterminer précisément les résistances des deux échantillons et leurs résistivités par l'intermédiaire de leurs dimensions.

$$\Delta V_{ech} = R_{ech} \cdot I \qquad \text{avec} \qquad I = \frac{\Delta V_{\acute{etalon}}}{R_{\acute{etalon}}} \qquad \text{soit} \qquad R_{ech} = \frac{\Delta V_{ech}}{\Delta V_{\acute{etalon}}} \cdot R_{\acute{etalon}} \tag{II.14}$$

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

^{2.} Les limites de validité de l'expression sont : [C],[N] < 0,03% - [P],[S] < 0,04% - [Ni],[Cu] < 1% - [Ti] < 1,5% - [Mn],[Si],[Co],[Cr],[V],[Al] < 3% - [W] < 4% - [Mo] < 6%



FIGURE II.11: Schéma de principe du dispositif de mesure de la résistivité électrique.

et
$$\rho_{ech} = R_{ech} \cdot \frac{S}{l}$$
 avec *S*, la section de l'échantillon et *l*, sa longueur (II.15)

L'acquisition des tensions est effectuée par un multimètre Keithley 2001 présentant une résolution de 1 μ V. En ce qui concerne l'alimentation en courant, une alimentation de puissance programmable Keithley 2200-20-5 a été utilisée. L'intensité a été fixée à 0,5 A pour favoriser un bon rapport signal/bruit tout en limitant l'échauffement des échantillons par effet Joule qui perturberait la mesure.

Pour éviter les fluctuations thermiques qui pourraient dégrader la qualité de la mesure, les échantillons sont placés dans un bain d'huile siliconée thermostaté (régulation à $\pm 0.01^{\circ}$ C). Les essais ont alors été réalisés à 20°C, de façon à pouvoir les comparer aux mesures de PTE par la suite. Des essais de vieillissement in-situ ont bien été réalisés à différentes températures de vieillissement mais ces dernières se sont révélées inexploitables à cause d'écarts à la loi de MATHIESSEN.

Enfin, afin d'éliminer les erreurs dues aux effets thermoélectriques pouvant apparaître au sein des connections, le courant est inversé au cours de la mesure. La moyenne des valeurs absolues de deux mesures réalisées avec des polarités différentes élimine donc la partie constante des tensions parasites.

Contrairement au pouvoir thermoélectrique, la résistivité électrique est une grandeur très sensible à la géométrie de l'échantillon. Une mauvaise définition de ses dimensions peut induire des incertitudes conséquentes sur la mesure. Le calcul des incertitudes de mesure (voir Annexe C)

met par ailleurs en évidence que l'erreur provient essentiellement des imprécisions géométriques liées aux mesures de S et de l. Son estimation, dans le cas d'un fil de 0,31 mm de diamètre et de 350 mm de longueur présentant une résistivité électrique de l'ordre de $20\mu\Omega$.cm à température ambiante, indique une erreur de l'ordre de $1\mu\Omega$.cm, soit 5%.

2.3 La spectroscopie mécanique

2.3.1 Principe

La spectroscopie mécanique étudie la réponse d'un matériau à une contrainte périodique. Elle permet la mesure de la capacité d'amortissement et du module dynamique du matériau en fonction de la fréquence ou de l'amplitude d'oscillation ou encore de la température. Cet amortissement est quantifié par le frottement intérieur, ou facteur de perte mécanique Q^{-1} :

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} \tag{II.16}$$

où ΔW est l'énergie dissipée pendant une oscillation et W, l'énergie élastique maximum stockée pendant le cycle d'oscillation.

Contrairement au matériau élastique parfait dont la déformation est réversible et instantanée, un matériau réel présente une déformation qui peut être partiellement irréversible (ou plastique) et dont la partie réversible est partiellement non-instantanée (anélastique). L'anélasticité, profondément liée à la mobilité des défauts de structure du matériau, est ainsi à la base de la spectroscopie mécanique.

Ainsi, lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte σ suffisamment faible (inférieure à sa limite d'élasticité), ce dernier présente une déformation ϵ réversible. Cette déformation est la somme d'une composante élastique ϵ_e , instantanée, et d'une composante anélastique, ϵ_a , évoluant vers une valeur d'équilibre ϵ_a^{∞} pour un temps de relaxation τ comme illustré sur la figure II.12. Lorsque la contrainte est relâchée, le solide retrouve sa forme d'origine. Il est alors possible de définir les complaisances et les modules élastiques non relaxés, J_N et M_N , et relaxés, J_R et M_R :

$$\epsilon_e = J_N \sigma = \frac{\sigma}{M_N} \tag{II.17}$$

$$\epsilon_e + \epsilon_a^\infty = J_R \sigma = \frac{\sigma}{M_R} \tag{II.18}$$

L'intensité de relaxation Δ est alors définie par :

$$\Delta = \frac{\epsilon_a^{\infty}}{\epsilon_e} = \begin{cases} \frac{J_R - J_N}{J_N} = \frac{\delta J}{J_N} \\ \frac{M_N - M_R}{M_R} = \frac{\delta M}{M_R}. \end{cases}$$
(II.19)

Ce comportement est décrit par le modèle rhéologique du solide anélastique idéal représenté sur la figure II.13. Le ressort de complaisance J_N contrôle la déformation élastique ϵ_e , tandis que le ressort de complaisance δJ associé en parallèle avec un piston de viscosité η décrit la déformation anélastique ϵ_a . En définissant $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ et $\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_a$, l'équation différentielle régissant le comportement anélastique parfait peut être explicitée par :

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



 $\delta J \bigotimes_{\sigma_1} \eta = \frac{\tau}{\delta J}$

FIGURE II.12: Réponse d'un solide anélastique soumis à une contrainte en fonction du temps [MAR 09].

FIGURE II.13: Modèle rhéologique du solide anélastique [MAR 09].

$$\epsilon + \tau \dot{\epsilon} = J_R \sigma + \tau J_N \dot{\sigma} \tag{II.20}$$

Dans le cas des mesures de spectroscopie mécanique, une contrainte harmonique est appliquée. L'équation II.20 linéaire implique alors une réponse sous la forme d'une déformation harmonique de même fréquence angulaire ω que la contrainte mais présentant un déphasage d'un angle ϕ appelé aussi angle de pertes mécaniques et lié au frottement intérieur Q^{-1} par la relation :

$$Q^{-1} = \tan\phi \tag{II.21}$$

Généralement, dans le cas des matériaux métalliques, l'intensité de relaxation Δ est suffisamment faible pour pouvoir faire les approximations suivantes sur l'amortissement et sur le module élastique :

$$Q^{-1} \approx \Delta \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \tag{II.22}$$

$$M \approx M_N \left(1 - \frac{\Delta}{1 + (\omega \tau)^2} \right)$$
 (II.23)

Ces deux équations, correspondant aux formules de Debye, sont tracées en fonction de $\omega \tau$ sur la figure II.14. Ces courbes mettent en évidence un pic de relaxation correspondant à un maximum d'amortissement associé à une variation de module, encore appelé défaut de module, pour $\omega \tau = 1$.

Dans le cas de matériaux réels où plusieurs mécanismes peuvent être mis en jeu, l'amortissement et le module dynamique correspondent à la somme de chaque mécanisme. La courbe relative à l'amortissement peut alors être constituée de plusieurs pics successifs, chacun associé à un mécanisme de relaxation différent.

De nombreux mécanismes de relaxation sont thermiquement activés. Dans ce cas là, le temps de relaxation suit une loi d'Arrhenius :



FIGURE II.14: Evolution du frottement intérieur (ou facteur de pertes mécaniques) et du module élastique dynamique en fonction de $\omega\tau$. Le pic présentant un amortissement maximal se trouve à $\omega\tau = 1$ [MAR 09].

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{Q}{RT} \tag{II.24}$$

avec τ_0 , le temps de relaxation limite et Q, l'énergie d'activation effective. Le pic de relaxation peut alors être observé au cours d'un balayage en fréquence ainsi qu'en température.

Expérimentalement, le frottement intérieur Q^{-1} peut être mesuré en imposant une contrainte harmonique au système et en déterminant le déphasage ϕ entre la contrainte appliquée et la déformation (figure II.15(a)). Ce type de mesure a l'avantage de permettre de faire varier la fréquence ou la température en conservant une amplitude de déformation constante et de permettre des mesures à très faible fréquence. Notons néanmoins qu'une augmentation de la fréquence de mesure entraîne un décalage des pics vers les hautes températures. Ce point est notamment à prendre en compte dans le cas de l'étude de phénomènes activés thermiquement.

Toutefois, pour les faibles niveaux d'amortissement, il est préférable d'utiliser le mode libre dont la résolution est meilleure. Dans ce mode, les oscillations ont lieu à la fréquence propre de l'échantillon. Après avoir excité le système pour atteindre l'amplitude d'oscillation désirée, la décroissance libre des oscillations est mesurée (figure II.15(b)). Le frottement intérieur peut alors être directement déterminé par la relation :

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{A_n}{A_{n+1}} \right) \tag{II.25}$$

2.3.2 Les mécanismes de relaxation dans l'acier

Plusieurs mécanismes de relaxation anélastique peuvent contribuer au frottement intérieur dans les métaux cubiques centrés. Ces mécanismes sont liés aux défauts ponctuels, aux dislocations ou encore à l'interaction entre ces deux derniers types de défauts.

Relaxation de Snoek L'exemple le plus connu de relaxation anélastique est la relaxation de Snoek. Elle a été décrite pour la première fois par SNOEK en 1941 [SNO 41] pour expliquer le pic

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE II.15: (a) Contrainte et déformation normalisées en fonction du temps dans le cas d'oscillations forcées à $f \ll f_0$. Le frottement intérieur peut être calculé à partir du déphasage δ .; (b) Amortissement libre des oscillations à la fréquence de résonance après suppression de l'excitation. Le frottement intérieur peut être calculé à partir du décrément logarithmique α .

de frottement intérieur observé dans le fer lié à la présence de carbone ou d'azote en solution. Cet effet a ensuite été élargi à d'autres métaux cubiques centrés (V, Cr, Nb, Mo, Ta...) contenant des atomes interstitiels lourds (O, N, C...). Cette relaxation, dont les différents paramètres sont répertoriés dans le tableau II.4, fait ainsi référence au saut thermiquement activé d'un atome interstitiel, sous l'effet d'une contrainte.

Interstitiel	H (kJ/mol)	$ au_0 \; (\mathrm{sec})$	T à 1Hz (°C)
C	84	$2,4 \times 10^{-15}$	41
N	79	$1,9 \times 10^{-15}$	27

TABLE II.4: Paramètres de la relaxation de Snoek dans le fer [WEL 01].

En effet, les atomes de carbone et d'azote en solution solide dans la ferrite occupent les sites octaédriques de la maille cubique centrée. Ces sites ont la forme d'un octaèdre irrégulier de symétrie tétragonale dont l'axe principal est orienté selon un des axes du cube. Il existe ainsi trois types de sites octaédriques en fonction de la direction de l'axe de symétrie comme illustré sur la figure II.16(a). En l'absence de contrainte externe, ces trois ensembles de sites sont équivalents et contiennent donc chacun un tiers des interstitiels qui viennent créer une distorsion tétragonale de la maille en repoussant les atomes voisins les plus proches. Le défaut ainsi créé est un dipôle élastique. Lorsqu'une contrainte est appliquée comme sur la figure II.16(b), un type de site devient privilégié entrainant la réorientation des dipôles élastiques qui est alors à l'origine de la déformation anélastique.

Ce mécanisme de relaxation provoque alors l'apparition d'un pic de frottement intérieur dont l'amplitude (équivalente à l'intensité de relaxation, Δ) est proportionnelle à la teneur de la solution solide en interstitiels et dont l'énergie d'activation est celle de la diffusion de l'interstitiel en question. La figure II.17 illustre l'évolution de l'amplitude du pic de Snoek avec la teneur en carbone interstitiel dans la ferrite.

Il est important de noter toutefois, que dans certains cas particuliers, comme pour les aciers martensitiques notamment, les spectres de frottement intérieur ne présentent pas de pic de Snoek.



FIGURE II.16: Illustration de la relaxation de Snoek. (a) Localisation dans une maille cubique centrée de trois types de sites octaédriques, orientés selon l'une des trois directions principales. (b) Si une contrainte est appliquée, un type de site interstitiel peut être favorisé.



FIGURE II.17: Evolution du pic de Snoek avec la teneur en carbone en solution dans la ferrite (mesure du frottement intérieur à 1Hz) [MAS 04]

Cette absence a été attribuée à la tétragonalité de la martensite, maintenue par la présence des atomes de carbone dans un seul type de sites octaédriques, empêchant ainsi la diffusion de ces atomes interstitiels sous l'effet de la contrainte [WAR 63]. Cette hypothèse est soutenue par les travaux de JOHNSON [JOH 65] qui montrent par simulation numérique que l'énergie de migration des atomes de carbone augmente avec leur concentration et que les contraintes appliquées en spectroscopie mécanique sont insuffisantes pour permettre leur migration vers un autre site octaédrique. Toutefois, une apparition du pic a pu être mise en évidence après revenu de la martensite à des températures supérieures à 650°C [STA 56]. L'amplitude du pic est néanmoins beaucoup plus faible que dans le cas de la ferrite du fait notamment de la précipitation du carbone sur les carbures existant et sur les joints de grains au cours de la trempe [STA 58].

Relaxations de dislocations Le mouvement des dislocations dans les métaux cubiques centrés peut provoquer l'apparition de trois types de pics de relaxation dans les spectres de frottement intérieur. Ils apparaissent avec l'augmentation de la température dans l'ordre suivant : le

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE II.18: Spectre de frottement intérieur obtenu au cours du chauffage d'un acier martensitique dans un pendule de torsion inversé [TKA 04].

pic α ', le pic α et enfin le pic γ . Le tableau II.5 rassemble les paramètres de ces trois types de relaxation.

Type	H (kJ/mol)	$ au_0 \; (\mathrm{sec})$	T à 1Hz (°C)
α'	0,1	6×10^{-2}	-261
α	0,7 - 1,7	$0,5-5 \times 10^{-4}$	-257247
γ	77 - 87	$0,2-4,8 \times 10^{-13}$	77

TABLE II.5: Paramètres des relaxations de dislocations dans la ferrite [SCH 91].

Du fait de la périodicité du réseau cristallin et de la périodicité du potentiel de Peierls, les dislocations présentent des directions préférentielles dans le cristal. Lorsque ces dislocations ont une direction quelconque dans un plan de glissement, elles développent des décrochements ou *kinks* afin de minimiser leur énergie par unité de longueur. La mobilité des dislocations dépend de la migration des décrochements préexistants ("kinks géométriques") ainsi que de la formation de paires de décrochements et de leur migration.

Le pic α' est attribué à la migration de décrochements géométriques de type coin sur des dislocations vis, et le pic α peut être relié à la formation de paires de décrochements sur les dislocations coin. Le pic γ quant à lui, est dû à la formation de paires de décrochements sur les dislocations vis.

La présence d'atomes en interstitiel affecte grandement ces relaxations. Ainsi, la présence d'hydrogène, même en faible quantité, remplace les pics α ' et α par un pic à plus haute température dit de Snoek-Köster de l'hydrogène. La présence d'atomes plus lourds en interstitiel, tels que le carbone, provoque la disparition du pic γ et l'apparition d'un nouveau pic de Snoek-Köster.

Relaxation de Snoek-Koster Ce pic est visible dans le cas de métaux cubiques centrés contenant à la fois des atomes interstitiels et une forte densité de dislocations. La figure II.18 illustre l'apparition d'un tel pic sur le spectre de frottement intérieur d'un acier martensitique réalisé sur un pendule libre à une fréquence de l'ordre de 2,5 Hz.

Le tableau II.6 répertorie les paramètres d'activation typiques pour la relaxation de Snoek-Köster du carbone dans la ferrite. Le pic correspondant parait environ deux fois plus large qu'un

pic de Debye classique. Cet élargissement du pic est typique des relaxations de dislocations car contrairement aux pics de défauts ponctuels dont le temps de relaxation est assez bien défini, les pics liés aux dislocations présentent une distribution de temps de relaxation qui peut être assez large.

H (kJ/mol)	$ au_0 \; (\mathrm{sec})$	T à 1Hz (°C)
130-180	$10^{-19} \cdot 10^{-15}$	197-317

TABLE II.6: Paramètres de relaxation de Snoek-Köster dans la ferrite contant du carbone [MAR 09].

Cette relaxation est liée au trainage des atomes interstitiels par les dislocations. De façon plus générale, les défauts ponctuels ségrégés sur les segments de dislocations de longueur moyenne \overline{L} peuvent être trainés par les dislocations sous l'effet de l'application d'une contrainte [GRE 01]. Ce processus induit un pic de frottement intérieur dont l'intensité de relaxation, Δ , et le temps de relaxation, τ peuvent être exprimés par :

$$\Delta = \frac{\Lambda b^2 \overline{L}^2}{12\gamma J} \qquad (\text{II.26}) \qquad \qquad \tau = \frac{kT \overline{L}^2}{12\gamma lD} \qquad (\text{II.27})$$

avec Λ la densité de dislocations, b le vecteur de Burgers, J la complaisance élastique, k la constante de Boltzmann, l la distance moyenne entre les défauts ponctuels ségrégés, γ la tension de ligne de la dislocation et D le coefficient de diffusion du défaut ponctuel. Dans cette théorie, l'énergie d'activation du pic correspond à celle de la diffusion des défauts ponctuels.

Ce modèle a par la suite été modifié en considérant la formation de paires de décrochements comme origine au mouvement des dislocations [SEE 79]. Ainsi, l'énergie d'activation du pic devrait tenir compte à la fois de la diffusion des défauts ponctuels mais aussi de l'énergie nécessaire à la formation de paires de décrochements ainsi que de l'énergie de liaison entre dislocations et défauts ponctuels.

Fond de frottement intérieur athermique En plus des mécanismes de relaxation présentés précédemment, il existe une faible interaction élastique entre les dislocations mobiles et les défauts situés en dehors de leur plan de glissement comme illustré sur la figure II.19. Alors que les dislocations surmontent les obstacles à courte distance sous l'action combinée de la contrainte appliquée et de la température, les obstacles à longue distance sont franchis de façon athermique. Le premier mécanisme induit ainsi l'apparition de pics de relaxation tandis que le second mécanisme est à l'origine d'un fond de frottement intérieur athermique [GRE 01].

L'amplitude de ce fond de frottement intérieur induit par les interactions longue distance est dépendante à la fois de la concentration en défauts ponctuels, de la longueur moyenne des segments de dislocations \overline{L} (figure II.20(a)) [GRE 01], de la température ainsi que de l'amplitude de déformation (figure II.20(b)) [KUS 99].

Cet effet a été étudié dans des aciers martensitiques [TKA 06] présentant différentes teneurs en carbone en solution solide. Il a alors pu être montré que le fond de frottement intérieur athermique était proportionnel à la concentration en carbone interstitiel comme illustré sur la figure II.21. Dans cette étude, le fond de frottement athermique a été mesuré à basses températures (27°C, 57°C et 77°C) dans une installation à lame vibrante. Cette méthode haute fréquence permet en effet d'avoir accès au fond de frottement seulement, en décalant les pics de relaxation

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE II.19: Représentation schématique du glissement d'une dislocation dans le champ de contrainte des atomes interstitiels. Les petits cercles noirs pleins représentent les atomes interstitiels dans le plan de glissement (obstacles à courte distance). Les cercles vides correspondent quant à eux aux atomes interstitiels situés à une distance non négligeable du plan de glissement. Les gros cercles gris représentent le champ de contrainte athermique longue distance créé par ces atomes [GRE 01].



FIGURE II.20: (a) Modélisation numérique du fond de frottement intérieur athermique pour différentes valeurs de L $(L_1 > L_2 ... > L_6)$ et de concentration en défauts ponctuels. (b) Influence de l'amplitude de déformation sur le frottement intérieur dans un alliage Cu - 7,6% at. Ni [KUS 99]. Pour une amplitude fixée, le frottement intérieur augmente avec la température.

vers des températures plus élevées. La teneur en carbone a été obtenue par diffraction des rayons X et par mesure de pouvoir thermoélectrique.

Ce résultat met ainsi en évidence la possibilité de doser la teneur en carbone interstitiel dans l'acier, même en l'absence du pic de Snoek.

2.3.3 Dispositifs de mesure

Deux installations ont été utilisées dans le cadre de l'étude afin d'obtenir des mesures à différentes fréquences :

- une installation à la vibrante pour les hautes fréquences (de l'ordre de 1 kHz),

– un pendule libre pour les moyennes fréquences (de l'ordre de 1 Hz).

Afin d'éviter le pic d'amortissement à basse température dû à la présence d'huile sur les échantillons [CHO 83, SAM 00], les fils ont été délaitonnés à l'acide nitrique puis nettoyés dans l'acétone sous ultrasons.



FIGURE II.21: Fond de frottement intérieur mesuré à 27°C, 57°C et 77°C après vieillissement et revenu en fonction de la concentration en carbone interstitiel. Le graphique en médaillon illustre l'adéquation entre les mesures de frottement intérieur réalisées à 27°C après revenu (cercles) avec la position du flanc montant du pic de diffraction (110)/(011) de la martensite mesurée à demi hauteur (croix) correspondant à la position du pic de diffraction (011) [TKA 06].

Lame vibrante Dans cette installation en mode libre, l'échantillon est placé entre deux paires de fils se trouvant aux nœuds du premier mode de vibration en flexion. Comme illustré sur le schéma de principe de la figure II.22, une électrode placée à quelques dizaines de micromètres au dessus de l'échantillon permet d'exciter ce mode de vibration. La longueur de l'échantillon est l=30 mm et les nœuds de vibration sont situés à une distance x = 0, 2241.l.



FIGURE II.22: Schéma de principe de l'installation à lame vibrante. Le fil étudié est suspendu entre deux paires de fils de suspension placés aux nœuds du premier mode de vibration en flexion.

L'électrode et l'échantillon forment un condensateur dont la capacité varie avec la distance électrode-échantillon. La détection des vibrations de l'échantillon est possible grâce à l'intégra-

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

tion de ce condensateur dans un circuit RLC oscillant à haute fréquence (5,3 MHz). La variation de la capacité du condensateur due aux vibrations de l'échantillon entraînent la modulation de fréquence du signal porteur à haute fréquence. Ce signal est alors démodulé et filtré afin d'être analysé puis amplifié et remis en phase avec les vibrations afin d'exciter l'échantillon à sa fréquence propre. Un servomoteur permet de conserver une distance constante entre l'électrode et l'échantillon lors des variations de volume au cours des montées et descentes en température permettant ainsi de maintenir l'amplitude d'oscillation tout au long de l'essai (de l'ordre de 10^{-5}).

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple inséré dans un échantillon de référence. Les mesures sont réalisées sous atmosphère d'environ 60 Pa d'hélium pour permettre une bonne conductivité thermique et limiter les frottements visqueux.

Ce dispositif a été utilisé, dans la suite de l'étude, dans le cadre de l'étude du fond de frottement athermique avec le vieillissement puisqu'il permet de "décaler" les pics de relaxation vers les températures plus élevées. De la même façon, cette installation a été utilisée dans le cadre du suivi du pic de SNOEK au cours du vieillissement.

Pendule de torsion inversé Dans ce type de pendule, l'échantillon est fixé à ses deux extrémités par des pinces. La pince inférieure est maintenue dans l'installation et la pince supérieure est fixée à une suspension. Cette suspension est elle même reliée à un contrepoids permettant de supprimer d'éventuelles contraintes de compression sur l'échantillon. Les oscillations en torsion sont induites par des bobines et des aimants permanents fixés sur la suspension. Leur détection est obtenue de manière optique, à l'aide d'un miroir réfléchissant un laser sur une cellule photosensible. Cette installation a permis l'étude de l'influence de l'amplitude de la déformation imposée sur la réponse anélastique de l'acier, présentée en annexe H. Le schéma de principe de l'installation est représenté sur la figure II.23.



FIGURE II.23: Schéma de principe du pendule de torsion inversé. L'échantillon est excité en torsion par des bobines et des aimants permanents. Les oscillations peuvent être détectées par la réflexion d'un laser sur une cellule photosensible.

2.4 La calorimétrie différentielle à balayage

2.4.1 Principe

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer les quantités de chaleur dégagées ou absorbées lors des transitions thermiques du matériau étudié en appliquant le même programme de variation de température à l'échantillon testé et à une référence inerte. Lorsqu'un déséquilibre thermique se produit entre l'échantillon et la référence du fait d'une transformation microstructurale, l'appareillage ajuste la puissance thermique fournie de manière à avoir la même température au sein de l'échantillon et de la référence, c'est le principe de la compensation de puissance. Cet ajustement de la puissance de chauffe se fait de façon continue et automatique. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence est alors enregistré.

2.4.2 Appareillage et protocole

Les expériences de calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées sur un appareil de la marque Netzsch, modèle DSC 204 F1 Pheonix, composé d'une enceinte comportant deux fours isolés thermiquement, au sein desquels sont disposés les creusets en aluminium. L'un des creusets contient l'échantillon étudié tandis que celui correspondant à la référence est vide. La soustraction des puissances instantanées mesurées donne alors accès à la puissance relaxée ou emmagasinée par l'échantillon, éliminant ainsi l'effet des creusets.

Le calorimètre fonctionne sous atmosphère inerte d'argon. Il a été étalonné en température et en puissance à l'aide de quatre échantillons (In, Sn, Bi, Zn) placés dans les mêmes conditions que l'échantillon à étudier (atmosphère, température et vitesse de chauffe) et dont la température et l'enthalpie de fusion sont connues.

Pour s'affranchir de la ligne de base de l'échantillon correspondant au signal mesuré en absence de transformation microstructurale, deux mesures successives ont été réalisées à chaque fois sur le même échantillon. En effet, si les évolutions microstructurales sont irréversibles, elles n'apparaissent plus lors du deuxième chauffage, permettant ainsi d'avoir accès à l'énergie intrinsèque des transformations microstructurales par soustraction des deux courbes au chauffage.

Le cycle de balayage en température réalisé est schématisé sur la figure II.24. Seules les montées en température (étapes 3 et 7 sur le schéma) sont prises en considération dans l'analyse des résultats. Ces montées en température sont effectuées à différentes vitesses comprises entre 10° C/min et 35° C/min.

2.5 La sonde atomique tomographique (SAT)

La sonde atomique tomographique (SAT) est une technique permettant de dresser une cartographie chimique tridimensionnelle à l'échelle atomique d'un volume de faibles dimensions, de l'ordre de $50 \times 50 \times 200$ nm³ [GAU 12].

2.5.1 Principe de la SAT

Cette technique repose sur le principe de l'évaporation par effet de champ sous ultra-vide. Ainsi, un échantillon préparé sous la forme d'une pointe de faible rayon (10-50 nm) est introduit dans une enceinte sous ultra-vide et refroidi à une température de 80 K. Un champ électrique

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE II.24: Représentation schématique du cycle thermique imposé au cours des essais de calorimétrie différentielle à balayage.

intense est créé à l'extrémité de la pointe par application progressive d'un potentiel de plusieurs kilovolts. A partir d'une valeur de potentiel suffisante, le champ électrique atteint le champ nécessaire à l'évaporation des atomes de la surface qui peuvent alors s'ioniser et être accélérés vers le détecteur.

Dans le but de déterminer de façon précise l'instant auquel les atomes se sont évaporés de la surface, des impulsions de tension, V_P , sont superposées au potentiel continu, V_{DC} permettant ainsi dans le cas idéal une ionisation des ions un par un. La mesure des temps de vol des espèces chimiques depuis l'échantillon jusqu'au détecteur situé à une distance L d'une trentaine de centimètres permet de calculer leur vitesse et de déterminer ainsi leur rapport masse sur charge, m/n. C'est ce rapport qui permet par la suite de déterminer la nature chimique des atomes détectés selon le principe de la spectrométrie de masse. Le détecteur spatial permet, de plus, de localiser la position des impacts et de déterminer ainsi par un calcul géométrique la position initiale des atomes dans le volume analysé (figure II.25).

2.5.2 Préparation des échantillons

La problématique de l'étude du vieillissement des fils d'acier perlitique écrouis impose l'utilisation d'une méthode rapide de préparation des pointes pour limiter le vieillissement des échantillons à l'ambiante. Ceci exclut donc l'utilisation du prélèvement par FIB (Focused Ion Beam) bien que cette méthode offre la possibilité de préparer des pointes perpendiculairement au fil pour obtenir à la fois une meilleure résolution spatiale [TAK 09] et observer un plus grand nombre de lamelles.

La préparation des pointes a ainsi été réalisée par attaque électrolytique imposant un prélèvement longitudinal et à cœur du fil. Le nombre de lamelles analysées sera donc restreint, limitant ainsi la représentativité de l'étude. L'attaque électrochimique est réalisée en deux étapes :

- 1^{re} étape : Création d'un col et affinement (électrolyte : 75 % acide acétique / 25 % acide perchlorique courant : 15 mA).
- 2^e étape : Affinement du col et obtention de la pointe (électrolyte : 2 % acide perchlorique dilué dans de l'éther monobuthylique tension : 20V).



FIGURE II.25: Schéma de principe de la sonde atomique tomographique.

Le temps de prélèvement et d'installation de la pointe dans l'enceinte à ultra-vide et à 80 K est d'environ 45 minutes à température ambiante, limitant ainsi au maximum le vieillissement non intentionnel du fil avant observation.

Dans le but d'avoir une représentativité correcte, quatre pointes par état ont été réalisées et analysées.

2.5.3 Conditions d'analyse et protocole expérimental

Les six pointes ainsi préparées ont été analysées dans les conditions suivantes :

- Température : 80K
- Fraction d'impulsion : 20 %
- Potentiel continu : $< 10~{\rm kV}$
- Flux de détection : jusqu'à 0,01 at./impulsion (dépend du potentiel d'analyse)
- Fréquence des impulsions : 30 kHz
- Pression dans la chambre à ultravide :
 $\approx 10^{-8}$ Pa

L'originalité de l'étude par SAT présentée dans cette thèse repose sur le protocole expérimental mis en place pour l'étude du vieillissement. En effet, même si cette technique est couramment utilisée pour la caractérisation microstructurale de ce type de matériaux, le caractère local des analyses par SAT, associé à l'hétérogénéité des microstructures étudiées, peut induire des erreurs d'interprétation lors de la comparaison de plusieurs pointes présentant différents états microstructuraux. Pour s'affranchir de cela, l'idée était d'observer une même pointe à différents stades de vieillissement à température ambiante. La figure II.26 résume schématiquement ce protocole expérimental.

2.5.4 Paramètres de reconstruction 3D

La reconstruction 3D du volume analysé nécessite la détermination de plusieurs paramètres listés ci-dessous :

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MatéIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE II.26: Représentation schématique du protocole expérimental mis en place pour étudier le vieillissement des aciers perlitiques tréfilés en sonde atomique tomographique. Une première observation est réalisée en sortie de tréfilage (zone bleue), une deuxième observation est réalisée après 1,5 mois environ à température ambiante (zone rose) et enfin une dernière observation est réalisée au bout de 9 mois à température ambiante (zone verte).

- le volume atomique moyen des atomes évaporés,
- le champ d'évaporation, $E_{évap} \times \beta = 23 \text{ V.nm}^{-1}$,
- le rendement de détection, Q = 50 %,
- la distance entre la pointe et le détecteur, L = 31 cm
- le facteur de projection, m = 0,6.

Pour ce qui est du volume atomique des atomes évaporés, les volumes molaires de la ferrite et de la cémentite étant voisins ($V_{at}^{Fe\alpha} = 11,8.\ 10^{-3}\ nm^3$ et $V_{at}^{Fe_3C} = 9,7.\ 10^{-3}\ nm^3$), le volume atomique de la ferrite a donc été associé à tous les ions simples (Fe²⁺, Si²⁺, Cr²⁺). Dans le cas des atomes de carbone, ces derniers étant supposés en solution solide dans la ferrite, leur volume atomique associé est considéré comme nul.

2.5.5 Méthode de quantification

La quantification de la concentration atomique de chaque élément est réalisée à partir du spectre de masse obtenu lors de l'analyse (figure II.27) en dénombrant le nombre d'atomes contenu dans chaque pic.



FIGURE II.27: Spectre de masse issu de l'analyse de l'acier perlitique non écroui.

Le pic principal situé sur l'intervalle m/n = 27 - 29 u.m.a. correspond principalement au fer doublement chargé, Fe²⁺. Du fait de la résolution en masse de l'appareil, le pic correspondant

au manganèse chargé deux fois, Mn^{2+} , ne peut pas être différencié du pic du fer et il ne sera pas possible dans la suite de quantifier cet élément. Le silicium et le chrome chargés deux fois sont eux aussi détectés pour m/n = 14 et 26 respectivement. L'ensemble de ces éléments (Fe, Si et Cr) étant détectés sous la forme d'ions doublement chargés, leur concentration découle directement du nombre d'ions détectés dans l'intervalle de masse correspondant.

Dans le cas du carbone, plusieurs pics lui sont associés (m/n = 6, 12, 18, 24 et 36 u.m.a.)du fait de la formation de mono-, di-, tri- ou tretramères d'atomes de carbone chargés une à deux fois. La difficulté pour quantifier cet élément provient du masquage isotopique. En effet, le pic situé à m/n = 12 u.m.a. correspond à la fois aux ions C⁺ et C₂²⁺ et celui à m/n = 24 peut être associé à la fois à C₂⁺ et C₄²⁺. Il n'est donc pas possible de remonter à priori au nombre d'atomes de carbone à partir du nombre d'ions détectés sur chaque pic. Toutefois, une approche statistique peut permettre d'approcher au mieux cette concentration. SHA *et al.* [SHA 92] ont montré que la proportion d'ions C₂²⁺ ne dépasse pas les 5% pour m/n = 12 et que les ions C₂⁺ et C₄²⁺ présente la même abondance au niveau du pic m/n = 24. Ainsi, la concentration en carbone sera estimée en considérant que les pics à m/n = 6 et 12 se rapportent à un ion simple (un seul atome de carbone), et que des ions triples sont à l'origine des pics à m/n = 18, 36 et 24 (moyenne entre C₂ et C₄). Il est toutefois nécessaire de garder à l'esprit que le pic à m/n= 24 ne correspond pas à trois mais bien à un ou deux atomes de carbone ce qui peut fausser légèrement la concentration locale. De plus, les ratios C⁺/C₂²⁺ et C₂⁺/C₄²⁺ peuvent varier entre la ferrite et la cémentite .

2.6 La caractérisation mécanique

Les caractéristiques mécaniques des fils d'aciers perlitiques ont été mesurées par essai de traction.

Ces essais ont été réalisés sur une machine de traction de la marque Zwick Roell équipée d'une cellule de force de 5 kN et pilotée par le logiciel *testXpert II* permettant l'acquisition et le dépouillement des données. Un extensomètre du type *makroXtens* a été utilisé afin de mesurer les allongements.

Les éprouvettes testées présentent une longueur de 300 mm entre mors, leur diamètre dépendant de leur écrouissage. La longueur utile des éprouvettes entre les pinces de l'extensomètre est quant à elle de 100 mm.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante et à vitesse de traverse constante, 36 mm/min soit une vitesse de déformation de l'ordre de 6.10^{-3} s⁻¹.

Les grandeurs caractéristiques mesurées sont la résistance mécanique maximale, Rm, la limite d'élasticité à 0,2%, $Rp_{0,2}$ et l'allongement total à rupture, At. Ces grandeurs sont illustrées sur la figure II.28. Chaque mesure correspond à la moyenne de trois essais.

3 Stratégie expérimentale

Le grand nombre de techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ces travaux de thèse peut amener à se questionner sur l'intérêt d'une telle multiplication des méthodes de caractérisation dans l'étude des fils d'aciers perlitiques fortement tréfilés. Ce questionnement est d'autant plus justifié que les progrès technologiques de ces dernières années concernant les techniques d'observation directes telles que la microscopie électronique en transmission ou la



FIGURE II.28: Courbe conventionnelle de traction et représentation des différentes grandeurs mesurées au cours de l'essai.

sonde atomique tomographique, semblent pouvoir apporter la solution au suivi des microstructures extrêmement fines des aciers perlitiques tréfilés. Ces dernières techniques ont d'ailleurs été utilisées préférentiellement dans une grande partie des études les plus récentes sur le sujet [BAL 07, MIN 10, LI 11b, LI 11a, PAR 11, TAK 12]. Toutefois, ces techniques, aussi performantes soient elles, n'ont pas permis, pour l'instant, d'atteindre un consensus concernant les phénomènes métallurgiques apparaissant au cours de la déformation et du vieillissement de ces aciers. Ces désaccords entre les études peuvent être expliqués de différentes manières et notamment par la forte hétérogénéité de microstructure après tréfilage [ZHA 13]. Le caractère extrêmement local de la microscopie électronique en transmission ainsi que de la sonde atomique tomographique ne semble ainsi pas être adapté à ce type de microstructure sans une approche statistique très lourde. La préparation des échantillons pour ce type d'analyse peut aussi soulever des interrogations. En effet, le prélèvement des lames minces pour la microscopie ou encore des pointes pour la sonde atomique n'induirait-il pas des relaxations de contraintes au sein des fils fortement écrouis qui pourraient venir modifier les microstructures avant observation? De la même façon, dans le cas de l'étude du vieillissement des fils, à quel point est-il possible d'écarter une influence de la méthode de préparation des échantillons sur les évolutions microstructurales observées (léger échauffement par préparation électrolytique, déstabilisation par préparation FIB...)?

C'est dans cette optique qu'il a été choisi d'étudier les évolutions microstructurales de ce type de fils par des techniques plus globales. Néanmoins, bien que plus représentatives de l'ensemble du matériau, ces techniques présentent l'inconvénient d'être indirectes et de rendre toutes conclusions plus difficiles à tirer. En effet, ces méthodes expérimentales sont souvent sensibles à différentes contributions difficilement décorrélables comme c'est le cas par exemple du PTE et de la résistivité électrique vis à vis de la teneur en interstitiel, de la densité de dislocations et de l'arrangement des phases en présence. De même, le caractère dynamique des mesures (ie. au cours d'un cycle en température) de certaines techniques indirectes telles que la spectroscopie mécanique ou la calorimétrie différentielle à balayage apportent une difficulté supplémentaire à leur interprétation. Ces différents inconvénients impliquent ainsi, dans la plupart des cas, la nécessité d'utiliser plusieurs techniques indirectes en parallèle en recoupant les résultats afin de conclure de manière rigoureuse.

Dans ce travail de thèse, il a ainsi été choisi de s'orienter vers l'utilisation conjointe de techniques d'investigation globales, bien qu'indirectes, présentées plus haut, dans l'idée de palier l'importante hétérogénéité microstructurale. L'objectif est alors d'apporter un faisceau d'éléments permettant de converger vers un même scénario expliquant les évolutions microstructurales au cours de la déformation et du vieillissement des fils d'acier perlitique fortement écrouis. Dans un second temps, des analyses en sonde atomique tomographique ont été réalisées en vue de confirmer, par un moyen direct, les conclusions tirées précédemment. De plus, la mise en place d'un protocole original permettant de s'affranchir au mieux des hétérogénéités de microstructure a permis d'aborder la problématique du vieillissement sous un nouvel angle. Enfin, pour l'étude du vieillissement post-tréfilage, une troisième approche a consisté à relier les phénomènes métallurgiques proposés aux évolutions des propriétés mécaniques mesurées en traction, toujours dans le but d'apporter des informations corroborant le scénario proposé.

Chapitre III

Evolutions microstructurales au cours du tréfilage

Le tréfilage d'un acier perlitique entraine de nombreuses modifications microstructurales aussi bien au sein de la ferrite que dans la cémentite. Ces évolutions sont supposées conduire à une microstructure hors équilibre après déformation provoquant le phénomène de vieillissement post-tréfilage qui fera l'objet du prochain chapitre. Il apparait donc nécessaire, au préalable, de caractériser la microstructure en sortie de tréfilage afin de définir l'état microstructural de référence, ou l'état t_0 , en vue de s'intéresser aux mécanismes liés au vieillissement des aciers.

Ce chapitre, dédié aux évolutions microstructurales au cours du tréfilage, s'articule en deux parties. La première repose sur une approche de la problématique par des techniques d'investigation indirectes dans le but de proposer des mécanismes métallurgiques responsables des évolutions en question. La seconde partie, quant à elle, porte sur l'observation directe en sonde atomique tomographique de ces évolutions microstructurales dans l'idée d'apporter des éléments de confirmation aux mécanismes proposés.

Sommaire

1	Ide	ntification des mécanismes métallurgiques mis en jeu au cours du	
	tréf	filage par techniques indirectes	79
	1.1	Résultats expérimentaux	79
	1.2	Etude préliminaire sur un acier ultra-bas carbone tréfilé - Influence de la	
		déformation plastique	79
	1.3	Influence de l'alignement la mellaire - $\epsilon < 1,5$	84
	1.4	Influence de la teneur en carbone de la solution solide - $\epsilon > 1,5$	86
	1.5	Synthèse des résultats et discussion	90
2	Obs	servation des évolutions microstructurales au cours du tréfilage par	
	\mathbf{Son}	de Atomique Tomographique	94
	2.1	Microstructure d'un état non déformé	94
	2.2	Microstructure d'un état déformé - $\epsilon=3,\!42$	97
	2.3	Conclusion	102
3	Cor	nclusion du chapitre III	103

1 Identification des mécanismes métallurgiques mis en jeu au cours du tréfilage par techniques indirectes

1.1 Résultats expérimentaux

Trois techniques indirectes ont été utilisées ici dans le but de caractériser les évolutions microstructurales au cours du tréfilage. Ainsi, des mesures de PTE, de résistivité électrique et enfin du fond de frottement intérieur (mesuré à haute fréquence et température ambiante sur l'installation à lame vibrante) ont été réalisées sur les échantillons à l'état dit " t_0 ", c'est-à-dire en sortie de tréfilage. Rappelons ici que les échantillons ont été stockés à -80°C entre leur sortie de tréfilage et leur caractérisation pour éviter tout vieillissement non intentionnel. La figure III.1 représente les évolutions des trois propriétés (S, ρ et Q^{-1}) en fonction de la déformation rationnelle appliquée au cours du tréfilage.

Ces trois courbes mettent clairement en évidence deux tendances bien distinctes en fonction de la déformation rationnelle de l'échantillon considéré : pour des déformations rationnelles ϵ inférieures à 1,5, une augmentation du PTE accompagnée d'une diminution de la résistivité électrique ainsi que du FI sont observées ; puis, pour les déformations supérieures, ces variations s'inversent. Cette première observation nous conduit à proposer l'existence d'au moins deux mécanismes métallurgiques responsables des évolutions microstructurales au cours du tréfilage.

Dans un premier temps, en s'appuyant sur l'étude bibliographique, il est possible d'avancer plusieurs hypothèses pouvant rendre compte de ces évolutions. Ainsi, l'alignement et l'affinement lamellaire, l'évolution de la texture, l'augmentation de la densité de dislocations et la décomposition de la cémentite peuvent être cités. A ce stade, il apparait difficile de décorréler facilement les contributions de l'ensemble de ces mécanismes sur les évolutions des trois propriétés observées sur la figure III.1 pour un fil perlitique écroui.

Afin de simplifier l'étude de l'influence du tréfilage sur ces propriétés, une étude analogue a été menée dans un premier temps sur un acier ultra-bas carbone tréfilé. Ce matériau, microstructuralement plus simple, permet de se concentrer sur l'influence d'un nombre limité de phénomènes sur les propriétés étudiées, simplifiant par la suite l'étude du matériau complexe qu'est l'acier perlitique tréfilé.

1.2 Etude préliminaire sur un acier ultra-bas carbone tréfilé - Influence de la déformation plastique

1.2.1 Objectifs

L'étude des évolutions microstructurales des aciers perlitiques à travers l'utilisation de techniques de caractérisation indirectes apparait à priori très délicate, notamment du fait de la complexité de la microstructure. L'idée de cette étude de principe, réalisée sur un acier ultra-bas carbone, est d'analyser l'influence de la déformation plastique au cours du tréfilage en s'affranchissant des effets directement liés à la microstructure particulière de l'acier perlitique tels que l'alignement lamellaire ou encore la décomposition de la cémentite. En effet, contrairement à l'acier perlitique, l'acier ultra-bas carbone possède pour sa part une microstructure monophasée ferritique du fait de sa faible teneur en carbone (50 ppm). Par la suite, bien que les microstructures soient différentes et que les effets de la déformation plastique puissent légèrement différer d'un acier à l'autre, les résultats de cette étude permettront de faciliter l'analyse des courbes de



FIGURE III.1: Evolutions (a) du PTE, (b) de la résistivité électrique et (c) du fond de FI athermique (mesuré à haute fréquence et à température ambiante) en fonction de la déformation rationnelle appliquée au cours du tréfilage.

 $\ensuremath{\mathbb{C}}$ 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. Maté
IS & LPMC – INSA de Lyon

la figure III.1.

1.2.2 Mécanismes mis en jeu au cours du tréfilage d'un acier ultra-bas carbone et leurs effets prévisibles sur le PTE, la résistivité et le fond de frottement intérieur

La déformation plastique d'un acier ultra-bas carbone s'accompagne de plusieurs mécanismes responsables des évolutions microstructurales de l'acier. Une synthèse de ces mécanismes accompagnés de leurs effets sur les différentes propriétés étudiées est réalisée dans la suite de ce paragraphe.

Le premier phénomène qui vient à l'esprit lorsque nous abordons la déformation plastique d'un métal est l'introduction de dislocations. Plus la déformation imposée à l'acier est importante plus la densité de dislocations sera élevée. D'après ce qui a été vu au chapitre II, l'introduction de dislocations aura tendance à diminuer la valeur du PTE de l'acier, alors qu'elle engendrera au contraire une augmentation de la résistivité électrique. Concernant le fond de frottement intérieur, ce dernier est généralement défini comme étant proportionnel au produit ΛL^2 , où Λ est la densité de dislocations et L, leur longueur libre moyenne. Ainsi, une introduction de défauts linéaires dans la microstructure engendrerait une augmentation de Λ et donc devrait théoriquement provoquer une augmentation du FI.

La déformation plastique des aciers entraine aussi le développement d'une texture d'écrouissage. Comme mentionné au chapitre I, le tréfilage des métaux cubiques centrés tels que les aciers ultra-bas carbone et les aciers perlitiques, entraine l'apparition d'une texture de fibre de type <110>, que l'on retrouve aussi dans le cadre du laminage. D'après la littérature, cette texturation de la microstructure n'a pas d'influence sur les mesures de PTE [JOU 96]. Concernant la résistivité électrique, des études [BOA 50, BRO 51] ont pu montrer que cette propriété ne présentait pas ou très peu d'anisotropie dans les aciers cubiques centrés, indiquant ainsi qu'elle ne devrait pas être sensible à la texture. Enfin, aucune étude au sujet de l'effet de la texture sur le fond de frottement intérieur n'a été relatée dans la littérature. Toutefois, nous avons vu au chapitre II que le fond de frottement intérieur athermique était lié à l'interaction entre les dislocations mobiles et les atomes de carbone en solution dans la ferrite. Les conditions expérimentales (température ambiante et haute fréquence) nous permettent d'avancer que seules les dislocations de type coin peuvent être responsables de ce fond, puisque le mouvement des dislocations de type vis n'apparait qu'à plus haute température, avec la relaxation de Snoek-Koster (chapitre II). Les dislocations coin présentant des plans de glissement bien définis, il est concevable que la texture puisse avoir un effet sur le fond de frottement intérieur. Toutefois, le nombre important de plans de glissement disponibles dans le cas des métaux cubiques centrés nous amène à faire l'hypothèse que cet effet, s'il existe, peut être considéré comme modeste. Nous ferons donc par la suite l'hypothèse que cet effet est négligeable.

Enfin, la déformation plastique par tréfilage ou laminage entraine également un affinement de la microstructure accompagné d'un allongement des grains dans la direction de déformation, de sorte que la densité volumique de joints de grains augmente avec l'écrouissage. Or, il a été montré dans la littérature [AND 69], dans le cas du cuivre et de l'aluminium, que cet accroissement de la densité de joints de grains donnait lieu à une augmentation de la résistivité électrique du matériau du fait de leur résistance spécifique. Par analogie, l'affinement de la microstructure au cours de la déformation plastique des aciers ultra-bas carbone devrait aussi provoquer une augmentation de la résistivité électrique. De la même façon, l'évolution de la densité de joints de grains pourrait avoir un effet sur le PTE de l'acier du fait de l'influence des ces derniers sur les propriétés de transport électrique. Toutefois, seule une étude concernant cet effet sur le PTE d'un acier austénitique a pu être trouvée dans la littérature. Elle rapporte que le PTE devrait diminuer avec la diminution de la taille des grains [CAB 04]. Nous ferons alors, par la suite, l'hypothèse d'un effet similaire dans le cas d'une microstructure ferritique. Du côté du fond de frottement intérieur, comme mentionné ci-dessus, en plus d'être dépendant de la densité de dislocations, ce dernier est proportionnel au carré de leur longueur libre moyenne L. Généralement, cette longueur diminue avec l'écrouissage, du fait, notamment, de la diminution de la distance entre les nœuds du réseau de Franck liée à l'augmentation de la densité de dislocations, l'affinement lamellaire contribue aussi à la diminution de leur longueur libre moyenne. En résumé, l'impact de la déformation plastique sur le paramètre L pourrait avoir une influence prépondérante sur le fond de frottement intérieur des aciers ultra-bas carbone, d'autant plus que ce dernier est sensible au carré de la longueur libre.

A partir de ces données, il est possible de dresser un tableau récapitulatif des effets prévisibles des évolutions microstructurales citées sur le PTE, la résistivité électrique et le fond de frottement intérieur à haute fréquence mesuré à température ambiante pour un acier ultra-bas carbone.

Evolution microstructurale considérée	PTE	Résistivité	Fond de FI : ΛL^2
Introduction de dislocations (augmentation de Λ)	7	7	7
Développement d'une texture	peu d'effet	peu d'effet	peu d'effet
d'écrouissage	attendu	attendu	attendu
Affinement des grains	\searrow	7	XX
Effet global attendu		7	

TABLE III.1: Tableau récapitulatif des effets prévisibles des évolutions microstructurales au cours de la déformation plastique d'un acier ultra-bas carbone sur les trois propriétés étudiées : PTE, résistivité électrique et fond de FI à haute fréquence mesuré à température ambiante. [Légende : \nearrow augmentation; \searrow baisse; \searrow forte baisse]

1.2.3 Résultats expérimentaux

Les effets attendus des évolutions microstructurales liées à la déformation plastique d'un acier ultra-bas carbone sur son PTE, sa résistivité électrique et son fond de frottement intérieur viennent d'être présentés. Toutefois, à notre connaissance, aucune étude de ce type n'a été réalisée sur des aciers ultra-bas carbone présentant des déformations rationnelles aussi importantes que celles obtenues par tréfilage. L'idée de cette étude de principe consiste donc à valider les hypothèses présentées précédemment, dans le cadre d'un acier ultra-bas carbone tréfilé dans les mêmes conditions que l'acier perlitique de l'étude principale. Comme mentionné plus haut, l'objectif est de comprendre l'influence sur les propriétés étudiées, des évolutions microstructurales engendrées par la déformation plastique seule, afin de s'affranchir dans un premier temps des effets éventuels liés à la présence de cémentite (alignement lamellaire et décomposition de la cémentite).

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

Les figures III.2 et III.3 représentent respectivement les évolutions de PTE et de résistivité électrique au cours de l'étape de tréfilage de l'acier ultra-bas carbone et de l'acier perlitique. Les mesures sont données en relatif par rapport à l'état non déformé.



FIGURE III.2: Evolution du PTE d'un acier ultrabas carbone et d'un acier perlitique en fonction de la déformation rationnelle de tréfilage.

FIGURE III.3: Evolution de la résistivité d'un acier ultra-bas carbone et d'un acier perlitique en fonction de la déformation rationnelle de tréfilage.

Dans un premier temps, considérons l'évolution du PTE de l'acier ultra-bas carbone avec la déformation rationnelle. Une rapide diminution est observée au cours des premières passes de tréfilage, avant une saturation pour $\epsilon = 0,5$. Cette évolution est donc bien compatible avec les conclusions du paragraphe précédent. Ces données sont également en totale adéquation avec les résultats de LAVAIRE [LAV 01] obtenus sur le même type d'acier mais déformé par laminage cette fois. Il avait pu relier cette diminution à l'introduction de dislocations dans le matériau.

Concernant l'évolution de la résistivité électrique de l'acier ultra-bas carbone avec la déformation, celle-ci semble, elle aussi, compatible avec le bilan dressé au paragraphe précédent. En effet, une légère augmentation de l'ordre de 0,2 $\mu\Omega$.cm peut être notée après une déformation de 3,4.

Enfin, l'étude n'ayant pas été réalisée sur les installations de spectroscopie mécanique, l'analyse de l'influence de la déformation plastique sur le fond de frottement athermique ne repose que sur les prévisions discutées au paragraphe précédent : une diminution du fond de frottement athermique avec la déformation est attendue, principalement due à la diminution de la longueur libre moyenne de dislocations L, liée à l'affinement de la microstructure et à l'augmentation de la densité de dislocations.

Afin d'étudier la contribution de la déformation plastique sur les variations de PTE et de résistivité électrique observées dans le cas de l'acier perlitique, nous allons maintenant comparer les réponses des deux types d'acier. Pour cela, les figures III.2 et III.3 représentent les courbes relatives aux deux aciers superposées. Bien que l'acier ultra-bas carbone soit différent de l'acier perlitique, les tendances observées sur cet acier devraient pouvoir s'observer au moins partiellement.

Dans un premier temps, considérons les courbes relatives au PTE. Il apparait clairement une importante différence de comportement entre les deux types d'acier. Typiquement, pour les

déformations supérieures à 1,5, la forte chute du PTE sur l'acier perlitique s'oppose à la stabilité des mesures sur l'acier ultra-bas carbone. L'évolution du PTE de l'acier perlitique ne semble pas pouvoir être expliquée, à priori, par les trois mécanismes associés à la déformation plastique seule (augmentation de la densité de dislocations, texture et affinement de la microstructure). Notons, de plus, que la diminution du PTE au cours des premières passes de tréfilage, observée pour l'acier ultra-bas carbone, pourrait provoquer une sous-estimation de l'augmentation du PTE de l'acier perlitique dans ce domaine de déformation.

Une conclusion similaire peut être tirée de la comparaison des variations de la résistivité électrique avec la déformation pour les deux aciers. La faible augmentation observée pour l'acier ultra-bas carbone pourrait éventuellement contribuer à l'augmentation de la résistivité de l'acier perlitique pour les déformations supérieures à 1,5 mais ne permet certainement pas d'interpréter l'intégralité des variations. Une sous-estimation de la diminution de la résistivité de l'acier perlitique pour les déformations inférieures à 1,5 pourrait aussi être induite par l'effet de la déformation plastique.

Enfin, dans le cas du frottement intérieur, comme mentionné plus haut, ce dernier devrait diminuer au cours de la déformation plastique de l'acier ultra-bas carbone. Bien que l'ordre de grandeur de cette variation ne soit pas connu, il est possible à priori d'associer la diminution du fond de FI observée sur le graphique III.1(c) pour $\epsilon < 1,5$ à l'influence de la déformation plastique et notamment, comme expliqué plus haut, à l'affinement lamellaire, par analogie avec l'effet de l'affinement des grains dans l'acier ultra-bas carbone.

1.2.4 Conclusion de l'étude préliminaire

Suite à cette étude préliminaire, il apparait évident que les trois mécanismes métallurgiques mis en jeu lors du tréfilage d'un acier ultra-bas carbone ne permettent pas, à eux seuls, d'expliquer les variations des trois propriétés étudiées dans le cas de l'acier perlitique. Cette constatation indique donc la nécessité de faire intervenir les deux mécanismes liés à la présence de la cémentite, déjà cités en début de chapitre, pour permettre l'interprétation des courbes de la figure III.1. Ainsi, les effets de l'alignement lamellaire et de la décomposition de la cémentite vont être considérés dans la suite de cette partie.

1.3 Influence de l'alignement lamellaire - $\epsilon < 1, 5$

Comme présenté au chapitre I, il a été reporté dans la littérature qu'au cours du tréfilage, les colonies perlitiques initialement désorientées par rapport à l'axe du fil s'alignent progressivement dans la direction de tréfilage [EMB 66, LAN 70, NAM 95]. Les études concernant l'alignement des lamelles montrent que leur inclinaison moyenne par rapport à l'axe de tréfilage diminue rapidement dès les premières passes de tréfilage puis semble saturer à partir de déformations rationnelles de l'ordre de 1,5 - 2 (figure I.6) [NAM 95, GON 00, ZHA 10]. Cette saturation de l'alignement lamellaire semble ainsi parfaitement coïncider avec la déformation pour laquelle l'inversion de tendance est observée sur les courbes de la figure III.1. Ce premier phénomène considéré pourrait donc potentiellement permettre d'expliquer les variations observées dans le domaine de déformations comprises entre 0 et 1,5.

Dans un premier temps, considérons l'influence d'un tel phénomène sur le PTE. Comme mentionné au chapitre II, dans le cas d'un matériau biphasé, le PTE ne dépend pas seulement des

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

propriétés physiques de chaque phase en présence mais aussi de leur distribution et de leur morphologie [KLE 05b]. Il a ainsi été montré que le PTE d'un matériau composite bidimensionnel, pour une fraction surfacique donnée, augmentait lorsque l'angle entre la direction du gradient thermique appliqué au cours de la mesure de PTE et l'orientation du composite diminuait (figure II.9).

Dans ce cadre, considérons un fil d'acier perlitique avant tréfilage. Les colonies perlitiques de ce dernier présentent une orientation lamellaire quelconque qui peut être estimée en moyenne à 45° par rapport à l'axe du fil. Au cours du tréfilage, cet angle moyen tend à diminuer et à s'approcher de 0° pour des déformations de l'ordre de 1,5. En s'appuyant sur les résultats de KLEBER *et al.*, le PTE de l'acier perlitique devrait donc augmenter durant la phase d'alignement lamellaire.

Afin de valider cette hypothèse, des mesures de PTE ont été pratiquées sur des échantillons provenant d'une plaque laminée de microstructure perlitique contenant 0,8 % en masse de carbone. De la même façon que le tréfilage, le laminage d'un acier perlitique induit une orientation des lamelles de perlite dans la direction de laminage comme illustré par la micrographie de la figure III.4. Des échantillons rectangulaires ont été prélevés selon plusieurs directions par rapport à la direction de laminage de façon à obtenir différentes orientations lamellaires vis à vis de la direction du gradient thermique appliqué lors de la mesure de PTE. L'évolution du PTE correspondante ainsi qu'un schéma du protocole de prélèvement sont représentés sur la figure III.5. Ce résultat confirme bien la tendance prédite par le modèle de KLEBER *et al.* dans le cas de l'acier perlitique puisqu'on peut noter une augmentation du PTE d'environ 0,2 μ V/°C pour une variation de l'orientation lamellaire de 45° à 0°.





FIGURE III.4: Micrographie de la microstructure de la plaque d'acier perlitique laminée selon la coupe longitudinale obtenue par microscopie électronique à balayage.



Bien qu'une détermination quantitative de la contribution de ce phénomène dans l'acier perlitique soit impossible à partir de cette simple étude (compositions et taux d'écrouissage différents etc...), il apparait clairement ici que l'augmentation du PTE observée pour les déformations ra-

tionnelles inférieures à 1,5 puisse être expliquée, au moins en partie, par l'alignement lamellaire.

De la même façon, l'influence de l'alignement lamellaire sur la résistivité électrique a été étudiée à partir des échantillons prélevés dans la plaque laminée. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.5. Il apparait que la diminution de la désorientation entre les lamelles et le courant appliqué dans l'échantillon provoque une diminution de la résistivité. Cet effet pourrait alors expliquer la diminution de la résistivité électrique observée pour les déformations rationnelles inférieures à 1,5 sur la figure III.1(b).

De son côté, le frottement intérieur à haute fréquence mesuré à température ambiante ne devrait pas être sensible à ce phénomène d'alignement lamellaire.

En conclusion, à ce stade, l'alignement lamellaire semble pouvoir expliquer les premières tendances des évolutions du PTE et de la résistivité électrique pour les déformations inférieures à 1,5. Un mécanisme supplémentaire doit donc être pris en compte dans le but d'interpréter les variations des trois propriétés étudiées pour les déformations rationnelles supérieures à 1,5.

Comme mentionné au chapitre II, ces trois propriétés présentent toutes une sensibilité aux atomes de carbone en solution solide : une augmentation de la teneur en carbone de la ferrite provoque une diminution du PTE et une augmentation de la résistivité et du fond de frottement intérieur. Il semblerait donc possible, à priori, d'interpréter les variations mesurées pour les déformations supérieures à 1,5 par une augmentation de la teneur en carbone de la solution solide, phénomène abordé dans la prochaine partie.

1.4 Influence de la teneur en carbone de la solution solide - $\epsilon > 1, 5$

Comme évoqué précédemment, une augmentation de la teneur en carbone de la solution solide permettrait d'expliquer les variations des trois propriétés à partir de $\epsilon = 1,5$.

Avant de détailler l'effet de ce phénomène sur chaque propriété, notons que l'inversion de tendance des trois courbes de la figure III.1 a lieu pour une déformation rationnelle proche de celle proposée pour l'apparition de la décomposition de la cémentite (entre 1,5 et 2,5, en fonction de la composition chimique et de la morphologie de la perlite) [MAR 02, TAN 04, LI 11b, CHA 13]. Un lien semble donc exister entre les évolutions de ces propriétés et la décomposition de la cémentite. Cette constatation, associée aux évolutions des trois propriétés, apporte donc la confirmation que, suite à la décomposition de la cémentite, les atomes de carbone provenant de cette dernière se trouvent, au moins en partie, en solution dans la ferrite comme plusieurs auteurs ont déjà pu le proposer [TAN 04, SAU 00, HON 01, NEM 13]. En effet, dans le cas des mesures de PTE et de résistivité électrique, le passage des atomes de carbone de la cémentite vers les dislocations, sans transition par la solution solide, n'engendrerait pas de variations de propriétés. Rappelons que les atomes de carbone ségrégés sur les dislocations ou engagés dans les précipités incohérents ne sont pas "vus" au cours des mesures de PTE. Seuls les atomes de carbone en solution solide ont un effet sur le PTE.

Dans un premier temps, considérons le fond de frottement intérieur. La proportionnalité entre le fond de frottement athermique à haute fréquence et la teneur en carbone de la solution solide mise en évidence par TKALCEC *et al.* [TKA 06] (figure II.21) permet de relier l'augmentation

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

du fond de frottement observée sur la courbe III.1(c) pour $\epsilon > 1,5$ à l'augmentation de la concentration en carbone dans la ferrite. Notons toutefois que l'estimation de la quantité de carbone mise en jeu n'est pas possible à partir des courbes de référence représentées sur la figure II.21 du fait d'une importante disparité de niveau de FI entre les matériaux étudiés, liée certainement à leurs différences microstructurales.

Une telle estimation semble néanmoins possible à partir du couplage entre mesures de PTE et résistivité électrique. En effet, à partir de la loi de GORTER-NORDHEIM (équation II.6) et de la relation II.3, il est possible de définir l'équation III.1 suivante :

$$\rho.S^* = s_C.\alpha_C.[C_{SS}] + \rho_d.s_d + \sum_{i}^{n} s_i.\alpha_i.[i_{SS}]$$
(III.1)

où $S^* = S_{acier} - S_{fer \ pur}$, $[C_{SS}]$ est la teneur en carbone en solution solide (en pourcentage massique) pour un état de déformation donné et s_C et α_C sont respectivement le PTE et la résistivité spécifique du carbone. Le produit $s_C.\alpha_C$ a été déterminé dans des aciers extradoux et vaut 517,5 μ V/°C. μ Ω.cm/%pds [BRA 93]. Le terme $\rho_d.s_d$ représente la contribution des dislocations qui ne semble pas être influencée de façon notable par la déformation rationnelle pour $\epsilon > 1,5$ au vu des résultats obtenus pour l'acier ultra-bas carbone (figure III.2). Le troisième terme concerne quant à lui l'influence des autres éléments d'alliage sur le PTE du fer. Nous faisons l'hypothèse raisonnable que ce terme est constant au cours de la déformation. Les deux derniers termes seront donc par la suite assimilable à une constante $K(\Lambda, i_{SS})$ liée à la densité de dislocations, Λ et aux éléments en solution solide, i_{SS} .

La résistivité ρ de l'acier étant fortement dépendante de la déformation (figure III.1(b)), il est nécessaire de corriger les valeurs de PTE pour chaque déformation par la résistivité correspondante. La figure III.6 représente ainsi l'évolution du produit ρ .S^{*} au cours du tréfilage dans le domaine de déformation compris entre 1,5 et 3,8.



FIGURE III.6: Evolution du PTE corrigé par la résistivité électrique en fonction de la déformation rationnelle $(1,5 < \epsilon < 3,8)$.



FIGURE III.7: Estimation des teneurs en carbone interstitiel remises en solution solide au cours de la dissolution de la cémentite en fonction de la déformation rationnelle $(1,5 < \epsilon < 3,8)$ à partir des variations de PTE corrigé par la résistivité électrique ainsi qu'à partir des variations de résistivité électrique.

En supposant que la dissolution de la cémentite démarre effectivement pour une déformation rationnelle de 1,5¹ et qu'aucune autre évolution microstructurale présentant un effet notable sur le PTE ou sur la résistivité n'a lieu pour 1,5 < ϵ < 3,8, il est possible, d'après la relation III.1 et les variations du produit ρ .S^{*} par rapport à sa valeur maximale, d'estimer la quantité d'atomes de carbone remise en solution solide $\Delta[C_{SS}]$ suite à la dissolution de la cémentite pour chaque déformation rationnelle. L'expression III.2 explicite le calcul alors effectué.

$$[\rho.S^*]_{max} - [\rho.S^*]_{\epsilon} = s_C.\alpha_C.\Delta[C_{SS}]_{\epsilon}$$
(III.2)

De la même façon, en considérant la relation empirique de MEYZAUD *et al.* [MEY 74] présentée au chapitre II, exprimant la résistivité électrique en fonction de la teneur en soluté, il est possible d'obtenir une nouvelle estimation de la teneur en carbone remise en solution solide dans la ferrite au cours de la déformation. Dans le cas où seule la teneur en carbone interstitiel évolue dans la ferrite, la résistivité varie linéairement avec cette concentration selon un coefficient d'influence de 30 $\mu\Omega/\%$ pds. Ainsi, la variation de résistivité observée sur la courbe III.1(b) entre $\epsilon = 1,5$ et $\epsilon = 3,8$ peut être liée à une augmentation moyenne de la concentration en carbone interstitiel dans la ferrite exprimée par :

$$\Delta[C_{ss}](\% \text{ pds.}) = \frac{\Delta\rho(\mu\Omega.\text{cm})}{30}$$
(III.3)

Les variations de concentration en carbone dans la ferrite qui en découlent pour chaque déformation rationnelle sont reportées sur la figure III.7.

Ces deux estimations concordent parfaitement et montrent un enrichissement de la ferrite en carbone avec l'augmentation de la déformation. Il apparait alors que la dissolution de la cémentite entraine petit à petit la sursaturation de la ferrite en carbone pour atteindre des teneurs de l'ordre de 0,1 % en masse pour $\epsilon = 3,8$ (cinq fois supérieures à la limite de solubilité du carbone dans la ferrite).

Considérons maintenant l'évolution des propriétés mécaniques au cours de la déformation. Il est bien connu que toute augmentation de la concentration en soluté d'un métal pur entraîne une hausse concomitante de sa résistance à la traction et de sa limite d'élasticité.

Au vu des conclusions précédentes, un mécanisme de renforcement par solution solide devrait donc contribuer à la fois à l'évolution de la résistance mécanique en traction (Rm) et à celle de la limite d'élasticité $(Rp_{0,2})$ (courbes II.3(a) et II.3(b)). En observant ces courbes, une accélération de l'augmentation de Rm et de $Rp_{0,2}$ avec la déformation peut être observée à partir de $\epsilon =$ 1,5 et peut ainsi être attribuée à l'apparition du phénomène de dissolution de la cémentite et à l'augmentation de la teneur en carbone dans la ferrite qui en découle. Ce phénomène viendrait s'ajouter aux autres contributions telles que le renforcement par affinement de la microstructure (HALL-PETCH) ainsi que le renforcement par introduction de dislocations. De façon simplifiée, les courbes peuvent ainsi être décomposées en deux contributions linéaires, l'une correspondant aux phénomènes intervenant sur toute la gamme de déformations rationnelles (affinement lamellaire

^{1.} Il est important de noter toute fois que la dissolution de la cémentite a pu démarrer avant l'apparition du maximum observé en PTE mais que son effet pour rait alors être masqué par l'alignement la mellaire. Toutefois, il semble d'après les courbes de PTE que l'effet de la dissolution de la cément ite devient prépondérant à partir de $\epsilon = 1,5$. Nous faisons donc l'hypothèse dans la suite de l'étude que la dissolution commence de manière effective pour ce niveau d'écrouis sage.

et introduction de dislocations) et l'autre, liée à la dissolution de la cémentite apparaissant à partir de $\epsilon = 1,5$. Ces décompositions sont illustrées sur la figure III.8.



FIGURE III.8: Mise en évidence de la contribution du renforcement par solution solide sur les évolutions de (a) la résistance mécanique en traction et de (b) la limite d'élasticité avec la déformation.

Une loi de la forme $\Delta \sigma_{SS} = k_C \Delta [C_{SS}]^{1/2}$ peut être proposée pour établir la relation entre la variation des propriétés mécaniques et l'augmentation de la teneur en carbone de la solution solide [ASH 12].

A partir des concentrations en carbone de la solution solide évaluées précédemment, il est possible de tracer les courbes ΔRm_{SS} et $\Delta Rp_{0,2-SS}$ en fonction de $[C_{SS}]^{1/2}$, comme illustré par la figure III.9. Ces graphes vérifient bien la linéarité de la loi proposée et permet ainsi de déterminer les coefficients k_C associés à l'évolution de la résistance mécanique ainsi qu'à celle de la limite d'élasticité. Ces coefficients ont été estimés à 2794 MPa/%C pds. dans le cas de la résistance mécanique et à 1967 MPa/%C pds. pour la limite d'élasticité.



FIGURE III.9: Renforcement dû à la dissolution de la cémentite et à la remise du carbone en solution solide : (a) la résistance mécanique et (b) la limite d'élasticité.

Il est intéressant de noter la similitude entre les coefficients déterminés ici et les coefficients évalués dans la littérature dans le cas d'aciers martensitiques. Effectivement, un coefficient de
2289 MPa/%C pds. a été proposé par CHEN *et al.* [CHE 89] dans le cas du suivi de la résistance mécanique. Pour ce qui est de la limite d'élasticité, un coefficient de 1720 MPa/%C pds. peut s'appliquer selon SPEICH *et al.* [SPE 68].

Avant de conclure, notons néanmoins que l'augmentation de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité liée à l'augmentation de la teneur en carbone en solution dans la ferrite avec la déformation rationnelle est certainement sous-estimée du fait de la disparition concomitante de la cémentite provoquant une diminution des deux propriétés mécaniques étudiées.

En conclusion, la prise en compte de l'évolution de la teneur en carbone en solution dans la ferrite permet d'expliquer la majeure partie des variations de propriétés observées sur la figure III.1 pour les déformations supérieures à 1,5. Ceci confirme ainsi l'hypothèse selon laquelle le carbone provenant de la dissolution de la cémentite est, au moins en partie, remis en solution solide dans la ferrite pouvant atteindre, en moyenne, des teneurs en carbone interstitiel de l'ordre de 0,1 % en masse. Cette importante quantité de carbone interstitiel serait alors à l'origine de l'accélération du renforcement mécanique du matériau pour les déformations supérieures à 1,5.

1.5 Synthèse des résultats et discussion

L'utilisation conjointe des trois techniques indirectes que sont le PTE, la résistivité électrique et la spectroscopie mécanique pour le suivi microstructural au cours du tréfilage a permis de mettre en évidence deux tendances principales en fonction de la déformation rationnelle, qui peuvent être interprétées qualitativement par la prise en compte de trois principaux phénomènes métallurgiques : l'alignement et l'affinement lamellaire ainsi que l'évolution de la teneur en carbone interstitiel de la ferrite.

Le tableau III.2 résume succinctement l'influence de ces trois mécanismes sur les propriétés étudiées.

Concernant les déformations rationnelles inférieures à 1,5, il a été montré précédemment que les variations des trois propriétés étudiées pouvaient être interprétées principalement en termes d'alignement et d'affinement lamellaire. Notons toutefois que l'augmentation de PTE et la diminution du fond athermique de FI ainsi que de la résistivité électrique pourraient être également due, au moins en partie, à une ségrégation des atomes de carbone initialement présents dans la ferrite sur les dislocations (phénomène de vieillissement dynamique qui sera évoqué dans le chapitre IV).

Une attention particulière doit être portée sur les déformations les plus élevées. En effet, à partir de $\epsilon = 1,5$, les trois techniques indirectes utilisées sont sensibles à la décomposition de la cémentite et convergent toutes vers l'hypothèse selon laquelle le carbone provenant de la cémentite est remis, au moins en partie, en solution solide dans la ferrite. Les fortes teneurs moyennes mesurées dans cette phase, bien supérieures à sa limite de solubilité, peuvent soulever la question de la vraisemblance d'une telle sursaturation en carbone de la ferrite. En d'autres termes, comment la ferrite peut-elle recevoir une telle quantité d'atomes de carbone en solution solide alors que la limite de solubilité du carbone dans cette phase est seulement de 0,02 % en masse?

Cette question a déjà été discutée dans nombre d'études antérieures [HON 01, PHE 03, TAN 04].

Ainsi, HONO et al. ont été les premiers à proposer l'existence d'une maille martensitique

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

Identification des mécanismes métallurgiques mis en jeu au cours du tréfilage par techniques indirectes

Mécanismes physiques mis en jeu au cours du tréfilage	Domaine de déformations rationnelles associé	Effet		
Introduction do		PTE	Diminution marquée pour les premières passes de tréfilage puis saturation	
dislocations	$0<\epsilon<3,\!8$	Résistivité	Légère augmentation avec l'écrouissage	
disiocations		FI	Influence compensée par l'affinement lamellaire	
Alignoment	c < 15	PTE	Augmentation du PTE avec l'orientation lamellaire dans l'axe du fil	
lamellaire	$\epsilon < 1,5$	Résistivité	Diminution de la résistivité avec l'orientation lamellaire dans l'axe du fil	
		FI	Pas d'influence	
	. 1 P	PTE	Diminution supposée du PTE avec l'augmentation de la densité d'interfaces	
lamellaire	$\epsilon < 1,5$	Résistivité	Augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la densité d'interfaces	
		FI	Diminution du FI avec la diminution de L du fait du rapprochement des nœuds du réseau de Franck	
Evolution do	< N 1 5	PTE	Diminution du PTE avec la remise du carbone en solution solide dans la ferrite	
la teneur en	$\epsilon > 1,5$ - Dissolution de la	Résistivité	Augmentation de la résistivité avec la remise du carbone en solution solide dans la ferrite	
solution dans la ferrite	cementite	FI	Augmentation du fond de frottement à haute fréquence mesuré à température ambiante avec la remise du carbone en solution solide dans la ferrite [TKA 06]	

TABLE III.2: Récapitulatif des phénomènes métallurgiques responsables des variations du PTE, de la résistivité électrique et du FI à haute fréquence au cours du tréfilage d'un acier perlitique.

pour expliquer les teneurs en carbone pouvant atteindre localement 1 % atomique dans la ferrite par sonde atomique. En effet, les analyses de diffraction des RX ont montré que le paramètre de maille après une déformation rationnelle de 3,6 présente une augmentation inférieure à 0,2 %, trop faible pour être attribuée à une telle sursaturation de la ferrite. Selon l'auteur, la formation d'une maille martensitique nanostructurée permettrait d'expliquer la faible évolution du paramètre de maille au cours du tréfilage malgré une importante remise en solution dans la ferrite du carbone provenant de la cémentite.

De son côté, PHELIPPEAU [PHE 03] s'est appuyé sur cette hypothèse pour justifier la diminution de 0,2 % du paramètre de maille moyen de la ferrite mesuré par diffraction des neutrons dans les directions longitudinales et transversales. Selon lui, cette diminution apparente peut être justifiée en considérant un cisaillement de la maille plutôt qu'une déformation normale au plan. Dans cette configuration, la maille, d'origine cubique, se transforme en maille orthorombique sous l'effet de la déformation en filière, permettant d'accueillir plus d'atomes de carbone en insertion (jusqu'à 0,9 % en masse) dans les sites octaédriques privilégiés. A partir de là, la microstructure après tréfilage doit être dépendante de la position radiale du fait, à la fois, de l'hétérogénéité des déformations plastiques en filière, tétragonalisant plus ou moins la maille, et des conditions thermiques de refroidissement du fil se rapprochant plus ou moins d'une trempe.

Enfin, cette tétragonalisation de la maille cubique a aussi été mise en évidence par TANIYAMA

et al. [TAN 04] par diffraction des RX. Ainsi, d'après l'analyse des diffractogrammes, un allongement dans la direction [001] accompagné d'une compression dans les directions [100] et [010] à partir d'une déformation de 1,5 est à l'origine de la transformation de la maille cubique centrée en une maille quadratique centrée provoquée par la sursaturation de la maille en carbone. Une estimation de la concentration en carbone interstitiel réalisée à partir des relations de ROBERTS [ROB 53] a fourni des valeurs de l'ordre de 0,1 % en masse, ce qui est en totale adéquation avec les estimations de la présente étude.

Il est intéressant de noter qu'en marge de l'étude du tréfilage des aciers perlitiques, des études quant à la formation de phases blanches en surface des rails ferroviaires en acier perlitique ont aussi amené LOJKOWSKI *et al.* [LOJ 01] à évoquer la formation d'une maille martensitique nanométrique pour expliquer le stockage du carbone après dissolution de la cémentite.

Dans le cadre de la présente étude, il semble que l'analyse du renforcement mécanique lié à la présence d'interstitiels corrobore aussi l'hypothèse de la tétragonalisation de la maille ferritique au cours du tréfilage. En effet, il s'est avéré que les coefficients de proportionnalité k_C , entre la résistance mécanique et la teneur en carbone remise en solution solide estimée dans le cadre du tréfilage de l'acier perlitique, sont fortement similaires à ceux proposés dans la littérature pour le renforcement des aciers martensitiques [SPE 68, CHE 89]. Ce résultat montre donc que les lois déterminées dans le cadre de l'étude du renforcement d'aciers martensitiques semblent parfaitement adaptées au renforcement des aciers perlitiques lié à la dissolution de la cémentite, et cela du fait de la tétragonalisation de la maille.

Cette hypothèse est aussi étayée par les résultats de spectroscopie mécanique. En effet, comme mentionné dans le chapitre II, la présence d'atomes de carbone en solution solide dans la ferrite génère généralement l'apparition d'un mécanisme de relaxation dit relaxation de SNOEK lié à la réorientation des dipôles élastiques créés par les atomes de carbone en interstitiel. Cette relaxation donne naissance à un pic associé à un défaut de module, situé entre 100 et 150°C pour les fréquences de l'ordre du kHz. Il s'avère que ce phénomène, observé pour une faible déformation de l'ordre de 0,75 (courbes noires sur la figure III.10), n'est plus visible pour les déformations de 1,52 et 3,05 (courbes grises). Cette disparition du pic de Snoek pourrait alors être associée à la tétragonalisation de la maille ferritique suite à la dissolution de la cémentite, qui viendrait empêcher la diffusion des atomes de carbone vers d'autres sites octaédriques sous l'effet de la contrainte appliquée lors de la mesure, de façon analogue à ce qui se passe dans la martensite (chapitre II).

Finalement, cette hypothèse remet aussi en cause les théories proposées par certains auteurs selon lesquels, en sortie de tréfilage, les atomes de carbone provenant de la décomposition de la cémentite ne sont pas en solution solide dans la ferrite mais ségrégés sur les dislocations. Or, le passage des atomes de la cémentite vers les dislocations, sans aucune transition par la solution solide, n'engendrerait pas de variation de PTE au cours du tréfilage (chapitre II). Nous considérons donc que, bien qu'une partie non quantifiable des atomes de carbone puisse être piégée sur les dislocations suite au tréfilage, une partie non négligeable passe en position interstitielle dans la ferrite provoquant sa sursaturation.

L'étude récente de CHAKRABORTY *et al.* [CHA 13] réfutant ce scénario devrait alors être examinée en considérant deux points primordiaux. L'absence de variation du paramètre de maille de la ferrite suite au tréfilage peut être expliquée par le fait que l'échantillon étudié est

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE III.10: Spectres en température du frottement intérieur à haute fréquence obtenu sur une installation à lame vibrante pour les déformations rationnelles de 0,75, 1,52 et 3,05.

écroui à une déformation rationnelle de 1,4. Or, nous venons de voir que la dissolution de la cémentite, et par conséquent la sursaturation de la ferrite en carbone, ne devient prépondérante qu'à partir de $\epsilon = 1,5$. De plus, d'après les travaux de BAIN et PAXTON [BAI 61] (figure III.11), la variation du paramètre de maille engendrée par une quantité d'atomes de carbone de l'ordre de 0,1 % massique, ne devrait produire qu'une très faible tétragonalisation de la maille, difficile à mettre en évidence (rapport c/a de l'ordre de 1,005).



FIGURE III.11: Paramètres de maille des aciers martensitiques Fe-C trempés en fonction de la teneur en carbone en solution [BAI 61].

Notons aussi que la théorie de TAKAHASHI *et al.* [TAK 12] reposant sur une observation localisée en sonde atomique tomographique et selon laquelle la dissolution de la cémentite aurait lieu au cours d'un vieillissement post-tréfilage semble pouvoir être infirmée d'après la présente étude.

Suite à cette étude, le choix de l'utilisation des techniques de caractérisation indirectes et globales pour l'étude de la microstructure des aciers perlitiques après tréfilage semble être entièrement justifié.

Conjointement, le PTE, la résistivité électrique et le frottement intérieur ont pu mettre

en évidence les principaux phénomènes métallurgiques responsables des évolutions microstructurales et mécaniques des fils au cours de la déformation plastique. Ainsi, pour les déformations rationnelles les plus faibles (inférieures à 1,5), l'alignement et l'affinement lamellaire semblent être responsables des variations des trois propriétés. Pour les déformations supérieures, les résultats ont tous convergé vers l'hypothèse selon laquelle la décomposition de la cémentite provoque le passage en solution solide dans la ferrite d'une partie des atomes de carbone, une autre partie (non précisément connue) étant très probablement ségrégée sur les dislocations. Les fortes teneurs en carbone estimées dans la ferrite, bien supérieures à la limite de solubilité, ont été interprétées par la tétragonalisation de la maille ferritique, de façon analogue à ce qui a été proposé dans certaines études de la littérature.

La microstructure après tréfilage semble ainsi s'écarter d'un état thermodynamique stable et devrait donc évoluer dans le temps vers son état d'équilibre sous l'effet du "vieillissement".

Avant d'étudier de plus près les mécanismes physiques responsables de ce vieillissement dans le chapitre suivant, cette déstabilisation microstructurale due aux fortes déformations plastiques est maintenant examinée au travers d'analyses en sonde atomique tomographique (SAT) dans le but d'illustrer les conclusions tirées de l'étude par techniques indirectes.

2 Observation des évolutions microstructurales au cours du tréfilage par Sonde Atomique Tomographique

2.1 Microstructure d'un état non déformé

Avant d'entreprendre l'analyse d'un échantillon écroui, il convient de définir la microstructure de l'acier perlitique avant tréfilage, état de référence pour la description des phénomènes microstructuraux engendrés par la déformation.

La figure III.12 représente la reconstruction en trois dimensions d'un volume analysé provenant du fil non déformé et contenant deux lamelles de cémentite légèrement inclinées par rapport à la direction d'analyse.



FIGURE III.12: Reconstruction 3D d'un volume analysé sur un fil non déformé. Seuls 10 % des atomes de fer, en bleu, et la totalité des ions moléculaires associés à des atomes de carbone (un ion moléculaire pouvant correspondre à un ou plusieurs atomes de carbone comme détaillé au chapitre III), en rouge, sont représentés.

La composition chimique globale de la pointe mesurée à partir de son spectre de masse est détaillée dans le tableau III.3. Seuls les pics relatifs au carbone, au silicium, au chrome et évidemment au fer sont visibles sur le spectre; les autres éléments sont présents en trop faible

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

quantité pour pouvoir être détectés (cas du cuivre ou du phosphore). Concernant le manganèse dont la composition nominale est de 0,22 % massique, la résolution en masse de la sonde atomique ne permet pas de différencier le pic relatif au manganèse de ceux du fer empêchant ainsi la quantification de cet élément.

Une légère différence par rapport à la composition nominale de l'acier fournie par l'aciériste peut être notée. Elle peut provenir des différentes sources d'erreur de mesure (résolution en masse, bruit de détection, recouvrement isotopique, fluctuations statistiques) mais aussi d'un écart de la composition réelle de l'acier vis à vis de la composition nominale présentée dans le tableau II.1.

Eléments	С	Si	\mathbf{Cr}	Fe
Teneur en % at.	$5,12 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,01$	$0,\!15\pm0,\!00$	$94,\!17 \pm 0,\!03$
Teneur en % pds.	$1,\!15\pm0,\!01$	$0{,}29\pm0{,}01$	$0,\!15\pm0,\!00$	$98{,}42\pm0{,}03$

TABLE III.3: Composition chimique globale de la pointe avant tréfilage mesurée par SAT à partir du spectre de masse.

Il convient maintenant de mesurer la concentration en carbone, à la fois dans la ferrite et dans la cémentite, avant déformation, à titre de référence pour les analyses ultérieures. Pour ce faire, dans un premier temps, un profil de concentration (figure III.13(b)) a été réalisé à travers l'interface ferrite / cémentite dont la reconstruction en trois dimensions est représentée sur la figure III.13(a). Ce profil indique une concentration en carbone voisine de 25 % atomique dans la cémentite et proche de zéro dans la ferrite, valeurs cohérentes avec les concentrations d'équilibre du diagramme de phase. Ce dernier point confirme la possibilité de suivre de façon relativement fine les teneurs en carbone dans ces deux phases.

Bien qu'abrupte, l'interface ferrite / cémentite présente un gradient de concentration en carbone étalé (environ 4 nm) comparé à l'épaisseur de la lamelle effectivement à 25 % atomique de carbone (environ 1 nm). Toutefois, il est important de garder à l'esprit que les profils de concentrations peuvent être biaisés par différents artefacts de mesure :

- une différence de grandissement local entre la ferrite et la cémentite qui tend à sous-estimer l'épaisseur des lamelles de cémentite,
- la rugosité de l'interface traversée par un volume d'échantillonnage à faces planes dont l'orientation n'est pas toujours optimale,
- l'épaisseur du volume d'échantillonnage de 1,5 nm qui vient lisser les variations de composition.

Ces différents artefacts sont détaillés dans l'annexe D.

Au vu de ces nombreuses sources d'incertitude, le gradient en carbone à travers les lamelles de cémentite ne sera pas considéré par la suite comme un marqueur pertinent de l'évolution morphologique des lamelles au cours du tréfilage et, plus tard, du vieillissement.

Pour affiner la mesure de la composition de chaque phase, des sous-volumes ont été sélectionnés au sein de la ferrite et de la cémentite comme illustré sur la figure III.14. Les concentrations en carbone, silicium et chrome y ont été déterminées à partir des spectres de masse associés dont le bruit de détection a été soustrait au préalable. Le tableau III.4 répertorie ces compositions pour chaque sous volume.

La teneur en carbone mesurée dans la ferrite est cohérente avec la limite de solubilité théorique au niveau du palier eutectoïde de 0,1 % atomique (0,02 % massique). De la même façon, la



FIGURE III.13: (a) Reconstruction 3D d'un sous-volume situé au niveau de l'interface ferrite/cémentite provenant de l'échantillon non écroui de la figure III.12 (15x15x15 nm³). Seuls les ions associés à des atomes de carbone sont représentés. (b) Profils de concentration en carbone, silicium et chrome associés à ce sous-volume (épaisseur du volume d'échantillonnage de 1,5 nm). Les barres d'incertitude correspondant aux fluctuations statistiques sont représentées en légère transparence.



FIGURE III.14: Représentation des sous-volumes sélectionnés pour la détermination des compositions de la ferrite et de la cémentite. Le sous-volume correspondant à la ferrite (rouge) est de $15 \times 10 \times 30$ nm³ et celui associé à la cémentite (gris) est de $10 \times 2 \times 40$ nm³.

concentration en carbone mesurée dans la cémentite s'accorde parfaitement avec la stœchiométrie de cette phase (25 % atomique). Ces mesures permettent d'illustrer à la fois l'état d'équilibre thermodynamique dans lequel se trouve l'acier perlitique avant tréfilage et la capacité de la sonde atomique tomographique utilisée d'effectuer des mesures quantitatives de la teneur en carbone, assurant ainsi la validité des futures mesures.

Concernant les éléments d'addition (chrome et silicium), des profils de concentrations ont été réalisés à travers une lamelle de cémentite, comme le montre la figure III.13(b), dans le but d'étudier leur répartition entre les deux phases.

La ségrégation préférentielle du silicium dans la ferrite, notamment à l'interface avec la cémentite, est ici clairement observée, de façon cohérente avec les données de la littérature [ALS 79]. Cette répartition préférentielle du silicium dans la ferrite est, de plus, confirmée par les mesures plus précises de concentration répertoriées dans le tableau III.4.

Dans le cas du chrome, le phénomène n'est pas aussi clair. Bien qu'un enrichissement de la cémentite en chrome soit attendu [RAZ 76, CHA 81], aucune répartition préférentielle n'est observée sur le profil de concentration. Toutefois, les mesures plus précises de concentration

Sous-volume	Dimension	Unité	С	Si	Cr
Ferrite	$15 \mathrm{x} 10 \mathrm{x} 30 \mathrm{nm}^3$	% at. % pds.	$\begin{array}{c} 0{,}11 \pm 0{,}01 \\ 0{,}02 \pm 0{,}00 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,56\pm0,02\\ 0,28\pm0,01 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,12 \pm 0,01 \\ 0,11 \pm 0,01 \end{array}$
Cémentite	$10x2x40 \text{ nm}^3$	% at. % pds.	$\begin{array}{c} 23,92 \pm 0,18 \\ 6,32 \pm 0,10 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,22 \pm 0,02 \\ 0,13 \pm 0,02 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,23 \pm 0,02 \\ 0,26 \pm 0,02 \end{array}$

TABLE III.4: Composition chimique de la ferrite et de la cémentite avant tréfilage. Les compositions présentées sont obtenues à partir des spectres de masse relatifs aux sous-volumes considérés corrigés par soustraction du bruit.

soulignent bien la présence d'une quantité de chrome supérieure dans la cémentite que dans la ferrite. Ce phénomène pourrait être masqué sur le profil du fait des fluctuations statistiques ainsi que du lissage des variations de composition dû à l'épaisseur du volume d'échantillonnage. Notons de plus que cette répartition peu marquée pourrait aussi être due à la vitesse de transformation eutectoïde relativement élevée dans le procédé industriel pouvant ainsi limiter la diffusion du chrome dans la cémentite.

L'analyse de l'état non déformé de l'acier perlitique étudié a permis de définir l'état microstructural initial de la perlite avant tréfilage : l'acier perlitique se trouve dans un état très proche de l'équilibre thermodynamique. Les teneurs en carbone mesurées dans chacune des phases sont en accord avec les concentrations prédites par le diagramme de phases et la répartition des éléments d'addition (silicium et chrome) est cohérente avec les données de la littérature sur le sujet. D'un point de vue morphologique cette fois, ni l'épaisseur réelle des lamelles de cémentite, ni l'allure exacte du gradient de concentration en carbone à l'interface ferrite / cémentite ne peuvent être réellement définies du fait des artefacts de mesure. Ces paramètres ne permettront donc pas, par la suite, le suivi de la microstructure au cours du tréfilage et du vieillissement.

2.2 Microstructure d'un état déformé - $\epsilon=3,\!42$

La microstructure avant déformation ayant été caractérisée, de nouvelles analyses ont été effectuées sur un fil tréfilé à $\epsilon = 3,42$, d'un diamètre de 0,31 mm. Rappelons que le fil a été conservé à basse température selon le protocole de stockage établi au chapitre II. Dans le but d'obtenir une bonne représentativité malgré l'hétérogénéité du matériau, quatre pointes ont été préparées et analysées.

Les figures III.15 et III.16 représentent la reconstruction en trois dimensions d'un volume analysé sur l'échantillon écroui, selon deux angles d'observation différents. Dans un premier temps, il est intéressant de noter que la structure la mellaire persiste pour des déformations rationnelles de l'ordre de $\epsilon = 3,4$: des la melles riches en carbone sont toujours visibles. Néanmoins, à première vue, ces la melles ne semblent pas toutes présenter une concentration en carbone équivalente. Afin d'analyser l'effet de la déformation sur la cémentite ainsi que sur la ferrite, les deux phases vont maintenant être étudiées séparément.

2.2.1 Evolution des lamelles de cémentite au cours du tréfilage

L'analyse des quatre pointes étudiées présentant des résultats fortement similaires, une seule pointe a été choisie pour illustrer la discussion.

Les figures III.15 et III.16 représentent les profils de concentration réalisés au travers de deux lamelles riches en carbone provenant du même volume.

A première vue, les profils de concentration en carbone se caractérisent par une teneur maximale bien inférieure aux 25 % atomique correspondant à la cémentite stœchiométrique. Cette observation, de nombreuses fois reportée dans la littérature [HON 99, HON 01, BAL 07, MIN 10, LI 11b], apporte une preuve supplémentaire du phénomène de décomposition de la cémentite au cours du tréfilage dans notre acier.

La comparaison de ces quatre profils amène à une seconde constatation : la teneur en carbone est très hétérogène le long d'une même lamelle. Ce point est d'autant plus marqué pour la lamelle analysée sur la figure III.15. En effet, dans le volume analysé représenté en rouge, la teneur en carbone est voisine de 20 % atomique, soit presque la teneur nominale en carbone dans la cémentite de 25 %. Toutefois, dans le volume analysé représenté en vert, la concentration maximale en carbone est inférieure à 10 % atomique.

Cette forte hétérogénéité de concentration peut aussi être illustrée par une cartographie chimique en deux dimensions. La figure III.17 montre ce type de représentation dans le cas d'un sous-volume de 6x10x25 nm³ sélectionné au sein d'une zone riche en carbone. Elle met en évidence à la fois l'hétérogénéité de concentration en carbone de la lamelle et la présence de globules de cémentite stœchiométrique à l'état t_0 après tréfilage à $\epsilon = 3,42$.

La mise en évidence de ces globules de cémentite amène à se questionner sur leur origine. En d'autres termes, ces globules sont-ils des résidus de lamelles de cémentite ou proviennentils d'une reprécipitation au cours d'un vieillissement non contrôlé (vieillissement dynamique au cours du tréfilage, vieillissement au cours de la préparation des pointes, ...) Une façon d'apporter des éléments de réponse consiste à s'intéresser à la répartition des éléments d'alliage entre les phases. En effet, comme nous venons de le voir, à l'équilibre, la cémentite se trouve enrichie en chrome et appauvrie en silicium à l'inverse de la ferrite. Ainsi, dans le cas où les globules de cémentite correspondraient à des fragments lamellaires non dissouts, ces derniers devraient présenter des teneurs en chrome et silicium similaires à celles observées pour la perlite non tréfilée. Au contraire, dans le cas où ces globules seraient liés à une reprécipitation du carbone, cette répartition des éléments d'alliage ne devrait pas être respectée du fait des temps et températures mis en jeu trop faibles pour permettre une diffusion suffisante de ces atomes. En effet, une rapide estimation des coefficients de diffusion du carbone, du silicium et du chrome dans la ferrite pour différentes températures auxquelles auraient pu être soumis les échantillons montre que le silicium et le chrome présentent une mobilité négligeable devant celle du carbone (tableau III.5).

Eléments	$D_0 \ ({\rm m}^2.{\rm s}^{-1})$	$Q \; (\rm kJ/mol)$	$D_{25C} \ (\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1})$	$D_{100C} \ (\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1})$
Carbone	$3,94.10^{-3}$	80,2	$3,44.10^{-17}$	$2,31.10^{-14}$
Silicium	0,735	219,9	$2,09.10^{-39}$	$1,18.10^{-31}$
Chrome	1,480	229,9	$7,\!43.10^{-41}$	$9,42.10^{-33}$

TABLE III.5: Comparaison des coefficients de diffusion du carbone, du silicium et du chrome dans la ferrite à 25°C et 100°C. Les valeurs des paramètres D_0 et Q proviennent de [BRA 92].

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

Observation des évolutions microstructurales au cours du tréfilage par Sonde Atomique Tomographique



FIGURE III.15: Reconstruction 3D d'un volume analysé sur un fil déformé à $\epsilon = 3,42$ à l'état " t_0 ". Pour une meilleure visibilité, seuls les ions associés aux atomes de carbone sont représentés. Deux sous-volumes (rouge et vert) de 5x5x10 nm³ ont été sélectionnés pour réaliser des profils de concentration au travers d'une première lamelle riche en carbone, à deux profondeurs d'analyse différentes (épaisseur du volume d'échantillonnage de 1 nm).



FIGURE III.16: Reconstruction 3D d'un volume analysé sur un fil déformé à $\epsilon = 3,42$ à l'état " t_0 ". Pour une meilleure visibilité, seuls les ions associés aux atomes de carbone sont représentés. Deux sous-volumes (rouge et vert) de 5x5x10 nm³ ont été sélectionnés pour réaliser des profils de concentration au travers d'une seconde lamelle riche en carbone à deux profondeurs d'analyse différentes (épaisseur du volume d'échantillonnage de 1 nm).



FIGURE III.17: Cartographie de la composition en carbone en 2D d'un sous-volume de 6x10x25 nm³ sélectionné au sein d'une lamelle riche en carbone (échantillonnage : 1,5 nm).

Pour répondre à la question concernant l'origine des globules de cémentite, les profils de concentration en silicium ont été superposés aux profils de concentration en carbone sur les figures III.15 et III.16. Notons que seul le silicium a été pris en compte ici puisque la répartition préférentielle du chrome ne semble pas facilement observable sur les profils de concentration (figure III.13(b)). Malgré les importantes barres d'erreur associées à la concentration en silicium, deux types de profils peuvent être distingués en fonction de la teneur maximale en carbone. Ainsi, dans le cas des profils réalisés à travers des globules de cémentite (sous-volume rouge de la figure III.15), la répartition préférentielle du silicium dans la ferrite, et particulièrement aux interfaces, est bien observée. D'après le raisonnement présenté plus haut, ceci pourrait indiquer que ces globules correspondent bien à des "restes" de cémentite non ou très peu dissoute.

Au contraire, les profils correspondant au sous-volume vert de la figure III.15 ainsi qu'à ceux de la figure III.16 et présentant des teneurs en carbone très inférieures aux 25 % atomique de la cémentite, ne mettent en évidence aucune répartition préférentielle du silicium. Au contraire, les teneurs en silicium au sein de ces zones riches en carbone s'apparentent à la concentration d'équilibre de cet élément dans la ferrite. Toujours selon le même raisonnement, ces régions ne semblent pas assimilables à des fragments de cémentite dissouts mais plutôt à des régions vers lesquelles le carbone provenant de la cémentite aurait diffuser au cours de la déformation.

Ces observations nous ont amenés à nous interroger sur cette alternance de globules proches de la concentration stœchiométrique et de zones à plus faible teneur en carbone (autour de 10 % atomique) avec une période de l'ordre de 20 nm. Un mécanisme a alors été proposé dans le but de rendre compte d'une telle structure après tréfilage. Ce dernier est résumé de façon schématique sur la figure III.18.

Considérons une colonie perlitique désorientée par rapport à l'axe de tréfilage : les lamelles de cémentite vont avoir tendance à se fragmenter puis à s'affiner pour accommoder la déformation imposée, comme l'ont montré LANGFORD [LAN 70] et plus récemment ZHANG *et al.* [ZHA 10]. Cette fragmentation des lamelles engendrerait ainsi l'apparition de zones de concentration de défauts microstructuraux au niveau des points de fracture. Les atomes de carbone à proximité pourraient ainsi avoir tendance à diffuser sur ces défauts sous l'effet Gibbs-Thomson ou encore du fait de la forte énergie d'interaction entre atomes de carbone et dislocations. Sous l'effet de la déformation, les fragments de cémentite restants ainsi que ces régions riches en défauts et en carbone devraient continuer à s'affiner et s'allonger donnant ainsi naissance à la microstructure complexe observée. Bien que nécessitant des observations complémentaires notamment à plus

Observation des évolutions microstructurales au cours du tréfilage par Sonde Atomique Tomographique



FIGURE III.18: Représentation schématique d'un scénario potentiellement responsable de l'évolution morphologique et de l'hétérogénéité des lamelles de cémentite au cours du tréfilage.

faible déformation rationnelle, ce scénario permet de rendre compte à la fois de l'hétérogénéité au sein même d'une lamelle riche en carbone ainsi que de son aspect irrégulier.

L'évolution morphologique des lamelles de cémentite ayant été analysée, il reste à comprendre comment le scénario proposé influe sur les lamelles de ferrite et notamment sur leur composition en carbone.

2.2.2 Evolution des lamelles de ferrite au cours du tréfilage

Dans le but de caractériser l'évolution de la ferrite au cours du tréfilage, des mesures de concentration en carbone ont été réalisées au sein de deux lamelles de ferrite dans trois pointes différentes. Les sous-volumes sélectionnés pour la mesure ont été choisis en fonction de chaque lamelle étudiée dans le but d'analyser le plus grand nombre d'atomes possible tout en prenant soin de ne pas sélectionner de régions s'apparentant aux lamelles riches en carbone.

Les concentrations ont une nouvelle fois été déterminées à partir des spectres de masse des sous-volumes, après soustraction du bruit de détection. Les résultats de l'étude sont répertoriés sur l'histogramme de la figure III.19.

De façon similaire à ce qui a pu être vu dans le cas de la cémentite, le principal point qui se détache de cette figure est l'importante disparité des teneurs en carbone mesurées dans la ferrite. En effet, au sein d'une même pointe, deux lamelles peuvent présenter des teneurs en carbone extrêmement différentes. Ainsi, dans le cas de la pointe A, la première lamelle étudiée



FIGURE III.19: Histogramme représentant la teneur en carbone dans la ferrite. Les mesures ont été réalisées au sein de deux lamelles différentes dans trois pointes (A, B et C) à partir des spectres de masse corrigés correspondants.

contient environ 0,1 % atomique en carbone (0,02 % massique), valeur correspondant à la limite de solubilité du carbone dans la ferrite au niveau du palier eutectoïde, alors que la deuxième lamelle considérée présente une concentration sept fois plus élevée. Le même constat peut être fait concernant la pointe notée B avec une teneur en carbone pouvant atteindre 1,2 % atomique (0,27 % massique). La pointe C quant à elle présente moins de variation de concentration d'une lamelle à l'autre mais leur teneur en carbone est supérieure à ce que peut accueillir la ferrite à l'équilibre.

Bien que ces résultats ne fournissent pas d'information concernant la localisation du carbone dans la ferrite (ie. en interstitiel ou ségrégé sur les défauts), ils fournissent une indication supplémentaire qui semble confirmer la sursaturation locale de la ferrite après tréfilage. Ce point est d'autant plus probant que la valeur moyenne des teneurs mesurées sur l'ensemble des lamelles étudiées par SAT vaut 0,47 % atomique, soit 0,1 % massique, valeur du même ordre de grandeur que la teneur en carbone globale d'environ 0,075 % massique déterminée à partir des techniques indirectes pour $\epsilon = 3,4$ (figure III.6).

2.3 Conclusion

L'utilisation de la sonde atomique tomographique dans le cadre de cette étude a permis de définir la microstructure après tréfilage d'un point de vue morphologique et d'apporter des indications permettant de confirmer les résultats obtenus par les techniques d'investigation indirectes.

Ainsi, la comparaison des états non déformé et écroui a pu mettre en évidence la déstabilisation de la microstructure perlitique sous l'effet de la déformation plastique. Malgré la persistance de la structure lamellaire, les lamelles de cémentite, initialement à 25 % atomique de carbone, apparaissent après tréfilage comme des régions riches en carbone mais présentant une très forte hétérogénéité de concentration. En effet, il a été mis en évidence que ces lamelles, d'aspect irrégulier, étaient en réalité constituées d'une alternance de zones à 25 % atomique et de régions à faibles teneurs en carbone (aux alentours de 10 % atomique). Un mécanisme responsable de cette évolution morphologique a alors été proposé : la fragmentation des lamelles défavorable-

ment orientées au cours du tréfilage serait à l'origine de la formation de zones de concentration de défauts au niveau des points de fracture et pourrait ainsi entrainer une diffusion du carbone provenant de la cémentite vers ces zones situées entre les fragments. Avec l'augmentation de la déformation, l'affinement et l'allongement de cette structure hétérogène devraient donner naissance aux lamelles riches en carbone de morphologie complexe observées par SAT.

Ce scénario est corroboré par le suivi de la répartition du silicium entre les deux phases en présence. En effet, les profils réalisés au travers des lamelles riches en carbone dans les zones sous-stœchiométriques montrent que la répartition d'équilibre de cet élément dans la cémentite n'est pas vérifiée contrairement à ce qui est observé dans les profils réalisés au travers des régions contenant environ 25 % atomique en carbone. Ainsi, ces régions sous-stœchiométriques ne proviendraient pas des lamelles initiales de cémentite mais sembleraient se former au cours de la déformation dans des zones initialement ferritiques.

Concernant les lamelles de ferrite, l'analyse de leur évolution au cours du tréfilage montre qu'en plus de leur diffusion vers les zones de concentration de défauts, les atomes de carbone diffusent aussi localement dans la ferrite comme en témoignent les fortes teneurs mesurées dans certaines lamelles. En comparant la moyenne des teneurs en carbone mesurées avec celles déterminées par les méthodes indirectes, il apparait que les deux types de techniques d'investigation fournissent des résultats très similaires indiquant des teneurs en carbone de l'ordre 0,47 % atomique (0,1 % massique) semblant aller dans le sens d'une sursaturation de la ferrite au cours du tréfilage.

3 Conclusion du chapitre III

L'objectif principal de ce chapitre consistait à comprendre les évolutions microstructurales au cours du tréfilage afin de définir l'état de référence de la microstructure avant vieillissement.

L'association des trois techniques indirectes que sont le PTE, la résistivité électrique et la spectroscopie mécanique, a permis de montrer l'existence de deux tendances bien distinctes de l'évolution des propriétés étudiées avec la déformation.

Ainsi pour les déformations inférieures à 1,5, il semblerait que l'augmentation de PTE et la diminution de résistivité électrique soient liées à un effet de l'alignement lamellaire alors que la chute du frottement intérieur à haute fréquence mesuré à température ambiante peut être associée, de son côté, à un affinement des lamelles. Ces évolutions des trois propriétés pourraient aussi éventuellement être liées à un départ des atomes de carbone initialement présents dans la ferrite vers les dislocations durant la déformation. Ceci introduit alors le phénomène de vieillissement dynamique qui sera traité en fin de chapitre suivant.

Concernant les plus fortes déformations (supérieures à 1,5), une augmentation de la teneur en carbone de la solution solide apparait comme la contribution prédominante aux variations des trois propriétés étudiées. Ce phénomène semble évidemment lié à la décomposition de la cémentite assistée par écrouissage, reportée dans la littérature pour des déformations similaires. Ces résultats valident alors l'hypothèse selon laquelle les atomes de carbone provenant de la cémentite se trouvent, au moins en partie, en solution solide dans la ferrite après tréfilage.

Toutefois, l'estimation de la quantité moyenne de carbone dissout dans la ferrite en fonction de la déformation indique des teneurs bien supérieures à la limite de solubilité. Ceci est confirmé par l'analyse en SAT d'un échantillon tréfilé à $\epsilon = 3,4$ d'après laquelle certaines lamelles de ferrite peuvent contenir jusqu'à plus de 1% atomique en carbone. Cette sursaturation locale de

la ferrite pourrait être expliquée par la formation d'une maille "pseudo-martensitique" comme déjà suggéré dans la littérature [HON 01, PHE 03, TAN 04]. Finalement, suite à cette analyse, la microstructure après tréfilage apparait bien hors-équilibre justifiant ainsi l'existence d'un phénomène de vieillissement post-tréfilage de la microstructure conduisant à un retour vers un état énergétiquement plus stable.

Enfin, une comparaison d'un état non déformé et d'un état écroui à $\epsilon = 3,4$ par analyse en SAT a été réalisée et a permis d'illustrer l'effet de la déformation plastique sur la microstructure : les lamelles de cémentite bien définies et contenant 25 % atomique en carbone avant tréfilage présentent un aspect très irrégulier et des teneurs en carbone très hétérogènes après déformation. En effet, une sorte d'alternance de zones proches de la stœchiométrie de la cémentite et de zones pouvant atteindre moins de 10 % atomique en carbone a été mise en évidence nous permettant de proposer un scénario d'évolution morphologique des lamelles. La formation de zones de concentration de défauts au niveau des points de fracture des lamelles de cémentite pourraient induire, en plus de l'enrichissement local de la ferrite en carbone, une diffusion privilégiée des atomes de carbone provenant de la cémentite vers ces défauts et engendrer la modulation de concentration en carbone observée dans les lamelles. Ces fortes hétérogénéités microstructurales pourraient ainsi expliquer la grande diversité de résultats et de conclusions observés dans la littérature concernant les analyses par SAT des aciers perlitiques fortement écrouis.

Chapitre IV

Evolutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage

La microstructure à l'état brut de tréfilage vient d'être définie comme hors d'équilibre et donc instable. A ce stade, un apport d'énergie thermique, même faible, aura tendance à provoquer le retour de cette microstructure vers un état thermodynamiquement plus stable. Toutefois, même si les études sur le sujet s'accordent sur le fait que le vieillissement est lié à un mouvement d'atomes de carbone, aucun consensus n'a pu être atteint concernant les mécanismes de vieillissement.

Ce chapitre est ainsi dédié à l'étude du phénomène de vieillissement post-tréfilage et à la détermination du ou des mécanisme(s)métallurgique(s) associé(s). Afin de s'approcher au mieux de l'histoire thermique des fils en sortie de tréfilage, du stockage avant assemblage jusqu'au procédé de vulcanisation, l'étude s'étend sur une plage de température comprise entre l'ambiante et 150°C environ. Dans un premier temps, deux techniques d'investigation globales et indirectes ont permis de recueillir des informations quant aux évolutions de la microstructure hors d'équilibre afin d'être en mesure de proposer, par la suite, un scénario concernant les mécanismes de vieillissement. La suite du chapitre repose sur l'observation directe en sonde atomique tomographique de ces évolutions microstructurales dans l'idée d'apporter des éléments de confirmation sur les mécanismes proposés. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée au lien entre ce scénario et l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement.

Chapitre IV – Evolutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage

Sommaire

1	Vie	illissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux . 107
	1.1	Suivi du vieillissement par mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) $$ 107
	1.2	Analyse calorimétrique (DSC)
2	Dis	cussion : les mécanismes microstructuraux responsables du vieillis-
	sem	ent post-tréfilage 121
	2.1	$1^{\rm er}$ stade de vieillissement : ségrégation des atomes de carbone $\ . \ . \ . \ . \ 121$
	2.2	2^{e} stade de vieillissement : précipitation de carbures
	2.3	$3^{\rm e}$ stade de vieillissement : transformation des carbures intermédiaires en
		cémentite
	2.4	Influence de la composition de l'acier sur la cinétique de vieillissement 133
3	Obs	servations microstructurales au cours du vieillissement par Sonde
	Ato	mique Tomographique 135
	3.1	Evolution des la melles de ferrite au cours du vieillissement post-tréfilage . . 137
	3.2	Evolution des lamelles riches en carbone au cours du vieillissement post-
		tréfilage $\ldots \ldots \ldots$
	3.3	Synthèse des résultats et discussion
4	\mathbf{Rel}	ations microstructure-propriétés mécaniques avec le vieillissement . 144
	4.1	Protocole expérimental 144
	4.2	Résultats expérimentaux
	4.3	Influence des stades de vieillissement sur les propriétés mécaniques 151
5	Le	phénomène de vieillissement dynamique
6	Cor	clusion du chapitre IV 156

1 Vieillissements isotherme et anisotherme - Résultats expérimentaux

Dans cette première partie du chapitre IV, face aux hétérogénéités microstructurales des échantillons en sortie de tréfilage, deux techniques globales de caractérisation ont été utilisées pour suivre le vieillissement des fils d'acier perlitique fortement écrouis. Dans un premier temps, des mesures de PTE ont été effectuées dans l'objectif de déterminer les cinétiques de vieillissement isotherme. Dans un second temps, des analyses calorimétriques ont permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs mécanismes exothermiques au cours d'un vieillissement anisotherme. L'association des deux méthodes de caractérisation a alors eu pour but d'identifier le ou les mécanisme(s) responsable(s) du vieillissement post-tréfilage de l'acier étudié.

Notons ici que seuls les échantillons présentant une déformation rationnelle supérieure à 1,5 ont été considérés dans cette étude. Ce choix repose sur le fait que la problématique industrielle se concentre principalement sur les fils fortement écrouis et sur le fait que les résultats du chapitre précédent indiquent une instabilité microstructurale plus marquée dans le cas des fortes déformations, liée au phénomène de dissolution de la cémentite.

1.1 Suivi du vieillissement par mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE)

1.1.1 Protocole expérimental

Dans le but de définir les cinétiques de vieillissement des aciers perlitiques fortement écrouis, des mesures de PTE ont été réalisées après différents traitements de vieillissement isotherme cumulatifs. Le schéma de la figure IV.1 illustre le protocole expérimental utilisé.



FIGURE IV.1: Schéma du protocole expérimental utilisé pour suivre les cinétiques de vieillissement des aciers perlitiques fortement écrouis.

Suite à l'étape de tréfilage, les échantillons ont été conservés à -80°C, comme discuté au chapitre II. Une première mesure de PTE a été réalisée très rapidement après la remontée des échantillons à 20°C. Elle définit alors l'état en sortie de tréfilage dit " t_0 ". Par la suite, les échantillons ont été vieillis en condition isotherme entre 20°C et 150°C, soit dans l'air (20°C), soit en bain d'huile (50°C à 150°C), puis trempés à l'eau. Des mesures de PTE ont été réalisées à 20°C entre chaque incrément de temps de vieillissement. Les traitements étant cumulatifs, le

même échantillon a permis d'acquérir l'intégralité d'une cinétique à une température donnée en s'affranchissant d'une éventuelle hétérogénéité de microstructure entre échantillons.

Dans le but d'étudier l'effet des différents traitements de vieillissement sur le PTE, nous nous sommes intéressés à la variation de PTE entre l'état brut de tréfilage " t_0 "et un état traité pendant un temps t à la température $T : \Delta S(T, t) = S(T, t) - S(t_0)$.

1.1.2 Cinétiques de vieillissement isotherme

La figure IV.2 représente les cinétiques de vieillissement de six échantillons présentant des déformations rationnelles différentes.

Dans un premier temps, ces graphiques mettent en évidence l'augmentation du PTE avec le temps de vieillissement et ce, même à partir d'une ou deux heures à 20°C. Ce résultat souligne une nouvelle fois l'importance du protocole de conservation des échantillons à -80°C en sortie de tréfilage pour limiter au maximum les incertitudes quant à la définition de l'état t_0 .

Concernant l'interprétation de cette augmentation de PTE, elle pourrait, à priori, être expliquée, en grande majorité, par un départ des atomes de carbone de la solution solide au cours du vieillissement. En effet, il vient d'être vu au chapitre III qu'à partir d'une déformation rationnelle de l'ordre de 1,5, le phénomène de dissolution de la cémentite devient prépondérant et provoque une sursaturation de la ferrite en carbone qui déstabilise la microstructure. Au cours du vieillissement, un départ d'atomes de carbone de la solution devrait entrainer un retour à un état thermodynamiquement plus stable. Toutefois, à ce stade de l'étude, aucune information n'est apportée quant au devenir de ces atomes. Où vont-ils quand ils quittent la solution solide : ségrègent-ils sur les défauts? précipitent-ils? Ces questions seront bien évidemment le thème central de ce chapitre.

Notons malgré tout que cette augmentation de PTE pourrait aussi, en théorie, être expliquée par une diminution de la densité de dislocations au cours du vieillissement, ces défauts ayant un effet négatif sur le PTE [BOR 85]. Toutefois, au vu des températures mises en jeu lors des traitements, il semble difficilement concevable que la densité de dislocations varie de manière assez importante pour engendrer de telles évolutions de PTE, notamment du fait de l'influence limitée des dislocations sur cette propriété (figure III.2 du chapitre III).

Enfin, un effet de la potentielle relaxation des contraintes résiduelles présentes dans les fils après tréfilage sur le PTE au cours du vieillissement a été écarté. Dans un premier temps, cette hypothèse provient de la constatation faite par MAURY [MAU 08] selon laquelle les contraintes résiduelles sont faiblement modifiées par un vieillissement d'une heure à 150°C (ordre de grandeur des caractéristiques de nos traitements thermiques). Dans un second temps, une manipulation de principe nous a permis d'infirmer l'influence de ces contraintes sur les mesures de PTE. Pour ce faire, le PTE a été mesuré avant et après vieillissement d'une heure à 150°C, dans le cas d'un échantillon brut de tréfilage et dans le cas d'un échantillon ayant subi une dissolution superficielle du fil dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'eau oxygénée. Il s'est avéré que la différence de PTE entre les deux échantillons avant vieillissement, de l'ordre de 10 nV/°C, n'a que très faiblement augmenté après vieillissement (17 nV/°C). Il semble ainsi que l'augmentation de PTE au cours du vieillissement ne puisse en aucun cas être imputée à une relaxation de contraintes résiduelles.

Dans la suite de l'analyse des cinétiques, deux points notables peuvent être relevés. Dans

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE IV.2: Cinétiques de vieillissement suivies par PTE de l'acier perlitique tréfilé à différents taux de tréfilage : (a) 1,52; (b) 2,26; (c) 2,66; (d) 3,05; (e) 3,42; (f) 3,81.

un premier temps, la comparaison des graphiques de la figure IV.2 révèle une influence de la déformation sur l'amplitude de la cinétique de vieillissement. Plus cette déformation est élevée, plus l'amplitude de la variation de PTE est importante, quelle que soit la température considérée. Ce dernier point semble en adéquation avec l'estimation des quantités de carbone remises en solution solide suite à la dissolution de la cémentite, illustrée par la figure III.6. En effet, plus la sursaturation de la ferrite en carbone est importante, plus la quantité d'atomes de carbone susceptibles de pouvoir quitter la solution solide au cours du vieillissement est élevée, entrainant par la même occasion une variation de PTE d'autant plus conséquente.

Dans un second temps, un effet de la température sur les cinétiques de vieillissement peut être noté. Effectivement, l'augmentation de la température de vieillissement semble induire un décalage des cinétiques vers des temps de plus en plus courts. Ce dernier point semble définir le caractère thermiquement activé du ou des mécanisme(s) métallurgique(s) mis en jeu au cours du vieillissement et fait l'objet du paragraphe suivant.

1.1.3 Equivalence temps-température

Comme discuté précédemment, plus la température de traitement est élevée, plus la cinétique de vieillissement est rapide laissant supposer une activation thermique du ou des mécanisme(s) à l'origine de ce phénomène. Il semble donc possible de réaliser une équivalence temps-température à partir des lois de la diffusion en associant une énergie d'activation aux mécanismes mis en jeu. Selon cette équivalence, deux couples temps-température (t_A, T_A) et (t_B, T_B) engendrent une même longueur de diffusion s'ils satisfont la relation IV.1 :

$$t_A \exp(-\frac{Q}{RT_A}) = t_B \exp(-\frac{Q}{RT_B})$$
(IV.1)

où R est la constante des gaz parfaits, et Q, l'énergie d'activation apparente du phénomène considéré. Cette loi permet ainsi de calculer les temps de maintien à 20°C équivalents aux différents traitements appliqués au cours de l'étude, en ajustant l'énergie d'activation apparente de l'équation IV.1 de telle sorte que les temps équivalents calculés permettent de superposer les cinétiques de vieillissement des graphiques de la figure IV.2.

Toutefois, dans le cadre de cette étude, l'application d'une seule énergie d'activation ne permet pas d'obtenir une unique courbe maîtresse sur l'ensemble du domaine de température balayé. Deux énergies Q_1 et Q_2 ont alors été nécessaires en fonction du couple temps-température du traitement considéré : une première énergie apparente Q_1 est utilisée pour les temps inférieurs à 120 minutes à 50°C, 10 minutes à 70°C et 0,5 minutes à 100°C puis une seconde énergie apparente Q_2 est appliquée pour les temps et températures de vieillissement supérieurs. Les différentes valeurs d'énergies d'activation déterminées au travers de ces équivalences sont répertoriées dans le tableau IV.1.

Ce tableau récapitulatif souligne le fait que les énergies d'activation apparentes Q_1 et Q_2 ne sont pas dépendantes de la déformation. Nous pouvons alors conclure, à ce stade de l'étude, que quel que soit le niveau d'écrouissage du fil, il existe au moins deux mécanismes responsables du vieillissement des fils d'aciers perlitiques fortement écrouis, dont les énergies d'activation sont de l'ordre de 90 kJ/mol pour le premier mécanisme et de 100-115 kJ/mol pour le second. Ces résultats sont, jusque là, en parfaite adéquation avec les études antérieures qui ont porté sur le vieillissement d'aciers similaires [YAM 76, KEM 90, WAT 96, BUO 98] : ces travaux avaient



FIGURE IV.3: Courbes maîtresses d'évolution du PTE à 20°C obtenues par équivalence temps-température (équation IV.1) pour différents taux de tréfilage : (a) 1,52 ; (b) 2,26 ; (c) 2,66 ; (d) 3,05 ; (e) 3,42 ; (f) 3,81. Les deux énergies d'activation qui ont été nécessaires pour obtenir une unique courbe maîtresse pour chaque déformation sont répertoriées dans le tableau IV.1. La courbe noire en trait plein correspond à l'ajustement réalisée à partir d'une loi de type JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGOROV. Les courbes en pointillés correspondent, de leur côté, aux deux mécanismes de vieillissement calculés séparément à partir de l'ajustement précédent.

Diamètre [mm]	Déformation	$Q_1 \ [kJ/mol]$	$Q_2 \; [kJ/mol]$
0,81	1,52	91	112
0,67	1,89	86	113
0,56	2,26	90	117
0,46	2,66	86	100
0,38	3,05	87	100
0,31	3,42	92	115
0,26	3,81	88	108

TABLE IV.1: Récapitulatif des énergies d'activation Q_1 et Q_2 appliquées pour obtenir les courbes maîtresses d'évolution du PTE à 20°C pour chaque déformation étudiée. Les valeurs sont données à ± 3 kJ/mol.

déjà pu mettre en évidence la succession de deux stades de vieillissement présentant des énergies d'activation très proches de celles déterminées ici.

Bien qu'aucune conclusion ne puisse à priori être tirée de ces seules énergies d'activation, un premier scénario peut toutefois être proposé à partir de ces valeurs. En effet, il est intéressant de noter que les valeurs de Q_1 reportées dans le tableau IV.1, sont très proches de l'énergie d'activation de 84 kJ/mol, associée à la diffusion du carbone dans le fer [HAR 51]. Cette même constatation avait conduit les auteurs des études antérieures sur le vieillissement des aciers perlitiques tréfilés [YAM 76, KEM 90, WAT 96, BUO 98] à relier ce premier stade à un mécanisme de ségrégation des atomes de carbone de la ferrite vers les sites de ségrégation préférentiels (dislocations, interfaces...). Un tel mécanisme de vieillissement est aussi envisagé dans le cadre de cette étude au vu de la microstructure obtenue en sortie de tréfilage : il ne serait pas étonnant que la sursaturation en carbone de la ferrite, associée aux fortes densités de défauts et d'interfaces, conduise à un phénomène de ségrégation des atomes de carbone.

Le deuxième mécanisme de vieillissement, quant à lui, a été interprété dans les études antérieures par une dissolution thermiquement activée des lamelles de cémentite [YAM 76, KEM 90, BUO 98] (chapitre I). Cette hypothèse semble toutefois être réfutée par les mesures de PTE au cours du vieillissement puisque, comme vu précédemment, un tel phénomène aurait engendré une diminution de PTE. De plus, l'étude des évolutions microstructurales au cours du tréfilage menée au chapitre III a permis de démontrer que la décomposition de la cémentite avait lieu au cours de l'étape de tréfilage. Il semble donc qu'un autre phénomène soit responsable de ce second stade. Dans ce cadre, considérons l'énergie d'activation de 100-115 kJ/mol déterminée pour ce deuxième stade de vieillissement. Singulièrement, cette énergie correspond à celle reportée dans la littérature pour la précipitation de carbures intermédiaires (ϵ , η ou autres...) au cours du revenu d'aciers martensitiques (entre 111 kJ/mol et 126 kJ/mol [MIT 88, LEM 56]). Ce type de mécanisme pourrait éventuellement être attendu dans le cadre de l'étude du vieillissement d'une microstructure aussi chargée en carbone que celle obtenue en sortie de tréfilage.

Bien que ce scénario d'évolution microstructurale de la perlite fortement écrouie au cours du vieillissement puisse être viable, ces propositions ne reposent que sur l'analyse des énergies d'activation appliquées et nécessitent des éléments de confirmation supplémentaires. C'est dans cette optique qu'une modélisation des courbes maîtresses obtenues a été réalisée.

1.1.4 Ajustement des courbes par la loi de Jonhson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

Dans le but de recueillir des informations complémentaires concernant la nature des mécanismes de vieillissement détectés au préalable, un ajustement des courbes a été réalisé par une relation du type JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGOROV (JMAK) (équation IV.2) traduisant la fraction transformée Y de la structure en fonction du temps t et de deux paramètres k et nqui décrivent respectivement le moment où la transformation a lieu et sa vitesse :

$$Y = 1 - \exp[-(k.t)^{n}]$$
 (IV.2)

Deux mécanismes de vieillissement ayant été mis en évidence lors de la détermination des énergies d'activation, la relation utilisée pour la modélisation des courbes maîtresses d'évolution de PTE correspond à la somme de deux lois JMAK (equation IV.3) :

$$\Delta S = \Delta S_{max-1} \cdot (1 - \exp[-(k_1 \cdot t)^{n_1}]) + \Delta S_{max-2} \cdot (1 - \exp[-(k_2 \cdot t)^{n_2}])$$
(IV.3)

 ΔS_{max-1} et ΔS_{max-2} sont les amplitudes maximales de variation de PTE liées aux deux mécanismes de vieillissement, k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse associées à chaque mécanisme, correspondant à $k = k_0 \cdot \exp(-\frac{Q}{RT})$ avec k_0 une constante et Q, l'énergie d'activation du mécanisme considéré. Enfin, n_1 et n_2 sont les exposants d'AVRAMI caractéristiques des mécanismes de vieillissement.

Le grand nombre de variables de cette relation pouvant avoir un effet néfaste sur la validité des valeurs déterminées et sur la qualité de l'ajustement, il est nécessaire d'en fixer quelques unes. Ainsi, les exposants d'AVRAMI n_1 et n_2 ont été imposés d'après des données de la littérature pour les deux mécanismes de vieillissement suggérés au paragraphe précédent. L'idée est ainsi de vérifier si les exposants généralement rapportés dans les analyses de ces mécanismes permettent d'obtenir un ajustement satisfaisant des courbes maîtresses d'évolution du PTE.

Le premier mécanisme de vieillissement étant associé, jusque là, à la ségrégation des atomes de carbone de la solution solide sursaturée sur les dislocations et autre défauts microstructuraux, l'exposant n_1 a été fixé à 2/3. Cette valeur a été déterminée par COTTRELL et BILBY [COT 49] et confirmée ultérieurement par HARPER [HAR 51]. Concernant l'exposant n_2 , une valeur de 1/3 a été imposée d'après les travaux de LEMENT et COHEN [LEM 56] selon lesquels la précipitation de carbures intermédiaires de type ϵ induit une diffusion unidimensionnelle présentant une cinétique proportionnelle à $t^{1/3}$, du fait de l'attraction entre les atomes de carbone et les dislocations situées à l'interface entre les carbures et la matrice.

Les ajustements ainsi obtenus sont illustrés sur la figure IV.3 pour chaque déformation étudiée et les paramètres d'ajustement sont répertoriés dans le tableau IV.2. Ces courbes modèles apparaissent très satisfaisantes malgré le fait que les exposants n_1 et n_2 aient été imposés. Les données de la littérature concernant les mécanismes de vieillissement envisagés au paragraphe précédent semblent donc parfaitement s'adapter aux cinétiques obtenues dans le cadre de cette étude. Ainsi, sans pour autant apporter de preuve formelle, ce résultat corrobore les hypothèses proposées au paragraphe précédent concernant les mécanismes de vieillissement.

De plus, il reste toujours possible de déterminer expérimentalement les valeurs de l'exposant d'AVRAMI en traçant ln(ln[1/(1-Y)]) en fonction de ln(t). La pente de la droite obtenue correspond ainsi à la valeur de l'exposant temporel. Deux mécanismes ayant lieu au cours du tréfilage, deux pentes différentes peuvent être distinguées en fonction des couples temps-température considérés, comme le montre les graphes IV.4(a) et IV.4(b) correspondant respectivement aux mesures à 20°C et 50°C. Dans le cas des vieillissements à 100°C, le premier stade de vieillissement est très rapide et une seule pente est discernable sur le graphique IV.4(c). Il est intéressant de noter que le changement de pente observé pour les températures de vieillissement les plus basses, apparait pour des temps similaires à ceux pour lesquels l'énergie d'activation utilisée dans les équivalences temps-température change elle même de valeur. Ce changement de pente est donc bien associé à l'apparition du second stade de vieillissement.



FIGURE IV.4: Détermination expérimentale des exposants d'AVRAMI pour les cinétiques à (a) 20°C, (b) 50°C et (c) 100°C sur un échantillon déformé à $\epsilon = 2,66$.

Bien que légèrement différents, les exposants d'AVRAMI déterminés expérimentalement sont en bon accord avec les valeurs imposées précédemment. En effet, nous remarquons que le premier stade de vieillissement possède bien un exposant temporel, de l'ordre de 0,55-0,58, supérieur à celui du second stade et du même ordre de grandeur que la valeur de $^2/_3$ utilisée plus haut. De la même façon, la valeur de l'exposant du second stade, de l'ordre de 0,17, bien que plus faible que la valeur de $^1/_3$ proposée précédemment, reste du même ordre de grandeur aux incertitudes expérimentales prés. Ceci permet d'appuyer les hypothèses formulées pour interpréter ces deux stades de vieillissement.

Diamètre [mm]	ϵ	$\Delta S_{max-1} \; [\mu V/^{\circ}C]$	k_1	$\Delta S_{max-2} \; [\mu V/^{\circ}C]$	k_2
0,81	1,52	0,095	$1,29.10^{-3}$	0,104	$1,90.10^{-6}$
$0,\!67$	1,89	0,111	$2,00.10^{-3}$	$0,\!133$	$2,52.10^{-6}$
0,56	2,26	$0,\!137$	$2,16.10^{-3}$	$0,\!142$	$1,28.10^{-6}$
$0,\!46$	2,66	0,165	$1,74.10^{-3}$	$0,\!150$	$3,03.10^{-6}$
0,38	3,05	0,184	$1,56.10^{-3}$	$0,\!192$	$2,16.10^{-6}$
0,31	3,42	0,180	$1,21.10^{-3}$	0,234	$6,06.10^{-7}$
0,26	3,81	0,177	$1,56.10^{-3}$	0,280	$6,80.10^{-7}$

TABLE IV.2: Récapitulatif des paramètres d'ajustement des courbes maîtresses d'évolution du PTE au cours du vieillissement.

Ces ajustements nous renseignent aussi sur l'effet de la déformation sur la cinétique de vieillissement. Les variables d'ajustement, n_i et k_i étant similaires pour chaque déformation, il semblerait que la déformation rationnelle n'influe pas sur la cinétique du phénomène. Toutefois, comme remarqué sur les cinétiques de vieillissement brutes, la déformation a un effet significatif sur l'amplitude des stades de vieillissement.

Avant de poursuivre les investigations sur la nature de ces mécanismes, il est possible de noter

un écart entre les courbes modèles et les courbes maîtresses pour les temps de vieillissement les plus longs à 150°C. Il en découle qu'un troisième stade de vieillissement pourrait potentiellement se produire. Le raisonnement mené jusqu'alors, nous amène à supposer que, suite à la ségrégation des atomes de carbone et à leur précipitation sous forme de carbures intermédiaires, une transformation de ces derniers en carbures stables, de type cémentite, pourrait éventuellement avoir lieu. Cette conclusion est toutefois hypothètique puisqu'aucune information sur ce stade n'a pu être obtenue à partir de ces données de PTE.

L'augmentation du PTE au cours du vieillissement des fils d'acier perlitique fortement écrouis semble pouvoir être expliquée par une diminution de la teneur en carbone de la solution solide sursaturée en sortie de tréfilage. Plus la déformation rationnelle du fil est élevée, plus cette évolution du PTE est conséquente, reflétant un vieillissement plus marqué pour les fils les plus déformés et ainsi, un départ du carbone de la solution potentiellement plus important.

De plus, ces cinétiques ont montré que la température de traitement accélère l'évolution du PTE. Ce résultat a permis de mettre en évidence une activation thermique du vieillissement. Des courbes maîtresses ont alors pu être définies à l'aide de deux énergies d'activation indiquant l'existence d'au moins deux mécanismes métallurgiques responsables du vieillissement. Le premier mécanisme présentant une énergie de l'ordre de 90 kJ/mol corrobore les données de la littérature et pourrait à priori être associé à la ségrégation des atomes de carbone sur les dislocations et autres défauts microstructuraux. Le second mécanisme, quant à lui, possède une énergie d'activation de l'ordre de 100-115 kJ/mol. Contrairement aux études antérieures qui le relient à une dissolution thermiquement activée de la cémentite, les travaux actuels suggèrent un phénomène de précipitation de carbures intermédiaires de façon analogue à ce qui se passe durant le revenu de la martensite.

Afin d'apporter des éléments de validation de ces hypothèses, une modélisation des courbes maîtresses a été réalisée par une double loi JMAK. Les exposants d'AVRAMI de l'ajustement ont été fixés d'après les données de la littérature concernant les mécanismes de vieillissement proposés afin de limiter le nombre de variables. Ainsi, les valeurs de 2/3 et de 1/3 ont été appliquées respectivement au premier et second stade de vieillissement et les courbes modèles qui en découlent sont en très bonne adéquation avec les données expérimentales. Ce résultat semble donc valider, à priori, les hypothèses avancées au sujet des mécanismes de vieillissement. Néanmoins, un léger écart entre les courbes modèles et les données expérimentales peut être observé pour les temps les plus longs à 150°C. Il pourrait éventuellement être expliqué par l'apparition d'un troisième stade de vieillissement associé à une transformation des carbures intermédiaires en cémentite.

1.2 Analyse calorimétrique (DSC)

Toujours dans l'optique d'apporter des preuves supplémentaires aux hypothèses proposées, des essais de calorimétrie différentielle à balayage ont été mis en place. En effet, cette technique de caractérisation globale est sensible aux transformations de phase telles que la précipitation par exemple.

Les balayages en température ont été réalisés entre -100°C et 550°C à une vitesse de 20°C/min,

sauf mention contraire. Notons que l'analyse des thermogrammes effectuée dans cette partie se contentera d'être qualitative, la détermination des énergies mises en jeu n'étant pas aisée du fait du recouvrement partiel des pics.

1.2.1 Evolution des thermogrammes avec l'écrouissage

Dans un premier temps, l'effet de la déformation de l'échantillon a été étudié à travers la réalisation de thermogrammes sur cinq échantillons différents. La comparaison des différents thermogrammes est illustrée par la figure IV.5.



FIGURE IV.5: Thermogrammes différentiels des échantillons déformés à $\epsilon = 1,52$; 2,26 ; 3,05 ; 3,81 ainsi que du fil d'entrée de tréfilage non écroui. La vitesse de montée en température est de 20°C/min. Les spectres présentés ici résultent de la soustraction des spectres correspondants à deux montées successives dans le but de s'affranchir des lignes de base.

L'analyse du thermogramme de l'échantillon non écroui ne met en évidence qu'un seul pic très étalé en température dont le maximum se trouve autour de 450-500°C. En plus de ce pic, les échantillons écrouis exhibent, de leur côté, deux autres pics principaux aux alentours de 180°C et 300°C, ainsi qu'un épaulement autour de 90°C environ. Des observations similaires avaient déjà été reportées dans la littérature concernant les trois derniers pics [WAT 96, PHE 03, DAI 03] sans pour autant être expliquées d'un point de vue physique, comme mentionné au chapitre I. En outre, aucune étude ne mentionne l'épaulement observé à 90°C.

Quoi qu'il en soit, comme avaient pu l'évoquer PHELIPPEAU [PHE 03] et DAITOH [DAI 03], la différence de comportement observée entre les échantillons écrouis et le fil d'entrée de tréfilage signifie que ces pics trouvent leur origine dans le vieillissement de la microstructure déstabilisée suite à l'importante déformation plastique qu'ils ont subie.

Nous pouvons, de plus, remarquer qu'une tendance semble se dessiner concernant l'influence de la déformation sur l'amplitude des pics : cette dernière tend à croître avec l'augmentation de la déformation du fil de façon similaire à ce qui a pu être vu dans le cas de l'étude du vieillissement par PTE.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

La mise en évidence de l'apparition des trois pics à 90°C, 180°C et 300°C sur les thermogrammes des échantillons écrouis indique ainsi l'existence de trois phénomènes métallurgiques liés au vieillissement des fils sur cette gamme de températures. L'objectif est donc maintenant d'identifier la nature de ces phénomènes.

1.2.2 Comparaison avec le thermogramme d'un acier martensitique

Un des points les plus frappants de cette étude est l'importante similitude entre les thermogrammes obtenus sur les échantillons d'acier perlitique fortement écrouis et ceux correspondant au revenu d'aciers martensitiques observés dans la littérature. En effet, comme illustré par la figure I.23(a), le revenu de la martensite entraîne l'apparition de quatre pics exothermiques sur la gamme de température comprise entre l'ambiante et 400°C environ [MIT 88]. Les températures de chaque pic, leurs énergies d'activation ainsi que les mécanismes à leur origine sont répertoriés dans le tableau I.3. Il apparait alors que trois pics sur les quatre peuvent être rapprochés des pics observés lors de l'analyse des échantillons perlitiques. En effet, mis à part le pic aux alentours de 250°C-300°C, correspondant à la décomposition de l'austénite résiduelle dans l'acier martensitique, les trois pics restants apparaissent pour les mêmes températures que ceux des thermogrammes de la figure IV.5.

Cette similitude a été confirmée par une analyse DSC sur un échantillon martensitique de composition identique à la notre. Pour ce faire, un échantillon d'origine perlitique, traité à 900°C, avec une vitesse de chauffe de 450°C/s, pendant une seconde puis trempé à l'eau à l'aide d'une machine Gleeble a été analysé dans les mêmes conditions que les échantillons perlitiques fortement écrouis, permettant la comparaison la plus analytique possible. Le thermogramme obtenu a ainsi pu être superposé à celui d'un acier perlitique écroui sur la figure IV.6. Pour plus de clarté, le thermogramme de l'acier perlitique écroui a été décomposé en trois pics distincts à l'aide d'un ajustement mettant en jeu trois gaussiennes.



FIGURE IV.6: Comparaison des thermogrammes d'un acier perlitique écroui à $\epsilon = 3,42$ et d'un acier martensitique présentant la même composition chimique. Le thermogramme de l'acier perlitique a pu être ajusté à l'aide de quatre pics gaussiens dont les trois premiers seulement sont visibles ici.

Cette figure illustre clairement la forte ressemblance entre les thermogrammes des deux microstructures. D'après ce résultat, il apparait donc possible de relier les mécanismes métallurgiques qui ont lieu au cours du revenu de la martensite aux différents pics observés sur le thermogramme de l'acier perlitique écroui. Ainsi, l'épaulement autour de 90°C serait dû à la ségrégation des atomes de carbone sur les défauts et à la formation d'amas riches en carbone. Le second pic, à 180°C environ, pourrait être lié à la précipitation de carbures intermédiaires du type ϵ ou η alors que le troisième, entre 300 et 350°C, serait lié à la précipitation de la cémentite. Le dernier pic détecté aux alentours de 450°C dans le cas de l'acier perlitique écroui pourrait alors potentiellement être associé à la globularisation de la cémentite [LAN 97, FAN 12].

Précisons néanmoins que, bien qu'une partie du carbone se trouve en solution dans l'austénite résiduelle, la teneur en carbone de la martensite doit être supérieure à celle de la ferrite de l'acier perlitique qui a été estimée à environ 0,07 % massique au chapitre III. Cette différence de composition en carbone pourrait ainsi expliquer les différences d'amplitude des pics entre les deux aciers.

Toutefois, en s'attardant sur cette figure, un très léger décalage des pics en température peut être détecté entre les deux thermogrammes. Loin de remettre en question les hypothèses proposées jusqu'ici, ce décalage peut être expliqué par l'hétérogénéité de la microstructure des aciers perlitiques tréfilés qui pourrait venir "étaler" les transformations microstructurales sur des plages de température plus larges comparées à celles des pics de la martensite, microstructuralement plus homogène.

A ce stade de l'étude, il est intéressant de noter que les hypothèses avancées concernant les mécanismes de vieillissement suite aux analyses des mesures de PTE, recoupent parfaitement les hypothèses présentées ici, provenant de l'analogie avec la martensite.

Néanmoins, ces données étant qualitatives, une méthode quantitative permettant de déterminer les énergies d'activation associées aux pics observés a été mise en place. Il s'agit de la méthode de KISSINGER [KIS 57] permettant d'étudier les cinétiques de réactions non isothermes.

1.2.3 Détermination des énergies d'activation par la méthode de Kissinger

Le principe de la méthode est détaillé en annexe E. Des balayages en température ont été réalisés à différentes vitesses de chauffe comprises entre 10° C/min et 30° C/min dans le but d'appliquer l'équation IV.4 où β est la vitesse de chauffe, T_p est la température du pic considéré, A est une constante, R est la constante des gaz parfaits et Q est l'énergie d'activation du phénomène en question.

$$\ln(\frac{\beta}{T_p^2}) = \ln(\frac{A.R}{Q}) - \frac{Q}{R.T_p}$$
(IV.4)

En traçant les courbes représentant $\ln(\frac{\beta}{T_p^2})$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$, il devient possible de déterminer l'énergie d'activation Q à partir de la pente de la droite obtenue.

Les essais ont été réalisés sur un échantillon déformé à $\epsilon = 3,42$. Les températures des pics ont été déterminées à travers l'ajustement des thermogrammes à l'aide de trois pics gaussiens, tels que représentés sur la figure IV.6. Les graphiques de KISSINGER ainsi obtenus pour les trois premiers pics sont représentés sur la figure IV.7. Comme nous nous y attendions, l'allure



des courbes est relativement linéaire permettant la détermination des énergies d'activation des mécanismes physiques liés aux pics observés à partir d'une simple régression linéaire.

FIGURE IV.7: Graphiques de KISSINGER permettant la détermination des énergies d'activation relatives aux pics observés sur les thermogrammes : (a) 1^{er} pic aux alentours de 90° C; (b) 2^{e} pic aux alentours de $160-170^{\circ}$ C et (c) 3^{e} pic aux alentours de 330° C.

Les énergies ainsi calculées sont répertoriées dans le tableau IV.3.

Les énergies d'activation déterminées au cours de cette analyse pour les deux premiers pics sont extrêmement proches des valeurs obtenues au cours du suivi du vieillissement par mesures de PTE (tableau IV.1), ainsi que de celles observées par DSC dans la littérature au cours du revenu d'aciers martensitiques [MIT 88, MOR 01].

Toutefois, contrairement aux mesures de PTE, les données de calorimétrie sont récoltées de façon dynamique (ie. la température évolue tout au long de la mesure) ce qui vient compliquer la comparaison des résultats obtenus par les deux techniques. Ainsi, afin de confirmer le lien entre les stades de vieillissement détectés par PTE et les données obtenues par DSC, deux échantillons déformés à $\epsilon = 3,42$ ont été pré-traités avant les analyses calorimétriques. Le premier échantillon a été porté 10 minutes à 70°C (équivalent à 10⁴ minutes à 20°C) dans le but d'atteindre la fin du premier stade de vieillissement alors que le second échantillon a été traité deux heures à 150°C (équivalent à 10⁸ minutes à 20°C) dans l'objectif de parvenir à la fin du deuxième

Die	Température	Energie d'activation	
	[°C]	[kJ/mol]	
1	80 - 90	91	
2	150 - 170	109	
3	320 - 340	193	

TABLE IV.3: Tableau récapitulatif des énergies d'activation déterminées à partir des pentes des graphiques de KISSINGER $\left(-\frac{Q}{B}\right)$ obtenues par régression linéaire.

stade de vieillissement. Ces traitements ont été déterminés à partir des courbes maîtresses de PTE. La comparaison des thermogrammes obtenus lors de l'analyse de ces échantillons avec le thermogramme de ce même fil à l'état t_0 est illustrée sur la figure IV.8.



FIGURE IV.8: Influence de pré-vieillissements sur les thermogrammes d'un échantillon écroui à $\epsilon = 3,42$. Le traitement de 10 minutes à 70°C conduit à la fin du premier stade de vieillissement détecté par PTE et le second traitement de deux heures à 150°C amène à la fin du deuxième stade.

La disparition des deux premiers pics du thermogramme, suite aux deux pré-traitements de vieillissement, valide donc leurs relations étroites avec les stades de vieillissement mis en évidence par mesures de PTE.

Concernant le troisième pic, très peu de données ont pu être collectées pour expliquer son origine physique. Toutefois, grâce à l'analyse de KISSINGER, l'énergie d'activation associée a pu être estimée à 190 kJ/mol environ. A partir de cette valeur et en poursuivant l'analogie avec le revenu de la martensite, il semble possible de relier ce pic à la transformation des carbures intermédiaires en carbures plus stables du type cémentite [MIT 88, MOR 01, WAT 06].

Enfin, la similitude entre le vieillissement des aciers perlitiques écrouis et celui des aciers martensitiques peut être un point intéressant à soulever. Cette analogie peut apporter un argument supplémentaire au scénario d'évolution microstructurale au cours de la déformation plastique, notamment concernant la sursaturation de la ferrite en carbone. En effet, comme déjà discuté au chapitre III, les fortes teneurs en carbone dans la ferrite ne sont envisageables qu'à travers la tétragonalisation de la maille permettant d'accueillir une quantité d'atomes de carbone bien supérieure à la limite de solubilité de 0,02 % massique. D'après BUONO *et al.* [BUO 98], PHE-LIPPEAU [PHE 03] et TANIYAMA *et al.* [TAN 04], les mailles d'origine ferritiques se transforment ainsi en mailles "pseudo-martensitiques". Ceci pourrait donc être à l'origine du comportement

analogue des aciers perlitiques écrouis et des aciers martensitiques vis à vis du vieillissement.

Au vu des résultats de calorimétrie, l'évolution microstructurale au cours du vieillissement dans la gamme de température comprise entre l'ambiante et 500°C, peut être associée à trois mécanismes distincts, chacun à l'origine d'un pic exothermique sur le thermogramme obtenu. Il est apparu que ces pics présentaient d'importantes similitudes avec ceux observés lors du revenu d'aciers martensitiques et qu'une analogie avec ces matériaux semblait ainsi possible pour expliquer les mécanismes de vieillissement des aciers perlitiques écrouis. Cette analogie a, par la suite, été confirmée par l'analyse de KISSINGER qui a permis d'estimer les énergies d'activation relatives à chaque pic. Ainsi, le premier pic détecté autour de 80-90°C et présentant une énergie d'activation de l'ordre de 90 kJ/mol pourrait être inhérent à la ségrégation des atomes de carbone sur les défauts microstructuraux. Le deuxième pic à 150-170°C, quant à lui, possède une énergie d'activation de l'ordre de 110 kJ/mol et pourrait être lié à la précipitation de carbures intermédiaires. Enfin, le troisième pic aux alentours de 320-340°C pourrait être associé à la transformation de ces carbures intermédiaires en carbures plus stables de type cémentite. En étant en totale adéquation avec les hypothèses proposées suite au suivi du vieillissement par mesures de PTE, ces analyses calorimétriques semblent confirmer le scénario proposé ci-dessus pour expliquer les évolutions microstructurales au cours du vieillissement.

2 Discussion : les mécanismes microstructuraux responsables du vieillissement post-tréfilage

Les deux techniques expérimentales indirectes que sont le PTE et la calorimétrie nous ont permis de proposer un scénario décomposé en trois stades retraçant les évolutions microstructurales au cours du vieillissement des aciers perlitiques fortement écrouis. Ces trois stades vont maintenant être traités séparément dans le but de récapituler et d'approfondir les interprétations proposées précédemment ainsi que de les confronter à celles déjà reportées dans la littérature.

2.1 1^{er} stade de vieillissement : ségrégation des atomes de carbone

2.1.1 Identification du mécanisme

Il est extrêmement courant d'associer le premier stade de vieillissement d'aciers fraîchement écrouis à la ségrégation des atomes de carbone sur les défauts microstructuraux. Les aciers perlitiques fortement tréfilés ne dérogent pas à la règle et plusieurs études, déjà discutées au chapitre I, ont reporté un tel mécanisme dans le cadre des vieillissements entre l'ambiante et 100°C environ [YAM 76, KEM 90, WAT 96, BUO 98].

Ce mécanisme lié à la diffusion du carbone semble une nouvelle fois concorder avec les résultats de la présente étude. En effet, les équivalences temps-température réalisées à partir des mesures de PTE ainsi que les analyses de Kissinger effectuées à partir des thermogrammes de DSC, ont fourni des énergies d'activation de 90 kJ/mol environ. Cette valeur apparait en adéquation avec l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans la ferrite de 84 kJ/mol [HAR 51] et également avec les données de YAMADA [YAM 76] et de BUONO *et al.* [BUO 98]. Cet accord entre

les deux techniques est d'autant plus probant que le lien entre le premier stade de vieillissement détecté en PTE et le premier pic observé en DSC a pu être établi : comme le montre la figure IV.8, après un traitement thermique correspondant à la fin du premier stade, l'épaulement visible autour de 90°C disparait.

L'énergie d'activation ne suffisant pas pour réellement caractériser le mécanisme physique de vieillissement, nous nous sommes intéressés à l'exposant d'Avrami, paramètre caractéristique de la cinétique du mécanisme utilisé dans le cadre de la modélisation des courbes maîtresses par une loi JMAK. Comme déjà expliqué plus haut, ce paramètre a été imposé pour limiter le nombre de variables dans la modélisation. Ainsi, la valeur de n a été fixée à $^2/_3$ d'après les travaux de COTTRELL et BILBY [COT 49] et ceux d'HARPER [HAR 51]. Les ajustements ainsi obtenus illustrés sur la figure IV.3 semblent parfaitement suivre les courbes maîtresses expérimentales. Ce résultat nous a alors permis d'apporter un argument supplémentaire aux différentes hypothèses proposées concernant les mécanismes de vieillissement. Toutefois, il est intéressant de noter que cette valeur de l'exposant d'AVRAMI ne fait pas l'unanimité : des désaccords existent entre les différentes études réalisées sur le sujet et ne sont pas expliqués pour le moment. En effet, selon KEMP et al. [KEM 90] et BUONO et al. [BUO 98], l'exposant temporel ne vaut pas 2/3 mais 1/3, valeur qu'ils attribuent au phénomène de diffusion des interstitiels vers les arrangements cellulaires de dislocations présents aux interfaces ferrite-cémentite. Cette interprétation est fondée sur les travaux de LEMENT et COHEN [LEM 56] dans le cadre de l'étude de la précipitation de carbures ϵ dans les aciers martensitiques, favorisée par les interactions carbone-dislocations aux interfaces avec les carbures. De la même façon, YAMADA [YAM 76] considère que l'exposant proposé par HARPER n'est pas valide dans le cas des cinétiques obtenues par mesure de résistivité électrique. Ses résultats suggèrent néanmoins des valeurs comprises entre 0,43 et 0,76, relativement proches en moyenne de $^{2}/_{3}$, malgré leur dispersion avec la température.

En conclusion, bien que cette valeur d'exposant temporel ne fasse pas consensus, le lien entre le premier stade de vieillissement et la ségrégation du carbone sur les défauts microstructuraux semble être confirmé par la présente étude.

2.1.2 Quantification de la quantité de carbone ségrégée

De façon similaire à ce qui a été réalisé au chapitre III dans le cadre de la dissolution de la cémentite, il est possible d'estimer la quantité d'atomes de carbone qui quittent la solution solide pour ségréger sur les défauts en utilisant la relation III.1 ($\rho.S^* = s_C.\alpha_C.[C_{SS}] + K(\Lambda, i_{SS})$) et les variations de PTE liées au premier stade de vieillissement. Il est alors nécessaire de prendre en compte la résistivité électrique des échantillons et son évolution au cours du vieillissement afin d'apporter la correction requise aux mesures de PTE. Rappelons une nouvelle fois que le dosage du carbone ségrégé sur les dislocations est possible car les atomes de carbone ségrégés ne sont pas "vus" par le PTE.

Ainsi des mesures de résistivité électrique ont été effectuées en fonction du temps à 20° C pour les différentes déformations étudiées. Les cinétiques de vieillissement obtenues au cours du premier stade (environ une semaine ou 10^4 minutes à 20° C), sont illustrées sur les figures IV.9 et IV.10.

Comme nous pouvions nous y attendre, contrairement au PTE, la résistivité électrique diminue au cours du vieillissement à 20°C, confirmant à nouveau l'hypothèse d'un départ des atomes de carbone de la solution solide au cours du vieillissement. Néanmoins, il apparait ici que cette

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE IV.9: Evolution de la résistivité électrique au cours d'un vieillissement à 20°C de l'acier perlitique tréfilé à différents taux de déformation.

FIGURE IV.10: Cinétique d'évolution de la résistivité en relatif par rapport à la valeur en sortie de tréfilage pour différents taux de déformation.

diminution est relativement faible, ne dépassant pas 0,27 $\mu\Omega$.cm. Ainsi, par la suite, afin de simplifier les calculs d'estimation des quantités de carbone ségrégé à partir des mesures de PTE, nous considèrerons que la résistivité est constante au cours du premier stade de vieillissement et égale à sa valeur à l'état t_0 . La quantité de carbone ségrégé à un instant t peut alors être calculée par la formule suivante :

$$[C_{s\acute{e}g}](t) = \frac{\rho(t_0).\Delta S(t)}{s_C.\alpha_C} = \frac{\Delta S(t)}{P_C} \qquad \text{avec} \qquad P_C = \frac{s_C.\alpha_C}{\rho(t_0)} \tag{IV.5}$$

avec, à la fin du premier stade, $t = 10^4$ min et $\Delta S(t) = \Delta S_{max-1}$ (défini dans le tableau IV.2).

Par ailleurs, de façon similaire à ce qui a été réalisé pour la dissolution de la cémentite, il est aussi possible de prendre en compte les variations de la résistivité électrique de façon indépendante dans le but de réaliser une seconde estimation de la quantité d'atomes de carbone qui quittent la solution solide au cours du vieillissement, à partir de la relation empirique de MEYZAUD ET AL. [MEY 74].

Le tableau IV.4 vient répertorier les résultats de l'analyse, obtenus par les deux méthodes d'estimation. Ces mêmes résultats sont aussi représentés de façon graphique sur la figure IV.11.

D'une part, remarquons l'adéquation entre les résultats provenant des deux méthodes d'estimation. Ce point permet une nouvelle fois d'asseoir la validité des estimations réalisées. Ce parallèle entre les deux techniques de caractérisation est, de la même façon, clairement défini au travers de la linéarité des évolutions de PTE (ΔS) en fonction des évolutions de résistivité électrique ($\Delta \rho$) correspondantes au cours du premier stade de vieillissement, comme illustré sur la figure IV.12 dans le cas d'un échantillon déformé à $\epsilon = 3,42$.

D'autre part, ces quantités apparaissent cohérentes avec les teneurs en carbone en solution solide déterminées au chapitre III, puisqu'elles sont inférieures à ces dernières : il aurait en effet été impossible que la quantité de carbone mise en jeu au cours du vieillissement soit plus importante que celle présente initialement dans la ferrite. Notons d'ailleurs que les quantités de carbone estimées ici, de l'ordre de quelques dizaines de ppm, sont très faibles devant les

Chapitre IV – Evolutions microstructurales au cours du vieillissement po	oost-tréfilage
--	----------------

	PTE			Résistivité	
e	$P_C [nV/(°C.\%pds)]$	$\Delta S [\mu V/°C]$	$[C_{seg}] \ [\% \ pds.]$	$\Delta \rho \ [\mu \Omega.cm]$	$[C_{seg}] \ [\% \ pds.]$
1,52	26,20	0,095	$3,62.10^{-3}$	0,07	$2,33.10^{-3}$
2,26	$25,\!53$	$0,\!137$	$5,37.10^{-3}$	0,14	$4,67.10^{-3}$
2,66	24,94	0,165	$6,62.10^{-3}$	0,16	$5,33.10^{-3}$
3,05	23,89	$0,\!184$	$7,70.10^{-3}$	0,22	$7,33.10^{-3}$
3,42	$23,\!58$	$0,\!180$	$7,\!63.10^{-3}$	0,23	$7,67.10^{-3}$
3,81	22,12	$0,\!177$	$8,00.10^{-3}$	0,26	$8,67.10^{-3}$

TABLE IV.4: Tableau récapitulatif des teneurs en carbone ségrégés sur les défauts microstructuraux à la fin du premier stade de vieillissement (10^4 minutes à 20° C). Les quantités d'atomes ségrégés ont été estimées à la fois à partir du couplage résistivité/PTE et à partir des variations de résistivité directement.



 $\begin{array}{c} 0.25 \\ 0.20 \\ 0.15 \\ 0.01 \\ 0.10 \\ SV \\ 0.05 \\ 0.00 \\ 0.25 \\ 0.02 \\ 0.01 \\ 0.10 \\ 0.10 \\ 0.10 \\ 0.10 \\ 0.10 \\ 0.10 \\ 0.00$

FIGURE IV.11: Evolution de la quantité de carbone ségrégé au cours du premier stade de vieillissement en fonction de la déformation rationnelle.

FIGURE IV.12: Evolution du PTE en fonction de la résistivité électrique au cours du premier stade de vieillissement à 20°C pour un échantillon déformé à $\epsilon = 3,42$.

teneurs en carbone remises en solution solide durant la dissolution de la cémentite au cours du tréfilage. Ceci montre bien que, suite au premier stade de vieillissement, la ferrite reste sursaturée en carbone et par conséquent instable, justifiant l'existence du second stade de vieillissement.

Avant de poursuivre avec l'étude de ce second stade de vieillissement, terminons par l'analyse de l'influence de l'écrouissage sur le phénomène de ségrégation du carbone sur les défauts microstructuraux.

2.1.3 Influence de l'écrouissage

Le mécanisme de vieillissement ayant été défini, l'idée est maintenant d'étudier comment ce dernier évolue avec l'écrouissage de l'acier. Un schéma récapitulant l'influence de l'écrouissage sur l'amplitude du premier stade de vieillissement est ainsi représenté sur la figure IV.13.

Nous venons de mettre en évidence une augmentation de la quantité d'atomes de carbone mise en jeu au cours de ce premier stade de vieillissement avec la déformation. Ce résultat s'explique



FIGURE IV.13: Schéma récapitulatif de l'influence de l'écrouissage sur l'amplitude du premier stade de vieillissement. La quantité de carbone qui ségrège est liée au nombre de sites de ségrégation des atomes de carbone. Quand celui-ci devient constant avec, notamment la saturation de la densité de dislocations, la quantité d'atomes de carbone ségrégés se stabilise.

facilement par l'augmentation de la densité de dislocations qui entraine un accroissement du nombre de sites disponibles pour la ségrégation des atomes de carbone. Plus ce nombre de sites augmente, plus la quantité d'atomes de carbone qui peuvent quitter la solution solide devient importante, entrainant par la même occasion une augmentation de PTE d'autant plus forte. Ceci signifie donc que le facteur limitant du premier stade de vieillissement semble être la densité de dislocations.

La légère saturation de la quantité de carbone ségrégé, observée pour les déformations les plus élevées sur la figure IV.11, pourrait ainsi, à priori, s'expliquer par une saturation de la densité de dislocations avec l'écrouissage. Ceci pourrait aussi éventuellement être lié à un vieillissement dynamique. Ce concept sera traité de manière plus approfondie en fin de chapitre. De façon simplifiée, il est fortement probable qu'un échauffement du fil ait lieu au cours du tréfilage, favorisant ainsi la diffusion du carbone vers les défauts au cours de la déformation. Les dislocations présentes en sortie de tréfilage sont donc vraisemblablement déjà partiellement décorées par des atomes de carbone et ne peuvent donc accepter qu'une quantité limitée de carbone lors de l'étape de vieillissement (concept de vieillissement dynamique traité en fin de chapitre). Ainsi, la saturation de la quantité d'atomes de carbone ségrégés avec la déformation pourrait aussi éventuellement être due à un vieillissement dynamique plus marqué quand la déformation augmente.

Il semble donc, d'après ces dernières observations, que l'écrouissage ait un effet sur l'amplitude du premier phénomène de vieillissement. La question qui peut apparaître maintenant concerne l'influence de la déformation sur la cinétique de ce stade. En effet, la densité de dislocations et leur arrangement doivent influer sur la distance de diffusion que doivent parcourir les atomes interstitiels pour ségréger sur les dislocations. Cet effet est d'ailleurs pris en compte dans l'expression théorique proposée par HARPER décrivant la cinétique de ségrégation des intersti-
tiels dans laquelle la densité de dislocations apparait (équation I.10 au chapitre I). Toutefois, dans le cas des aciers ultra-bas carbone, cet effet est couramment négligé car très peu marqué [HUN 56, WIL 60, ELS 93, LAV 01]. Il est alors légitime de s'interroger sur cet effet dans le cas des aciers perlitiques. Dans un premier temps, il est possible de s'appuyer sur l'évolution du paramètre d'ajustement de la loi JMAK, k_1 , en fonction de la déformation pour apporter un début de réponse. Le tableau IV.2 répertorie les valeurs de cette constante de vitesse déterminées à partir de l'ajustement des courbes maîtresses de PTE à 20°C. Malgré de petites fluctuations, ces résultats ne semblent pas montrer d'influence notable de la déformation sur cette constante de vitesse. Une seconde approche, plus visuelle, consiste à comparer les cinétiques de ce premier stade obtenues à travers l'ajustement des courbes maitresses. Une normalisation de ces courbes est alors nécessaire pour s'affranchir des effets d'amplitude qui peuvent masquer des différences de cinétiques. La figure IV.14 représente ainsi la comparaison des cinétiques du premier stade de vieillissement pour les différentes déformations rationnelles. Cette représentation valide elle aussi l'absence d'influence significative du niveau d'écrouissage sur la cinétique de vieillissement au cours du premier stade, de façon similaire à ce qui est observé dans les aciers moins chargés en carbone.



FIGURE IV.14: Cinétiques normalisées du premier stade de vieillissement obtenues à partir des ajustements par une loi JMAK des courbes maîtresses de PTE à 20°C, en fonction de la déformation.

Au travers des mesures de PTE, résistivité et DSC, le premier stade de vieillissement a pu être associé à la ségrégation des atomes de carbone sur les défauts microstructuraux, dont la cinétique n'est pas influencée par le niveau d'écrouissage du fil. En s'appuyant sur les évolutions de PTE et de résistivité, il a été possible de quantifier les teneurs en carbone qui ont ségrégé sur les dislocations au cours de ce premier stade. Ces quantités d'atomes de carbone, bien que croissantes avec la déformation rationnelle du fil, restent faibles, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} % massique. Ainsi, par comparaison avec les teneurs en carbone mises en solution solide après la dissolution de la cémentite, il apparait que, suite à ce premier stade de vieillissement, la ferrite reste sursaturée en carbone expliquant par conséquent l'existence du second stade de vieillissement.

2.2 2^e stade de vieillissement : précipitation de carbures

2.2.1 Identification du mécanisme

Le second stade de vieillissement reporté dans la littérature a généralement été associé à un phénomène de dissolution thermiquement activé de la cémentite [YAM 76, KEM 90, BUO 98, AER 96, TAK 12]. Toutefois, comme mentionné précédemment, bien que l'énergie d'activation déterminée ici soit en adéquation avec les données de la littérature, ce phénomène semble réfuté par les résultats de la présente étude, puisqu'il ne peut pas expliquer l'augmentation de PTE observée au cours du vieillissement.

Dans ce cadre, un nouveau phénomène a du être proposé. Dans un premier temps, en considérant l'énergie d'activation du mécanisme (de l'ordre de 110 kJ/mol), déterminée au travers des équivalences temps-températures des mesures de PTE et des analyses de Kissinger en calorimétrie, il est possible de faire l'analogie avec le vieillissement des aciers martensitiques. En effet, dans ces derniers, le phénomène de ségrégation des atomes de carbone sur les dislocations est suivi d'une précipitation de carbures intermédiaires, de type ϵ ou η généralement (annexe G), dont l'énergie d'activation est comprise entre 111 et 126 kJ/mol d'après la littérature [LEM 56, MIT 88, MOR 01]. Cette hypothèse est bien évidemment soutenue par l'établissement du lien entre le second stade de vieillissement détecté en PTE et le second pic observé en DSC : de façon analogue à ce qui se passe pour le premier stade de vieillissement, le second pic du thermogramme disparait après un traitement thermique correspondant à la fin du second stade (deux heures à 150°C). De façon similaire, ZELIN [ZEL 02] avait lui aussi lié la présence du pic autour de 150°C en calorimétrie à la précipitation de carbures de type ϵ .

L'exposant d'AVRAMI, utilisé dans le cadre de l'ajustement des courbes par une loi JMAK, a aussi permis de supporter l'hypothèse d'une précipitation de carbures intermédiaires. En effet, comme expliqué plus haut, ce paramètre a été fixé à 1/3 d'après les travaux de LEMENT et COHEN [LEM 56] selon lesquels la cinétique de la précipitation de carbures de type ϵ suit une cinétique en $t^{1/3}$ du fait de l'interaction entre les atomes de carbone et les dislocations situées aux interfaces avec les carbures. Cette valeur d'exposant correspond à celle proposée par AERNOUDT *et al.* [AER 96], bien qu'ils l'interprètent, de leur côté, comme un phénomène de dissolution de la cémentite.

Toutefois, bien que ces résultats semblent converger vers une précipitation de carbures intermédiaires, aucune information n'a pu être obtenue concernant leur nature et leur localisation. Ainsi, ces précipités formés peuvent tout aussi bien correspondre à des carbures ϵ ou η , comme ce qui est généralement observé au cours du revenu de martensite, qu'à des carbures basse température ou même à des amas (annexe G). Ainsi, selon leur nature, ces derniers peuvent se trouver au sein même des lamelles de ferrite, localisés le long des dislocations ou des interfaces, ou encore au niveau des points d'intersection entre les dislocations.

Cette hypothèse de précipitation de carbures intermédiaires est toutefois sujette à controverse. En effet, aucune observation microscopique n'a permis, jusqu'à maintenant, de mettre en évidence de tels précipités dans la microstructure perlitique fortement écrouie. LANGUILLAUME [LAN 95] a ainsi conclu, d'après ses observations, que le retour à l'équilibre des phases au cours des traitements thermiques post-déformation conduit directement à la formation de cémentite (à partir d'un revenu à 200°C pendant une heure) sans passage par des carbures intermédiaires. De la même façon, les travaux d'IVANISENKO *et al.* [IVA 03] semblent montrer que le stade de précipitation des carbures intermédiaires est inhibé dans le cas du revenu d'une perlite fortement écrouie, alors qu'il est bien observé dans le cas d'une microstructure martensitique. Cette inhibition de la précipitation a déjà été relatée au cours du revenu des martensites pré-déformées du fait des fortes interactions entre les atomes de carbone et le cœur des dislocations qui viennent stabiliser le carbone [KAL 70]. Néanmoins, comme IVANISENKO *et al.* [IVA 03], WATTÉ *et al.* [WAT 96] observent eux aussi une réaction exothermique autour de 150°C pour laquelle aucune explication satisfaisante n'est proposée.

Ces études de la littérature peuvent donc soulever des interrogations quant au scénario proposé dans le cadre de la présente étude. Toutefois, plusieurs explications concernant le fait qu'aucun carbure intermédiaire n'ait été observé jusqu'à présent au cours du revenu des aciers perlitiques tréfilés peuvent être avancées. Dans un premier temps, il est important de garder à l'esprit l'importante complexité de la microstructure de l'acier perlitique après tréfilage. En effet, les observations réalisées en microscopie électronique en transmission montrent une microstructure fortement perturbée engendrant l'apparition d'importants contrastes liés aux hétérogénéités de déformation des lamelles [LAN 95, BOR 09]. Ces contrastes peuvent ainsi masquer la présence de ces précipités de petite taille (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) lors des observations en champ clair, si la précipitation a lieu préférentiellement dans ces zones fortement déformées. Les clichés en champ sombre ne permettent pas non plus d'apporter de conclusion formelle sur l'apparition de ces précipités au cours du vieillissement. En effet, comme mentionné au chapitre III, des globules de cémentite persistent après tréfilage. Or, les clichés de type Debye-Scherrer, obtenus sur des multi-cristaux, ne permettent pas de dissocier les deux types de carbures car les distances mesurées pour les anneaux de cémentite et de carbures intermédiaires peuvent être confondues. Ainsi, une éventuelle précipitation de carbures intermédiaires au cours du vieillissement pourrait être masquée par la présence des globules de cémentite restants. Pour remédier à ce problème, des vieillissements in-situ en microscopie électronique en transmission peuvent être envisagés afin de suivre en temps réels la microstructure au cours du revenu. Ceci permettrait ainsi de distinguer les précipités, nouvellement formés au cours du vieillissement, des globules de cémentite déjà présents en sortie de tréfilage. L'enjeu de cette technique repose évidemment sur l'état initial de la lame mince : la lame mince doit présenter une microstructure initiale la plus proche possible de l'état brut de tréfilage afin de permettre le suivi de l'évolution microstructurale liée au vieillissement dans son intégralité. La méthode de préparation des lames doit donc éviter au maximum de provoquer un vieillissement non intentionnel de l'échantillon. C'est cette étape, essentielle pour la suite de l'analyse, qui a présenté des difficultés que nous n'avons pu surpasser jusqu'à présent. La méthode de préparation qui a été envisagée est tout de même présentée et discutée en annexe F. Finalement, la microscopie électronique in-situ étant difficile à mettre en place, les observations microstructurales au cours du vieillissement ont été réalisées par SAT et feront l'objet de la troisième partie de ce chapitre.

Notons, toutefois, que même si la microscopie électronique, méthode d'analyse directe et locale, ne nous permet pas de confirmer l'existence d'une étape de précipitation de carbures intermédiaires, la spectroscopie mécanique, méthode d'analyse globale et indirecte quant à elle, pourrait à priori confirmer le lien entre la précipitation de carbures intermédiaires et le second stade de vieillissement. L'étude en question se concentre sur la dépendance en amplitude du frottement intérieur à température ambiante et son évolution après différents revenus à 70°C. L'analyse des résultats, fondée sur la théorie de GRANATO-LÜCKE [GRA 56], bien que nécessitant des approfondissements, est présentée en annexe H.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MatéIS & LPMC – INSA de Lyon

2.2.2 Quantification de la quantité de carbone précipitée

Contrairement au premier stade de vieillissement, une quantification des atomes de carbone mis en jeu au cours de l'étape de précipitation de carbures intermédiaires à partir des mesures de PTE et de résistivié est, à priori, problématique. En effet, comme présenté au chapitre II, ces grandeurs peuvent être influencées par la présence de précipités cohérents et semi-cohérents qui viennent distordre le réseau et modifier le parcours des électrons. Ainsi, l'effet intrinsèque des précipités doit normalement être pris en compte pour effectuer une analyse quantitative de la teneur en carbone mise en jeu au cours de la précipitation. Toutefois, d'après les travaux de LAVAIRE [LAV 01], il semblerait que la cémentite et les carbures de type ϵ n'aient pas d'effet propre sur le PTE. Bien que la nature exacte des précipités ne soit pas connue, nous pouvons faire l'hypothèse simplificatrice que ces derniers n'ont pas d'influence intrinsèque sur le PTE et réaliser une quantification de la teneur en carbone mise en jeu au cours de ce stade.

L'évolution de la résistivité électrique au cours du second stade n'étant pas connue, le calcul du coefficient d'influence P_C a été réalisé à partir de la résistivité mesurée en fin de premier stade de vieillissement. Le tableau IV.5 repertorie les résultats de la quantification pour chaque déformation rationnelle. Ces mêmes résultats sont aussi représentés de manière graphique sur la figure IV.15.

ϵ	$\rho_{\text{(fin 1er stade)}} [\mu V/°C]$	$P_C [nV/(°C.\%pds)]$	$\Delta S \left[\mu V / °C \right]$	$[C_{pr\acute{e}c}]$ [% pds.]
1,52	19,678	26,30	0,104	$3,95.10^{-3}$
2,26	$20,\!123$	25,72	$0,\!142$	$5,52.10^{-3}$
2,66	20,556	$25,\!18$	$0,\!150$	$5,96.10^{-3}$
$3,\!05$	$21,\!455$	$24,\!12$	$0,\!192$	$7,96.10^{-3}$
3,42	21,725	$23,\!82$	0,234	$9,82.10^{-3}$
$3,\!81$	$23,\!156$	$22,\!35$	$0,\!280$	$12,\!53.10^{-3}$

TABLE IV.5: Tableau récapitulatif des estimations des teneurs en carbone mises en jeu au cours du second stade de précipitation déterminées à partir des variations de PTE corrigé par la résistivité électrique en fin de premier stade de vieillissement. Aucun effet intrinsèque des précipités n'a été pris en compte ici.



FIGURE IV.15: Evolution de la quantité de carbone précipité au cours du second stade de vieillissement en fonction de la déformation rationnelle.

Bien que ces résultats soient à prendre avec précaution du fait des incertitudes quant à l'influence des précipités sur le PTE et l'évolution de la résistivité électrique au cours du vieillis-

sement, ils permettent de donner un ordre de grandeur de la quantité d'atomes de carbone qui quittent la solution solide au cours du second stade. Il semble ainsi que la teneur en carbone engagée dans le phénomène de précipitation soit relativement proche de celle estimée au cours du premier stade, et ce quelle que soit la déformation rationnelle.

2.2.3 Influence de l'écrouissage

De façon analogue à ce qui a été réalisé dans le cadre de l'étude du premier stade de vieillissement, nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la déformation rationnelle des échantillons sur l'amplitude et la cinétique de ce second stade de vieillissement.

Concernant l'amplitude du stade en fonction de la déformation, la figure IV.16 met en évidence son augmentation avec l'écrouissage. En regardant de plus près, il semble que cette évolution se fasse en deux temps. En effet, dans un premier temps, pour les déformations comprises entre 1,5 et 2,75, l'amplitude a tendance à saturer légèrement avec la déformation. Dans un second temps, pour les déformations supérieures à 2,75, une accélération de l'augmentation de l'amplitude semble avoir lieu. De façon intéressante, c'est aussi à partir de cette déformation rationnelle de 2,75 que le phénomène de ségrégation des atomes de carbone (premier stade de vieillissement) semble saturer. Comme mentionné plus haut, la stabilisation de l'amplitude du premier stade de vieillissement peut être liée à une saturation des sites de ségrégation des atomes de carbone. Or, nous avons vu au chapitre III que la quantité d'atomes de carbone mise en solution solide suite à la dissolution de la cémentite était croissante avec la déformation. Ainsi, à partir de $\epsilon = 2.75$, la teneur en carbone de la ferrite ne cesse d'augmenter alors que la quantité qui peut ségréger sur les défauts semble, de son côté, constante. Il en ressort qu'à la fin du premier stade de vieillissement, la quantité de carbone disponible pour la précipitation de carbures intermédiaires doit augmenter avec l'écrouissage du fil provoquant l'augmentation de l'amplitude du second stade de vieillissement.

Cette discussion concernant l'amplitude du second stade de vieillissement en fonction de l'écrouissage est résumée de façon schématique par la figure IV.17. Il est toutefois important de garder à l'esprit que la localisation et la nature des précipités ne sont pas connues.



FIGURE IV.16: Evolution de l'amplitude maximale du second stade de vieillissement, déterminée à partir des ajustements des courbes maîtresses par une loi JMAK, en fonction de la déformation rationnelle.

Considérons maintenant la cinétique de ce second stade de vieillissement. De même que pour

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE IV.17: Schéma récapitulatif de l'influence de l'écrouissage sur l'amplitude du second stade de vieillissement. La quantité de carbone mise en jeu au cours de la précipitation augmente de façon d'autant plus importante pour $\epsilon > 2,75$ du fait de la quantité de carbone à disposition plus élevée après le premier stade pour ces déformations.

le premier stade, nous pouvons nous intéresser, dans un premier temps, au paramètre d'ajustement k_2 de la loi JMAK en fonction de la déformation rationnelle. Les valeurs de cette constante de vitesse sont répertoriées dans le tableau IV.2. A nouveau, d'après ces résultats, il ne semble pas que la déformation rationnelle ait un effet significatif sur la cinétique du stade. Pour confirmer ce dernier point, la figure IV.18 permet de comparer les cinétiques du second stade de vieillissement en fonction de la déformation rationnelle à partir des ajustements des courbes maîtresses normalisées. L'absence d'influence du niveau d'écrouissage sur la cinétique du second stade est alors validée.



FIGURE IV.18: Cinétiques normalisées du second stade de vieillissement obtenues à partir des ajustements des courbes maîtresses à 20°C par une loi JMAK, en fonction de la déformation.

A travers la combinaison des résultats de PTE et de calorimétrie, le second stade de vieillissement a pu être associé à une précipitation de carbures intermédiaires, conclusion étayée, à priori, par les résultats de spectroscopie mécanique (présentés en annexe). Reposant seulement sur des techniques globales et indirectes, ce résultat nécessiterait une analyse approfondie en microscopie électronique en transmission pour confirmer la présence de ces

précipités et déterminer leur nature exacte. Toutefois, l'hétérogénéité de la microstructure rend la détection de ces précipités extrêmement compliquée et un protocole de suivi in-situ du vieillissement en microscopie devrait être développé, depuis la préparation des lames minces jusqu'à la réalisation des observations.

Enfin, bien que l'écrouissage n'ait pas d'influence sur la cinétique du stade de vieillissement, son effet sur l'amplitude de variation du PTE a pu être établi : plus la déformation rationnelle du fil est importante, plus l'augmentation de PTE sera élevée. Cette évolution de l'amplitude du stade avec la déformation s'accorde, de plus, parfaitement avec celle du premier stade au cours duquel semble avoir lieu une saturation des sites de ségrégation autour de $\epsilon = 2,75$, laissant ainsi d'autant plus d'atomes de carbone à disposition pour le stade de précipitation. Par la suite, la métastabilité de ces carbures intermédiaires ou amas pourrait expliquer l'apparition d'un troisième stade de vieillissement pour les temps de traitement les plus longs.

2.3 3^e stade de vieillissement : transformation des carbures intermédiaires en cémentite

Ce troisième stade a été mis en évidence par le léger écart entre les courbes modèles et les données expérimentales en PTE pour les temps de traitement les plus longs à 150°C. Le troisième pic observé sur les thermogrammes autour de 300-350°C a alors pu confirmer l'existence d'un nouveau mécanisme responsable du vieillissement. C'est d'ailleurs à partir de l'analyse calorimétrique et de la méthode de KISSINGER (équation IV.4) que nous avons pu interpréter ce troisième stade par la transformation des carbures intermédiaires en carbures plus stables de type cémentite, de façon similaire à ce qui a lieu au cours du revenu de la martensite. En effet, l'énergie d'activation, de l'ordre de 190 kJ/mol déterminée ici, s'accorde parfaitement à celle de la précipitation de la cémentite déjà reportée dans la littérature (entre 175 et 203 kJ/mol) [MIT 88, MOR 01, WAT 06].

La plage de temps et de températures pour laquelle ce troisième stade de vieillissement apparaît sortant du cadre initial de la présente étude, très peu de données expérimentales sont disponibles. Néanmoins, il pourrait être intéressant de poursuivre les cinétiques réalisées en PTE afin de confirmer l'énergie d'activation obtenue par les analyses calorimétriques. De même, de façon analogue à ce qui est envisagé pour l'étude du second stade de vieillissement, il pourrait être intéressant de réaliser un suivi du vieillissement in-situ par microscopie électronique en transmission dans le but de valider cette reprécipitation de la cémentite de manière visuelle.

Les mesures de PTE et les thermogrammes obtenus en DSC indiquent l'existence d'un troisième stade de vieillissement pour les temps les plus longs à 150°C. Les rares données récoltées concernant ce stade sembleraient, à priori, correspondre à une précipitation de cémentite venant remplacer les carbures intermédiaires métastables. Bien que sortant du cadre de la problématique des travaux de thèse, il pourrait être intéressant d'approfondir les études concernant ce stade de vieillissement en vue d'améliorer la compréhension du scénario de vieillissement dans sa globalité.

2.4 Influence de la composition de l'acier sur la cinétique de vieillissement

L'étude bibliographique réalisée au chapitre I rapporte un effet de certains éléments d'alliage sur la décomposition de la cémentite au cours du tréfilage. Or, d'après le chapitre IV, les mécanismes de vieillissement post-tréfilage étant liés à une redistribution des atomes de carbone dissouts dans la ferrite suite à la dissolution de la cémentite, un effet de ces éléments d'alliage pourrait également être noté sur les mécanismes de vieillissement.

Dans ce cadre, deux nouvelles nuances ont été étudiées et comparées à la nuance de référence analysée jusqu'ici. Ainsi, parmi la multitude de possibilité, il a été choisi de s'intéresser à l'effet de la teneur en chrome et en carbone de l'acier. Le choix du chrome repose essentiellement sur les études de la littérature selon lesquelles cet élément est l'un des plus influents sur la stabilité de la cémentite [GRI 80, GAV 03, LI 11a]. Quant au carbone, le partenaire industriel utilisant des aciers perlitiques à différentes teneurs en carbone, il paraissait indispensable de déterminer si cet élément pouvait influencer ou non les mécanismes de vieillissement.

Afin d'assurer le caractère analytique de l'étude, nous avons veillé à ce que les compositions des différentes nuances étudiées ne diffèrent de la nuance de référence que par la teneur en carbone ou en chrome, les autres teneurs en éléments d'alliage étant conservées. De plus, le protocole d'élaboration des échantillons ainsi que la microstructure initiale des fils avant déformation (espacement interlamellaire) sont les plus proches possibles de ceux caractérisant l'état de référence étudié dans les chapitres précédents.

Les paramètres principaux de l'étude sont répertoriés dans le tableau IV.6.

	% C	$\% \ Cr$	$\lambda \ (nm)$
Acier de référence	0,9	0,22	60 ± 8
Effet du carbone	1,0	0,22	85 ± 15
Effet du chrome	0,9	$0,\!03$	58 ± 7

TABLE IV.6: Composition chimique en % massique de l'acier utilisé et distance interlamellaire.

La figure IV.19 permet de comparer les courbes maîtresses obtenues par équivalence tempstempérature pour les trois nuances d'acier étudiées et leurs ajustements par une double loi JMAK. Les énergies d'activation Q_1 et Q_2 , les constantes de vitesse k_1 et k_2 ainsi que les exposants d'AVRAMI n_1 et n_2 utilisés pour les deux nuances sont comparées dans le tableau IV.7.

Nuanco	Q_1	Q_2	n.	na	k.	ka	ΔS_{max-1}	ΔS_{max-2}
ivuance	[kJ/	mol m_1		112		n <u>2</u>	$[\mu V/^{\circ}C]$	
1,0 %C - 0,22 %Cr	97	105			$1,73.10^{-3}$	$2,41.10^{-6}$	0,150	0,202
0,9 %C - 0,22 %Cr	87	100	$^{2}/_{3}$	$^{1}/_{3}$	$1,56.10^{-3}$	$2,16.10^{-6}$	0,184	$0,\!192$
$0,9 \ \%C$	95	105			$1,42.10^{-3}$	$2,41.10^{-6}$	$0,\!179$	0,229

TABLE IV.7: Comparaison des énergies d'activation Q_1 et Q_2 appliquées pour obtenir les courbes maîtresses d'évolution du PTE à 20°C pour chaque composition étudiée pour des échantillons déformés à $\epsilon =$ 3,05. Les valeurs sont données à \pm 3 kJ/mol. Les constantes de vitesses k_1 et k_2 ainsi que des exposants d'Avrami n_1 et n_2 utilisées dans le cadre de l'ajustement des courbes par une double loi JMAK sont aussi comparés ici.



FIGURE IV.19: Comparaison des courbes maîtresses d'évolution du PTE à 20°C obtenues par équivalence temps-température sur des échantillons déformés à $\epsilon = 3,05$ dans le cas de l'étude de l'effet (a) du carbone (0,9%C-0,22%Cr et 1%C-0,22%Cr) et (b) du chrome (0,9%C-0,22%Cr et 0,9%C).

Il semble ainsi, d'après ces résultats, que ni l'augmentation de la teneur en carbone, ni la suppression du chrome dans l'acier perlitique fortement écroui ne produise de modification de la cinétique de vieillissement. En effet, les deux nouvelles nuances étudiées (1%C - 0,22%Cr et 0,9%C) exhibent elles aussi deux stades de vieillissement dont les énergies d'activation et les constantes de vitesse sont très proches de celles associées à la nuance de référence. Il semble donc que les teneurs en carbone et en chrome, tout du moins dans ces gammes de composition, ne soient pas des paramètres influents sur le vieillissement. Il pourrait donc être envisageable de faire varier ces teneurs de manière plus marquée ou encore de choisir de nouveaux éléments d'alliage qui pourraient, potentiellement, avoir une incidence plus importante sur les cinétiques de vieillissement.

Concernant les différences d'amplitude des stades de vieillissement entre chaque nuance, il est nécessaire, comme mentionné précédemment, de corriger les mesures de PTE par la résistivité électrique pour être comparées les unes aux autres. Seules les mesures de résistivité électrique des fils en sortie de tréfilage étant disponibles pour l'ensemble des nuances, les amplitudes du premier stade de vieillissement seulement peuvent être comparées en faisant l'hypothèse que la résistivité électrique varie peu au cours de ce premier stade. Ces estimations (tableau IV.8) semblent indiquer que les variations de composition étudiées ici ne présentent pas d'effet notable à priori sur l'amplitude du premier stade de vieillissement et sur la quantité de carbone ségrégé.

Nuance	$\rho(t_0) [\mu V/°C]$	$P_C [nV/(°C.\%pds)]$	$\Delta S [\mu V/°C]$	$[C_{seg}]$ [% pds.]
1,0 %C - 0,22 %Cr	22,344	24,86	0,150	$6,03.10^{-3}$
0,9 %C - 0,22 %Cr	$21,\!662$	$23,\!89$	$0,\!184$	$7,70.10^{-3}$
$0,9~\%\mathrm{C}$	20,812	$24,\!86$	$0,\!179$	$7,20.10^{-3}$

TABLE IV.8: Tableau récapitulatif des estimations des teneurs en carbone mises en jeu au cours du premier stade de vieillissement pour les trois nuances étudiées, déterminées à partir des variations de PTE corrigé par la résistivité électrique en sortie de tréfilage (t_0) pour $\epsilon = 3,05$.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

L'étude de l'influence de la composition chimique sur le vieillissement a consisté à analyser l'effet du carbone ainsi que du chrome sur les mécanismes de vieillissement. Le choix de ces deux éléments d'alliage repose sur des critères industriels concernant le carbone et sur des travaux de la littérature pour ce qui est du chrome. En effet, comme mentionné au chapitre I, la présence de ce dernier pourrait modifier le phénomène de dissolution de la cémentite et par la même occasion les mécanismes de vieillissement. Finalement, le résultat de l'étude a montré que ni les variations de la teneur en carbone, ni celles du chrome n'avaient d'influence sur la cinétique de vieillissement, du moins dans les gammes de compositions étudiées. L'amplitude du premier stade de vieillissement ne semble pas non plus être influencée par la composition chimique.

Par la suite, des plages plus larges de variations des teneurs en carbone et en chrome pourraient être étudiées afin de confirmer l'absence d'influence sur les cinétiques. De la même façon, l'effet d'autres éléments d'alliage sur le vieillissement pourrait aussi être analysé.

En conclusion de cette discussion sur les mécanismes de vieillissement, il apparait que l'intégralité des hypothèses proposées précédemment pour expliquer le phénomène de vieillissement des fils d'acier perlitique fortement écrouis repose sur des analyses par techniques globales et indirectes. Bien que l'ensemble des résultats permettent de converger vers un scénario commun solide, l'idée, à ce stade de l'étude, est d'illustrer les différentes conclusions tirées jusqu'ici à travers l'utilisation d'une technique directe telle que la SAT.

3 Observations microstructurales au cours du vieillissement par Sonde Atomique Tomographique

Comme mentionné précédemment, l'objectif de cette étude par SAT est de mettre en évidence les évolutions microstructurales liées au vieillissement des aciers perlitiques fortement écrouis, et en particulier le mouvement des atomes de carbone afin de confirmer le scénario proposé à partir des techniques globales et indirectes. Néanmoins, l'hétérogénéité de la microstructure brute de tréfilage, couplée au caractère extrêmement local de la technique d'investigation, apparait problématique pour la comparaison des microstructures à différents états de vieillissement. Un protocole original, décrit au chapitre II, a alors été utilisé. Ainsi trois analyses ont pu être effectuées sur une même pointe à l'état t_0 ainsi qu'après des vieillissements d'un mois et demi (environ 80.10^3 minutes) et de neuf mois (environ 400.10^3 minutes) à l'ambiante. La figure IV.20 permet de ressituer ces temps de vieillissement dans le contexte de l'étude par techniques globales indirectes. A nouveau, seul l'échantillon déformé à $\epsilon = 3,42$ a été analysé et aucune information concernant l'influence de l'écrouissage ne pourra être tirée de cette étude.

En permettant d'analyser des lamelles provenant généralement des mêmes colonies perlitiques, ce protocole a pour objectif de fournir une étude analytique du vieillissement, en partant du principe que les lamelles d'une même colonie présentent un niveau d'écrouissage semblable. Pour améliorer la représentativité, l'étude s'appuie sur l'analyse de trois pointes différentes.

Toutefois, comme il a été montré au chapitre III, une hétérogénéité microstructurale est aussi observée à l'échelle d'une même lamelle, notamment en terme de concentration en carbone : les concentrations en carbone des lamelles de cémentite peuvent varier de 25% atomique jusqu'à moins de 10% atomique et les lamelles de ferrite peuvent contenir de 0,1% atomique (équi-



FIGURE IV.20: Lien entre les temps de vieillissement à 20°C analysés par SAT et évolutions du PTE : les deux temps analysés se situent dans le second stade de vieillissement.

valent à 0.02 % massique) jusqu'à plus de 1% atomique en fonction du volume analysé. Cette constatation résume bien la complexité et les limites d'une telle étude puisque les fluctuations de composition existant au sein d'une même lamelle à l'état brut de tréfilage peuvent masquer des évolutions de concentration liées au vieillissement.

Quoi qu'il en soit, les résultats de l'étude sur une des pointes étudiées sont illustrés par la figure IV.21 où les trois reconstructions 3D, correspondant aux volumes analysés pour chaque état de vieillissement, sont représentées.



FIGURE IV.21: Comparaison des reconstructions 3D de trois volumes analysés sur une même pointe provenant d'un fil déformé à $\epsilon = 3,42$ et présentant différents états de vieillissement : a) état t_0 (22x22x71 nm³); b) vieilli un mois et demi à l'ambiante (26x26x82 nm³); c) vieilli neuf mois à l'ambiante (28x28x156 nm³). Seuls 10% des atomes de fer, en bleu, et la totalité des ions moléculaires associés à des atomes de carbone (un ion moléculaire pouvant correspondre à un ou plusieurs atomes de carbone comme détaillé au chapitre II), en rouge, sont représentés.

Nous retrouvons ici la microstructure lamellaire persistante bien que fortement perturbée suite à l'étape de tréfilage. Conformément à ce qui a été observé au chapitre III, les lamelles riches en carbone (représentées en rouge ici) présentent visiblement d'importantes fluctuations de concentration en carbone quel que soit l'état de vieillissement considéré. A première vue, la comparaison de ces trois volumes ne semblent pas montrer de différences flagrantes. Ces résultats vont toutefois être analysés de manière plus approfondie en considérant, de façon analogue à ce qui a été réalisé au chapitre III, la ferrite et les zones riches en carbone séparément.

Les analyses des trois pointes étudiées présentant des microstructures et des conclusions relativement similaires, une seule pointe a été choisie pour illustrer la discussion. Notons que malgré la multiplication des pointes analysées, la représentativité de l'étude ne semble pas optimale puisqu'il apparait que les zones sélectionnées soient toutes associées à des distances interlamellaires

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

similaires et relativement faibles.

3.1 Evolution des lamelles de ferrite au cours du vieillissement post-tréfilage

Les résultats du chapitre III ont permis de faire ressortir la sursaturation locale en carbone des lamelles de ferrite suite à l'étape de tréfilage qui serait à l'origine de la déstabilisation microstructurale de la perlite et du phénomène de vieillissement qui en découle. Ce dernier serait, d'après les techniques de caractérisation globales et indirectes utilisées jusqu'ici, associé à un départ de ces atomes interstitiels de la ferrite. Afin de valider cette hypothèse, des mesures de concentration en carbone ont été réalisées au sein de deux lamelles de ferrite dans les trois pointes étudiées en fonction de leur état de vieillissement (ie. un mois et demi ou neuf mois à l'ambiante) dans le but de les confronter aux mesures effectuées à l'état t_0 au chapitre III.

Pour garantir la pertinence de la comparaison, une attention particulière a été accordée au choix des sous-volumes sélectionnés pour effectuer la mesure. Dans un premier temps, il est nécessaire de s'assurer que la comparaison entre les trois états de vieillissement prenne bien en considération la même lamelle de ferrite étendue sur l'ensemble des volumes afin de limiter les fluctuations de concentration qui seraient liées à des différences de niveau d'écrouissage ou encore d'épaisseur initiale entre lamelles. Les tailles des sous-volumes sélectionnés pour les mesures à l'état t_0 ont été conservées pour l'analyse des deux états vieillis afin de comparer un nombre d'atomes équivalent à chaque fois. Comme évoqué au chapitre III, les tailles des sous-volumes ont été choisies pour permettre d'analyser le plus grand nombre d'atomes possible afin de limiter les incertitudes liées aux fluctuations statistiques. Enfin, les concentrations en carbone ont été une nouvelle fois déterminées à partir des spectres de masse des sous-volumes, après soustraction du bruit de détection.

1.5 Etat t, 0,3 Concentration en carbone Etat vieilli 1,5 mois à Etat vieilli 9 mois à T. [% atomique] 1.0 % massique 0,5 0.1 0.1 % 0,0 0.0 B - 1 B - 2 с A - 1 A - 2 C - 1 - 2

Les résultats de l'étude sont répertoriés sur l'histogramme de la figure IV.22.

FIGURE IV.22: Histogramme représentant la teneur en carbone dans la ferrite pour chaque état de vieillissement étudié. Les mesures ont été réalisées au sein de deux lamelles de ferrite différentes dans trois pointes (A, B et C) à partir des spectres de masse corrigés. Les sous-volumes sélectionnés font 2x8x40 nm³.

Deux comportements distincts des lamelles de ferrite peuvent être relevés ici. En effet, si nous considérons dans un premier temps les lamelles de ferrite dénommées A-1 et B-1 sur la figure IV.22, nous remarquons que la teneur en carbone mesurée dans ces sous-volumes, proche de la valeur d'équilibre de 0,1 % atomique ou 0,02 % massique, ne présente pas de variation

significative au cours du vieillissement à température ambiante. Au contraire, les régions dont la concentration en carbone s'éloigne fortement de la teneur d'équilibre, telles que les lamelles A-2 et B-2, évoluent de manière importante au cours du vieillissement : la quantité d'atomes de carbone dans la ferrite tend à diminuer pour retourner à un état plus stable.

Cette constatation est en adéquation avec les résultats de PTE indiquant un départ des atomes de carbone de la solution solide au cours des traitements de vieillissement. Néanmoins, bien qu'un départ de ces atomes de la ferrite soit confirmé, ces résultats ne permettent pas, à priori, de déterminer ce qu'ils deviennent après vieillissement. Aucune ségrégation ni précipitation n'a pu être identifiée à partir de ces observations. Ainsi, dans l'optique de déterminer la destination des atomes de carbone quittant la solution solide, l'évolution des lamelles riches en carbone au cours du vieillissement post-tréfilage a été étudiée.

3.2 Evolution des lamelles riches en carbone au cours du vieillissement posttréfilage

Les atomes de carbone qui quittent la solution solide pourraient éventuellement diffuser vers les zones riches en carbone au cours du vieillissement, comme l'avait proposé MAURY [MAU 08]. Ainsi, en utilisant un protocole similaire à ce qui a été réalisé pour la ferrite, les concentrations des zones riches en carbone pour chaque état de vieillissement ont été mesurées. A nouveau, le choix des sous-volumes sélectionnés pour les mesures a été effectué avec précaution : ces derniers sont pris les plus grands possibles pour permettre l'analyse du plus grand nombre d'atomes tout en veillant à ne pas être perturbé par les "ondulations" des lamelles riches en carbone dans lesquelles les volumes sont prélevés afin d'éviter de sélectionner des zones ferritiques qui viendraient fausser les mesures. Les teneurs en carbone ainsi déterminées sont reportées dans l'histogramme de la figure IV.23.



FIGURE IV.23: Histogramme représentant la teneur en carbone dans les zones riches en carbone pour chaque état de vieillissement étudié. Les valeurs reportées ici correspondent à la moyenne des teneurs en carbone obtenues dans deux sous-volumes de 1,5x6x25 nm³ sélectionnés dans chaque lamelle étudiée dans les trois pointes A, B et C.

Il apparait ainsi qu'aucune tendance concernant l'évolution de la teneur en carbone des ex-lamelles de cémentite ne peut être définie à partir de ces résultats. Cette conclusion peut néanmoins être expliquée par l'hétérogénéité des lamelles en sortie de tréfilage (figure III.18) qui pourrait persister au cours du vieillissement. Il ne semble donc pas possible, à priori, d'associer

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

le départ des atomes de carbone de la ferrite à un enrichissement des ex-lamelles de cémentite dissoute au cours du tréfilage.

Afin d'affiner cette analyse des lamelles riches en carbone, des cartographies chimiques en deux dimensions ont été dressées pour différentes profondeurs d'analyse, pour les trois états de vieillissement étudiés provenant de la même pointe. Les figures IV.24, IV.25 et IV.26 permettent alors de comparer les résultats obtenus sur l'une d'entre elles.

A nouveau, aucune différence notable ne semble visible entre les cartographies réalisées sur ces trois états : ils exhibent tous des fluctuations importantes de la concentration en carbone au sein de ce que nous appellons des lamelles "riches en carbone", entre des zones stœchiométriques à 25% atomique et des zones fortement sous-stœchiométriques autour de 10% atomique. Le vieillissement ne semble pas avoir d'effet marqué, à priori, sur cette alternance de composition. Néanmoins, les fragments de cémentite qui n'ont pas été dissouts suite à l'étape de tréfilage peuvent venir masquer la présence de précipités riches en carbone nouvellement formés au cours du vieillissement. Pour tenter de distinguer les résidus de cémentite de potentiels carbures reprécipités, il est possible de s'intéresser à la répartition du silicium, de façon analogue à ce qui a été réalisé au chapitre III. En effet, comme précédemment évoqué, le silicium étant beaucoup moins mobile que le carbone au sein de la ferrite (tableau III.5), seules des analyses de résidus de cémentite non dissoute pourraient montrer une répartition d'équilibre du silicium entre les deux phases en présence, les temps et températures mis en jeu au cours du vieillissement étant trop faibles pour permettre la redistribution du silicium autour des précipités nouvellement formés.

Ainsi, des profils de concentration en carbone et silicium ont été réalisés à travers les zones dont la teneur en carbone est proche de la stœchiométrie de la cémentite, détectées à partir des cartographies chimiques 2D. La figure IV.27 représente les profils de concentration obtenus pour deux globules riches en carbone, détectés dans les deux états vieillis à l'ambiante (un mois et demi et neuf mois environ).

De façon analogue à ce qui a été observé à l'état t_0 , la répartition préférentielle du silicium dans la ferrite et notamment aux interfaces ferrite / cémentite semble être respectée, signifiant, d'après le raisonnement mené plus haut, que ces zones ne devraient pas correspondre à une reprécipitation des atomes de carbone après vieillissement mais seraient des résidus de cémentite non dissoute. Ainsi, bien que la concentration maximale en carbone mesurée à travers le globule observé à l'état vieilli un mois et demi à l'ambiante, soit proche des teneurs en carbone reportées habituellement pour les carbures intermédiaires de type ϵ ou η (aux alentours de 30% atomique), il n'est pas possible, à priori, d'associer ce globule très riche en carbone à un phénomène de précipitation au cours du vieillissement. Ce dernier point permet alors d'introduire un des inconvénients de la SAT. Cette technique ne fournissant aucune information cristallographique, une différence de structure entre deux carbures de compositions relativement proches peut passer inaperçue. Ceci montre une nouvelle fois l'intérêt que pourrait présenter la mise en place d'un protocole d'observation in-situ par microscopie électronique en transmission, déjà discuté précédemment.

Finalement, les analyses des observations par SAT ne permettent pas de mettre en évidence d'évolution significative des lamelles riches en carbone au cours du vieillissement post-tréfilage. La question de la destination des atomes de carbone qui quittent la cémentite reste toujours en suspens : le scénario proposé précédemment à partir du suivi des évolutions microstructurales Chapitre IV – Evolutions microstructurales au cours du vieillissement post-tréfilage





FIGURE IV.24: Cartographies de la composition en carbone en 2D pour différentes profondeurs d'analyse dans un sous-volume de 10x10x58 nm³ à l'état t_0 pour $\epsilon = 3,42$ (échantillonnage : 1,5 nm).

FIGURE IV.25: Cartographies de la composition en carbone en 2D pour différentes profondeurs d'analyse dans un sous-volume de 17x17x35nm³ à l'état vieilli un mois et demi à l'ambiante pour $\epsilon = 3,42$ (échantillonnage : 1,5 nm).



FIGURE IV.26: Cartographies de la composition en carbone en 2D pour différentes profondeurs d'analyse dans un sous-volume de 17,5x17,5x83 nm³ à l'état vieilli neuf mois à l'ambiante pour $\epsilon = 3,42$ (échantillonnage : 1,5 nm).



FIGURE IV.27: Reconstructions 3D de deux sous-volumes sélectionnés à travers des lamelles riches en carbone, au niveau de zones présentant des teneurs en carbone proches de la stœchiométrie de la cémentite, accompagnées par les profils de concentration en carbone et en silicium (épaisseur du volume d'échantillonnage de 1 nm) pour (a) un état vieilli un mois et demi à l'ambiante et (b) un état vieilli neuf mois à l'ambiante. Les trois états correspondent à un échantillon déformé à $\epsilon = 3,42$. Les barres d'incertitude correspondant aux fluctuations statistiques sont représentées en légère transparence.

par les techniques de caractérisation indirectes et globales n'a pas pu être validé à ce stade de l'étude. Mais comment expliquer qu'aucune évolution microstructurale n'ait été observée suite à cette étude du vieillissement par SAT quand, simultanément, nous notons des variations incontestables de PTE accompagnées de pics exothermiques sur les thermogrammes de DSC?

3.3 Synthèse des résultats et discussion

Les observations directes par SAT de l'effet du vieillissement sur la microstructure perlitique tréfilée hors d'équilibre ont nécessité la mise en place d'un protocole original afin de s'affranchir des hétérogénéités microstructurales des fils liées aux disparités de niveau d'écrouissage des différentes colonies perlitiques suite au tréfilage. En effet, ce protocole, reposant sur l'analyse par SAT d'une même pointe à l'état t_0 puis après deux vieillissements successifs à température ambiante (autour de 25°C), permet d'étudier les mêmes lamelles dans les trois états de vieillissement dans l'idée d'aborder la problématique de la façon la plus analytique possible. Toutefois, les analyses à l'état t_0 présentées au chapitre III ont rapidement mis en évidence une hétérogénéité à l'échelle même des lamelles : après tréfilage, les lamelles de ferrite présentant des fluctuations de concentration en carbone (pouvant aller localement de 0,1 % jusqu'à 1,2 % atomique) sont séparées par des lamelles riches en carbone composées d'une alternance de régions proches de la stœchiométrie de la cémentite (25 % atomique) et de régions fortement sous-stœchiométriques

(10 % atomique voire moins). Ces fortes disparités au sein des lamelles rendent évidemment la comparaison des différents états de vieillissement compliquée bien que les zones analysées soient très proches.

Ainsi, aucune évolution microstructurale flagrante liée au vieillissement ne semble pouvoir être mise en évidence à partir de la simple comparaison visuelle des reconstructions en trois dimensions comme l'illustre la figure IV.21. Des analyses plus approfondies des deux phases ont alors été effectuées et ont permis de mettre en évidence la diminution de la teneur en carbone au cours du vieillissement des lamelles de ferrite sursaturées en sortie de tréfilage. Néanmoins, la destination de ces atomes de carbone n'a pu être déterminée : aucune ségrégation, ni précipitation n'a été observée dans les lamelles de ferrite et l'analyse plus poussée des ex-lamelles de cémentite n'a pas permis de conclure sur leur enrichissement en carbone comme avait pu le proposer MAURY [MAU 08]. Cette différence peut toutefois provenir de la taille des zones analysées. En effet, la profondeur des analyses obtenue dans les travaux de MAURY étant plus faible que celle de la présente étude, il est possible que l'enrichissement observé dans les zones riches en carbone suite au vieillissement ne soit qu'un effet lié aux hétérogénéités de concentration intrinsèque à la microstructure déformée. Ce point pourrait ainsi illustrer la problématique du caractère extrêmement local de la SAT vis à vis de la microstructure fortement hétérogène de l'acier perlitique écroui.

Dans tous les cas, l'absence d'évolution microstructurale significative au cours du vieillissement ne semble pas être une conclusion satisfaisante puisque les résultats de PTE et de calorimétrie indiquent clairement, de leur côté, qu'au cours des traitements de vieillissement, plusieurs mécanismes métallurgiques se succèdent et modifient la microstructure perlitique hors équilibre. Ceci est appuyé par la même occasion par les évolutions des propriétés mécaniques au cours du vieillissement. Ce dernier point sera discuté dans la suite de ce chapitre.

En attendant, comment interpréter ce désaccord entre techniques globales indirectes et technique locale directe ? En d'autres termes, pourquoi aucune évolution microstructurale n'est détectée par SAT ? Où vont les atomes de carbone qui quittent la ferrite ? Plusieurs éléments de réponse peuvent être avancés.

En premier lieu, il est envisageable que les modifications de microstructure associées au phénomène de vieillissement n'ait lieu ni au sein des lamelles de ferrite, ni au sein des ex-lamelles de cémentite, mais plutôt aux interfaces entre les deux phases. En effet, il a été rapporté par plusieurs auteurs [SEV 91, LAN 95] que les interfaces ferrite / cémentite sont le lieu de stockage privilégié des dislocations car l'espacement interlamellaire devient inférieur à la taille moyenne des cellules de dislocations au cours du tréfilage. Ainsi, ces zones interfaciales pourraient probablement attirer les atomes de carbone qui quittent la ferrite sursaturée au cours du vieillissement et être le siège principal du phénomène de ségrégation et de précipitation de carbures intermédiaires. Cependant, comme expliqué au chapitre III, l'étude de l'évolution des interfaces par SAT n'est pas considérée ici car elle peut être biaisée par des artefacts de mesure influençant de manière notable les gradients de concentration en carbone à travers les lamelles ou ex-lamelles de cémentite, ne permettant pas de conclure sur ce point.

Toutefois, d'autres hypothèses peuvent aussi être proposées pour expliquer qu'aucune évolution claire ne soit visible. Ces dernières sont énumérées ci-dessous.

 Les quantités de carbone mises en jeu au cours du vieillissement (ségrégation et précipitation) sont trop faibles vis à vis des quantités présentes dans les lamelles riches en carbone :

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

un retour du carbone vers ces ex-lamelles de cémentite pourrait ne pas être détecté.

- Les phénomènes liés au vieillissement ont-ils lieu au cours du temps de préparation des pointes à l'ambiante? En effet, bien que ce temps soit court (environ 45 minutes), il est envisageable que le vieillissement soit accéléré par la relaxation des contraintes liée au prélèvement de la pointe dans le fil.
- Les mécanismes et cinétiques de vieillissement sont-ils les mêmes au sein d'une pointe de taille nanométrique que dans le matériau massif d'origine étudié par les techniques de caractérisation globales et indirectes?
- De par la méthode de préparation des pointes, les volumes analysés correspondent au coeur des fils. Or, une hétérogénéité coeur / peau pourrait exister et les phénomènes de vieillissement pourraient éventuellement être localisés majoritairement en peau, bien que cette hypothèse soit en contradiction avec les mesures de PTE réalisées sur un fil ayant subi une dissolution superficielle (page 108).
- Les analyses réalisées ne sont peut être pas représentatives de ce qu'il se passe au cours du vieillissement. En effet, l'étude récente de ZHANG et al. [ZHA 13] montrent que différents types de colonies perlitiques peuvent être distingués en fonction de leur orientation initiale avant tréfilage. D'après les auteurs, les densités de dislocations au sein des différentes colonies perlitiques sont plus ou moins élevées et pourraient ainsi, peut être, présenter des comportements au vieillissement dissemblables. Or, la préparation électrochimique utilisée pour élaborer les pointes pourrait favoriser la sélection des colonies perlitiques possédant les plus faibles espacements interlamellaires ¹ qui, d'après ZHANG et al., présenteraient les plus faibles densités de dislocations.

Bien que les trois premiers points soient inévitables puisque liés au matériau et au prélèvement même d'une pointe dans le matériau massif, les deux dernières propositions pourraient éventuellement être contournées en utilisant un protocole de prélèvement des échantillons sous FIB (Focused Ion Beam) dans le but de pouvoir sélectionner des régions en surface du fil voire même de sélectionner le type de colonie perlitique à analyser [ZHA 13]. Notons malgré tout que les temps de préparation sous FIB sont longs et pourraient induire un vieillissement non intentionnel de la microstructure.

Dans tous les cas, bien qu'aucune ségrégation ni précipitation des atomes de carbone n'ait pu être mise en évidence à partir de ces observations, le scénario proposé précédemment n'est en aucun cas infirmé. En effet, les différents artefacts de mesure cités peuvent potentiellement expliquer l'absence d'évolution visible.

En conclusion, peu d'évolutions microstructurales ont pu être observées entre un état brut de tréfilage et les deux états vieillis à l'ambiante. Le résultat le plus probant de l'étude réside dans les mesures de concentration en carbone de la ferrite qui viennent valider les conclusions de l'étude par techniques indirectes : la teneur en carbone dans la ferrite diminue avec le vieillissement. Néanmoins, aucune information concernant la destination de ces atomes de carbone n'a pu être obtenue : aucune ségrégation, ni précipitation n'a pu être observée. Ceci n'infirme en rien les hypothèses de mécanismes de vieillissement proposées précédemment du

1. Ce phénomène est lié au fait que les colonies perlitiques présentant des distances lamellaires faibles sont aussi celles qui présentent le taux de dissolution de la cémentite le plus élevé [SAU 01] les rendant plus difficiles à attaquer, comme dans le cas de la formation des phases blanches en surface des rails ferroviaires [ZHA 06]. fait de la précision relative de la SAT et des importants artefacts de mesures qui pourraient venir masquer les éventuelles évolutions microstructurales recherchées.

4 Relations microstructure-propriétés mécaniques avec le vieillissement

Le vieillissement venant d'être étudié d'un point de vue phénoménologique, il reste maintenant à définir l'influence de ce vieillissement post-tréfilage sur les propriétés mécaniques des fils et plus particulièrement sur leur comportement en traction, l'essai de traction étant effectivement le test industriel de référence pour caractériser le fil unitaire avant assemblage.

4.1 Protocole expérimental

144

Dans cette partie, les cinétiques de vieillissement suivies au travers des essais de traction ont été obtenues selon un protocole similaire à celui utilisé pour les mesures de PTE. Toutefois les essais de traction étant destructifs, les traitements ne sont pas cumulatifs et chaque mesure correspond à une moyenne réalisée sur trois essais pour limiter l'effet d'une éventuelle hétérogénéité de microstructure sur les résultats.

Les cinétiques de vieillissement ont été définies en suivant trois grandeurs caractéristiques des courbes de traction représentées sur la figure II.28 : la résistance mécanique Rm, la limite d'élasticité $Rp_{0,2}$ et l'allongement total à rupture At. De façon analogue à ce qui a été réalisé dans le cadre des mesures de PTE, nous nous sommes intéressés à la variation des trois grandeurs caractéristiques mesurées entre l'état brut de tréfilage t_0 et un état traité pendant un temps t à la température $T : \Delta P(T, t) = P(T, t) - P(t_0)$ (avec P la grandeur caractéristique considérée).



FIGURE IV.28: Evolution des courbes de traction (contrainte vraie vs déformation vraie) au cours du vieillissement sur un échantillon déformé à $\epsilon = 3,05$.

Notons qu'une analyse plus fine a été réalisée en traçant les courbes contrainte vraie - déformation vraie (figure IV.28) et en suivant le coefficient d'écrouissage $(d\sigma/d\epsilon)$ au cours du

vieillissement. Toutefois, cette étude n'a pas permis d'obtenir de résultats exploitables du fait notamment de la présence présumée de contraintes internes hétérogènes dans les échantillons, qui peuvent avoir une influence non négligeable sur l'allure des courbes de traction, et donc sur la détermination des caractéristiques mécaniques. Ce dernier point pourrait être également à prendre en compte lors du suivi de la limite d'élasticité au cours du vieillissement puisque l'allure "arrondie" des courbes de traction peut être interprétée par une distribution de cette propriété, certainement liée aux contraintes internes comme avait pu le proposer MAURY [MAU 08]. Néanmoins, cette dernière avait pu montrer qu'un vieillissement d'une heure à 150°C ne modifiait globalement pas ces contraintes de façon significative, laissant supposer qu'il est malgré tout possible de suivre une limite d'élasticité moyenne au cours de nos vieillissements.

4.2 Résultats expérimentaux

Les figures IV.29, IV.30 et IV.31 représentent les cinétiques de vieillissement suivies respectivement par la résistance mécanique, la limite d'élasticité et l'allongement total à rupture pour les échantillons correspondant aux déformations rationnelles de 1,52; 3,05; 3,42 et 3,81.

D'après ces résultats, il est possible de distinguer le comportement des échantillons les moins déformés ($\epsilon = 1,52$ et 3,05) des deux échantillons les plus écrouis ($\epsilon = 3,42$ et 3,81). En effet, dans le premier cas, il apparait clairement que le vieillissement produit un renforcement progressif (augmentation de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité) associé à une perte de ductilité (diminution de l'allongement à rupture). Ce phénomène est suivi, pour les vieillissements à 150°C les plus longs, par un léger adoucissement du matériau (diminution de la résistance et augmentation de la ductilité). Dans le cas des échantillons fortement écrouis, au contraire, les cinétiques de vieillissement semblent perturbées et difficilement définissables : la fragilité des fils ne permet pas de déterminer leur limite d'élasticité et semble être à l'origine des variations de résistance mécanique négatives observées. Notons néanmoins que cette fragilité semble s'atténuer pour les temps de vieillissement les plus longs à 150°C pour lesquels nous notons une augmentation de ΔRm et de ΔAt , assez importante pour atteindre des valeurs positives cette fois.

Ceci étant dit, afin de simplifier l'analyse, considérons dans un premier temps les deux échantillons les moins déformés. Tout comme dans le cas des mesures de PTE, deux points essentiels sont à relever. Dans un premier temps, plus l'écrouissage des échantillons est important, plus l'amplitude de variation est importante. Dans un second temps, l'augmentation de la température de traitement entraine ici aussi un décalage des cinétiques vers les temps les plus courts rendant compte une nouvelle fois du caractère thermiquement activé des mécanismes métallurgiques mis en jeu.

Des équivalences temps-températures ont ainsi pu être réalisées suivant la relation IV.1 pour chaque grandeur et chaque déformation étudiées. Les résultats obtenus pour les échantillons déformés à $\epsilon = 1,52$ et à $\epsilon = 3,05$ étant fortement similaires, seules les courbes relatives à l'échantillon le plus écroui sont présentées ici (figure IV.32).

Contrairement aux courbes maîtresses d'évolution du PTE, une seule énergie d'activation, de 110 kJ/mol, est nécessaire pour définir les courbes maîtresses d'évolution des caractéristiques mécaniques à 20°C. Il n'est donc pas possible, à priori, de distinguer les deux premiers stades de vieillissement à partir de ces résultats de caractérisation mécanique. Ceci provient certainement d'une dispersion plus importante des données qui pourraient venir masquer le palier séparant les deux stades visibles en PTE. De plus, il est important de remarquer que les traitements



FIGURE IV.29: Cinétiques de vieillissement suivies par mesures de la résistance mécanique Rm en traction, de l'acier perlitique tréfilé à (a) $\epsilon = 1,52$, (a) $\epsilon = 3,05$, (c) $\epsilon = 3,42$ et (d) $\epsilon = 3,81$.



FIGURE IV.30: Cinétiques de vieillissement suivies par mesures de la limite d'élasticité $Rp_{0,2}$ en traction, de l'acier perlitique tréfilé à (a) $\epsilon = 1,52$ et (b) $\epsilon = 3,05$.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MatéIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE IV.31: Cinétiques de vieillissement suivies par mesures de l'allongement total à rupture $Rp_{0,2}$ en traction, de l'acier perlitique tréfilé à (a) $\epsilon = 1,52$, (a) $\epsilon = 3,05$, (c) $\epsilon = 3,42$ et (d) $\epsilon = 3,81$.





FIGURE IV.32: Courbes maîtresses d'évolution à 20°C de (a) la résistance mécanique, (b) la limite d'élasticité et (c) l'allongement total à rupture en traction d'un fil écroui à $\epsilon = 3,05$. Ces courbes ont été obtenues par équivalence temps-température en appliquant une énergie d'activation de 112 kJ/mol. Les traits en pointillés symbolisent la séparation entre les stades de vieillissement détectés par PTE.

thermiques réalisés pour l'étude sont en majorité situés dans le domaine du second stade de vieillissement, comme l'illustrent, sur la figure IV.32, les droites grises en pointillés, représentatives des temps caractéristiques des stades déterminés par PTE. Cette constatation semble alors être à l'origine de la similitude de l'énergie d'activation appliquée ici avec celle du second stade de vieillissement déterminée par mesures de PTE.

Dans tous les cas, il semble que les deux premiers stades de vieillissement puissent être associés à un renforcement du matériau, défini par une augmentation de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité, concomitante à une diminution de l'allongement total à rupture. Au contraire, le troisième stade est caractérisé, de son côté, par une évolution inverse des propriétés mécaniques définissant un adoucissement du matériau.

Le tableau IV.9 répertorie les évolutions des propriétés mécaniques mesurées à la fin du premier et du second stade de vieillissement dans le cas des deux échantillons les moins écrouis.

Diamètre [mm]	Déformation	Premier stade			Second stade		
		$\Delta Rp_{0.2}$	ΔRm	ΔAt	$\Delta Rp_{0.2}$	ΔRm	$\Delta A t$
0,81	1,52	50	50	-0,4	350	150	-1,0
0,38	$3,\!05$	200	100	-0,3	400	150	-0,7

TABLE IV.9: Amplitudes d'évolution des propriétés mécaniques induites par les deux premiers stades de vieillissement mesurées pour les deux échantillons les moins écrouis à partir des courbes maîtresses d'évolutions des propriétés à 20°C. Les variations de $Rp_{0,2}$ et Rm sont données en MPa, les variations de At, quant à elles, sont données en %.

Ces résultats mettent en évidence un durcissement plus marqué au cours du second stade que pendant le premier stade de vieillissement, bien que les mesures de PTE, de leurs côtés, montrent que l'amplitude des deux stades de vieillissement est sensiblement la même. Ceci semble indiquer que le mécanisme associé au second stade de vieillissement a bien un effet durcissant plus important que celui du premier stade, ce qui apparait en adéquation avec les hypothèses avancées pour interpréter ces stades.

Concernant les deux échantillons les plus écrouis ($\epsilon = 3,42$ et $\epsilon = 3,81$), les cinétiques étant trop perturbées pour déterminer l'énergie d'activation nécessaire à l'obtention d'une courbe maîtresse unique à 20°C par la méthode de l'équivalence temps-température utilisée jusqu'ici, nous avons décidé d'imposer l'énergie d'activation déterminée pour les plus faibles déformations, de 110 kJ/mol. Les courbes ainsi obtenues pour la déformation $\epsilon = 3,81$ sont représentées sur la figure IV.33.

Ces courbes maîtresses, ainsi obtenues, montrent que le comportement fragile des fils est notable tout au long du premier et du second stade de vieillissement et que le troisième stade serait à l'origine du regain de ductilité mentionné plus haut, avec le passage de ΔRm en valeurs positives et l'augmentation de l'allongement à rupture.

Avant de poursuivre avec l'analyse plus approfondie de l'influence des stades de vieillissement sur les propriétés mécaniques des fils, il apparait nécessaire de discuter de ces évolutions des caractéristiques mécaniques vis à vis de l'analogie avec la martensite réalisée au cours du chapitre III ainsi qu'au cours de l'analyse des thermogrammes de calorimétrie en début de chapitre. En effet, les hypothèses de scénario de vieillissement tirées des résultats de PTE et de calorimétrie semblent indiquer une forte similitude entre les évolutions microstructurales apparaissant au cours du vieillissement des aciers perlitiques fortement écrouis et celles survenant lors du



FIGURE IV.33: Courbes maîtresses d'évolution à 20°C de (a) la résistance mécanique et (b) l'allongement total à rupture en traction d'un fil écroui à $\epsilon = 3,81$. Ces courbes ont été obtenues par équivalence tempstempérature en imposant une énergie d'activation de 110 kJ/mol. Les traits en pointillés symbolisent la séparation entre les stades de vieillissement détectés par PTE.

revenu des aciers martensitiques. Toutefois, concernant l'évolution des propriétés mécaniques, le durcissement observé dans le cadre des deux premiers stades de vieillissement pour l'acier perlitique écroui est en opposition avec l'adoucissement généralement observé au cours du revenu des aciers martensitiques [SPE 72]. Seuls les aciers possédant une température de début de transformation martensitique (M_s) relativement faible peuvent potentiellement présenter un stade de léger durcissement pour les temps courts et basses températures de vieillissement, du fait de la ségrégation du carbone sur les dislocations. Au contraire, dans le cas de température M_s plus élevée, ce stade a lieu directement au cours de la trempe et aucun durcissement n'est observé par la suite au cours du revenu [SPE 72]. Concernant les précipités de type carbures ϵ , il a été montré qu'ils engendraient un adoucissement contrairement à ce qui se passe dans la ferrite. Toutefois, notons que les temps de traitement mis en jeu dans cette thèse sont plus courts que ceux réalisés dans les études sur les aciers martensitiques. Ainsi, les phénomènes de durcissement liés aux premiers instants de vieillissement pourraient s'en retrouver masqués, notamment lors de la précipitation de petits carbures ϵ cohérents.

Ainsi, malgré des évolutions microstructurales proches, l'analogie entre les deux types d'aciers (ie. martensitique et perlitique écroui) ne semble plus difficile à réalisée pour l'analyse des propriétés mécaniques. Cette constatation, bien qu'étonnante, pourrait éventuellement être expliquée par les différences de structure, de densité de défauts entre les deux aciers, de la localisation des précipités entre les deux types d'acier ou encore de l'hétérogénéité microstructurale de l'acier perlitique contrairement à l'acier martensitique.

Les évolutions des propriétés mécaniques en traction viennent d'être étudiées et confrontées avec les stades de vieillissement détectés par mesures de PTE. Les premières conclusions montrent que les deux premiers stades de vieillissement induisent un renforcement du matériau et qu'à l'inverse, le troisième stade aurait un effet adoucissant sur les propriétés mécaniques. Il est maintenant nécessaire de confronter le scénario de vieillissement proposé précédemment à ces résultats de caractérisation mécanique, dans le but d'apporter des éléments de confirmation aux différents mécanismes proposés.

4.3 Influence des stades de vieillissement sur les propriétés mécaniques

4.3.1 Influence de la ségrégation du carbone sur les dislocations

Il est bien connu que la ségrégation des atomes de carbone autour des dislocations, au cours du vieillissement des aciers, provoque un durcissement important lié à la formation d'atmosphères de COTTRELL bloquant le mouvement des dislocations [COT 49, WIL 60, ELS 93, WAT 03]. Ce phénomène, très étudié dans le domaine des aciers ultra-bas carbone pour application automobile, est à la base du mécanisme de durcissement dit par "bake-hardening" ou BH consistant à durcir les tôles de carrosserie, après emboutissage, par un vieillissement lors de la cuisson de la peinture. Ce terme BH est maintenant utilisé plus généralement pour caractériser l'augmentation de la limite d'élasticité d'un acier au cours d'un vieillissement à des températures quelconques, après une déformation. Cet effet est couramment représenté par la variation de la limite d'élasticité en fonction de la teneur en carbone ségrégée sur les dislocations [MAS 04].

Dans cette idée, la figure IV.34 représente la variation de la limite d'élasticité d'un échantillon tréfilé à $\epsilon = 3,05$ en fonction de la quantité d'atomes de carbone qui quittent la solution solide, déterminée précédemment par mesures de PTE (figure IV.11) au cours du premier stade de vieillissement à 20°C.



FIGURE IV.34: Evolution de la limite d'élasticité au cours du premier stade de vieillissement à 20°C en fonction de la teneur en carbone qui quitte la solution solide sur un échantillon déformé à $\epsilon = 3,05$.

Malgré la dispersion, certainement due majoritairement à l'imprécision de la mesure de la limite d'élasticité du fil, nous retrouvons bien une augmentation linéaire de la limite d'élasticité avec l'augmentation de la teneur en carbone ségrégé sur les dislocations, comme avaient pu le mettre en évidence MASSARDIER *et al.* [MAS 04] dans le cas d'acier ultra-bas carbone (figure I.21). Notons, de plus, la forte similitude entre les pentes obtenues au travers de ces deux études : dans les deux types d'acier, il semble que la ségrégation de 20 ppm de carbone engendre une augmentation de la limite d'élasticité de l'ordre de 40 MPa.

Concernant la résistance mécanique cette fois, d'après la littérature, elle ne devrait pas être sensible à la formation des atmosphères de Cottrell mais seulement à la précipitation de particules autour des dislocations [WIL 60, ZHA 00b, ZHA 00a, ZHA 01]. Or, bien que l'ensemble des travaux de thèse semble converger vers un mécanisme de ségrégation des atomes de carbone sur les dislocations au cours du premier stade de vieillissement, la résistance mécanique évolue de façon identique à la limite d'élasticité, avec la teneur en carbone ségrégé. La même constatation a été faite par LAVAIRE [LAV 01] dans le cas des aciers ultra-bas carbone sans pour autant pouvoir l'expliquer physiquement de manière claire.

D'après le tableau IV.9, ce premier stade de vieillissement semble être sensible à l'écrouissage : à l'exception de la variation de l'allongement à rupture, les propriétés mécaniques augmentent fortement entre la déformation rationnelle de 1,52 et celle de 3,05. Ce résultat est en accord avec le mécanisme de vieillissement proposé puisque plus la teneur en carbone en solution est importante et plus la densité de dislocations est élevée, plus le phénomène de ségrégation attendu devrait être considérable, engendrant ainsi un durcissement plus marqué du matériau.

Notons, enfin, que l'effet de durcissement intrinsèque au phénomène de ségrégation des atomes de carbone interstitiels peut être sous-estimé ici du fait du départ des atomes de carbone de la solution solide. En effet, il a été montré au chapitre III que les atomes de carbone en position interstitielle participaient de façon significative au renforcement du fil au cours de la déformation (figure III.8). Ainsi, leur départ de la ferrite au cours du vieillissement devrait provoquer un adoucissement de l'acier compensé par le durcissement associé à la formation des atmosphères de COTTRELL.

4.3.2 Influence de la précipitation de carbures intermédiaires

Dans une ferrite sursaturée en carbone, suivant la nature des précipités formés, il est possible d'observer soit un durcissement de la matrice, avec les carbures "basse température" ou les carbures ϵ les plus fins, soit un adoucissement de celle-ci, avec les carbures ϵ les plus grossiers ou encore la cémentite [KEH 63, ABE 84]. Ces évolutions sont liées au caractère cohérent ou non du précipité, qui détermine le comportement des dislocations vis à vis de ces précipités (contournement ou cisaillement) ainsi qu'à la fraction volumique et aux dimensions des particules. En règle générale, plus la température de vieillissement est faible, plus les précipités sont cohérents (métastables), petits et finement dispersés et plus l'amplitude du durcissement est importante [LES 61, ABE 84, BIC 85]. Un parallèle avec le système AlCu (zones GP, θ', θ'') semble pertinent. Dans tous les cas, un adoucissement peut être remarqué avec la coalescence de précipités cohérents dont la taille dépasse la taille critique de durcissement, ou éventuellement avec le passage d'un type de précipité à un autre plus stable et grossier, comme dans le cas de la transformation des carbures intermédiaires, de type ϵ ou η , en cémentite.

Ainsi l'évolution des propriétés mécaniques au cours de ce second stade semble en parfaite adéquation avec les résultats obtenus dans les parties précédentes de ce chapitre concernant le mécanisme de vieillissement proposé. Néanmoins, comment expliquer que des précipités engendrant un tel renforcement du matériau n'aient pas été mis en évidence au cours des analyses par SAT? Deux points sont alors à prendre en compte. D'une part, la faible taille de ces précipités ou amas durcissants peut éventuellement rendre leur observation difficile. D'autre part, il se pourrait que leur formation ait lieu à proximité des interfaces entre la ferrite et les exlamelles de cémentite. Or, comme mentionné au chapitre III, l'analyse de ces zones interfaciales

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

est rendue délicate par les différents artefacts de mesure relatifs à l'étude d'un matériau biphasé, ne permettant pas de mettre en évidence de petits amas ou précipités. En outre, cette hypothèse concernant la localisation des précipités semble en bonne adéquation avec le niveau de renforcement mesuré au cours du second stade de vieillissement : la précipitation de fins carbures intermédiaires cohérents ou encore la formation d'amas de carbone pourraient être à l'origine d'un blocage des sources de dislocations situées aux interfaces (figure I.18) expliquant le renforcement du matériau.

D'après le tableau IV.9, le renforcement au cours de ce second stade semble peu influencé par l'écrouissage du fil considéré, contrairement à l'amplitude des variations de PTE mesurées au cours de ce stade. Ceci est relativement étonnant puisque les mesures de PTE montraient que l'amplitude du stade augmentait avec l'écrouissage et que d'autant plus de carbone quittaient la solution solide pour précipiter. Ceci pourrait ainsi indiquer une saturation de l'effet des précipités sur le renforcement. Il serait toutefois nécessaire d'approfondir ce résultat avant de conclure.

En poursuivant le vieillissement, la diminution conjointe de la résistance mécanique ainsi que de la limite d'élasticité, accompagnée par l'augmentation de la ductilité, semble, à son tour, pouvoir correspondre au phénomène de transformation des carbures intermédiaires métastables en cémentite. Ce troisième stade serait à l'origine du regain de plasticité des fils fortement écrouis, fragiles dans les deux premiers stades de vieillissement. Les temps et températures associés à ce troisième stade n'étant pas au cœur de la problématique de ce travail de thèse, aucun renseignement complémentaire n'a permis d'interpréter ce phénomène. Il pourrait toutefois être intéressant d'approfondir ces analyses afin de comprendre comment ce troisième stade peut induire un tel regain de plasticité.

Les cinétiques de vieillissement suivies au travers des essais de traction semblent être compatibles, à priori, avec les mécanismes de vieillissement déterminés au début de ce chapitre. En effet, bien que les deux premiers mécanismes ne puissent être distingués sur les courbes maîtresses d'évolution de propriétés mécaniques à 20 °C, ces deux stades de vieillissement ont pu être associés à un durcissement des fils, ce qui semble en accord avec les mécanismes de ségrégation des atomes de carbone sur les dislocations ainsi que de précipitation de fins carbures intermédiaires cohérents ou d'amas d'atomes de carbone. L'absence de ces petits précipités des analyses réalisées en SAT pourrait alors être expliquée par leur localisation aux interfaces entre la ferrite et les ex-lamelles de cémentite. Le renforcement mesuré au cours de ce second stade serait alors dû à un blocage des sources de dislocations situées dans ces zones interfaciales. Par la suite, l'adoucissement observé pour des temps correspondant au troisième stade de vieillissement permet à nouveau d'appuyer l'hypothèse d'une transformation des carbures intermédiaires en cémentite. Enfin, bien que ce phénomène nécessite une analyse plus approfondie, il semblerait que ce troisième stade soit à l'origine d'un regain de plasticité des fils initialement fragiles en sortie de tréfilage.

5 Le phénomène de vieillissement dynamique

Depuis le début de ce chapitre traitant sur le vieillissement des aciers perlitiques fortement écrouis, seul le vieillissement statique, correspondant au changement de propriétés d'un matériau

au cours du temps à une température donnée, a été étudié. Un autre type de vieillissement doit toutefois être pris en compte dans le cadre de cette étude. Ainsi, cette partie est consacrée à l'étude du vieillissement dynamique, correspondant au vieillissement qui a lieu pendant la déformation plastique au cours du tréfilage sous l'effet de l'échauffement en filière.

Cet échauffement, mal connu du fait notamment des difficultés techniques pour mesurer la température du fil lors de son passage dans la filière, a fait l'objet de différentes études dans le but de le modéliser [ELD 98, LEE 10]. Il a ainsi été montré que la température du fil pouvait atteindre localement plus de 200°C, température d'autant plus importante que le tréfilage est rapide et que la déformation rationnelle est élevée [LEE 10].

Ce phénomène de vieillissement dynamique a ainsi pu être mis en évidence à travers les cinétiques de vieillissement suivies par PTE pour différentes vitesses de tréfilage. En effet, au cours de ces travaux de thèse, l'acier de référence étudié a été tréfilé à 10 m/s et 20 m/s, vitesses correspondant au tréfilage de la dernière filière de la gamme, d'un diamètre de 0,26 mm. Il faut alors noter que dans un schéma de tréfilage conventionnel, la vitesse de tréfilage n'est pas la même quel que soit le diamètre de la filière. En effet la conservation du débit volumique au cours du tréfilage induit obligatoirement une augmentation de la vitesse avec la diminution de la section du fil. Pour connaître les vitesses correspondant aux autres filières, il est nécessaire de considérer l'équation IV.6 où V_i correspond à la vitesse en sortie de filière i et V_j correspond à la vitesse en sortie de filière j, \emptyset_i et \emptyset_j étant leurs diamètres respectifs.

$$V_i = V_j \cdot \frac{\varphi_j^2}{\varphi_i^2} \tag{IV.6}$$

Ainsi, considérons la comparaison des courbes maîtresses d'évolution du PTE à 20°C entre deux fils tréfilés à 6,7 m/s ou 10 m/s et 13,4 m/s ou 20 m/s (en fonction du diamètre du fil considéré) pour une déformation de $\epsilon = 3,42$ et $\epsilon = 3,81$, représentée sur la figure IV.35.

L'analyse des résultats obtenus pour $\epsilon = 3,42$ indique que la vitesse de tréfilage n'a que très peu d'influence sur le vieillissement de l'acier perlitique tréfilé. En effet, les courbes maîtresses obtenues pour les deux vitesses de tréfilage se superposent relativement bien en valeurs relatives et absolues même si l'on peut noter que la courbe (en absolu) de l'acier tréfilé à la vitesse la plus élevée est légèrement décalée vers le haut au début du vieillissement.

Au contraire, la comparaison des courbes maîtresses en valeurs relatives associées à $\epsilon = 3,81$ indique que l'augmentation de la vitesse de tréfilage de 10 m/s à 20 m/s engendre une diminution de l'amplitude de variation du PTE. Si maintenant ces courbes maîtresses sont représentées en valeurs absolues, il apparait que la différence entre les deux courbes est liée au premier stade de vieillissement puisqu'elles se superposent pendant le second stade. Il semble ainsi que la valeur de PTE correspondant à l'état t_0 du fil tréfilé à 20 m/s soit plus élevée que celle du fil tréfilé à 10 m/s.

Cette différence semble donc être interprétable en terme de vieillissement dynamique. En effet, comme évoqué précédemment, la vitesse de déformation de 20 m/s associée à la forte déformation de 3,81 devrait provoquer un échauffement du fil supérieur à celui obtenu pour une vitesse de 10 m/s. Cet échauffement pourrait ainsi favoriser la ségrégation des atomes de carbone sur les dislocations au cours du tréfilage. Le vieillissement statique réalisé par la suite s'en verrait ainsi diminué sans pour autant être modifié du point de vue des mécanismes ni des cinétiques. Au final, la quantité totale de carbone ségrégé devrait être identique à celle correspondant aux atomes ségrégés sur les dislocations au cours d'un vieillissement statique post-tréfilage seul (sans

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE IV.35: Comparaison des courbes maîtresses d'évolution du PTE à 20°C en fonction de la vitesse de tréfilage pour $\epsilon = 3,42$ (a) en valeurs relatives par rapport à l'état t_0 et (b) en valeurs absolues ainsi que pour $\epsilon = 3,81$ (c) en valeurs relatives par rapport à l'état t_0 et (d) en valeurs absolues.

vieillissement dynamique préalable).

Il apparait ainsi qu'il existe un couple vitesse de tréfilage - déformation rationnelle pour lequel le vieillissement dynamique est exacerbé et vient limiter le vieillissement statique post-tréfilage de manière conséquente.

Notons malgré tout qu'un échauffement du fil plus ou moins important est attendu quelle que soit la déformation rationnelle considérée [LEE 10]. Ainsi, un phénomène de vieillissement dynamique d'amplitude plus ou moins élevée pourrait avoir lieu au cours du tréfilage. Bien qu'il ne soit pas possible à priori de le quantifier aisément du fait du manque d'information au sujet des températures mises en jeu, il est nécessaire de garder à l'esprit que ce phénomène pourrait induire la sous-estimation des quantités de carbone ségrégées sur les dislocations au premier stade de vieillissement (figure IV.11). Ceci est conforté par le fait que les quantités de carbone ségrégées au cours du premier stade du vieillissement statique sont relativement faibles (< 100 ppm). Or, dans un acier fortement déformé, la saturation des dislocations est obtenue pour des teneurs en carbone plus élevées laissant supposer que du carbone a déjà ségrégé sur les dislocations au cours du tréfilage. Néanmoins, bien qu'il puisse avoir un effet sur l'amplitude du premier stade

notamment, le vieillissement dynamique ne remet en aucun cas en cause les hypothèses avancées jusque là concernant les mécanismes métallurgiques et les cinétiques associés aux deux stades.

6 Conclusion du chapitre IV

L'objectif principal de ce chapitre consistait à déterminer les mécanismes physiques mis en jeu au cours du vieillissement des fils d'acier perlitique fortement écrouis, permettant un retour de la microstructure hors d'équilibre en sortie de tréfilage vers un état thermodynamiquement plus stable. Dans ce cadre, le couplage des techniques indirectes globales que sont le PTE et la calorimétrie différentielle à balayage, associées à une caractérisation mécanique au cours du vieillissement, ont permis de mettre en évidence l'existence de trois stades de vieillissement à 20°C.

Ainsi, le premier stade a pu être assimilé à un phénomène de ségrégation des atomes de carbone sur les dislocations, engendrant un durcissement de l'acier par épinglage de ces dernières comme l'avaient déjà suggéré un certain nombre d'auteurs [YAM 76, KEM 90, BUO 98]. L'identification de ce phénomène est fondée sur la détermination de son énergie d'activation, de l'ordre de 90 kJ/mol, à partir des équivalences temps-température effectuées sur les cinétiques de PTE ainsi qu'à partir de la méthode de KISSINGER permettant d'analyser les thermogrammes de calorimétrie. De la même façon, il a pu être montré que l'exposant temporel de $^{2}/_{3}$, proposé par Cottrell et BILBY [COT 49] ainsi que par HARPER [HAR 51] pour la formation d'atmosphères de COTTRELL, permettait d'obtenir un ajustement de la cinétique du premier stade très satisfaisante, appuyant ainsi l'hypothèse du mécanisme de ségrégation des atomes de carbone sur les dislocations. Une estimation de la quantité de carbone ségrégée à travers les mesures de PTE et de résistivité électrique ont permis de mettre en évidence que, bien que croissante avec la déformation rationnelle du fil, elle reste faible vis à vis de la teneur en carbone remise en solution solide suite à la dissolution de la cémentite. Il en découle que, suite à ce premier stade de vieillissement, la ferrite reste sursaturée en carbone ce qui explique par conséquent l'existence d'un second stade de vieillissement.

Ce deuxième mécanisme de vieillissement a ainsi été associé à une précipitation de carbures intermédiaires, de façon analogue au second stade de vieillissement d'aciers martensitiques [MIT 88, MOR 01, WAT 06], contrairement aux études antérieures qui expliquaient les évolutions microstructurales dans cette gamme de température par une dissolution thermiquement activée de la cémentite [YAM 76, KEM 90, BUO 98, AER 96, TAK 12]. Cette conclusion repose sur l'analyse des courbes de PTE (qui n'est pas compatible avec l'hypothèse d'une dissolution de la cémentite au cours du vieillissement) et sur l'énergie d'activation de 110 kJ/mol environ, déterminée à partir des équivalences temps-température des mesures de PTE ainsi que des analyses calorimétriques. Cette valeur est en effet semblable à celle relevée pour la précipitation de carbures intermédiaires de type ϵ ou η dans la martensite. De plus, l'exposant d'AVRAMI de $1/_3$, imposé d'après les travaux de LEMENT et COHEN [LEM 56] pour l'ajustement des courbes maîtresses dans cette gamme de couples temps-température, fournit une courbe modèle très convaincante. Enfin, la localisation de ces précipités ou amas au niveau des interfaces entre la ferrite et les ex-lamelles de cémentite pourrait être à l'origine du blocage des sources de dislocations situées aux interfaces ce qui permettrait d'expliquer le durcissement significatif des fils au cours du second stade de vieillissement.

Aussi, l'adoucissement des fils observé avec l'apparition du troisième stade de vieillissement

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

semble pouvoir être interprété par une transformation de ces fins précipités cohérents ou semicohérents en carbures plus stables et plus grossiers de type cémentite. Ceci est appuyé par la détermination de l'énergie d'activation de ce troisième stade à partir des analyses calorimétriques. En effet, l'énergie déterminée, de l'ordre de 190 kJ/mol, est fortement similaire à celle correspondant à la précipitation de cémentite [MIT 88, MOR 01, WAT 06] au cours du revenu de martensites.

Bien que l'ensemble de ces résultats convergent vers un scénario de vieillissement solide, l'illustration de ces conclusions à travers l'utilisation d'une technique directe telle que la SAT aurait été souhaitable pour confirmer l'ensemble des phénomènes proposés. Cependant, les analyses réalisées n'ont pas permis de mettre en évidence d'importantes évolutions microstructurales au cours du vieillissement. Seule une diminution de la concentration en carbone de la ferrite a été observée, validant ainsi les conclusions de l'étude par techniques indirectes. Néanmoins, le devenir de ces atomes de carbone qui quittent la solution sursaturée n'a pas pu être défini à partir de ces résultats. Ceci n'invalide pas pour autant le scénario proposé précédemment puisque les différentes évolutions microstructurales recherchées pourraient être masquées par différents artefacts de mesures. Finalement, dans le but de confirmer de façon directe la présence de tels précipités et déterminer leur nature exacte, une analyse approfondie en microscopie électronique en transmission pourrait être nécessaire. Toutefois, l'hétérogénéité de la microstructure rend la détection de ces précipités difficiles et un protocole de suivi du vieillissement in-situ en microscopie, similaire à celui utilisé en SAT, devrait être développé.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de contribuer à la compréhension des mécanismes microstructuraux mis en jeu lors de la déformation plastique et du vieillissement post-tréfilage d'un acier perlitique à 0,9 % massique en carbone fortement écroui. Une approche originale combinant principalement des techniques de caractérisation globales et indirectes a été mise en place afin d'apporter un faisceau d'éléments permettant de converger vers un scénario commun. Le choix de cette stratégie expérimentale a reposé essentiellement sur la difficulté manifeste des études antérieures à aboutir à une conclusion commune. En effet, l'hétérogénéité de la microstructure écrouie ou encore le vieillissement non-intentionnel après tréfilage à température ambiante ne semblent pas toujours être pris en compte dans la littérature et pourraient conduire à d'importantes différences.

Ainsi, dans un premier temps, un protocole de stockage des échantillons après tréfilage a été mis en place. En effet, les cinétiques d'évolution des mesures de PTE à 20°C ont indiqué qu'une évolution microstructurale des échantillons écrouis avait lieu dès les premiers instants du vieillissement, mettant en évidence la nécessité de bloquer ce vieillissement non intentionnel avant analyse. Après différents essais, la température de stockage des échantillons a été fixée à -80°C sur le long terme. La mise en place de ce protocole a ainsi constitué un point primordial dans la suite des travaux de thèse puisqu'il a été le garant de la conservation de la microstructure brute de tréfilage avant les différentes analyses. Cette maîtrise du vieillissement post-tréfilage peut permettre d'interpréter les différences de résultats entre la présente étude et les données de la littérature.

Par la suite, le suivi par PTE, spectroscopie mécanique et résistivité électrique de l'évolution du matériau en sortie de tréfilage (état t_0) en fonction de la déformation rationnelle a permis d'identifier deux tendances distinctes de l'évolution des propriétés étudiées avec la déformation. Ainsi, pour les déformations inférieures à 1,5, seules des évolutions morphologiques de la perlite telles que l'affinement et l'alignement lamellaire, ont été détectées à l'aide des trois techniques expérimentales. Concernant les déformations rationnelles supérieures à 1,5, les trois méthodes de caractérisation ont montré une augmentation de la teneur en carbone en solution solide dans la ferrite, indiquant ainsi l'apparition du phénomène de dissolution de la cémentite assistée par les fortes déformations plastiques, déjà reportée dans la littérature. L'apport principal de ce travail de thèse dans le cadre du suivi des évolutions microstructurales au cours du tréfilage repose donc sur la concordance des trois techniques expérimentales concernant la localisation des atomes de carbone provenant de la cémentite après sa décomposition. Les résultats ont en effet indiqué de façon fiable que ces atomes se trouvent, au moins en partie, en solution dans la ferrite en sortie de tréfilage et viennent réfuter certaines études qui proposent, de leur côté, une ségrégation des atomes de carbone, provenant de la cémentite, sur les défauts microstructuraux formés au cours de l'écrouissage ou encore celles qui associent la décomposition de la cémentite à un phénomène thermiquement activé au cours du vieillissement post-tréfilage.

Les estimations des quantités moyennes de carbone dissout dans la ferrite, réalisées à partir des mesures de PTE et de résistivité électrique et confirmées par la suite par analyse en SAT, indiquent clairement une sursaturation de la ferrite en carbone pouvant atteindre localement plus de 1 % atomique. Cette sursaturation semble pouvoir être expliquée par la formation d'une maille "pseudo-martensitique" assistée par déformation plastique. Cette microstructure obtenue après tréfilage apparaît ainsi être hors équilibre, ce qui justifie le phénomène de vieillissement post-tréfilage observé, associé à un retour de la microstructure à un état énergétiquement plus stable.

Cette évolution de la microstructure fortement écrouie au cours d'un vieillissement posttréfilage a, par la suite, été étudiée à travers le couplage de deux techniques de caractérisation indirectes globales, le PTE et la calorimétrie, associées à une caractérisation mécanique au cours du vieillissement. L'ensemble de ces techniques ont ainsi permis de mettre en évidence trois stades de vieillissement à 20°C.

Ainsi, un premier stade de vieillissement, associé à une phase de durcissement, et présentant une énergie d'activation de l'ordre de 90 kJ/mol et un exposant d'AvRAMI de $^2/_3$, a pu être identifié comme un phénomène de ségrégation des atomes de carbone présents en sursaturation dans la ferrite, sur les défauts microstructuraux créés au cours de la déformation plastique. Du point de vue des propriétés mécaniques, cette ségrégation semble provoquer un durcissement de l'acier comparable à celui des aciers dits à "bake-hardening", avec une augmentation de la limite d'élasticité d'environ 40 MPa pour une quantité de carbone ségrégée de l'ordre de 20 ppm. Les estimations des quantités de carbone mises en jeu semblent d'ailleurs indiquer que la sursaturation de la ferrite persiste après ce premier stade de vieillissement pouvant ainsi justifier en partie l'existence d'un second mécanisme.

Celui-ci, présentant une énergie d'activation de l'ordre de 110 kJ/mol et un exposant d'AVRAMI de $^{1}/_{3}$, a été assimilé à la formation d'amas de carbone ou encore à la précipitation de carbures intermédiaires, de façon analogue à ce qui est observé au cours du revenu d'aciers martensitiques. Néanmoins, aucune observation en microscopie électronique en transmission de ces précipités n'a pu être réalisée, empêchant ainsi la détermination de leur nature exacte. Seule une hypothèse concernant leur localisation au niveau des interfaces entre la ferrite et les ex-lamelles de cémentite a pu être avancée pour rendre compte à la fois de l'important durcissement relatif à ce stade de vieillissement et de l'absence de confirmation visuelle de l'existence de ces précipités par SAT. En effet, la mise en évidence par SAT de tels amas ou fins précipités dans les zones interfaciales est rendue difficile par les différents artefacts de mesure ainsi que par l'hétérogénéité intrinsèque du matériau. Cette localisation des précipités pourrait alors induire un blocage des sources de dislocations situées aux interfaces et justifier ainsi du durcissement significatif mesuré au cours du second stade de vieillissement.

Un adoucissement de l'acier a ensuite pu être noté avec l'apparition d'un troisième stade de vieillissement. En continuant l'analogie avec le revenu des aciers martensitiques, ce nouveau mécanisme possédant une énergie d'activation de l'ordre de 190 kJ/mol, a pu être lié à la transformation des carbures intermédiaires en cémentite, plus stable.

Ce scénario est résumé schématiquement sur la figure ci-dessous.



Bien que l'ensemble des techniques globales indirectes utilisées semblent corroborer ce scénario, aucune observation directe des phénomènes proposés n'a pu être réalisée par SAT. Seule une diminution de la teneur en carbone dans la ferrite a pu être mesurée au cours d'un vieillissement in-situ à température ambiante à l'aide de cette technique. Malgré le fait que cette méthode n'apporte pas de confirmation visuelle au scénario décrit ci-dessus, elle ne l'invalide pas pour autant puisque plusieurs artefacts de mesure pourraient expliquer qu'aucune évolution microstructurale ne soit observée. Dans ce cadre, la première perspective de ces travaux de thèse concerne la mise en place d'une analyse approfondie de la microstructure au cours du vieillissement par microscopie électronique en transmission, technique qui a l'avantage d'être sensible à la cristallographie. Néanmoins, afin d'être pertinente, cette étude devra prendre en compte la forte hétérogénéité de la microstructure perlitique après écrouissage. Un protocole d'observation in-situ devra donc être employé afin de tenir compte de l'effet du vieillissement seulement. Il sera alors nécessaire de poursuivre le développement de la technique de préparation de lames minces permettant de limiter au maximum le vieillissement non intentionnel à température ambiante avant analyse.

Dans l'idée de confirmer l'hypothèse de précipitation de carbures au cours du vieillissement, l'approfondissement de l'analyse en spectroscopie mécanique concernant l'influence de l'amplitude de sollicitation sur le frottement intérieur du matériau, présentée en annexe H, pourrait être utile. En effet, les précipités, en jouant le rôle d'ancreurs des dislocations, peuvent venir modifier la longueur libre moyenne des dislocations et ainsi perturber la réponse anélastique de l'acier. Il serait alors nécessaire de réaliser un suivi cinétique plus fin afin de pouvoir discriminer les deux premiers stades de vieillissement et de pouvoir mettre clairement en évidence la présence de précipités.

Suite à la définition relativement fine des mécanismes métallurgiques mis en jeu au cours
du vieillissement à basse température, la prochaine étape serait de déterminer l'influence de certains paramètres relatifs au produit ou bien au procédé d'élaboration, sur les mécanismes de vieillissement et notamment leurs cinétiques. Dans cette idée, une analyse de l'effet de la composition a été entamée. Il a ainsi pu être mis en évidence que des variations de 0,1 % massique de carbone ou 0,22 % de chrome ne paraissaient pas être des leviers pertinents pour modifier les cinétiques de vieillissement des aciers perlitiques fortement écrouis. A partir de là, il est possible de s'interroger sur l'influence d'une variation de composition plus importante ou encore sur le choix des éléments d'alliage. Ainsi, le même type d'analyse pourrait être réalisé en considérant cette fois, par exemple, l'effet du silicium ou du manganèse qui pourraient avoir un effet sur la stabilité de la cémentite d'après certaines études de la littérature, ou encore une influence sur les cinétiques de vieillissement.

De la même façon, l'étude de l'influence des paramètres du procédé d'élaboration tels que la vitesse de tréfilage ou encore le taux de réduction de la gamme de tréfilage sur les cinétiques et les amplitudes des mécanismes de vieillissement pourrait permettre de proposer des préconisations de solutions techniques en vue de limiter les effets du vieillissement sur les propriétés des fils.

Notons néanmoins que, suite à ce travail de thèse, et aux nombreuses études réalisées en amont, il semble utopique de pouvoir bloquer le vieillissement des aciers perlitiques fortement écrouis. Les deux axes de recherches proposés en perspective concernant la composition et les paramètres de procédé d'élaboration, devront donc être envisagés comme de potentiels "retardateurs" des mécanismes de vieillissement, qui pourraient ainsi permettre de faciliter l'assemblage des fils fins après tréfilage.

Annexe A

La gamme de tréfilage

N°Filière	17,5 %						
	Diamètre (μm)	ϵ	Vitesse de tréfilage (m/s)	Vitesse de déformation (s^{-1})			
1	1592	0,17		$1,9.10^2$			
2	1456	0,35		$2,1.10^2$			
3	1323	$0,\!54$		$2,3.10^2$			
4	1194	0,75		$2,6.10^2$			
5	1093	0,92		$2,7.10^2$			
6	989	$1,\!13$	~ 0.2	$3,1.10^2$			
7	902	1,31	$\approx 0,3$	$3,3.10^2$			
8	816	1,51		$3,7.10^2$			
9	739	1,71		$4,1.10^2$			
10	673	1,89		$4,5.10^{2}$			
11	610	2,09		$5,0.10^2$			
12	556	$2,\!27$		$5,4.10^2$			
13	508	2,46	2,57	$2,7.10^3$			
14	460	$2,\!66$	$3,\!13$	$3,5.10^3$			
15	417	$2,\!85$	3,81	$4,7.10^{3}$			
16	378	$_{3,05}$	4,65	$6,2.10^3$			
17	344	3,24	5,60	$8,5.10^3$			
18	314	3,41	6,71	$1,1.10^4$			
19	285	3,61	8,15	$1,5.10^4$			
20	257	3,81	10	$1,9.10^4$			

La gamme de tréfilage utilisée pour l'élaboration des échantillons des travaux de thèse est donnée dans le tableau suivant :

TABLE A.1: Tableau récapitulatif des diamètres, des déformations rationnelles et des vitesses de tréfilage et de déformation pour chaque filière correspondant à la gamme de tréfilage présentant un taux de réduction moyen de 17%. Seuls les fils provenant des filières paires ont été prélevés et étudiés.

Le prélèvement des échantillons en sortie des premières filières de la gamme ($\epsilon < 2, 46$) ne peut être réalisé directement par la machine. Ces échantillons sont donc tréfilés à la vitesse d'enfilage de la machine autour de 0,3 m/s.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe B

Les origines physiques du PTE

La mesure du PTE d'un métal repose sur les principes de la thermoélectricité et notamment sur les effets thermoélectriques connus sous les noms de Peltier, Thomson et Seebeck. Tous les trois sont liés à la variation du potentiel électrochimique des électrons de conduction μ défini par :

$$\overline{\mu} = \mu(T) - |e|.V \tag{B.1}$$

où $\mu(T)$ est le potentiel chimique des électrons de conduction, V est le potentiel électrostatique auquel est porté le métal et e est la charge élémentaire de l'électron.

L'application d'un gradient de température ou d'un potentiel électrostatique à un matériau métallique induit ainsi à l'intérieur de ce dernier des distributions de charges différentes qui tendent à s'égaliser dans le temps et qui peuvent être reliées aux effets thermoélectriques cités plus haut.

1 Les effets thermoélectriques

1.1 L'effet Peltier (1834)

Cet effet apparaît lorsqu'une jonction est réalisée entre deux matériaux conducteurs A et B à une température T. Les deux matériaux tendent alors à égaliser leurs potentiels électrochimiques au niveau de leur interface (équation B.2).

$$\mu_A^{-T} = \mu_B^{-T} \qquad \Rightarrow \qquad \mu_A^T - |e|.V_A = \mu_B^T - |e|.V_B$$
 (B.2)

Il apparaît ainsi une différence de potentiel entre les deux matériaux définissant le coefficient de Peltier :

$$\Pi_{AB} = V_A - V_B \tag{B.3}$$

La mesure de cette différence de potentiel dépendant de la température est à la base du principe de la mesure de température par thermocouple.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

1.2 L'effet Thomson (1856)

Cet effet se manifeste dans un conducteur soumis à un gradient thermique dT. Les électrons sont alors assujettis à une première force liée au gradient thermique et à une seconde force liée au gradient de potentiel électrochimique : $d\overline{\mu} = \overline{\mu}^{T+dT} - \overline{\mu}^{T}$.

Il apparaı̂t alors une différence de potentiel électrostatique proportionnelle à dT telle que :

$$dV = \sigma_T . dT \tag{B.4}$$

où σ_T est le premier coefficient de Thomson.

Un deuxième coefficient de Thomson est défini à partir des variation de μ avec la température. Il s'agit du pouvoir thermoélectrique S:

$$S = \frac{1}{|e|} \cdot \frac{d\overline{\mu}}{dT} \tag{B.5}$$

1.3 L'effet Seebeck

Cet effet est la résultante des effets Peltier et Thomson. Il se manifeste dans un circuit tel que celui représenté par la figure B.1.



FIGURE B.1: Schéma de mesure de l'effet Seebeck.

Deux jonctions créées entre un métal A et un métal B sont portées à des températures T et $T + \Delta T$, les extrémités étant quant à elles à une température T_0 . L'effet Peltier aux jonctions J_1 et J_2 entraîne :

en J₁:
$$\bar{\mu}_A^T = \bar{\mu}_B^T$$
 (B.6) en J₂: $\bar{\mu}_{A'}^{T+\Delta T} = \bar{\mu}_B^{T+\Delta T}$ (B.7)

L'effet Thomson de son côté engendre les expressions suivantes pour les trois conducteurs :

$$\bar{\mu}_{A}^{T} - \bar{\mu}_{A}^{T_{0}} = |e| \int_{T_{0}}^{T} S_{A} dT$$
(B.8)

$$\overline{\mu}_B^{T+\Delta T} - \overline{\mu}_B^T = |e| \cdot \int_T^{T+\Delta T} S_B \cdot dT \tag{B.9}$$

$$\frac{-T_0}{\mu_{A'}} - \frac{-T + \Delta T}{\mu_{A'}} = |e| \cdot \int_{T + \Delta T}^{T_0} S_A \cdot dT$$
(B.10)

Par addition de ces trois équations, il s'ensuit :

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

$$\overline{\mu}_{A'}^{T_0} - \overline{\mu}_A^{T_0} = |e| \cdot \int_T^{T+\Delta T} (S_B - S_A) \cdot dT$$
(B.11)

Si les extrémités des conducteurs A présentent un potentiel V_1 et V_2 respectivement à T_0 , il est possible d'écrire :

Ainsi, en égalisant les équations B.11 et B.12 et en considérant une faible différence de température ΔT aux extrémités du métal B, il est possible d'écrire :

$$S_B - S_A = -\frac{d(V_2 - V_1)}{dT} = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$$
 (B.13)

A partir de là, connaissant le pouvoir thermoélectrique d'un métal de référence et la différence de température imposée entre deux jonctions, la mesure de la différence de potentiel permet de déterminer le pouvoir thermoélectrique d'un métal, d'autant plus facilement que cette mesure est indépendante de la géométrie des conducteurs.

2 Les composantes du PTE

Dans la partie précédente, les effets thermoélectriques sont présentés en tenant compte seulement du mouvement d'électrons. Néanmoins, des phonons ou encore ondes de réseau peuvent aussi être engendrés par le gradient thermique et interagir avec le flux d'électrons. Il s'ensuit que le pouvoir thermoélectrique peut être décomposé en deux composantes S_d et S_q (figure B.2).



FIGURE B.2: Allure schématique de la variation des composantes S_d et S_g et du PTE global en fonction de la température.

- S_d est la composante d'origine diffusionnelle et est associée à la diffusion des électrons de conduction. La variation de cette composante avec la température est considérée comme linéaire.
- S_g est la composante de réseau ou de "phonon drag". Elle traduit l'interaction des phonons avec les électrons. Aux basses températures, cette composante suit une loi en T³. Aux températures supérieures à θ_D , la température de Debye, les interactions phonons-phonons deviennnent prépondérantes et le pouvoir thermoélectrique n'est pas affecté par le réseau. La composante de réseau suit T⁻¹. Pour les températures intermédiaires, un maximum de cette composante est observé à $\theta_D/5$ ($\theta_D = 476$ K pour le fer et 464K pour la ferrite).

Le PTE absolu d'un métal présente donc un pic positif ou négatif à basse température et une partie linéaire à plus haute température, tant qu'il n'y a pas de transformation de phase ou de transition magnétique.

A température ambiante, les interactions électrons-phonons sont considérées comme négligeables et la mesure de PTE se situe alors dans le domaine diffusionnel. Toutefois, pour un certain nombre de métaux comme le fer, cette évolution n'est pas vérifiée et il devient difficile de déconvoluer le PTE en deux composantes (figure B.3). BENKIRAT a tout de même proposé une déconvolution de la composante diffusionnelle $|S_d|$ et de la composante de réseau $|S_g|$ représentées en traitillés. Cette décomposition repose sur l'hypothèse d'une perte de linéarité de $|S_d|$ due au désordre ferromagnétique apparaissant autour du point de Curie [BIC 85]. Malgré tout, à 20°C, il est donc impossible à priori de considérer que le PTE du fer est seulement défini par sa composante diffusionnelle.



FIGURE B.3: PTE du fer en fonction de la température [BIC 85].

Annexe C

Incertitudes de mesures de résistivité électrique

La mesure de résistivité électrique d'un échantillon est effectuée à partir de la mesure de sa résistance, elle même déterminée par la relation suivante :

$$R_{ech} = \frac{V_{ech}}{I} = R_{\acute{e}talon} \cdot \frac{V_{ech}}{V_{\acute{e}talon}}$$
(C.1)

L'erreur relative sur la valeur de la résistance de l'échantillon peut donc être exprimée par :

$$\frac{\Delta R_{ech}}{R_{ech}} = \frac{\Delta R_{\acute{e}talon}}{R_{\acute{e}talon}} + \frac{\Delta V_{ech}}{V_{ech}} + \frac{\Delta V_{\acute{e}talon}}{V_{\acute{e}talon}}$$
(C.2)

Cette dernière est considérée comme inférieure à 10^{-4} à partir des caractéristiques du multimètre Keithley 2001 effectuant les mesures en tension, et en considérant que la température ne varie pas pendant l'essai (ni dans le bain, ni dans la pièce).

A partir de la résistance, la résistivité se calcule selon la relation :

$$\rho_{ech} = R_{ech} \cdot \frac{S}{l} \tag{C.3}$$

L'erreur relative s'exprime donc par :

$$\frac{\Delta \rho_{ech}}{\rho_{ech}} = \frac{\Delta R_{ech}}{R_{ech}} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta l}{l} \tag{C.4}$$

Considérons un fil d'acier perlitique écroui de 350 mm de long et de 0,31 mm de diamètre. L'erreur réalisée sur la mesure de la longueur et sur celle du diamètre étant estimées respectivement à 5mm et 0,005 mm, il s'ensuit que l'erreur relative sur la mesure de résistivité est de $4,75.10^{-2}$. Cela conduit à une erreur absolue $\Delta \rho_{ech}$ de l'ordre de 1 $\mu\Omega.cm$ pour une résistivité d'environ 20 $\mu\Omega.cm$.

L'expression de l'erreur relative sur la résistivité montre, par ailleurs, l'intérêt de travailler avec des fils de gros diamètre les plus longs possibles. Cependant, des longueurs de fils très

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

supérieures à 350 mm peuvent poser un problème pratique d'encombrement dans le bain thermostaté. Concernant le diamètre des fils, ce dernier est imposé par la déformation au cours du tréfilage et par conséquent n'est pas un paramètre modifiable.

Annexe D

Artefacts des analyses en SAT

1 Analyse de deux phases avec des champs d'évaporation différents

Lorsque deux phases sont analysées simultanément, la reconstruction du volume en trois dimensions peut être biaisée. En effet, le programme de reconstruction suppose que le rayon de courbure de la pointe est uniforme (ou que le grandissement est indépendant de la position). Or, d'après l'expression $E.\beta = V/R$, il est clair que si le champ d'évaporation des phases n'est pas le même, le rayon de courbure local sera aussi différent.

$$E\beta = \frac{V}{R} \tag{D.1}$$

Ainsi, le champ d'évaporation de la cémentite étant inférieur à celui de la ferrite, le rayon de courbure local correspondant aux lamelles de cémentite sera plus important que celui de la ferrite. Le grandissement local G, correspondant à la relation D.2, sera donc différent pour chacune des phases (grandissement plus important dans la ferrite que dans la cémentite). Cette différence de grandissement ne pouvant être prise en compte par le programme de reconstruction, elle génère une distorsion du volume reconstruit (figure D.1).

$$G = \frac{L}{(m+1).R} \tag{D.2}$$

2 Influence de la rugosité d'interface sur les profils de concentration

Les interfaces ferrite-cémentite ne sont pas nécessairement planes contrairement aux facettes du volume d'échantillonnage avec lequel le profil est réalisé. Ainsi, comme l'illustre la figure D.2, le profil de concentration apparent présente un gradient étalé alors que le profil de concentration réel, quant à lui, est abrupte. Ce phénomène peut donc amener à surestimer la largeur d'une lamelle de cémentite.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE D.1: Artefact de reconstruction en trois dimension dans le cas d'une analyse de deux phases présentant des champs d'évaporation différents.



FIGURE D.2: Artefact de mesure d'un gradient de concentration réalisé à travers une lamelle non plane.

3 Influence du volume d'échantillonnage sur les profils de concentration

Le volume d'échantillonnage à partir duquel le profil de concentration est réalisé doit être assez large pour permettre des mesures de composition sur un nombre d'atomes assez important dans le but de limiter les fluctuations statistiques. En effet, ces fluctuations peuvent être estimées par le calcul de l'écart-type σ de la distribution hypergéométrique correspondant à la probabilité

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

de mesurer une concentration C :

$$\sigma = \sqrt{\frac{C.(100 - C)}{N}} \tag{D.3}$$

où C est donnée en pourcentage atomique et N est le nombre d'atomes total analysés.

Toutefois, plus cette épaisseur d'échantillonnage sera importante, plus le gradient de concentration obtenu sera étalé. Par une simple considération géométrique, il est possible de voir que l'épaisseur d'une lamelle mesurée à travers un profil de concentration sera surestimée de la largeur du profil d'échantillonnage, comme l'illustre la figure D.3.



FIGURE D.3: Artefact de mesure d'un gradient de concentration lié à l'épaisseur du volume d'échantillonnage.

Enfin, l'incertitude sur l'ajustement de l'orientation du volume d'échantillonnage et sur la définition de sa direction de translation peut aussi affecter les gradients de concentration mesurés.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe E

La méthode de Kissinger

Cette méthode [KIS 57] est utilisée dans le but de déterminer les paramètres cinétiques des transformations non isothermes. Elle repose sur l'hypothèse selon laquelle, au cours de la montée en température à une vitesse β , la vitesse de réaction $(d\alpha/dt)$ passe par un maximum pour une température correspondant, dans le cas des analyses DSC, à la température du pic considéré (T_P) . Ainsi, en dérivant l'équation d'Arrhenius (équation E.1) et l'équation d'une réaction d'ordre n (équation E.2), KISSINGER met en évidence l'équation E.3.

$$k = A \exp[-\frac{Q}{RT}]$$
 (E.1)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \tag{E.2}$$

où k est une constante de vitesse, A est une constante, Q est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T est la température.

où α est le degré de réaction, t est le temps et n est l'ordre de la réaction.

$$\frac{d(\frac{d\alpha}{dt})}{dt} = A\exp(-\frac{Q}{RT})(\frac{Q}{RT^2})(1-\alpha)^n \frac{dT}{dt} - n(1-\alpha)^{(n-1)}A\exp(-\frac{Q}{RT})\frac{d\alpha}{dt} = 0$$
(E.3)

En considérant que $n(1-\alpha)^{(n-1)}$ est proche de l'unité et que $\frac{dT}{dt} = \beta$ (vitesse de montée en température) est une constante, nous arrivons à :

$$\ln(\frac{\beta}{T_P^2}) = \ln(\frac{AR}{Q}) - \frac{Q}{RT_P}$$
(E.4)

Ainsi, en réalisant des analyses DSC à différentes vitesses de montée en température et en déterminant les températures des pics pour chaque essai, il est possible de tracer un graphique de Kissinger représentant $\ln(\frac{\beta}{T_P^2})$ en fonction de $\frac{1}{T_P^2}$. La détermination de la pente de la droite obtenue permet ainsi de remonter à l'énergie d'activation du phénomène associé au pic considéré.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe F

Méthode de préparation des lames minces

Ce travail de thèse a mis en évidence la nécessité de développer un protocole de préparation des lames minces pour l'étude in-situ du vieillissement par microscopie électronique en transmission.

Avant de présenter les méthodes de préparation des lames minces envisagées et de discuter de leurs avantages et inconvénients, il est nécessaire de répertorier les différents critères auxquels doivent répondre ces lames pour assurer la qualité et la pertinence de l'étude.

Ainsi, dans un premier temps, ces lames doivent présenter une épaisseur la plus fine possible (quelques dizaines de nanomètres) pour permettre d'accéder à une résolution suffisante au cours des observations. En effet, la finesse de la microstructure en sortie de tréfilage associée à la taille, supposée très faible, des précipités recherchés, pourrait nécessiter l'utilisation d'un mode "haute résolution" (HRTEM) et donc l'utilisation de lames minces d'excellente qualité.

De la même façon, ces lames doivent, autant que possible, être représentatives à la fois de l'état t_0 et de la microstructure de l'échantillon massif pour s'assurer que les phénomènes microstructuraux observés durant le vieillissement in-situ correspondent bien aux mécanismes de vieillissement du matériau massif.

Dans ce cadre, les deux méthodes de préparation envisagées vont être discutées en termes d'avantages et d'inconvénient vis à vis des critères cités ci-dessus.

Commençons par la technique de préparation des lames minces par FIB (Focused Ion Beam). Cette dernière, utilisée par le partenaire industriel, présente le principal avantage de permettre aisément la sélection de la région d'intérêt dans laquelle la lame sera prélevée. En effet, cette méthode permet d'analyser, au choix, des zones au cœur du fil ou en surface pouvant potentiellement vieillir de manière différente. Quant au sens de prélèvement, l'avantage du FIB repose sur le fait qu'il donne facilement accès à un prélèvement dans le sens transverse. En effet, une préparation dans le sens transverse du fil permet d'obtenir une meilleure résolution, les interfaces ferrite/cémentite étant toujours parallèles au faisceau d'électrons et les superpositions de lamelles dans l'épaisseur de la lame mince étant évitées [PAR 11]. De plus, une meilleure représentativité du matériau peut être atteinte puisque ce sens de prélèvement donne accès à plus de colonies perlitiques [LAN 77]. Toutefois, malgré tout, le prélèvement par FIB ne semble pas totalement adapté à l'étude du vieillissement des fils d'acier perlitique fortement écrouis puisque la question de l'état de vieillissement de la lame prélevée reste en suspens. En effet, il est possible de s'interroger sur l'effet de l'énergie fournie au matériau sous le faisceau d'ions : la microstructure hors équilibre de l'acier en sortie de tréfilage n'est-elle pas modifiée par le bombardement d'ions gallium? ce bombardement n'engendre-t-il pas une amorphisation de la microstructure en surface? Ces interrogations mettent alors en avant la nécessité de développer un nouveau protocole de préparation des lames.

Dans ce cadre, une méthode de préparation plus conventionnelle (affinement mécanique suivi d'un polissage ionique (PIPS)) a ainsi été envisagée. La difficulté principale concerne alors le sens de prélèvement transverse : comment prélever une lame mince de 3 mm de côté dans le sens transverse d'un fil de quelques centaines de microns de diamètre ? L'idée a alors été de placer plusieurs fils d'acier perlitique écrouis préalablement nettoyé dans un tube de 3 mm de diamètre extérieur et de fixer l'ensemble à l'aide d'une colle de type epoxy, assez fluide pour venir combler toutes les zones vides du tube (figure F.1).



FIGURE F.1: Schéma de principe du protocole de préparation des lames minces dans le sens transverse du fil.

Suite à cette étape, des disques de 200 microns d'épaisseur environ peuvent être coupés à la scie à fil dans le tube, amincis dans un premier temps mécaniquement, puis à l'aide du meulage concave. Une ultime étape de polissage ionique permettrait alors de venir finaliser la préparation de la lame. C'est alors l'ensemble des étapes d'amincissement qui a été critique dans la mise en place de ce protocole. En effet, les essais menés se sont tous conclus par un échec du fait de la décohésion entre les échantillons et la colle epoxy ou encore de l'amincissement prématuré du tube avant même celui des échantillons.

Par manque de temps, ce protocole n'a pas pu être amélioré mais des modifications ont été malgré tout envisagées, notamment le prélèvement dans le tube de disques plus épais et un amincissement direct par meulage concave sans passer par l'étape d'amincissement mécanique pour améliorer la tenue entre les échantillons et limiter l'usure prématurée du tube. L'utilisation d'un matériau de type acier inoxydable, plus résistant, pour le tube pourrait aussi limiter la différence d'amincissement avec les échantillons.

Annexe G

Les carbures de fer

Le revenu d'une ferrite sursaturée en carbone engendre des phénomènes de précipitation du carbone présent en solution solide. Suivant la température, plusieurs composés peuvent généralement se former.

- $\mathbf{T} \leq 50^{\circ}\mathbf{C}$: Petits carbures basses températures instables, correspondant probablement à des regroupements d'atomes, sans formation réelle de précipités (équivalents aux zones GP dans les alliages d'aluminium) [ABE 84]. Le durcissement important des aciers dans lesquels se développent les carbures basses températures semble indiquer que les contraintes de cohérence dans la matrice sont beaucoup plus importantes que dans le cas des autres carbures de fer.
- 100°C \leq 200°C : Carbures ϵ (Fe₂₋₄C) métastables, cohérents, précipitant dans la matrice sous forme de fine plaquettes parallèles aux plans {100} de la ferrite. Observés pour la première fois par JACK dans les années 1950 [JAC 51], ils ont été identifiés comme une phase hexagonale compacte semi-cohérente isomorphe du nitrure de fer Fe₈N. Depuis, plusieurs variantes (ϵ , ϵ' et η) de ces types de précipités ont été observées dans la martensite notamment [HIR 72]. Elles se distinguent par l'organisation des atomes de carbone dans les sites octaédriques de la structure du fer.
- $100^{\circ}C \leq 400^{\circ}C$: carbure Fe₃C' métastables, semi-cohérents, précipitant sur les dislocations sous forme de plaquettes parallèles aux plans {110} de la ferrite avec généralement une croissance à caractère "dendritique" avec une structure orthorombique.
- $\mathbf{T} \geq 300^{\circ}\mathbf{C}$: Carbures d'équilibre Fe₃C incohérents de structure orthorombique, se développant essentiellement aux joints de grains.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe H

Effet de l'amplitude de déformation en spectroscopie mécanique

La mesure du frottement intérieur en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée est une façon intéressante d'étudier les mécanismes d'interaction entre dislocations et défauts ponctuels tels que les solutés puisque ces derniers modifient fortement la mobilité des dislocations.

Une courbe typique de mesure de frottement intérieur en fonction de l'amplitude peut généralement être décomposée en deux parties, la première partie étant indépendante de l'amplitude et la seconde présentant une augmentation plus ou moins exponentielle (figure H.1).

Les deux principaux mécanismes d'interaction entre les dislocations et les défauts ponctuels donnant lieu à une dépendance en amplitude sont le désancrage des dislocations de ces défauts ponctuels et le mouvement des dislocations à travers un nuage de défauts ponctuels situés sur leurs plans de glissement [GRE 01]. Dans le cadre de cette étude, il a été choisi de se focaliser sur le mécanisme de désancrage des dislocations et la téhorie de GRANATO-LÜCKE.

Afin de décrire ce modèle, il est nécessaire de considérer le mouvement d'une dislocation sous l'effet d'une contrainte cyclique comme analogue à celui d'une corde vibrante dissipant de l'énergie en présence d'un phénomène d'amortissement. D'après ce modèle, les dislocations



FIGURE H.1: Représentation schématique de l'évolution du frottement intérieur en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée. Φ_i correspond au niveau de FI lié à la partie indépendante de l'amplitude et Φ_d correspond à l'évolution de FI dépendante de l'amplitude.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

peuvent être bloquées par deux types d'ancreurs. Ainsi, nous pouvons distinguer les ancreurs forts de type précipités, nœuds du réseau de dislocations..., des ancreurs faibles que sont les solutés par exemple. Il existe ainsi deux longueurs caractéristiques dans le modèle, la longueur L correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant à la distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l correspondant distance entre deux ancreurs forts et la longueur l

Dans cette configuration, en l'absence de contrainte, la dislocation est considérée comme linéaire et épinglée par les deux types de points d'ancrage. Cet ancrage des dislocations est le résultat de l'interaction entre le champ de contrainte de la dislocation et celui des défauts [COT 48]. En présence d'une faible contrainte cette fois, les segments de dislocations entre les ancreurs faibles commencent à se courber de manière réversible. Les segments courbes ainsi formés exercent alors une force de réseau $f_{\sigma_{cr}} = \sigma_{cr} bl$ sur les points d'ancrage, inférieure ou égale à la force de liaison f_m entre l'ancreur et la dislocation. Lorsque cette force de réseau $f_{\sigma_{cr}}$ dépasse la force de laison, la dislocation se libère du point d'ancrage, causant l'augmentation de la force appliquée au point voisin et le désancrage consécutif de l'ensemble du segment de dislocation entre deux ancreurs forts. Ce mécanisme est représenté de manière schématique sur la figure H.2.



FIGURE H.2: Représentation schématique du phénomène de désancrage des dislocations des défauts ponctuels.

Ainsi ce mécanisme de désancrage des dislocations permet d'interpréter la partie dépendante de l'amplitude Φ_d de l'évolution de frottement intérieur avec l'amplitude. Afin de mettre en place le modèle utilisé dans l'étude, reprenons séparément ces deux composantes du frottement intérieur.

1. Modèle classique de la corde vibrante et le facteur de perte dynamique Φ_i

Cette composante du frottement intérieur indépendante de l'amplitude est liée au mécanisme d'amortissement s'opposant au glissement des dislocations à l'origine du déphasage entre la déformation élastique et la contrainte appliquée. Elle peut se calculer à partir de l'équation du mouvement sur le déplacement u(y, t), dans laquelle apparait un terme associé à l'amortissement.

$$m_d \ddot{u} + B \dot{u} - \gamma (\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}) \cong b\sigma = \sigma_0 b \exp(i\omega t))$$
 (H.1)

où B est une constante d'amortissement, γ est la tension de ligne de la dislocation, σ est la contrainte appliquée et b est le vecteur de burgers.

Dans le domaine anélastique, le glissement des dislocations induit par la contrainte cyclique appliquée est un mouvement à courte distance réversible entre deux points d'ancrage (ie. les conditions aux limites sont u(0,t) = u(l,t) = 0). Nous considérons ainsi le déplacement comme

étant le même que celui sous une contrainte statique : $u(y,t) = A\sigma_0(ly - y^2)\exp(i\omega t)$. Sans entrer dans les détails du calcul, la composante Φ_i du frottement intérieur peut alors s'écrire :

$$\Phi_i = \frac{\Lambda B L_e^4 \omega}{36Gb^2} \propto l^4 \tag{H.2}$$

avec Λ , la densité de dislocations, ω la fréquence angulaire de la contrainte appliquée, G le module de cisaillement et enfin L_e la longueur moyenne d'un segment de dislocation qui vibre sous l'effet d'une contrainte cyclique. Cette longueur moyenne est donnée par : $\frac{1}{L_e} = \frac{1}{L} + \frac{1}{l} \approx \frac{1}{l}$ du fait que $L \gg l$.

Il apparait donc, d'après ce modèle, que la composante du frottement intérieur indépendante de la fréquence Φ_i dépend principalement de la distance entre points d'ancreurs faibles (atomes de soluté ségrégés notamment).

2. Le facteur de perte hystérétique statique Φ_d

Dans le cas où la contrainte appliquée est assez importante pour provoquer le désancrage de la dislocation des défauts ponctuels, un nouveau phénomène responsable de l'amortissement apparait. Dans cette configuration, le frottement intérieur est dû aux segments de dislocation L épinglés par les ancreurs forts et, en considérant une distribution aléatoire des points d'ancrage faibles le long de la dislocation¹, la composante du frottement intérieur dépendante de l'amplitude peut s'écrire :

$$\Phi_d = \frac{C_1}{\epsilon_0} \cdot \exp(-\frac{C_2}{\epsilon_0}) \quad \text{avec} \quad C_1 = \frac{\Omega \Lambda L^3}{\pi^2 l} \cdot C_2 \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{Ka\delta}{l}$$
(H.3)

Dans cette expression ϵ_0 est l'amplitude de déformation (associée à σ_0), δ est le paramètre de faute de COTTRELL, et K et Ω sont des facteurs dépendant de l'orientation.

Finalement, en considérant le modèle proposé par GRANATO et LÜCKE [GRA 56] pour l'amortissement dépendant de l'amplitude, il est possible d'écrire :

$$\Phi_d = \frac{\Lambda B L_e^4 \omega}{36Gb^2} + \frac{\Omega \Lambda L^3}{\pi^2 l} \cdot \frac{Ka\delta}{l} \cdot \frac{1}{\epsilon_0} \exp(-\frac{Ka\delta}{l} \cdot \frac{1}{\epsilon_0})$$
(H.4)

Cette expression peut aussi s'écrire à partir de la force de liaison f_m et de la densité de dislocations participant au phénomène de désancrage, ρ :

$$\Phi_d = \frac{\Lambda B L_e^4 \omega}{36Gb^2} + \frac{\rho L^3}{6l} \cdot \frac{f_m}{bEl} \cdot \frac{1}{\epsilon_0} \exp(-\frac{f_m}{bEl} \cdot \frac{1}{\epsilon_0})$$
(H.5)

Ainsi, il apparait possible d'ajuster les courbes expérimentales obtenues dans l'étude de l'influence de l'amplitude par l'équation suivante :

$$y = y_0 + K_1 \cdot \frac{K_2}{x^{\alpha}} \cdot \exp(-\frac{K_2}{x^{\alpha}}) \tag{H.6}$$

1. $N(l)dl = \frac{\lambda}{l^2} \exp(-\frac{l}{l})dl$ où \bar{l} est la distance moyenne entre les défauts ponctuels ségrégés sur les dislocations.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

où y_0 est le fond de frottement intérieur indépendant de l'amplitude, Φ_i , et où α est un paramètre permettant de prendre en compte l'hétérogénéité de déformation au sein de l'échantillon dans le pendule de torsion inversée. En effet, cette déformation varie de zéro au centre de l'échantillon à une valeur maximale en surface. Ce paramètre a été estimé à 0,5 pour les échantillons symétriques [BAT 72]. Concernant les paramètres K_1 et K_2 , ces derniers correspondent aux variables d'ajustement du modèle et valent :

$$K_1 = \frac{\Omega \Lambda L^3}{\pi^2 l} \propto \frac{L^3}{l} \qquad K_2 = \frac{f_m}{bEl} = \frac{nf_m}{bEL} \propto \frac{1}{l}$$
(H.7)

où n est la densité de défauts ponctuels ségrégés sur les dislocations.

A partir de là, l'objectif d'une telle analyse dans le cas de l'étude du vieillissement des fils d'acier perlitique écrouis est de déterminer les évolutions de L et l au cours des traitements thermiques à partir des ajustements des courbes par le modèle présenté ci-dessus. En effet, ces deux distances sont en général sensibles aux deux mécanismes de vieillissement que l'on souhaite mettre en évidence. Ainsi, le phénomène de ségrégation des atomes de carbone sur les dislocations va induire une augmentation de n et une diminution simultanée de l. De la même façon, un phénomène de précipitation devrait entrainer une diminution de L puisque les petits précipités jouent le rôle d'ancreurs forts pour les dislocations.

Afin de suivre l'évolution de ces distances, une hypothèse est toutefois nécessaire. En effet, il est possible de déterminer les variations de L et l à partir de la détermination des deux paramètres d'ajustement K_1 et K_2 définis plus haut, à condition de considérer que l'ensemble des grandeurs les définissant soient elles constantes, notamment Λ , la densité de dislocations. Pour la suite de l'étude, les traitements de vieillissement étant réalisés à 70°C, nous considérons alors que la densité de dislocations ne varie pas de manière significatives.

La figure H.3 illustre les évolutions du frottement intérieur en fonction de l'amplitude après différents traitements de vieillissement à 70°C dans le cas de deux échantillons déformés à $\epsilon = 3,42$ et $\epsilon = 1,12$. Les courbes correspondantes ont toutes été ajustées en utilisant le modèle détaillé ci-dessus. Les paramètres d'ajustement K_1 et K_2 sont ainsi répertoriés dans les tableaux H.1 et H.2.

A partir des variations relatives des paramètres K_1 et K_2 entre chaque état de vieillissement, il a été possible de suivre l'évolution des distances caractéristiques du réseau de dislocations. La figure H.4 représente ainsi ces évolutions en fonction du temps à 70°C.

Ces variations peuvent alors être interprétées à la lumière des stades de vieillissement proposés dans le chapitre III. En effet, bien qu'une analyse approfondie, avec notamment un affinement des courbes, soit nécessaire pour apporter de réelles confirmations aux différents mécanismes métallurgiques avancés, il semble néanmoins que les évolutions de l et de L puissent être expliquées en termes de ségrégation et de précipitation des atomes de carbone.

Considérons alors séparément les deux déformations étudiées.

184

Dans un premier temps, focalisons nous sur les évolutions de l et L relatives à l'échantillon tréfilé à $\epsilon = 1,12$. Notons tout d'abord que, d'après le chapitre **??**, le phénomène de dissolution de la cémentite devrait être négligeable pour cette déformation rationnelle, la quantité de carbone

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MatéIS & LPMC – INSA de Lyon



FIGURE H.3: Evolution du frottement intérieur en fonction de l'amplitude de la déformation imposée pour différent état de vieillissement à 70°C pour deux échantillons déformés à (a) $\epsilon = 1,12$ et (b) $\epsilon = 3,42$.

Etat t_0		14h - 70°C		3 jours - 70°C		1 semaine - 70°C	
K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2
0,01827	0,09522	0,01521	0,1195	0,01054	0,10855	0,00735	0,09091
$\frac{\frac{\Delta K_1}{K_1} = -0,1675}{\frac{\Delta K_2}{K_2} = 0,2550}$							
$\frac{\Delta K_1}{K_1} = \frac{\Delta K_2}{K_2} =$				-0,3070 -0,0916			
				$\frac{\Delta K_1}{K_1} = -0,3027$			
					$\frac{\Delta K_2}{K_2} =$	-0,1625	

TABLE H.1: Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des courbes de frottement intérieur en fonction de l'amplitude de déformation appliquée dans le cas d'un échantillon déformé à $\epsilon = 1,12$.

Etat t_0		14h - 70°C		1 semaine - 70°C		
K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	
0,00936	0,05886	0,00851	0,0750	0,00839	0,07597	
	$\frac{\Delta K_1}{K_1} = -\frac{\Delta K_2}{K_2} = -\frac{\Delta K_2}{K_2} = -\frac{\Delta K_2}{K_2} = -\frac{\Delta K_2}{K_2} = -\frac{\Delta K_1}{K_2} = -\frac{\Delta K_1}{K_2} = -\frac{\Delta K_1}{K_2} = -\frac{\Delta K_1}{K_2} = -\frac{\Delta K_2}{K_2} = -\Delta $					
$\frac{\frac{\Delta K_1}{K_1} = -0,0141}{\frac{\Delta K_2}{K_2} = -0,0129}$						

TABLE H.2: Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des courbes de frottement intérieur en fonction de l'amplitude de déformation appliquée dans le cas d'un échantillon déformé à $\epsilon = 3,42$.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE H.4: Evolutions des distances entre (a) points d'ancrage faibles l et (b) points d'ancrage forts.

disponible en solution solide devrait être relativement proche de sa limite de solubilité dans la ferrite. De plus, pour cette déformation rationnelle relativement faible, il est intéressant de noter que la distance initiale moyenne entre ancreurs forts L à l'état brut de tréfilage devrait être encore assez importante. En effet, l'affinement lamellaire devrait encore être limité et le réseau de dislocations devrait encore être assez large.

D'après la figure H.4 il apparait que la distance entre ancreurs forts L diminue avec le vieillissement à 70°C puis se stabilise pour les temps les plus longs. Au contraire, la distance entre ancreurs faibles l présente une diminution après 14 heures à 70°C puis réaugmente de manière continue. Ces évolutions des deux distances étudiées pourraient s'expliquer par le raisonnement présenté ci-dessous, également représenté schématiquement sur la figure H.5.

- 14h à 70°C : Cet état correspond directement au second stade de vieillissement d'après les mesures de PTE. La comparaison entre l'état t_0 et ce premier état vieilli nous donne ainsi des informations concernant les deux mécanismes de vieillissement à la fois. Dans ce contexte, la diminution de l peut s'interpréter par la ségrégation des atomes de carbone présents en solution dans la ferrite et la diminution de L peut provenir d'une précipitation de carbures le long des dislocations qui diminuerait la distance entre ancreurs forts. Les atomes de carbone participant à la précipitation peuvent provenir à la fois des atomes ségrégés sur les dislocations et des atomes en solution.
- **3 jours à 70°C :** Dans cet état, nous notons une diminution de L qui peut être à nouveau associée à une précipitation le long des dislocations. Toutefois, à la différence du vieillissement de 14 heures à 70°C, cette diminution de L est accompagnée par une augmentation de la distance l. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il n'y a plus d'atomes de carbone en solution solide disponibles pour la précipitation : les précipités se forment à partir des atomes de carbone préalablement ségrégés sur les dislocations, provoquant l'augmentation de la distance entre les points d'ancrage faibles.
- 1 semaine à 70° C : *l* continue d'augmenter alors que *L* se stabilise. Il semble ainsi que la densité de précipités reste constante mais que ces derniers grossissent en pompant les atomes ségrégés sur les dislocations, engendrant à nouveau une augmentation de la distance entre les ancreurs faibles.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon



FIGURE H.5: Représentation schématique des évolutions microstructurales responsables des variations de l et L observées pour la déformation rationnelle de $\epsilon = 1,12$. La distance initiale entre ancreurs forts L devrait être relativement importante et peu d'atomes de carbone en solution solide sont disponibles.

Concernant maintenant l'échantillon déformé à $\epsilon = 3, 42$, la microstructure initiale brute de tréfilage présente des différences notables avec celle déformée à $\epsilon = 1, 12$. En effet, l'important écrouissage subi par le matériau doit provoquer une diminution significative de la distance interlamellaire ainsi qu'une augmentation de la densité de dislocations engendrant ainsi une forte diminution de la distance initiale moyenne entre ancreurs forts L. Du point de vue de la quantité disponible d'atomes de carbone en solution solide, celle-ci devrait être beaucoup plus élevée, comme montré au chapitre III, puisque le phénomène de dissolution de la cémentite est déjà fortement entamé pour cette déformation.

D'après la figure H.4, il apparait que l et L présentent les mêmes tendance : ces deux distances diminuent entre l'état brut de tréfilage et l'état vieilli 14 heures à 70°C puis se stabilisent pour l'état vieilli une semaine à 70°C. Notons malgré tout que la diminution de l est plus marquée que celle de L. A nouveau, ces évolutions pourraient s'interpréter à travers les mécanismes de vieillissement déterminés dans le chapitre IV, comme le montre le raisonnement présenté ci-dessous ainsi que le schéma récapitulatif H.6.

- 14h à 70°C : Les diminutions de l et de L associées illustrent les deux premiers stades de vieillissement à la fois. Ainsi, comme pour l'échantillon déformé à $\epsilon = 1,12$, la diminution de l peut être associée à la ségrégation des atomes de carbone sur les dislocations rapprochant ainsi les points d'ancrage faibles. Pour ce qui est de L, sa petite diminution semble indiquer une précipitation le long des dislocations, rapprochant cette fois les ancreurs forts.
- 1 semaine à 70°C : L'évolution de *l* et *L* semble se stabiliser entre 14 heures et une semaine à 70°C. Cette absence d'évolution n'infirme pas pour autant l'hypothèse de précipitation de carbures. En effet, dans un réseau de dislocations dense, la précipitation peut avoir lieu préférentiellement au nœuds du réseau ou encore, dans le cas d'une microstructure lamellaire, au niveau des interfaces, qui sont des points d'ancrage forts. Ainsi, les précipités formés pourraient ne pas constituer de points d'ancrage forts supplémentaires et par la

même occasion ne pas provoquer de diminution de L. Concernant la distance entre points d'ancrage faibles l, la stabilité de cette dernière avec le vieillissement peut être expliqué par l'importante quantité de carbone disponible en solution solide pour maintenir la saturation des sites de ségrégation sur les dislocations malgré le départ éventuel des atomes de carbone vers les précipités.



FIGURE H.6: Représentation schématique des évolutions microstructurales responsables des variations de l et L observées pour la déformation rationnelle de $\epsilon = 3,42$. La distance initiale entre ancreurs forts L devrait être relativement faible et une quantité importante d'atomes de carbone en solution solide est disponible.

Enfin, les hypothèses avancées ici semble en adéquation avec l'étude des propriétés mécaniques au cours du vieillissement réalisée au chapitre IV. En effet, il est possible de remarquer que pour les échantillons les plus écrouis ($\epsilon = 3,42$ et 3,81), la fragilité des fils peut provenir de la très faible longueur de dislocations qui ne leur permet pas de se mouvoir. Au contraire, dans le cas des déformations inférieures telles que $\epsilon = 1,12$, les dislocations étant plus longues, le durcissement par ségrégation et précipitation est actif.

En conclusion, il semble donc que la spectroscopie mécanique apporte des informations complémentaires aux résultats de PTE et de DSC, corroborant les hypothèses liées aux mécanismes métallurgiques responsables du vieillissement. Toutefois, ces résultats nécessitent des approfondissements : des analyses similaires sur un plus grand nombre de déformations et sur une plus grande plage de traitements de vieillissement (du premier stade au second stade) pourraient être réalisées pour affiner les interprétations proposées. De la même façon une étude de reproductibilité pourrait être utile.

@ 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Références bibliographiques

[AAR 71] AARON H., KOTLER G.

Second phase dissolution. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 2, 1971, p. 393-408, Springer Boston.

[ABD 95] Abdellaoui A.

Etude de la texture de fils d'acier perlitique en fonction des conditions de tréfilage. Influence sur les propriétés mécaniques. Thèse de doctorat, Université de Metz, 1995.

[ABE 84] ABE H.

Carbide precipitation during ageing treatments. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 13, 1984, page 226.

[AER 96] AERNOUDT E., SEVILLANO J. G., DERUE H., HUMBEECK J. V., WATTÉ P., LEFE-VER I.

Mechanical and thermal stability of heavily drawn pearlitic steel wire. *MRS Proceedings*, vol. 434, 1996, page 119.

- [ALS 79] AL-SALMAN S., LORIMER G., RIDLEY N. Partitioning of silicon during pearlite growth in a eutectoid steel. Acta Metallurgica, vol. 27, nº 8, 1979, p. 1391-1400.
- [AND 69] ANDREWS P., WEST M., ROBESON C. The effect of grain boundaries on the electrical resistivity of polycrystalline copper and aluminium. *Philosophical Magazine*, vol. 19, 1969, p. 887-898.
- [ARA 93] ARAUJO F., GONZALES B., CETLIN P., COEHLO A., MANSUR R. Cementite decomposition and the second stage static strain aging of pearlitic steel wires. Wire journal international, vol. 26, 1993, p. 191-194.

[ASH 12] ASHBY M., JONES D. Engineering materials 1 : An introduction to properties, applications and design. Elsevier Ltd, 4th edition édition, 2012.

[BAI 39] BAIN E. Functions of the alloying elements in steel, page 127. American Society for Metals, 1939.

[BAI 61] BAIN E., PAXTON H. Alloying elements in steel. ASM, 2nd ed édition, 1961.

[BAL 07] BALAK J., SAUVAGE X., LEE D., LEE C., PAREIGE P. Cementite decomposition of pearlitic steels during cold drawing. TRANSTECHPUBLICATIONS, Ed., Advanced Materials Research, vol. 26-28, 2007, p. 45-50. [BAR 71] BARNETT D.

On nucleation of coherent precipitates near edge dislocations. *Scripta Metallurgica*, vol. 5, 1971, p. 261-266.

[BAT 72] BATIST R. D.

Internal friction of structural defects in crystalline solids. North-Holland Publishing Company, 1972.

[BIC 85] BICHA-BENKIRAT D.

Pouvoir thermoélectrique du fer et des alliages fer-azotes et fer-carbone. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 1985.

- [BOA 50] BOAS W., MACKENZIE J. Anisotropy in metals. Progress in Metal Physics, vol. 2, 1950, p. 90-120.
- [BOR 85] BORRELLY R., BENKIRAT D. Sensibilité du pouvoir thermoélectrique à l'état microstructural du fer et du fer-azote. Acta Metallurgica, vol. 33, 1985, p. 855-866.

[BOR 88] BORRELLY R., BOUVIER-VOLAILLE J. Appareil de caractérisation des alliages par mesure de leur pouvoir thermoélectrique. Traitement thermique, vol. 221, 1988, p. 43-45.

[BOR 09] BORCHERS C., AL-KASSAB T., GOTO S., KIRCHHEIM R. Partially amorphous nanocomposite obtained from heavily deformed pearlitic steel. *Materials Science and Engineering A*, vol. 502, 2009, p. 131-138.

[BRA 92] BRANDES E., BROOK G., Eds. *Smithells Metals Reference Book.* Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 7th edition édition, 1992.

[BRA 93] BRAHMI A.

Etude de la précipitation des carbures de fer en présence de manganèse et du nitrure d'aluminium dans les aciers extra-doux par mesure du pouvoir thermoélectrique. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 1993.

[BRO 51] BROOM T.

V. Anisotropy of electrical resistivity of cold-rolled cubic metals and alloys. *Philosophical Magazine Series* 7, vol. 42, 1951, p. 56-62.

[BUO 98] BUONO V., ANDRADE M., GONZALEZ B. Kinetics of strain aging in drawn pearlitic steels. *Metallurgical and Materials Transaction A*, vol. 29A, 1998, p. 1415-1423.

[CAB 04] CABALLERO F., CAPDEVILA C., ALVAREZ L., DE ANDRÉS C. G. Thermoelectric power studies on a martensitic stainless steel. *Scripta Materialia*, vol. 50, 2004, p. 1061 - 1066.

Nucleation on dislocations. Acta Metallurgica, vol. 5, 1957, p. 169-172.

[CHA 81] CHANCE J., RIDLEY N.

Chromium partitioning during isothermal transformation of a eutectoid steel. *Metallurgical Transactions A*, vol. 12, 1981, p. 1205-1213, Springer-Verlag.

[CHA 13] CHAKRABORTY J., GHOSH M., RANJAN R., DAS G., DAS D., CHANDRA S. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy studies of cementite dissolution in cold-drawn pearlitic steel. *Philosophical Magazine*, vol. 93, n° 0, 2013, p. 1-19.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MatéIS & LPMC – INSA de Lyon

[[]CAH 57] CAHN J. W.

[CHE 88] CHENG L., BRAKMAN C., KOREVAAR B., MITTEMEIJER E. The tempering of iron- carbon martensite; dilatometric and calorimetric analysis. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 19, 1988, p. 2415-2426, Springer Boston. [CHE 89] CHEN H., CHENG G. Effect of martensite strength on the tensile strength of dual phase steels. Journal of Materials Science, vol. 24, 1989, p. 1991-1994. [CHO 83] CHOMKA W., DENGA E. The influence of hydrocarbon surface layer on the internal frcition in metal samples. Journal de Physique Colloques, vol. 44, 1983, p. 505-510. [COT 48] COTTRELL A. Effects of solute atoms on the behaviour of dislocations. Society T. P., Ed., Report of a conference on strength of solids, London, July 1948 University of Bristol, p. 30-36. [COT 49] COTTRELL A. H., BILBY B. A. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron. Proceedings of the Physical Society. Section A, vol. 62, 1949, page 49. [CRU 48] CRUSSARD C., AUBERTIN F. Thermoelectric force of metals. Revue de Métallurgie, vol. 45, 1948, p. 402-410. [CUD 65] CUDDY L. An electrical resistivity study of deformation and recovery of iron at low temperature. Philosophical Magazine, vol. 12, 1965, p. 855-865. [DAI 03] DAITOH Y., SANO N., HAMADA T., HIDAKA H., TAKAKI S. Microstructural changes of cementite and ferrite in heavily drawn pearlitic wires. Materials Science Forum, vol. 426-432, 2003, p. 1231-1236. [DEH 00] DEHGHANI K., JONAS J. Dynamic bake hardening of interstitial-free steels. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 31, 2000, p. 1375-1384, Springer-Verlag. [DOL 88] DOLLAR M., BERNSTEIN I., THOMSON W. Influence of deformation substructure in flow and fracture of fully pearlitic steel. Acta Metallurgica, vol. 36, 1988, p. 311-320. [ELD 98] EL-DOMIATY A., KASSAB S. Z. Temperature rise in wire-drawing. Journal of Materials Processing Technology, vol. 83, 1998, p. 72 - 83. [ELS 93] ELSEN P., HOUGARDY H. On the mechanism of bake-hardening. Steel research, vol. 64, 1993, p. 431-436. [EMB 66] Embury J., Fisher R. The structure and properties of drawn wires. Acta Metallurgica, vol. 14, 1966, p. 147-159. [EMB 94] Embury J., Hirth J. On dislocation storage and the mechanical response of fine scale microstructures. Acta Metallurgica Materialia, vol. 42, 1994, p. 2051-2056. [FAN 12] FANG F., JUN HU X., HUI CHEN S., HAN XIE Z., QING JIANG J. Revealing microstructural and mechanical characteristics of cold-drawn pearlitic steel wires undergoing simulated galvanization treatment. Materials Science and Engineering : A,

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon

vol. 547, 2012, p. 51-54.

- [GAU 12] GAULT B., MOODY M., CAIRNEY J., RINGER S. Atom Probe Microscopy. Springer, 2012.
- [GAV 03] GAVRILJUK V.

Decomposition of cementite in pearlitic steel due to plastic deformation. *Materials Science and Engineering A*, vol. 345, 2003, p. 81-89.

- [GEN 93] GENDEREN M., BÖTTGER A., CERNIK R., MITTEMEIJER E. Early stages of decomposition in iron-carbon and iron-nitrogen martensites : Diffraction analysis using synchrotron radiation. *Metallurgical Transactions A*, vol. 24, 1993, p. 1965-1973, Springer-Verlag.
- [GON 00] GONZALEZ B., BUONO V., SILVA E. P. E., LIMA T., ANDRADE M. Atomic Force Microscopy study of the behavior of pearlite during drawing of a eutectoid steel. Proceedings of the 70th annual convention of the Wire Association International, 2000, p. 152-156.
- [GRA 56] GRANATO A., LÜCKE K.

Theory of mechanical damping due to dislocations. *Journal of Applied Physics*, vol. 27, 1956, p. 583-593.

[GRE 01] GREMAUD G.

Mechanical spectroscopy Q^{-1} 2001 : with applications to materials science, Annexe Dislocation - point defect intercations, p. 178-246. Trans Tech, 2001.

[GRI 80] GRIDNEV V., GAVRILYUK V., NADUTOV V., POLUSHKIN Y. Redistribution of carbon and alloying elements during plastic deformation and subsequent heating of steel. *Physics of Metals and Metallography*, vol. 50, 1980, p. 110-116.

[GRI 82] GRIDNEV V., GAVRILYUK V. Cementite decomposition in steel under plastic deformation (a review). *Physics of Metals*, vol. 4, 1982, p. 531-551.

- [HAN 01] HAN K., VAN GENDEREN M., BÖTTGER A., ZANDBERGEN H., MITTEMEIJER E. Initial stages of Fe-C martensite decomposition. *Philosophical Magazine A*, vol. 81, 2001, p. 741-757.
- [HAR 51] HARPER S.

Precipitation of carbon and nitrogen in cold-worked alpha-iron. *Physical Review*, vol. 83, 1951, p. 709-712.

[HEI 94] HEIZMANN J., MONTESIN T., VADON A. Circular texture in thin wires. *Materials Science Forum*, vol. 157-162, 1994, p. 701-708.

[HIR 72] HIROTSU Y., NAGAKURA S. Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering. Acta Metallurgica, vol. 20, 1972, p. 645-655.

[HON 99] HONG M., REYNOLDS W., TARUI T., HONO K. Atom probe and transmission electron microscopy investigations of heavily drawn pearlitic steel wire. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30, 1999, p. 717-727, Springer Boston.

[HON 01] HONO K., OHNUMA M., MURYAMA M., NISHIDA S., YOSHIE A., TAKAHASHI T. Cementite decomposition in heavily drawn peralitic steel wire. *Scripta Materialia*, vol. 44, 2001, p. 977-983.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MatéIS & LPMC – INSA de Lyon

[HOS 64] HOSFORD W.

Microstructural changes during deformation of (011) fiber textured metals. Transactions of the metallurgical society of AIME, vol. 230, 1964, p. 12-15.

[HOU 02] Houzé M.

Influence des traitements thermiques sur le Pouvoir Thermoélectrique des aciers de cuve : effet des évolutions microstructurales des zones fortement ségrégées. Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2002.

- [HOU 04] HOUZÉ M., KLEBER X., FOUQUET F., DELNONDEDIEU M. Study of molybdenum precipitation in steels using thermoelectric power measurement. *Scripta Materialia*, vol. 51, 2004, p. 1171-1176.
- [HUN 56] HUNDY B.

The strain-age hardening of mild steel. Metallurgia, , 1956, p. 203-211.

[IVA 03] IVANISENKO Y., WUNDERLICH R., VALIEV R., FECHT H.-J. Annealing behaviour of nanostructured carbon steel produced by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, vol. 49, 2003, p. 947-952.

[IVA 09] IVANISENKO Y., SAUVAGE X., MACLAREN I., FECHT H. Nanoscale phenomena : Fundamentals and applications, Annexe Nanostructuring and dissolution of cementite in pearlitic steels during severe plastic deformation., p. 41-55. Nanoscience and Technology Springer, 2009.

```
[JAC 51] JACK K.
```

The iron-nitrogen system : The preparation and the crystal structures of nitrogen-austenite and nitrogen-martensite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 208, 1951.

[JAN 00] JANECEK M., LOUCHET F., DOISNEAU-COTTIGNIES B., BRECHET Y., GUELTON N. Specific dislocation multiplication mechanisms and mechanical properties in nanoscale multilayers : the example of pearlite. *Philosophical Magazine A*, vol. 80, 2000, p. 1605-1619.

[JOH 65] JOHNSON R.

Calculation of the energy and migration characteristics of carbon in martensite. Acta Metallurgica, vol. 13, 1965, p. 1259-1262.

[JOU 96] JOUSSET H.

Etude de l'intéraction précipitation-recristallisation dans un acier bas-carbone. Master's thesis, INSA de Lyon, 1996.

[KAL 70] KALISH D., COHEN M.

Structural changes and strengthening in the strain tempering of martensite. *Materials Science and Engineering*, vol. 6, 1970, p. 156-166.

[KEH 63] KEH A., LESLIE W.

Recent observation on quench-aging and strain-aging of iron and steel. *Materials Science Research*, p. 208-250 Springer US, 1963.

[KEM 90] KEMP I., POLLARD G., BRAMLEY A. Static strain aging in high carbon steel wire. *Materials Science and Technology*, vol. 6, 1990, p. 331-337.

[KIS 57] KISSINGER H.

Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, vol. 29, 1957, p. 1702-1706.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

[KLE 05a] Kleber X., Massardier V., Merlin J.

La mesure du pouvoir thermoélectrique : une technique originale de contrôle des alliages métalliques. *Techniques de l'ingénieur*, vol. Innovations en matériaux métalliques, 2005.

[KLE 05b] KLEBER X., SIMONET L., FOUQUET F., DELNONDEDIEU M. Thermoelectric power of a two-dimensional metal/metal composite : a numerical approach. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol. 13, 2005, p. 341-354.

[KOB 98] KOBESTEEL High strength and high toughness steel wires and method for making the same. EP0826782A2, 1998.

[KOB 03] KOBESTEEL

High-strength steel wire excelling in resistance to strain aging embrittlement and longitudinal craking, and method for production thereof. US 2003/0066575A1, 2003.

[KOR 94] KORZNIKOV A., IVANISENKO Y., LAPTIONOK D., SAFAROV I., PILYUGIN V., VALIEV R.

Influence of severe plastic deformation on structure and phase composition of carbon steel. *Nanostructured Materials*, vol. 4, 1994, p. 159-167.

[KUS 99] KUSTOV S., GREMAUD G., BENOIT W., GOLYANDIN S., NISHINO K., ASANO S. Strain amplitude-dependent anelasticity in Cu-Ni solid solution due to thermally activated and athermal dislocation-point obstacle interaction. *Journal of Applied Physics*, vol. 85, 1999, p. 1444-1459.

[LAN 70] LANGFORD G.

A study of the deformation of patented steel wire. *Metallurgical Transactions*, vol. 1, 1970, p. 465-477.

[LAN 77] LANGFORD G.

Deformation of pearlite. Metallurgical Transactions A, vol. 8, 1977, p. 861-875.

[LAN 95] LANGUILLAUME J.

Microstructure d'un acier perlitique fortement déformé par tréfilage. Evolution avec les traitements thermiques et influence sur la résistance mécanique. Thèse de doctorat, Institut Natonal Polytechnique de Grenoble, 1995.

[LAN 97] LANGUILLAUME J., KAPELSKI G., BAUDELET B. Cementite dissolution in heavily cold drawn pearlitic steel wires. Acta Materialia, vol. 45, 1997, p. 1201-1212.

[LAV 01] LAVAIRE N.

196

Etude des phénomènes à l'origine du vieillissement des aciers pour emballage à ultra-bas carbone (ULC) : Apport du pouvoir thermoélectrique à la caractérisation des états micro-structuraux. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2001.

 $[\mathrm{LEE}\ 10]$ Lee S.-K., Lee S.-B., Kim B.-M.

Process design of multi-stage wet wire drawing for improving the drawing speed for 0.72wt% C steel wire. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, 2010, p. 776 - 783.

[LEM 56] LEMENT B., COHEN M.

A dislocation-attraction model for the first stage of tempering. *Acta Metallurgica*, vol. 4, 1956, p. 469-476.

[LES 61] LESLIE W.

The quench-ageing of low carbon iron and iron manganese alloys. *Acta Metallurgica*, vol. 9, 1961, p. 1004-1021.

[LES 62] LESLIE W., KEH A. An electron transmission study of the strain ageing of iron. Journal of Iron and Steel Institute, vol. 200, 1962, p. 722-728.

[LI 11a] LI Y., CHOI P., BORCHERS C., CHEN Y., GOTO S., RAABE D., KIRCHHEIM R. Atom probe tomography characterization of heavily cold drawn pearlitic steel wire. *Ultramicroscopy*, vol. 111, 2011, p. 628-632.

[LI 11b] LI Y., CHOI P., BORCHERS C., WESTERKAMP S., GOTO S., RAABE D., KIRCHHEIM R.

Atomic-scale mechanisms of deformation-induced cementite decomposition in pearlite. *Acta Materialia*, vol. 59, 2011, p. 3965-3977.

[LOJ 01] Lojkowski W., Djahanbakhsh M., Bürkle G., Gierlotka S., Zielinski W., Fecht H.

Nanostructure formation on the surface of railway tracks. *Material Science and Engineering* A, vol. 303, 2001, p. 197-208.

- [LV 08] LV Z.-Q., JIANG P., WANG Z.-H., ZHANG W.-H., SUN S.-H., FU W.-T. XRD analyses on dissolution behavior of cementite in eutectoid pearlitic steel during cold rolling. *Materials Letters*, vol. 62, 2008, p. 2825-2827.
- [MAR 02] MARUYAMA N., TARUI T., TASHIRO H. Atom probe study on the ductility of drawn pearlitic steels. *Scripta Materialia*, vol. 46, 2002, p. 599-603.

[MAR 09] MARTIN R.

Utilisation de la spectroscopie mécanique dans l'optimisation des traitements thermiques d'aciers au carbone. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.

[MAS 03] MASSARDIER V., GUETAZ V., MERLIN J., SOLER M. Kinetic and microstructural study of aluminium nitride precipitation in a low carbon aluminium-killed steel. *Material Science and Engineering*, vol. A355, 2003, p. 299-310.

[MAS 04] MASSARDIER V., LAVAIRE N., SOLER M., MERLIN J. Comparison of the evaluation of the carbon content in solid solution in extra-mild steels by thermoelectric power and by internal friction. *Scripta Materialia*, vol. 50, 2004, p. 1435-1439.

[MAU 08] MAURY C.

Etude du comportement, de l'endommagement et de la rupture en torsion de fils d'acier perlitique fortement tréfilés. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris, 2008.

[MER 99] MERLIN J., LAVAIRE N., ROCHER N., BOUZERKI M.

Dosage de l'azote restant en solution dans un acier calmé à l'aluminium par mesure du pouvoir thermoélectrique et du frottement intèrieur. *Revue de Métallurgie - Cahiers d'Informations Techniques*, vol. 96, 1999, p. 1413-1425.

[MEY 74] MEYZAUD Y., PARNIÈRE P.

Etude du recuit des tôles minces d'acier extra-doux par résistivité électrique - I. Techniques et phénomènes fondamentaux. *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*, vol. 71, 1974, p. 415-422.

© 2014 - Aude LAMONTAGNE - Labs. MATÉIS & LPMC - INSA de Lyon
[MIL 97] MILOUDI S.

Etude du dommage d'irradiation dans les aciers de cuve des réacteurs à eau pressurisée. Thèse de doctorat, Université de Paris 11, Orsay, 1997.

[MIN 10] MIN N., LI W., LI H., JIN X.

Atom probe and Mössbauer spectroscopy investigations of cementite dissolution in a cold drawn eutectoid steel. *Journal of Material Science and Technology*, vol. 26, 2010, p. 776-782.

[MIT 88] MITTEMEJER E., CHENG L., VAN DER SCHAAF P., BRAKMAN C., KOREVAAR B. Analysis of nonisothermal transformation kinetics; tempering of iron-carbon and iron-nitrogen martensites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 19, 1988, p. 925-932, Springer Boston.

[MOR 01] MORRA P., BÖTTGER A., MITTEMEIJER E. Decomposition of Iron-based Martensite. A kinetic analysis by means of differential scanning calorimetry and dilatometry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 64, 2001, p. 905-914.

[NAG 83] NAGAKURA S., HIROTSU Y., KUSUNOKI M., SUZUKI T., NAKAMURA Y. Crystallographic study of the tempering of martensitic carbon steel by electron microscopy and diffraction. *Metallurgical Transactions A*, vol. 14, 1983, p. 1025-1031, Springer-Verlag.

[NAM 95] NAM W., BAE C. Void initiation and microstructural changes during wire drawing of pearlitic steels. *Material Science and Engineering A*, vol. 203, 1995, p. 278-285.

[NAM 00] NAM W., BAE C., OH S., KWON S.-J. Effect of interlamellar spacing on cementite dissolution during wire drawing of pearlitic steel wires. *Scripta Materialia*, vol. 42, 2000, p. 457-463.

[NEM 13] NEMATOLLAHI G. A., VON PEZOLD J., NEUGEBAUER J., RAABE D. Thermodynamics of carbon solubility in ferrite and vacancy formation in cementite in strained pearlite. Acta Materialia, vol. 61, 2013, p. 1773 - 1784.

- [NOR 35] NORDHEIM L., GORTER C. Bemerkungen über Thermokraft und Widerstand. *Physica*, vol. 2, 1935, p. 383-390.
- [OLS 83] OLSON G., COHEN M. Early stages of aging and tempering of ferrous martensites. *Metallurgical Transactions A*, vol. 14, 1983, p. 1057-1065, Springer-Verlag.
- [PAR 11] PARK J., KIM S.-D., HONG S.-P., BAIK S.-I., KO D.-S., LEE C.-Y., LEE D.-L., KIM Y.-W.

Quantitative measurement of cementite dissociation in drawn pearlitic steel. *Materials Science* and Engineering A, vol. 528, 2011, p. 4947-4952.

[PEL 77] PELLETIER J., BORRELY R., GOBIN P. Influence de la précipitation sur le pouvoir thermoélectrique des alliages cuivre-cobalt. Scripta Metalurgica, vol. 11, 1977, p. 553-556.

[PEL 78] PELLETIER J., MERLIN J., BORRELLY R. Etude de l'évolution des solutions solides Al-Zn par mesures de pouvoir thermoélectrique. *Material Science and Engineering*, vol. 33, 1978, p. 95-100.

198

[PEL 80] Pelletier J.

Pouvoir thermoélectrique d'alliages à base de cuivre et d'aluminium : étude des solutions solides et rôle de la précipitation d'une seconde phase. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 1980.

[PEL 84] PELLETIER J., VIGIER G., MERLIN J., MERLE P., FOUQUET F., BORRELLY R. Precipitation effects on thermopower in Al-cu alloys. *Acta Metallurgica*, vol. 32, 1984, p. 1069-1078.

[PHE 03] PHELIPPEAU A.

Etude expérimentale du rôle de la microstructure et du vieillissement sur les propriétés mécaniques des aciers perlitiques fortement tréfilés. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris, 2003.

[POR 78] PORTER D., EASTERLING K., SMITH G. Dynamic studies of the tensile deformation and fracture of pearlite. Acta Metallurgica, vol. 26, 1978, p. 1405-1422.

[RAZ 76] RAZIK N., LORIMER G., RIDLEY N.

Chromium partitioning during the austenite-pearlite transformation. *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, 1976, p. 209-214, Springer-Verlag.

[ROB 53] ROBERTS C.

Effect of carbon on the volume fractions and lattice parameters of retained austenite and martensite. *Trans. AIME*, vol. 197, 1953, p. 203-204.

[RON 68] RON M., SHECHTER H., NIEDZWIEDZ S. Precipitation of iron carbides in tempered martensite. *Journal of Applied Physics*, vol. 39, 1968, p. 265-275, AIP.

[SAM 00] SAMATOWICZ D.

Internal friction of Ni and Fe covered with mineral oil films. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 310, 2000, p. 457-461.

[SAU 00] SAUVAGE X., COPREAUX J., DANOIX F., BLAVETTE D. Atomic-scale observation and modelling of cementite dissolution in heavily deformed steels. *Philosophical Magazine A*, vol. 80, 2000, p. 781-796.

Transformations de phases induites par déformation plastique intense. Cas des aciers perlitiques et des nanocomposites filamentaires Cu/Nb. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2001.

[SCH 91] SCHULTZ H.

Defect parameters of b.c.c. metals : group-specific trend. *Materials Science and Engineering* A, vol. 55, 1991, p. 457-468.

[SEE 79] SEEGER A.

Theory of Snoek-Köster relaxation (cold-work peak) in metals. *Physica Status Solidi A*, vol. 55, 1979, p. 457-468.

[SEV 75] SEVILLANO J. G.

Room temperature plastic deformation of pearlitic cementite. *Material Science and Enginee*ring, vol. 21, 1975, p. 221-225.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

[[]SAU 01] SAUVAGE X.

```
[SEV 91] SEVILLANO J. G.
```

- Susbtructure and strengthening of heavily deformed single and two-phase metallic materials. *Journal de Physique III*, vol. 6, 1991, p. 967-988.
- [SHA 92] SHA W., LANG L., SMITH G., CHENG L., MITTEMEIJER E. Some aspects of atom-probe analysis of Fe-C and Fe-N systems. *Surface Science*, vol. 266, 1992, p. 416-423.
- [SIM 06] SIMONET L. Effet des hétérogénéités sur le Pouvoir Thermoélectrique de l'acier de cuve. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2006.
- [SNI 98] SNICK A. V., LIPS K., VANDEPUTTE S., COOMAN B., DILEWIJNS J. Effect of carbon content, dislocation density and carbon mobility on bake hardening. BLECK W., Ed., Modern LC and ULC sheet steels for cold forming : processing and properties, vol. 2, Aachen, Germany, 1998 Institute of ferrous Metallurgy, p. 413-424.
- [SNO 41] SNOEK J.
 - Effects of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron. *Physica*, vol. 8, 1941, p. 711-733.
- [SPE 68] Speich G., Warlimont H.
- Yield strength and transformation substructure of low carbon martensite. *Journal of Iron and Steel Institute*, vol. 206, 1968, p. 385-392.
- [SPE 69] Speich G.
- Tempering of low-carbon martensite. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, vol. 245, 1969, page 2553.
- [SPE 72] SPEICH G., LESLIE W. Tempering of steel. Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 3, 1972, p. 1043-1054, Springer Boston.
- [STA 56] STARK P., AVERBACH B., COHEN M. Internal friction measurements on tempered martensite. Acta Metallurgica, vol. 4, 1956, page 91.
- [STA 58] STARK P., AVERBACH B., COHEN M. Influence of microstructure on the carbon damping peak in iron-carbon alloys. Acta Metallurgica, vol. 6, 1958, p. 149-155.
- [TAK 09] TAKAHASHI J., TARUI T., KAWAKAMI K. Three dimensional atom probe analysis of heavily drawn steel wires by probing perpendicular to the pearlitic lamellae. *Ultramicroscopy*, vol. 109, 2009, p. 193-199.
- [TAK 12] TAKAHASHI J., KOSAKA M., KAWAKAMI K., TARUI T. Change in carbon state by low-temperature aging in heavily drawn pearlitic steel wires. Acta Materialia, vol. 60, 2012, p. 387-395.
- [TAN 72] TANAKA K., WATANABE T. An electrical resistivity study of lattice defects in deformed iron. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 11, 1972, p. 1429-1439.
- [TAN 04] TANIYAMA A., TAKAYAMA T., ARAI M., HAMADA T. Structure analysis of ferrite in deformed pearlitic steel by means of X-ray diffraction method with synchrotron radiation. *Scripta Materialia*, vol. 51, 2004, p. 53-58.
 - © 2014 Aude LAMONTAGNE Labs. MATÉIS & LPMC INSA de Lyon

200

- [TAY 89] TAYLOR K., CHANG L., OLSON G., SMITH G., COHEN M., SANDE J. Spinodal decomposition during aging of Fe-Ni-C martensites. *Metallurgical Transactions A*, vol. 20, 1989, p. 2717-2737, Springer-Verlag.
- [TKA 04] TKALCEC I.

Mechanical properties and microstructure of a high carbon steel. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.

[TKA 06] TKALCEC I., MARI D., BENOIT W.

Correlation between internal friction background and the concentration of carbon in solid solution in a martensitic steel. *Materials Science and Engineering : A*, vol. 442, 2006, p. 471-475.

[VAL 00] VALIEV R., ISLAMGALIEV R., ALEXANDROV I. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*, vol. 45, 2000, p. 103-189.

[WAR 63] WARD R., CAPUS J.

Internal friction effects in martensite. *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 201, 1963, p. 1038-1043.

[WAT 96] WATTE P., HUMBEECK J. V., AERNOUDT E., LEFEVER I. Strain ageing in heavily drawn eutectoid steel wires. *Scripta materialia*, vol. 34, 1996, p. 89-95.

[WAT 03] WATERSCHOOT T., COOMAN B., DE A., VANDEPUTTE S. Static strain aging phenomena in cold-rolled dual-phase steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34, 2003, p. 781-791, Springer-Verlag.

[WAT 06] WATERSCHOOT T., VERBEKEN K., COOMAN B. C. D. Tempering kinetics of the martensitic phase in DP steel. *ISIJ International*, vol. 46, 2006, p. 138-146.

[WEL 01] WELLER M.

Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001 : with applications to materials science, Annexe 2 - Point defect relaxations, p. 95-140. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud; Trans Tech Publications LTD, 2001.

[WIL 60] WILSON D., RUSSELL B.

The contribution of atmosphere locking to the strain-ageing of low carbon steels. Acta Metallurgica, vol. 8, 1960, p. 36-45.

[WIL 68] WILSON D., OGRAM G.

Directionality of yield point in strain-aged steels. *Journal of Iron and Steel Institute*, , 1968, p. 911-920.

[WRI 11] WRIGHT R. N.

Chapter Five - Basic Drawing Mechanics. WRIGHT R. N., Ed., *Wire Technology*, p. 29 - 42 Butterworth-Heinemann, Oxford, 2011.

[YAM 76] YAMADA Y.

Static strain aging of eutectoid carbon steel wires. *Transactions ISIJ*, vol. 16, 1976, p. 417-426.

[ZEL 02] ZELIN M.

Microstructure evolution in pearlitic steels during wire drawing. Acta Materialia, vol. 50, 2002, p. 4431-4447.

© 2014 – Aude LAMONTAGNE – Labs. MATÉIS & LPMC – INSA de Lyon

- [ZHA 00a] ZHAO J., DE A., COOMAN B. Kinetics of Cottrell atmosphere during strain aging of ultra lox carbon steels. *Materials Letters*, vol. 44, 2000, p. 374-378.
- [ZHA 00b] ZHAO J., DE A., COOMAN B. A model for the Cottrell atmosphere formation during aging of ultra low carbon bake hardening steels. *ISIJ International*, vol. 40, 2000, p. 911-920.
- [ZHA 01] ZHAO J., DE A., COOMAN B. Formation of the cottrell atmosphere during strain aging of bake-hardenable steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, 2001, p. 417-423, Springer Boston. 10.1007/s11661-001-0273-9.
- [ZHA 06] ZHANG H., OHSAKI S., MITAO S., OHNUMA M., HONO K. Microstructural investigation of white etching layer on pearlite steel rail. *Materials Science and Engineering : A*, vol. 421, 2006, p. 191-199. Internal stress and thermo-mechanical behavior in multi-component materials systems, {TMS} Annual Meeting, 2004.
- [ZHA 10] ZHANG X., GODFREY A., HANSEN N., HUANG X., LIU W., LIU Q. Evolution of cementite morphology in pearlitic steel wire during wet wire drawing. *Materials Characterization*, vol. 61, 2010, p. 65-72.
- [ZHA 11] ZHANG X., GODFREY A., HUANG X., HANSEN N., LIU G. Microstructure and strengthening mechanisms in cold-drawn pearlitic steel wire. Acta Materialia, vol. 59, 2011, p. 3422-3430.
- [ZHA 13] ZHANG X., GODFREY A., HANSEN N., HUANG X. Hierarchical structures in cold-drawn pearlitic steel wire. Acta Materialia, vol. 61, 2013, p. 4898-4909.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0109/these.pdf © [A. Lamontagne], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

NOM : LAMONTAGNE

DATE de SOUTENANCE : le 21 novembre 2014

Prénoms : Aude

TITRE : Etude des mécanismes physiques responsables des évolutions microstructurales des aciers perlitiques au cours du tréfilage et du vieillissement post-tréfilage.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2014-ISAL–XXXX

École doctorale : Matériaux de Lyon

RÉSUMÉ :

Steelcords are produced by assembling cold-drawn pearlitic steel wires with a composition close to the eutectoid one. The cold-drawing step has two goals : it provides the final shape of the wire and its very high mechanical resistance (about 3500 MPa for wires with a diameter of 200 μ m). Nowadays, the industrial target aims at achieving a mechanical resistance of about 5000 MPa in order to lower the quantity of steelcord introduced into tires so decreasing their weight and their cost.

However, there are two major obstacles to obtaining these ultra-high strength wires. Indeed, the steel reinforcement during cold-drawing induces significant microstructural and mechanical evolutions, which embrittle the wires. This phenomenon is considered as the limit of drawability beyond which wires cannot be plastically deformed anymore. In addition to that, post-drawing ageing can also induce a microstructural evolution and a loss of ductility due to storage at room temperature or during heat treatments at low temperatures ($< 200^{\circ}$ C). This instability of the wires microstructure can be very damaging for the assembly step leading to wire breakage.

The aim of this work was to contribute to the assessment of the microstructural evolution responsible for the variations of mechanical properties that appear during drawing and post-drawing ageing. To achieve this goal, an original experimental approach combining global and indirect characterization techniques (thermoelectric power, electrical resistivity, mechanical spectroscopy, calorimetry...) with Atom Probe Tomography analyses has been set up in order to provide a range of evidences that converge towards a unique scenario to interpret the different microstructural evolution.

It was thus shown that cold-drawing leads to cementite dissolution inducing over saturation of ferrite in carbon atoms. This non-equilibrium microstructure tends to return to a more stable state during post-drawing ageing through three different ageing mechanisms : the segregation of carbon atoms on microstructural defects, the precipitation of secondary carbides and their transformation in cementite.

MOTS-CLÉS : acier perlitique - tréfilage - dissolution de cémentite - cinétique de vieillissement - ségrégation - précipitation - carbures - pouvoir thermoélectrique - spectroscopie mécanique - calorimétrie - sonde atomique tomographique.

Laboratoire(s) de recherche : MATÉIS - UMR CNRS 5510 - INSA de Lyon 25 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne Cedex (FRANCE)

EPFL Station 3 CH-1015 Lausanne (Suisse)

Directeur(s) de thèse : XAVIER KLEBER , VÉRONIQUE MASSARDIER , DANIELE MARI

Président du jury : ALEXIS DESCHAMPS

Composition du jury : JAVIER GIL SEVILLANO (Rapporteur) SABINE DENIS (Rapporteur) XAVIER SAUVAGE (Examinateur) PIERRE MORISOT (Invité) DAVID EMBURY (Invité)