



**HAL**  
open science

# Application des structures bainitiques par transformation isotherme et d'un traitement de surface adapté aux vis à haute résistance

Didier Forgeoux

► **To cite this version:**

Didier Forgeoux. Application des structures bainitiques par transformation isotherme et d'un traitement de surface adapté aux vis à haute résistance. Matériaux. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2016. Français. NNT : 2016BELF0302 . tel-01872749

**HAL Id: tel-01872749**

**<https://theses.hal.science/tel-01872749>**

Submitted on 12 Sep 2018

**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.

# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques

UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

**Application des structures  
bainitiques par transformation  
isotherme et d'un traitement de  
surface adapté aux vis à haute  
résistance.**

■ Didier FORGEOUX



Ecole Doctorale Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques (SPIM)  
Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM)

## THESE

Présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en Sciences pour l'Ingénieur

Spécialité : **Matériaux**

Par

**Didier FORGEOUX**

Application des structures bainitiques par transformation isotherme  
et d'un traitement de surface adapté aux vis à haute résistance

Soutenance le 15 décembre 2016 devant le jury composé de :

**Rapporteurs :**

**M. Juan CREUS**, Professeur des Universités, Université de La Rochelle  
**M. Mohamed GOUNE**, Professeur des Universités, Université de Bordeaux

**Examineurs :**

**M. Thierry GROSDIDIER**, Professeur des Universités, Université de Lorraine,  
**M. Frédéric SANCHETTE**, Professeur des Universités, Université de Technologie de Troyes  
**M. René CATHIARD**, Directeur de la Recherche LISI Automotive, Grandvillars  
**M. Pascal BRIOIS**, Maître de Conférences HDR, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard  
**M. Alain BILLARD**, Professeur des Universités, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard



## Avant propos

Le travail présenté dans ce mémoire est l'aboutissement d'une démarche effectuée en nom propre afin de répondre à un besoin industriel. Au niveau technique et scientifique, ce projet a été essentiellement porté par le laboratoire de recherche Lisi Automotive à Grandvillars et le laboratoire IRTES-LERMPS à Montbéliard.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon équipe encadrante, Monsieur le Professeur Alain Billard, Responsable de l'équipe IRTES-LERMPS PVD - site de Montbéliard, et Monsieur Pascal Briois, Maître de Conférences HDR, respectivement directeur et co-directeur de cette thèse, et plus particulièrement Monsieur René Cathiard (directeur de la recherche Lisi Automotive), instigateur de ce projet. Je remercie également Madame Marie-Claire Estivalet-Sionneau (directrice du laboratoire de recherche sur les produits longs ArcelorMittal à Gandrange) pour m'avoir permis l'utilisation de moyens d'investigation complémentaire en particulier, la possibilité de réaliser en toute autonomie l'étude dilatométrique des alliages industriels sélectionnés.

Je remercie Monsieur Laurent Gless, ancien directeur et Monsieur Bertrand Garnier responsable du service client du LCB (Laminoir à Couronnes et à Barres) d'ArcelorMittal à Gandrange, pour m'avoir permis de réaliser ce projet.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury, Messieurs les Professeurs Thierry Grosdidier et Frédéric Sanchette qui ont consacré de leur temps à cette thèse et plus particulièrement Messieurs les Professeurs Juan Creus et Mohamed Gouné pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie chaleureusement les « Johann<sup>2</sup> », Madame Johanne Miallet (R&D Lisi) et Monsieur Johann Thimont (R&D Gandrange) dont les conseils avisés et la disponibilité n'ont pas faibli tout au long de cette étude.

Je n'aurai garde d'oublier tous mes camarades des différents laboratoires et plus particulièrement : Messieurs, Christian Kircher, Guillaume Legrain, Lucien Tran, Randolpho Villegas et Jean-Paul Weiler (R&D Gandrange), Jean-Luc Barthel (LCB Gandrange) et Axel Wowogno (R&D Lisi) pour leurs contributions aux techniques expérimentales.

Je tiens aussi à remercier madame Danièle Bertrand gestionnaire de la scolarité des Doctorants à l'UTBM pour son dévouement et son aide apportée tout au long de ces années.

Un grand merci à Monsieur André Tosi, premier lecteur de mes écrits, pour son investissement et ses encouragements durant cette phase difficile à initier. Dans ce contexte, je suis très reconnaissant à Johann Thimont toujours prompt à relativiser les difficultés techniques en m'apprenant à dompter, dans la limite de mes besoins, Word et Excel.

Finalement, je souhaite remercier ma famille et en particulier mes parents qui m'ont permis de libérer du temps en proposant des activités toujours enrichissantes à ma fille Lisa. J'espère avoir réussi à relativiser les interactions entre ma vie familiale, professionnelle et « étudiante » durant la réalisation de cette thèse, mais force m'est de reconnaître qu'il était temps que cela s'arrête.

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : L'hydrogène dans l'acier vu par les fixations .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Le procédé actuel de fabrication des fixations .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2. La fragilisation par l'hydrogène .....</b>	<b>6</b>
I.2.1. La rupture différée.....	8
I.2.2. Corrosion sous contrainte : SCC .....	9
I.2.3. Emission de dislocations induites par l'adsorption : AIDE .....	9
I.2.4. Interaction hydrogène / plasticité : HELP .....	10
<b>I.3. L'introduction de l'hydrogène dans l'acier.....</b>	<b>10</b>
<b>I.4. L'hydrogène dans le procédé de fabrication des vis.....</b>	<b>11</b>
<b>I.5. L'hydrogène dans l'acier .....</b>	<b>12</b>
<b>I.6. Introduction de l'hydrogène dans l'acier .....</b>	<b>14</b>
I.6.1. En phase liquide .....	14
I.6.2. En phase solide.....	14
<b>I.7. La diffusion de l'hydrogène .....</b>	<b>15</b>
<b>I.8. La quantification de l'hydrogène .....</b>	<b>18</b>
I.8.1. Spectroscopie de désorption thermique (TDS) .....	18
I.8.2. Technique de perméation électrochimique .....	18
<b>I.9. La quantification de l'hydrogène : Solubilité et diffusivité de l'hydrogène dans les microstructures .....</b>	<b>18</b>
I.9.1. Solubilité et diffusivité de l'hydrogène dans les structures en bandes.....	18
I.9.2. Solubilité et diffusivité de l'hydrogène dans les structures trempées / revenues .....	20
<b>I.10. La désorption de l'hydrogène dans différentes microstructures .....</b>	<b>28</b>
I.10.1. Structure martensitique et trempée/revenue .....	29
I.10.2. Structure bainitique par transformation isotherme.....	30
I.10.3. La désorption de l'hydrogène dans la bainite et la martensite revenue .....	31



I.10.4. Comparaison du comportement de la bainite et de la martensite revenue dans les conditions de corrosion sous contrainte .....	33
<b>I.11. L'hydrogène et la déformation de l'acier .....</b>	<b>34</b>
I.11.1. Obtention des propriétés mécaniques par déformation à froid .....	34
I.11.2. Les ruptures de vis à l'utilisation .....	36
I.11.3. Influence de l'écaillage superficiel dans la corrosion sous contrainte.....	38
<b>I.12. Détermination de la fragilisation par l'hydrogène dans les fixations .....</b>	<b>40</b>
I.12.1. Le chargement en hydrogène avec le thiocyanate d'ammonium .....	41
I.12.2. La rupture fragile par l'hydrogène lors de l'essai de traction lente .....	43
I.12.3. La rupture fragile par l'hydrogène lors de l'essai de mise sous tension .....	44
<b>Chapitre II : La bainite par transformation isotherme .....</b>	<b>48</b>
<b>II.1. La transformation bainitique.....</b>	<b>49</b>
<b>II.2. Description de la bainite en refroidissement isotherme .....</b>	<b>50</b>
II.2.1. Description microstructurale (MO et MEB) .....	50
II.2.2. Description cristallographique (EBSD-MEB) .....	55
II.2.3. Description cinétique .....	56
<b>II.3. L'influence des éléments sur la transformation .....</b>	<b>58</b>
II.3.1. L'influence sur le début de transformation.....	58
II.3.2. L'influence sur la fin de transformation .....	61
<b>II.4. Définition du domaine d'étude.....</b>	<b>62</b>
II.4.1. Relation entre dureté et température de transformation.....	63
II.4.2. Propriétés mécaniques entre bainite supérieure et inférieure .....	66
II.4.3. Optimisation des propriétés de résilience et de ténacité de la bainite inférieure. .....	69
<b>II.5. Température de transition entre bainite supérieure et bainite inférieure... 70</b>	<b>70</b>
II.5.1. Acier au carbone .....	70
II.5.2. Acier faiblement allié.....	70
<b>II.6. Conclusion.....</b>	<b>75</b>

**Chapitre III : Matériaux et Techniques expérimentales..... 78**

**III.1. Alliages étudiés..... 78**

**III.2. Le bain de sels utilisés ..... 78**

III.2.1. La trempe isotherme en bain de sels (BDS) ..... 78

III.2.2. Laboratoire Lisi R&D..... 79

III.2.3. Installation de bain de sels industrielle Lisi ..... 79

**III.3. Techniques expérimentales..... 79**

III.3.1. Etude dilatométrique ..... 79

III.3.2. Traitements thermiques industriels..... 80

III.3.3. Microstructure ..... 80

III.3.4. La dureté ..... 81

III.3.5. Les propriétés mécaniques ..... 81

III.3.6. L'essai de résilience ..... 83

III.3.7. La diffraction des Rayons X..... 83

**Chapitre IV : Application de la trempe en bain de sels à la transformation bainitique isotherme..... 84**

**IV.1. Situation du BDS par rapport au milieu de trempe eau et huile..... 84**

IV.1.1. Caractérisation du refroidissement en BDS ..... 85

IV.1.2. Simulation numérique du refroidissement en BDS..... 88

IV.1.3. Relation entre la loi de refroidissement en bain de sels et le diagramme TRC  
..... 89

IV.1.4. Etude de l'alliage 42CrMo4 ..... 91

IV.1.5. Etude de l'alliage 50CrMo4 ..... 95

**IV.2. Etude de la transformation bainitique par dilatométrie..... 96**

IV.2.1. Les courbes de transformation ..... 96

IV.2.2. Dureté de la bainite ..... 100

**IV.3. Outil de simulation de la transformation bainitique en condition isotherme  
..... 101**

IV.3.1. Estimation des erreurs de prévisions..... 102

IV.3.2. Détermination de la température Martensite Start .....	103
IV.3.3. Détermination de la dureté de la bainite en transformation isotherme .....	104
IV.3.4. Détermination du début de la transformation bainitique.....	107
IV.3.5. Relation entre les lois de refroidissement Jominy et BDS .....	111
IV.3.6. Estimation du temps de fin de transformation bainitique .....	114
IV.3.7. Recuit de globulisation des carbures .....	116
<b>IV.4. Le modèle de simulation de la transformation bainitique en bain de sels</b>	<b>118</b>
IV.4.1. Validation et limite d'utilisation par rapport au 42CrMo4 .....	118
IV.4.2. Utilisation d'OptiCompo pour valider l'utilisation de nuances d'acier industriel .....	120
<b>Chapitre V : Les résultats expérimentaux .....</b>	<b>122</b>
<b>V.1. Les nuances et la préparation des échantillons .....</b>	<b>122</b>
V.1.1. Préparation matière : le recuit globulaire .....	122
V.1.2. Les traitements thermiques effectués .....	123
<b>V.2. Les propriétés mécaniques obtenues .....</b>	<b>124</b>
<b>V.3. Comparaison des microstructures bainitiques et trempées-revenues.....</b>	<b>126</b>
V.3.1. Observations faites au microscope optique (MO) .....	126
V.3.2. Observations faites au microscope électronique à balayage (MEB) .....	129
V.3.3. Caractérisation de la dureté .....	132
V.3.4. Conclusion .....	134
<b>V.4. La résistance à la rupture fragile par l'hydrogène .....</b>	<b>134</b>
V.4.1. Les essais de traction lente étagée .....	134
V.4.2. Les essais de mise sous tension des goujons .....	137
V.4.3. Conclusion .....	139
<b>V.5. Détermination des nuances types par classe de fixation avec OptiCompo</b>	<b>140</b>
V.5.1. Les contraintes imposées dans OptiCompo.....	140
V.5.2. Détermination de la température BDS.....	141
V.5.3. Les simulations effectuées.....	142
V.5.4. Conclusion .....	144

<b>V.6. : Les essais de revêtement par PVD.....</b>	<b>145</b>
V.6.1. Méthodes expérimentales .....	146
V.6.2. Synthèse et caractérisation métallurgique des revêtements.....	148
V.6.3. Etude de la résistance à la corrosion.....	155
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>164</b>
<b>Références .....</b>	<b>168</b>
<b>Liste des figures et des tableaux.....</b>	<b>176</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>186</b>



## Introduction

« Dans ce monde, rien ne tient sans fixations...[1]»

« Une fixation est un dispositif technique complexe qui va bien au-delà des simples caractéristiques dimensionnelles : elle doit assurer dans le temps la fonction globale d'assemblage avec la meilleure fiabilité et productivité possible pour l'utilisateur.

Les fixations assurent une fonction essentielle et de grande valeur : l'Assemblage. » [1].

Les fixations s'inscrivent dans la quasi-totalité des secteurs industriels : transport de personnes (Aéronautique, ferroviaire, automobile, remontées mécaniques...), bâtiment (stade de France, pont de Millau), bien d'équipements, électroménager...

L'assemblage vissé est constitué de deux ou plusieurs pièces à assembler et d'une ou plusieurs fixations mécaniques. Il ne fonctionne correctement que lorsqu'il est serré : c'est la tension de serrage dans la vis (aussi appelée précontrainte) qui maintient les pièces correctement assemblées (Figure 1). Cette tension  $F_0$  dépend du couple de serrage et du coefficient de frottement.

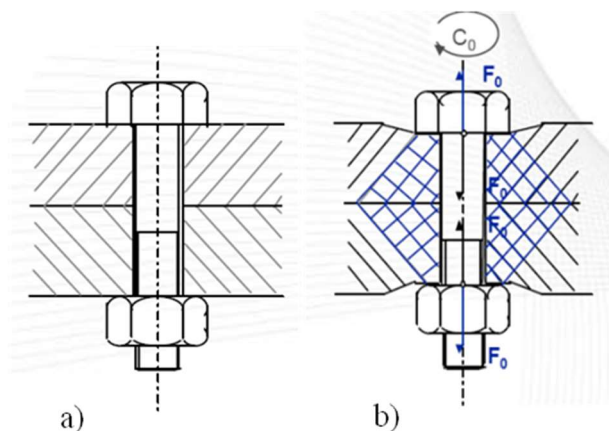


Figure 1 : Schéma d'un assemblage : a) avant montage et b) après montage [2].

La conception et le calcul d'un assemblage fait intervenir un grand nombre de données liées :

- aux efforts extérieurs (statiques ou dynamiques) auxquels l'assemblage doit résister,
- aux pièces à assembler (acier à haute limite d'élasticité, aluminium...),
- à l'environnement de l'assemblage (solllicitations thermiques, milieu corrosif...),
- aux fixations envisagées,
- mais aussi aux moyens et procédés de montage.

La détermination de  $F_0$  permet de définir les caractéristiques mécaniques de la vis qui sera employée. La miniaturisation (downsizing) en cours dans le domaine de la motorisation automobile et la nécessité de réduire les masses conduisent les constructeurs automobiles à rechercher des matériaux dont les performances sont optimisées. Dans le cadre de notre étude nous ne considérerons que les classes de vis 12.9 ( $R_m$  1200 MPa et  $R_e$  900 MPa) et supérieures.

Le procédé de référence défini par L'ISO 898 [3] impose, à partir de la classe de qualité 8.8 et plus, de mettre en œuvre un traitement thermique de trempe martensitique (austénitisation et trempe en générale dans l'huile) suivi d'un revenu à la température minimum de 425°C avec un cas particulier pour la classe 12.9 qui autorise 380°C pour les aciers faiblement alliés au bore.

Dans la pratique, le retour d'expériences internationales des dernières décennies a conduit à limiter l'usage des vis à la classe 10.9 en milieu ouvert (corrosion atmosphérique, liaison au sol des véhicules...) du fait de la rupture fragile des fixations imputée à la présence d'hydrogène. La Figure 2 présente deux cas de rupture fragile par hydrogène les plus couramment rencontrés et la Figure 3 le cas d'une rupture dans un environnement corrosif.



Figure 2 : Localisation des ruptures fragiles les plus courantes : a) sous tête et b) au raccord tige-filetage [4].



Figure 3 : propagation des fissures de la surface vers le cœur de la vis en milieu  $H_2S$  [5].

De nombreux travaux ont mis en évidence que ce type de rupture était lié à la conjonction de plusieurs paramètres : le matériau, les sollicitations mécaniques et le milieu environnant. De façon générale, une cause possible n'est pas suffisante pour expliquer la rupture du fait de la diversité des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène.

Dans le domaine du matériau, la valeur de l'hydrogène totale (généralement inférieure à 0,0005 % massique) n'est pas directement corrélée à la rupture fragile. Il a été montré que la solubilité apparente de l'hydrogène dans les microstructures était toujours supérieure à la solubilité théorique du fait du piégeage (joints de grains, dislocations, inclusions, précipités...).

La capacité de l'acier à éviter toute concentration locale permettra de désensibiliser la fixation vis-à-vis de la rupture fragile dans le domaine d'emploi considéré.

Il n'existe pas une réponse unique à la rupture fragile, mais plusieurs types de réponses qui dépendent du problème particulier posé mais aussi de paramètres technico-économiques.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons mené une étude aussi exhaustive que possible sur le matériau, en particulier le procédé de fabrication actuel permettant d'obtenir les propriétés mécaniques de la vis par traitement thermique (trempe et revenu). Il est suspecté pour des résistances supérieures à 1000 MPa et une température de revenu supérieure à 400°C une hérédité de la répartition de l'hydrogène lors de la transformation martensitique consécutif à sa solubilité lors de la phase d'austénitisation qui ne sera pas effacée lors de l'opération de revenu. L'augmentation des propriétés mécaniques de l'acier et l'utilisation dans un environnement apportant de l'hydrogène sous des contraintes supérieures à 1000 MPa favorisent alors les phénomènes de rupture.

Définie depuis 1930, la structure bainitique obtenue par transformation isotherme, permet d'obtenir des résistances élevées dans la gamme de température entre  $M_S$  et 500°C.

Bien que la structure finale soit aussi constituée de ferrite et de cémentite, la transformation de l'austénite ne génère pas le niveau de contraintes rencontré lors de la transformation martensitique. La diffusion dans ce domaine de température permet l'obtention de ferrite bainitique avec des carbures de fer intra et inter lattes et la désorption de l'hydrogène.

La loi de refroidissement en bain de sels en fonction de la température isotherme étant un paramètre figé, nous avons recherché les critères permettant de définir la composition chimique de l'acier afin d'obtenir une microstructure bainitique ayant les propriétés mécaniques souhaitées. Aux résistances mécaniques supérieures à 1000 MPa, nous avons montré l'intérêt de la trempe bainitique par rapport à la structure conventionnelle trempée suivie d'un revenu.

En dernier lieu, de façon exploratoire, nous avons regardé la possibilité de proposer un traitement de surface par dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour Deposition, PVD en anglais) limitant le phénomène de corrosion localisé à l'interface revêtement/substrat et donc un apport d'hydrogène. Ce revêtement testé en brouillard salin est prometteur mais doit être testé dans les conditions d'utilisation des vis.





## Chapitre I : L'hydrogène dans l'acier vu par les fixations

### I.1. Le procédé actuel de fabrication des fixations

L'étude d'un nouveau matériau résistant à la rupture différée et permettant la réalisation de fixation dont la résistance à la traction est supérieure à 1000 MPa doit intégrer le procédé de fabrication. La mise en forme des vis est réalisée par une presse permettant plusieurs opérations de déformation à froid. La force totale de la presse et celle disponible à chaque poste de forgeage est en relation avec le matériau qui durcit par écrouissage à chaque étape.

Les vis sont de formes géométriques complexes, ce qui se traduit lors de leur réalisation par des taux de déformations à froid hétérogènes. Afin d'éviter les risques de décohésion dans la matière lors des réductions ou expansions successives, l'acier doit avoir une déformabilité optimale qui a été corrélée à une résistance maximale avant frappe de 550 MPa. A l'issue de la mise en forme, il est préférable de faire un traitement thermique qui permet d'une part d'effacer les effets de l'écrouissage et d'autre part de donner à l'acier les propriétés mécaniques souhaitées.

Des exemples de pièces réalisées par forgeage à froid montrent la diversité des pièces réalisées (Figure 4 et Figure 5).



Figure 4 : Exemple de pièces produites par le procédé de frappe à froid [6].



Figure 5 : Exemple de pièces produites à Lisi Automotive [2].

Pour l'obtention d'une résistance finale supérieure à 1000 MPa l'acier doit nécessairement contenir une teneur en carbone supérieure à 0,3 % massique et des éléments d'alliage (Mn, Cr...). La Figure 6 présente le chemin thermomécanique que suivra l'acier avec sous chaque étape sa résistance mécanique. Au stade du fil machine, la résistance excédera 800 MPa. L'étape de recuit globulaire permettra de baisser cette résistance mécanique aux environs de 550 MPa.

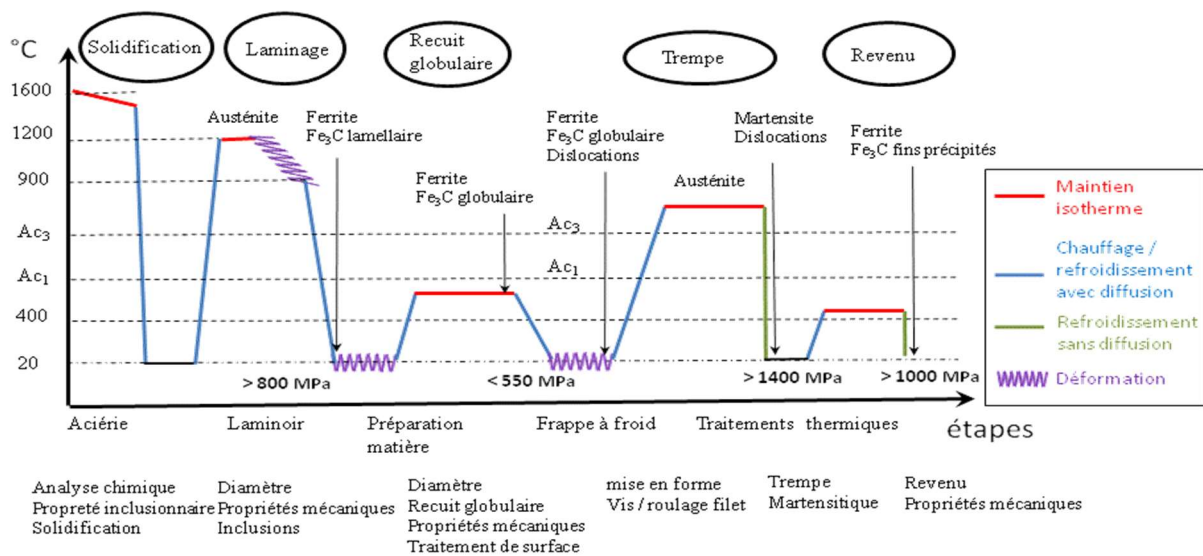


Figure 6 : Chemin thermomécanique du procédé actuel de fabrication des vis.

Cette représentation du procédé de fabrication en fonction de la température constitue la référence actuelle d'un point de vue métallurgique. Au-delà de la composition chimique réalisée à l'aciérie, les différents chauffages et refroidissements vont créer l'identité du matériau au niveau microstructural (taille de grains, inclusions, morphologie et répartition des précipités).

Dans le cadre de notre étude, le chemin thermomécanique que suivra l'acier sera le même jusqu'au chauffage et maintien à la température d'austénitisation avant la trempe martensitique.

Sauf pour les cas qui seront précisés, les compositions chimiques seront exprimées en pourcentage massique.

## I.2. La fragilisation par l'hydrogène

La fragilisation par l'hydrogène des aciers est l'une des causes importantes de rupture de pièces, assemblages compris, dans l'industrie. Le phénomène a été mis en évidence il y a plus d'un siècle [7] et beaucoup de travaux qui lui ont été consacrés ont contribué notamment à la mise en œuvre de méthodes d'étude et de prévention.

On a souvent admis que la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène d'un acier est d'autant plus grande que ses caractéristiques mécaniques sont élevées [8]. Si, dans une première approche, cette règle est fondée, elle reste simplificatrice car elle ne prend pas suffisamment en compte les paramètres microstructuraux [9].

Quels que soient les mécanismes présentés pour expliquer la rupture de l'acier, il apparaît que l'hydrogène, présent en toutes circonstances, est le facteur aggravant le plus influent dans le domaine des aciers à hautes caractéristiques. Cependant, la rupture fragile ne peut se résumer aux propriétés mécaniques de l'acier, elle est la conséquence de la combinaison de plusieurs facteurs : le matériau, les contraintes mécaniques et l'environnement (Figure 7).

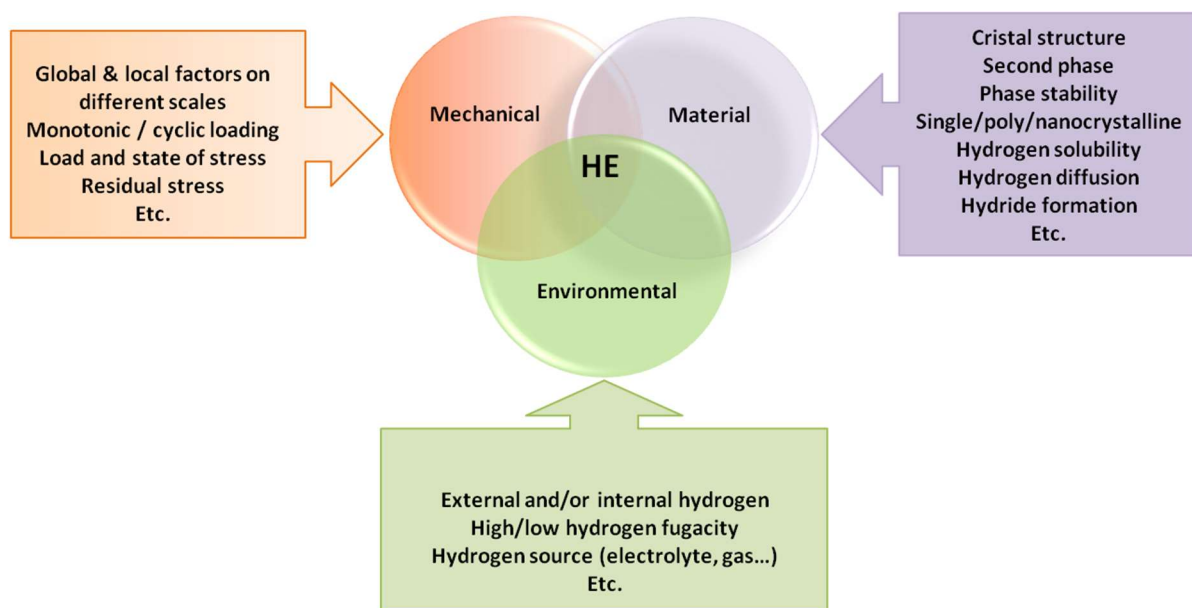


Figure 7 : Description globale de la rupture fragile par l'hydrogène (HE: Hydrogen Embrittlement) en fonction des différentes interactions [10].

Cherchant à développer un acier à hautes caractéristiques (1200 MPa et plus) utilisé dans le domaine des fixations sous précontrainte statique et ne pouvant agir sur les causes environnementales, nous chercherons à optimiser le matériau et son revêtement anticorrosion pour satisfaire à la fonction d'assemblage.

La gestion de l'hydrogène dans l'acier revêt deux aspects qui seront à prendre en compte à savoir la gestion de l'hydrogène interne à chaque étape du procédé de fabrication et celle de l'apport d'hydrogène externe durant la vie de la fixation.

A ce jour, le procédé de fabrication permettant d'obtenir les fixations par trempe et revenu est limité aux résistances de 1000 MPa du fait des ruptures fragiles. A 1200 MPa, les ruptures sont rares, de l'ordre de la pièce pour un million, mais toujours catastrophiques.

Beaucoup de mécanismes basés sur le déplacement de l'hydrogène dans le matériau (diffusion réticulaire, entrainement par les dislocations...) ont été proposés pour expliquer les phénomènes de rupture par l'hydrogène. Liés à des matériaux et des environnements spécifiques, ils ne peuvent être généralisés à l'ensemble des cas rencontrés industriellement. Nous ne retiendrons que deux cas de rupture en association avec deux mécanismes de transport de l'hydrogène qui paraissent en lien avec la rupture fragile des vis de fixation :

- rupture différée suite à la concentration par diffusion de l'hydrogène interstitiel,
- rupture suite à une corrosion sous contrainte se manifestant par une fissure qui se développe lentement puis, à une profondeur de 2 à 3 mm, croît rapidement : SCC (Stress Corrosion Cracking).

Que ce soit l'une ou l'autre cause, il a été montré que l'origine de la rupture correspondait à une zone où la concentration d'hydrogène était élevée. Sous l'effet de la libération de contraintes internes ou de l'apport de contraintes externes, le déplacement et la création de nouvelles dislocations favorisera le transport de l'hydrogène dans leurs sillages. L'arrêt local des dislocations conduira au phénomène de plastification qui, associé à l'augmentation de la teneur locale en hydrogène, permettra l'initiation de fissures [11].

En lien avec le mouvement des dislocations, nous avons cité les deux mécanismes qui semblent les plus appropriés au cadre de notre étude.

- des interactions entre l'hydrogène et la plasticité locale : HELP (Hydrogène Enhanced Localized Plasticity),
- une germination et une émission de dislocations depuis la surface assistée par la présence d'hydrogène adsorbé : AIDE (Adsorption Induced Dislocation Emission).

### **I.2.1. La rupture différée**

La fragilisation est généralement corrélée à la résistance de l'acier, plus sa limite d'élasticité est élevée, plus le risque de fragilisation par l'hydrogène augmente. La rupture différée concerne les éléments de fixation avec une  $R_m$  supérieure à 1000 MPa et rompus au maximum 96 h après leur mise sous tension [12].

Ce phénomène se manifeste par une rupture fragile au niveau du site d'amorçage qui évolue en rupture ductile au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. Il se produit pour des contraintes en général inférieures à la limite d'élasticité apparente du matériau.

La compréhension des mécanismes d'introduction d'hydrogène, en particulier lors du décapage acide et de la mise en œuvre du revêtement anti corrosion électrolytique, a permis de définir des procédés de fabrication intégrant les recuits de déshydrogénation. L'hydrogène désorbé et / ou fixé plus profondément dans le réseau permet d'éviter la rupture différée.

### I.2.2. Corrosion sous contrainte : SCC

Les facteurs déterminants dans l'initiation de la corrosion sont environnementaux et le mécanisme de rupture est à la fois mécanique et électrochimique. La corrosion sous contrainte est fréquemment initiée à un défaut de revêtement et débute sous forme de piqures. Selon Ly [13] « L'effet principal est probablement dû à une intervention de l'hydrogène atomique absorbé, produit par les processus de corrosion, sur les discontinuités du réseau (joint de grain, inclusions...). Par interaction avec une contrainte de traction, l'initiation et le développement de la fissure perpendiculairement à la contrainte externe aboutit à l'apparition de la rupture fragile ». La Figure 8 présente l'évolution de gauche à droite de la fissuration liée à la corrosion sous contrainte.

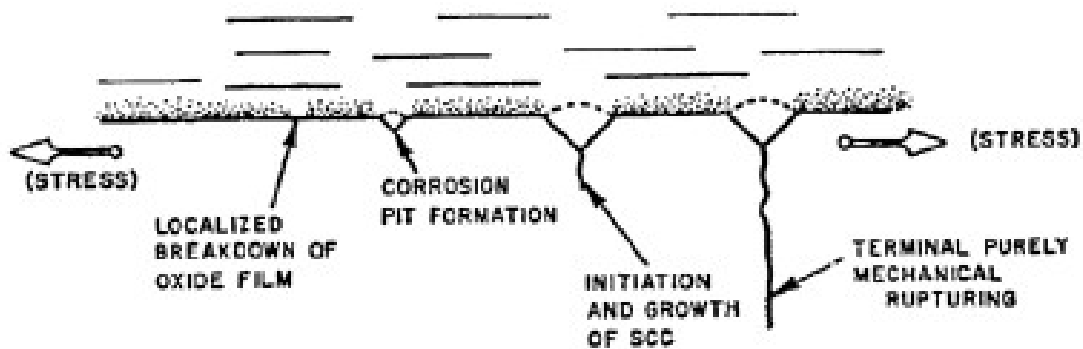


Figure 8 : Déroulement schématique des événements lors de la corrosion sous contrainte [14].

### I.2.3. Emission de dislocations induites par l'adsorption : AIDE

Le mécanisme suppose que l'hydrogène adsorbé en surface et localisé dans les premières couches atomiques du matériau affaiblit les liaisons atomiques localement (abaissement de l'énergie de cohésion) facilitant ainsi l'émission de dislocations depuis la surface. Le développement de la microfissure se fait par une alternance au front de croissance de contribution plastique et de formation de pores en avant de la fissure.

#### **I.2.4. Interaction hydrogène / plasticité : HELP**

Cette approche suppose une concentration locale d'hydrogène au niveau du front de croissance d'une fissure modifiant les propriétés de déformation élastique [15]. L'augmentation de la plastification par empilement de dislocations entraînerait une augmentation de la concentration locale de contrainte conduisant à une fissure qui s'initie plus facilement en présence d'hydrogène.

L'étude des ruptures fragiles a mis en évidence la mobilité de l'hydrogène dans le réseau, celle-ci est augmentée par le mouvement des dislocations. Ces dernières étant indispensables à la ténacité du matériau, il s'avère que l'optimisation du matériau consistera à chercher une microstructure permettant d'obtenir les propriétés mécaniques en intégrant sa relation avec l'hydrogène. Que l'hydrogène soit d'origine interne ou externe, il faut éviter toute concentration locale à l'origine des ruptures fragiles.

#### **I.3. L'introduction de l'hydrogène dans l'acier**

Les situations qui permettent l'introduction d'hydrogène dans l'acier sont les suivantes :

- introduction de l'hydrogène dans le matériau au cours de l'élaboration ou lors d'opérations de traitement thermique,
- hydrogène produit par des réactions électrolytiques comme lors des traitements de surface,
- hydrogène provenant des réactions de corrosion.

Beaucoup d'études ont été menées sur des aciers à bas carbone pour la tôlerie, les pipelines, les réacteurs... ainsi que sur des aciers à haute résistance pour l'aéronautique. Toutefois peu concernent le domaine de la fixation dans le bâtiment ou l'automobile, domaine pour lequel les temps de mise en œuvre et le facteur allégement des assemblages deviennent de plus en plus importants.

Après un bref rappel des données générales concernant l'hydrogène, nous nous intéresserons à l'évolution de l'hydrogène lors des étapes du procédé de fabrication des fixations et ensuite, à la relation entre l'hydrogène et les différentes microstructures possibles.

#### I.4. L'hydrogène dans le procédé de fabrication des vis

Une étude menée par LISI Automotive, ArcelorMittal et PSA [16] a permis de quantifier l'évolution de la teneur totale en hydrogène dans l'acier à chacune des étapes du procédé de fabrication. Le dosage de l'hydrogène a été effectué par la technique de Spectroscopie de Désorption Thermique (TDS) dans un appareil LECO RH 402. La technique consiste à mesurer par catharométrie la variation de la conductivité thermique d'un gaz porteur en présence d'hydrogène.

La Figure 9 présente la quantité d'hydrogène aux différents stades de fabrication d'une vis en 37Cr4. Nous pouvons constater une valeur d'hydrogène introduite dans le matériau de  $2,5 \cdot 10^{-7}$  massique à l'état brut de laminage alors qu'à l'état trempé martensitique la valeur maximum atteint  $35 \cdot 10^{-7}$  massique.

Peu pratique à employer, le pourcentage massique de l'hydrogène dans l'acier est exprimé dans le milieu sidérurgique en ppm massique (partie par million) soit, 0,25 ppm à l'état brut de laminage et 3,5 ppm à l'état trempé martensitique. Entre ces deux valeurs le taux d'hydrogène varie en fonction du parcours thermomécanique subi par l'acier.

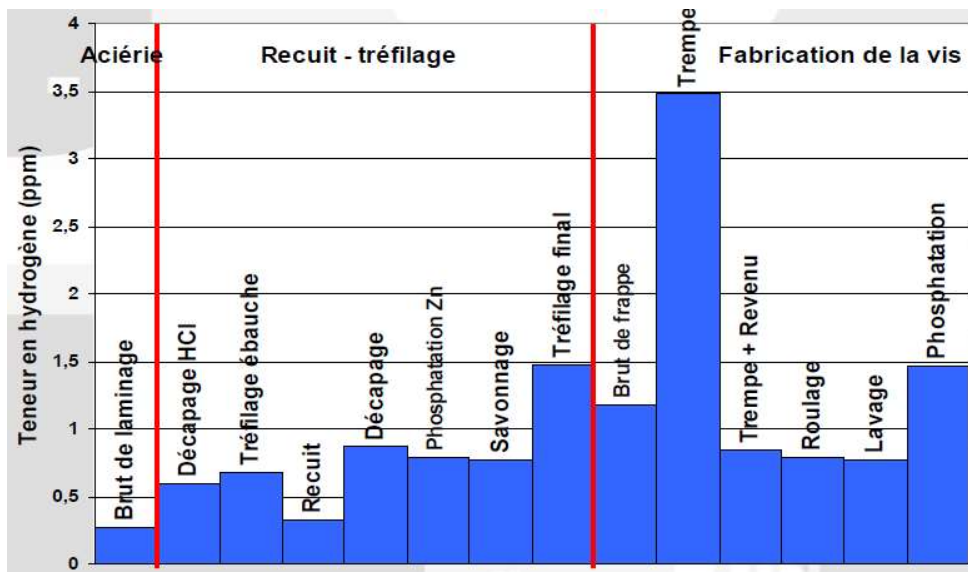


Figure 9 : Evolution des teneurs en hydrogène au cours des différentes phases de transformation [16].

Lors du traitement superficiel par cémentation [17], les mêmes ordres de grandeurs concernant la teneur de l'acier en hydrogène ont été rapportés. La Figure 10 présente la teneur en hydrogène sur le matériau brut de laminage, après cémentation suivi d'une trempe martensitique et après revenu. Il n'est pas précisé la nuance d'acier utilisé et la méthode de mesure de l'hydrogène utilisée. Cependant, pour ce type d'application, l'acier est à bas carbone 0,15 à 0,3 % avec un enrichissement superficiel pouvant atteindre 0,8 %. Il apparaît après



revenu une teneur en hydrogène supérieure à 1 ppm ce qui nous le verrons par la suite est cohérent avec le piégeage de l'hydrogène dans la martensite en fonction de la teneur en carbone.

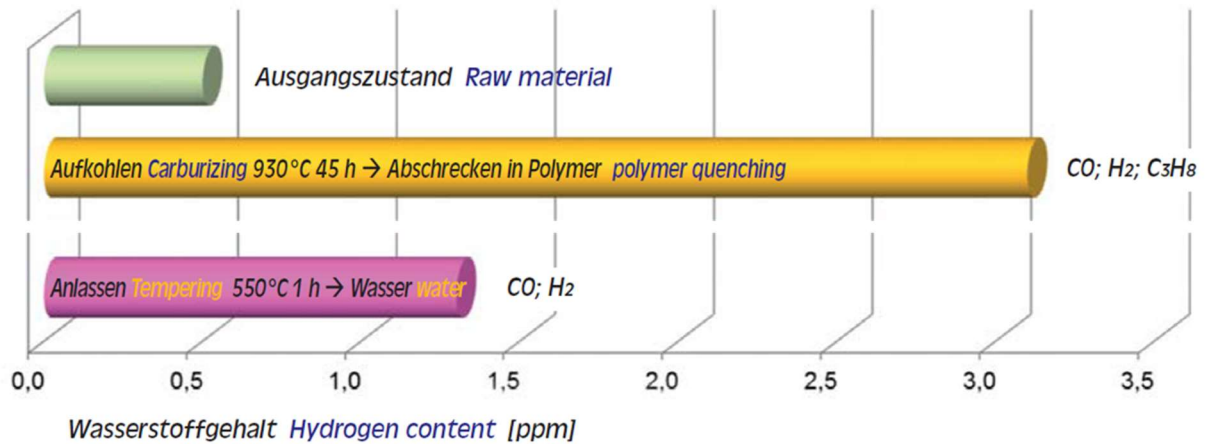


Figure 10 : Teneur en hydrogène de l'acier à l'état brut de laminage, après un traitement de cémentation suivi d'une trempe martensitique et après un traitement de revenu [17].

Le niveau d'hydrogène évolue tout au long des étapes de fabrication de la vis en fonction de la microstructure, de la température et du milieu environnant. La reprise d'hydrogène la plus importante a lieu durant l'austénitisation. La connaissance et la gestion de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène dans l'acier doivent être maîtrisées pour éviter le phénomène de concentration locale à l'origine des ruptures fragiles.

### I.5. L'hydrogène dans l'acier

La solubilité de l'hydrogène dans le fer pur est fonction de la température et des phases en présence (Figure 11). Le niveau le plus élevé se rencontre en phase liquide. Dans le solide, la solubilité est plus importante dans la structure austénitique que dans la structure ferritique. Dans chacune des phases solides, cette solubilité décroît avec la température [9].

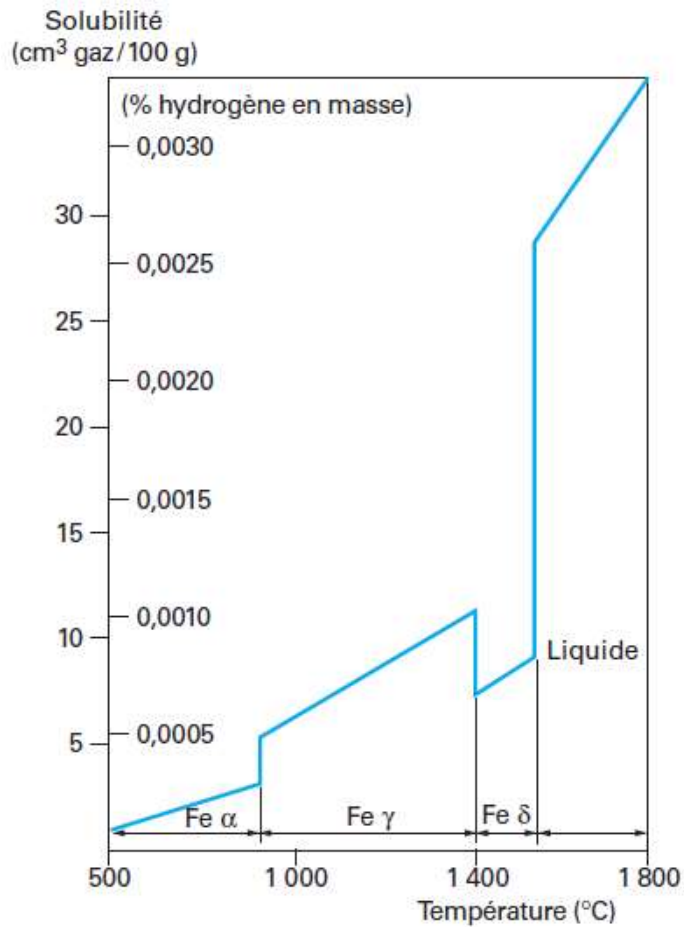


Figure 11 : Variation de la solubilité de l'hydrogène dans l'acier associée au changement de phase [9]

Au-delà de la solubilité de l'hydrogène dans le fer pur, il a été montré que la diffusion de l'hydrogène était plus rapide dans le réseau cubique centré de la ferrite que dans le réseau cubique à faces centrées de l'austénite.

Le Tableau 1 présente la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène dans le fer alpha (ferrite) et dans l'acier austénitique (austénite).

Tableau 1 : Evolution de la solubilité et de la diffusion en fonction du réseau cristallographique à 20°C sous 1 atmosphère d'hydrogène [9].

	Solubilité en ppm	Diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Fer alpha	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$
Acier austénitique	0,35	$1,5 \cdot 10^{-12}$

Bien que le réseau cristallographique joue un rôle important, nous verrons au chapitre I.7 l'influence de la microstructure sur la diffusion de l'hydrogène à température ambiante.

## **I.6. Introduction de l'hydrogène dans l'acier**

### **I.6.1. En phase liquide**

Lors de l'élaboration de l'acier, l'eau présente dans les réfractaires, les éléments d'addition... se dissocie et libère l'hydrogène moléculaire qui se dissout dans le métal liquide. Cette molécule se dissocie à son tour lors de la solidification (adsorption dissociative). Bien que le niveau d'hydrogène puisse atteindre 2 à 5 ppm dans le métal liquide, la désorption après laminage de fil machine est toujours très efficace et donne des valeurs inférieures à 0,5 ppm.

### **I.6.2. En phase solide**

La molécule d'hydrogène est trop volumineuse pour pouvoir entrer dans le réseau métallique. Celle-ci doit d'abord être dissociée pour avoir une forme atomique qui peut entrer dans le métal. Au-delà des phénomènes de surface qui ne seront pas traités dans le cadre de cette étude, la diffusion et la concentration de l'hydrogène sera fonction de l'environnement gazeux ou liquide.

#### **I.6.2.1. Environnements gazeux**

La molécule d'hydrogène est dissociée à la surface du métal (adsorption). Les atomes d'hydrogène liés à la surface vont vers les sites interstitiels du réseau métallique (absorption).

Ce cas se produit lors du chauffage de l'acier dans le domaine austénitique avant trempe martensitique. C'est à l'issue de ce maintien de 30 à 60 minutes à une température supérieure à 850°C que la concentration en hydrogène est la plus élevée (3,5 ppm).

#### **I.6.2.2. Environnements liquides**

L'étape de dissociation de la molécule d'hydrogène n'existe pas sur la surface du métal. L'hydrogène est directement transféré dans le matériau à l'état protonique lors de la réaction électrochimique à sa surface [18].

Ce cas se rencontre lors du décapage de l'acier dans l'acide, lors du revêtement de surface s'il est effectué par dépôt électrolytique ou lors de corrosion en service de l'acier.

Il a été montré [18] l'influence du mode de chargement en hydrogène, gazeux ou électrochimique, sur un acier austénitique 316L. En effet, le chargement gazeux permet de saturer uniformément le matériau, alors que le chargement électrolytique induit une concentration en hydrogène plus importante en surface qu'au cœur du matériau. Cette

hétérogénéité conduit à avoir une concentration en hydrogène totale dans le matériau supérieure lors du chargement électrochimique par rapport au chargement gazeux.

La stratégie de désensibilisation vis-à-vis de l'hydrogène nous conduit à étudier d'une part la désorption de l'hydrogène après le traitement d'austénitisation et, d'autre part, l'absorption de l'hydrogène provenant d'une réaction électrochimique.

### I.7. La diffusion de l'hydrogène

La diffusion de l'hydrogène dans le matériau se fait selon un mécanisme interstitiel. Cependant le coefficient de diffusion, mesuré de manière expérimentale dans le fer Armco (coefficient de diffusion apparent) diffère de la valeur théorique car il prend en compte la microstructure. La Figure 12 présente les sites de piégeage constatés dans la microstructure et l'effet d'une augmentation de la température sur la solubilité de l'hydrogène interstitiel.

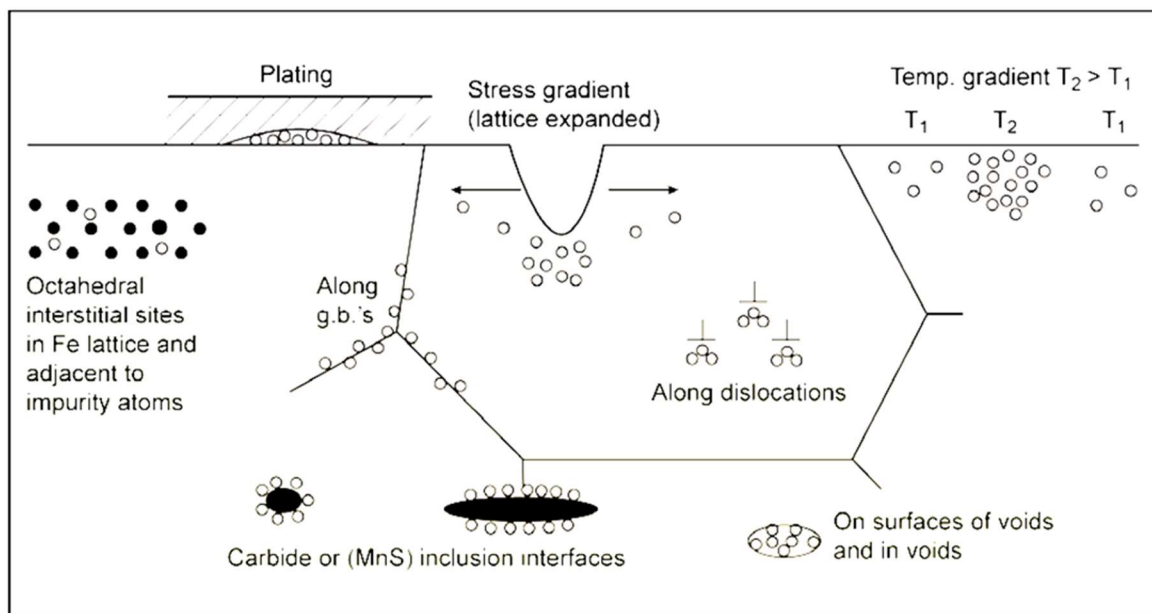


Figure 12 : Schéma des sites et des pièges à hydrogène dans les aciers [19].

La Figure 13 met en évidence la baisse du coefficient apparent de diffusion en fonction du taux de déformation à froid (Cold Work) d'un acier à 0,2 % de carbone qui conduit à une augmentation des sites de piégeage (joints de grain, lacunes, dislocations...).

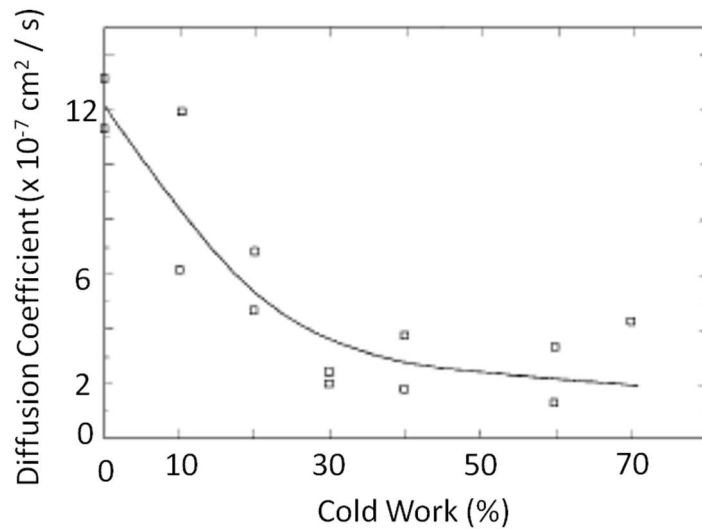


Figure 13 : Relation entre le taux de déformation à froid et le coefficient apparent de diffusion de l'hydrogène à 20°C [20].

La Figure 14 montre l'augmentation de la concentration en hydrogène en fonction du taux de déformation de l'acier et du temps d'exposition dans une solution aqueuse d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Nous pouvons constater une augmentation de la concentration en hydrogène ainsi qu'un taux d'absorption plus important lorsque le taux de déformation à froid augmente [21].

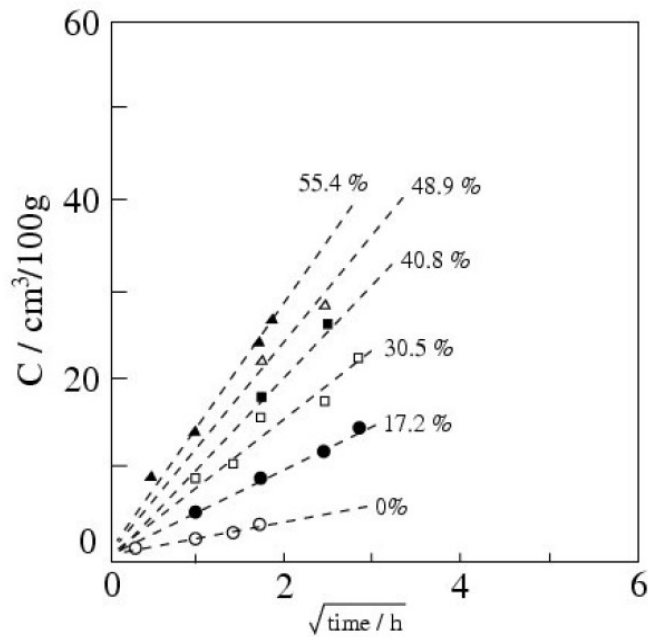


Figure 14 : Relation entre la concentration d'hydrogène et le temps d'exposition dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [21].

Le phénomène de piégeage a pour effet d'augmenter la solubilité apparente de l'hydrogène, de diminuer sa diffusivité apparente et de favoriser des phénomènes de surconcentration locale en hydrogène. Pour la suite de l'étude, la détermination des coefficients de solubilité et de diffusion en fonction des microstructures nous conduira à ne considérer que des coefficients apparents.

Une classification des différents types de pièges est établie selon leur taille, leur énergie et, leur localisation. Il existe deux types de pièges classés suivant l'énergie de piégeage. Les pièges « irréversibles » caractérisés par une forte énergie d'interaction et les pièges « réversibles » d'énergie plus faible. Cependant cette notion n'a de sens que pour une température donnée. Ces effets peuvent être bénéfiques ou défavorables en ce qui concerne la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène du matériau qui dépendent, en particulier, de l'énergie et de la distribution des pièges dans la microstructure. Si le piège est réversible, dans le domaine d'emploi envisagé, il représentera un réservoir potentiel d'hydrogène qui pourra être drainé lors du mouvement des dislocations d'autant plus que la température augmentera. A titre d'exemple, le Tableau 2 présente quelques données sur l'énergie de piégeage en fonction de la nature du site. Il est admis qu'au-delà de 70 kJ.mol<sup>-1</sup> les pièges sont considérés comme irréversibles.

Tableau 2 : Energie de piégeage avec différents défauts structuraux dans le fer et les aciers [9].

Tableau 4 – Énergies de piégeage avec divers défauts microstructuraux dans le fer et les aciers		
Nature du site	Énergie de liaison $\Delta H_b$ (kJ/mol)	
	Fer ou aciers ferritiques	Aciers austénitiques ou nickel
Dislocation	20 à 58	10 à 20
Joint de grains	10 à 58	10 à 20
Interfaces (précipités, inclusions)	MnS : 29 à 57	
	AlN : 48 à 58	
	Fe <sub>3</sub> C : 57 à 84	
	TiC : 95	
Lacune	46 à 54	20 à 42
Surface interne, cavité	28 à 96	41 à 53

Bien qu'il existe de nombreuses données dans la littérature permettant d'affiner cette liste, il est vite apparu que le nombre de pièges réversibles est fortement affecté par la microstructure de l'acier (ferrite, perlite, bainite, austénite...).

La solubilité et la diffusivité de l'hydrogène dans l'acier est fonction de la nature des pièges qui peuvent être réversibles (joints de grains, dislocations...) ou irréversibles (précipités TiC...). La notion de piégeage réversible est étroitement liée à la microstructure et à la température considérée.

## **I.8. La quantification de l'hydrogène**

### **I.8.1. Spectroscopie de désorption thermique (TDS)**

Le principe consiste à chauffer l'échantillon à une vitesse déterminée et à mesurer le flux d'hydrogène sortant afin d'accéder aux énergies de piégeage. Cette mesure permet d'exploiter les caractéristiques microstructurales du matériau par rapport à l'hydrogène piégé, l'hydrogène diffusible ayant déjà quitté, pour une grande partie, le matériau à température ambiante. Il est ainsi possible de distinguer les différentes microstructures (austénite, ferrite...), engendrées par des variations de traitements thermiques ou de mettre en évidence l'influence du taux de déformation (densité de dislocations) vis-à-vis de la concentration d'hydrogène piégé. Cependant, cette méthode ne permet pas de différencier des pièges de niveaux d'énergies similaires car elle n'autorise pas le suivi de l'évolution microstructurale durant le chauffage (précipitation, coalescence de carbures...) [18, 22].

### **I.8.2. Technique de perméation électrochimique**

La mobilité de l'hydrogène à température ambiante étant importante, il est possible de caractériser sa diffusion par la technique de perméation électrochimique au travers d'une membrane métallique [23]. La mesure en continu du flux d'hydrogène permet la caractérisation des interactions hydrogène-métal. Après son entrée dans le métal, l'hydrogène diffuse dans les sites interstitiels du réseau sous la forme d'hydrogène atomique sous l'influence de différents gradients (concentration, température, contraintes internes...). L'interprétation des courbes expérimentales permet de fournir des informations quantitatives comme le coefficient de diffusion apparent ou le taux de perméation en régime stationnaire.

## **I.9. La quantification de l'hydrogène : Solubilité et diffusivité de l'hydrogène dans les microstructures**

### **I.9.1. Solubilité et diffusivité de l'hydrogène dans les structures en bandes**

L'étude microstructurale [24] en sens longitudinale du fil machine révèle un fibrage de l'acier après laminage à chaud provenant de la ségrégation mineure dendritique lors de la

solidification. La Figure 15 présente la structure en bande de ferrite proeutectoïde et de perlite observée dans le sens longitudinal dans le cas de l'acier « mi-dur » au manganèse et molybdène.

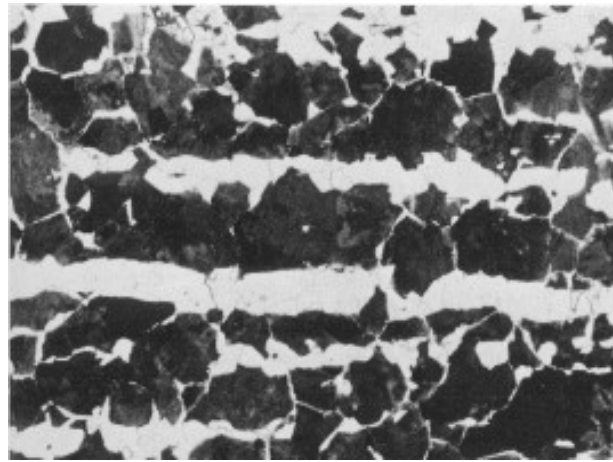


Figure 15 : Acier mi-dur Mn-Mo brut de laminage. (50 : 1). Alternance de bandes blanches de ferrite et de bandes sombres de perlite [24].

Il a été montré l'impact de cette microstructure comparativement à l'état recuit globulaire sur la solubilité et la diffusion de l'hydrogène [18, 25].

La Figure 16 représente schématiquement le parcours de l'hydrogène pour une structure en bande et d'une structure à l'état recuit globulaire [25]. La structure métallographique est présentée en fonction du sens de laminage en trois dimensions sur la Figure 17.

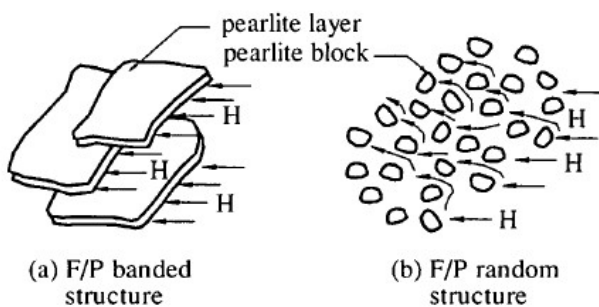


Figure 16 : Représentation schématique indiquant le chemin de diffusion de l'hydrogène dans une structure ferrite-perlitique en bande et à l'état recuit [25].

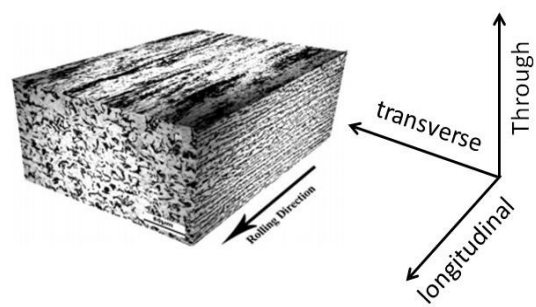


Figure 17 : Métallographie en trois dimensions présentant la microstructure par rapport au sens de laminage [26].

L'influence de la microstructure à l'état brut de laminage ou recuit a été étudiée dans le cas du 30CrMo4 selon les trois directions [25]. Le Tableau 3 présente l'influence de la texture sur la diffusivité de l'hydrogène dans l'acier **AISI 4130** en pourcentage pondéral (in wt%) (30CrMo4) : 0,30 % C ; 0,5 % Mn ; 1 % Cr ; 0,16 % Mo ; 0,27 % Ni ; 0,26 % Si.



Tableau 3 : Diffusivité de l'hydrogène en fonction de la microstructure à l'état brut de laminage ou à l'état recuit pour un acier 30CrMo4 [25].

Microstructure (F/P alignment)	Hydrogen direction	$D_{\text{eff}} \times 10^7$ (cm <sup>2</sup> /s)
banded structure	through-surface	2.16
	transverse	4.24
	longitudinal	7.73
random structure	through-surface	5.51
	transverse	5.38
	longitudinal	5.16

Dans la microstructure à l'état recuit (random), la diffusivité de l'hydrogène est équivalente dans toutes les directions. A l'état brut de laminage nous pouvons constater dans la microstructure constituée de bande de ferrite et de perlite (banded structure) que la diffusivité est maximale dans le sens longitudinal lorsque l'hydrogène peut diffuser le long d'une bande de ferrite. La diffusivité est plus faible dans les deux autres directions par rapport à la structure à l'état recuit. Le minimum de diffusivité est à relier aux pièges induits par la microstructure : dans le cas de la structure en bande nous aurons les dislocations, les interfaces ferrite-perlite et ferrite-carbure lamellaire alors que dans la structure recuite il n'y aura que de la ferrite et des carbures à l'état globulaire assez bien répartis.

La diffusivité de l'hydrogène dans l'acier est étroitement corrélée à sa microstructure. Alors qu'elle est équivalente dans les trois directions lorsque l'acier est à l'état recuit, elle est fortement dépendante du fibrage à l'état brut de laminage où la diffusivité est maximale dans le sens long c'est-à-dire le long des bandes de ferrite.

Dans le cadre de notre étude, le recuit globulaire effectué aux environs de 700°C après les opérations de tréfilage et de décapage chimique de l'acier, permet d'une part de baisser la résistance de l'acier afin d'améliorer ses propriétés de mise en forme et d'autre part de ramener le niveau d'hydrogène à celui du fil machine initial (environ 0,5 ppm massique).

### I.9.2. Solubilité et diffusivité de l'hydrogène dans les structures trempées / revenues

La transformation martensitique est réalisée par refroidissement rapide (trempe à l'eau ou à l'huile) d'un acier à l'état austénitique. Cette transformation se faisant sans diffusion, l'analyse chimique des phases mère et produit est identique.

La teneur plus élevée en hydrogène dans les structures martensitiques s'explique par un piégeage plus profond sur les défauts inhérents à cette structure [25, 27] : dislocations, lacunes, joints de lattes/paquets de martensite, austénite résiduelle, micro fissures...

### I.9.2.1. Aciers au carbone

Le rôle de la microstructure pour le piégeage de l'hydrogène est fondamental. La Figure 18 présente la solubilité (a) et la diffusion apparente (b) de l'hydrogène dans les aciers au carbone en fonction de leur microstructure [27].

Les aciers (échantillon de 30 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur) ont été austénitisés à 880°C pendant 1 heure sous vide puis trempés à l'eau et ensuite revenus 1 heure pour différentes températures de 100 à 650°C. La structure brute de trempé martensitique est dénommée As q. (As quenched). Pour comparaison avec les structures trempées et trempées/revenues, un chauffage à 880°C pendant 1 heure suivi d'un refroidissement dans le four a permis d'obtenir la structure ferrite perlitique (F.C.= ferrite + carbures lamellaires). Par rapport à notre domaine d'étude, nous avons surligné en rouge la courbe correspondant à l'acier S45C contenant 0,42/0,48 % de C ; 0,60/0,90 % Mn et 0,15/0,35 % Si.

Les coefficients de solubilité et de diffusion ont été déterminés par la technique de perméation électrochimique sur les microstructures obtenues après les différents traitements thermiques.

On peut constater que la solubilité de l'hydrogène est la plus élevée dans la structure martensitique (As q.) et qu'elle augmente avec la teneur en carbone. Par rapport à l'évolution de la microstructure après revenu, la solubilité de l'hydrogène décroît lorsque la température augmente. La plus faible valeur de solubilité correspond à la structure ferrite-perlitique (F.C.).

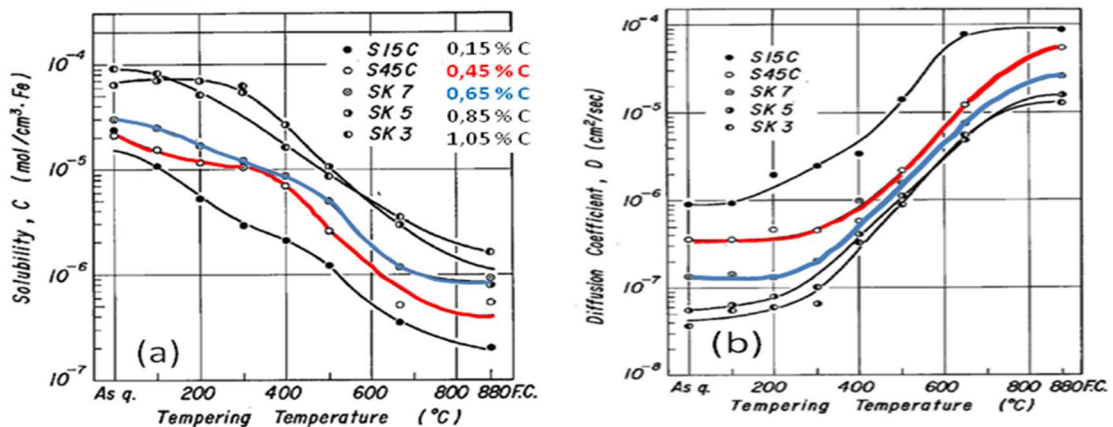


Figure 18 : Effet de la température de revenu sur la solubilité (a) et la diffusivité (b) de l'hydrogène pour différents aciers au carbone [27].

Le coefficient de diffusion évolue avec la température de revenu, ce qui correspond à l'évolution de la microstructure : diminution du taux de dislocations et évolution de la microstructure ferritique et des carbures de plus en plus globulaires lorsque la température augmente de 100 à 650°C.

La structure martensitique possède le coefficient de diffusion le plus faible alors que la structure ferrito-perlitique est la plus élevée en relation avec l'évolution des sites de piégeages (respectivement, forte densité de dislocations, lacunes, austénite résiduelle...) par rapport aux interfaces ferrite et perlite lamellaire) [22, 25, 27, 28].

La solubilité et la diffusivité de l'hydrogène dans l'acier sont fonction de la microstructure, c'est-à-dire du nombre et de la répartition des pièges à hydrogène représentés par la densité de dislocations et la densité/morphologie des carbures. Par exemple, la solubilité de l'hydrogène est 70 fois plus importante dans un acier perlitique lamellaire que dans un acier ferritique.

### **I.9.2.2. Acier faiblement allié**

#### **I.9.2.2.1 Cas général**

Les éléments d'alliage permettent d'augmenter la profondeur de trempe de l'acier et entraînent un retard à son adoucissement lors de l'opération de revenu. Dans la Figure 19 et la Figure 20 nous pouvons constater, à titre de comparaison, l'évolution de la concentration et de la diffusivité de l'hydrogène en fonction du chargement électrochimique effectué sur les microstructures obtenues à différentes températures de revenu entre un acier C70 (0,7 % C) [25] et un acier faiblement allié 30CrMo4 [29].

Pour l'acier au carbone (Figure 19), la mesure de l'extraction de l'hydrogène a été effectuée à 100°C ce qui est probablement trop faible pour permettre un dépiégeage efficace.

Dans le cas de l'acier 30CrMo4 (Figure 20), la teneur en hydrogène est déduite de l'essai de perméation chimique à 25°C.

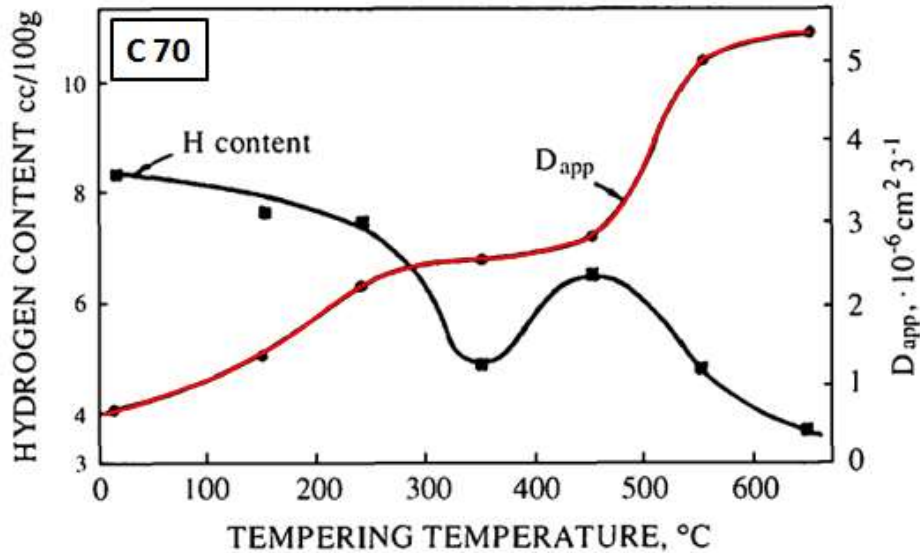


Figure 19 : Effets de la température de revenu sur la solubilité et la diffusivité dans une structure martensitique revenue pour l'acier à 0,7 % de carbone [25].

Pour les deux aciers, le profil de concentration en hydrogène est équivalent en fonction de la température de revenu. Jusqu'à 300°C, il ne semble pas y avoir de différence significative sur le chargement en hydrogène entre la martensite en plaques avec de l'austénite résiduelle pour l'acier C70 et la martensite en lattes avec moins d'austénite résiduelle pour l'acier 30CrMo4. Nous pouvons constater, par rapport à l'état trempé, une baisse de la teneur en hydrogène avec une inflexion plus forte entre 200 et 350°C puis une augmentation jusqu'à 450°C.

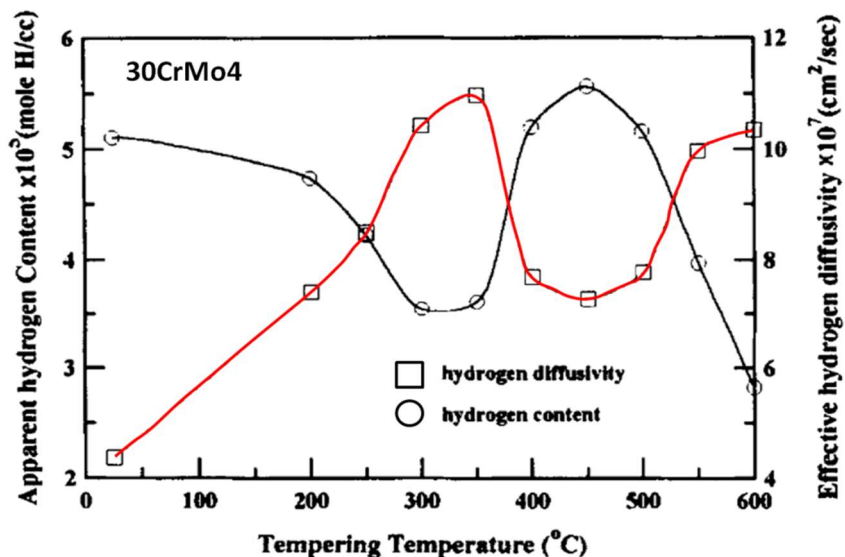


Figure 20 : Effets de la température de revenu sur la solubilité et la diffusivité dans une structure martensitique revenue pour l'acier 30CrMo4 [29].

A cette température la teneur en hydrogène de l'acier 30CrMo4 est supérieure à celle de l'état trempé tandis qu'elle demeure inférieure pour l'acier C70, ce qui est caractéristique d'un niveau de piégeage plus important en lien avec la densité, la taille et la morphologie des carbures.

Alors que le piégeage de l'hydrogène dans la structure martensitique est étroitement lié à la présence d'imperfections dans le réseau (dislocations, lacunes...) et à l'austénite résiduelle, il change lors de l'augmentation de la température de revenu par la modification progressive de la microstructure [29]. Le carbure epsilon apparu au premier stade évolue vers le carbure de fer aux alentours de 300°C. A partir de 200°C, l'austénite résiduelle se transforme en carbure epsilon et en ferrite. Ainsi, avec l'augmentation de la température de revenu, et après le chargement en hydrogène sur la microstructure obtenue, il est mis en évidence le piégeage de l'hydrogène qui est remplacé par l'interface entre les carbures et la matrice ferritique. A partir de 450°C l'évolution vers l'état d'équilibre physique [30] (grossissement de grain ferritique, sphéroïdisation et coalescence des carbures) explique la baisse de la solubilité de l'hydrogène avec l'augmentation de sa diffusion dans la ferrite.

Au-delà de la concentration en hydrogène, la diffusivité de l'hydrogène entre 350 et 450°C se stabilise pour l'acier au carbone alors qu'elle baisse de façon significative pour l'acier faiblement allié. Le retard à l'adoucissement apporté par les éléments Cr et Mo et leurs interactions avec le mouvement des dislocations dans la ferrite viennent interagir sur la diffusion de l'hydrogène réticulaire.

Il est à noter pour l'acier 30CrMo4 un niveau trop faible en Cr et Mo pour donner un durcissement secondaire par la création de leurs propres carbures lors de revenu entre 500 et 600°C.

La solubilité et la diffusion de l'hydrogène change de manière non continue en fonction la température de revenu. Entre 350 et 550°C, la transformation de l'austénite résiduelle et l'évolution de la densité et de la morphologie des carbures de fer prennent le pas sur la décroissance du taux de dislocations. Pour l'acier faiblement allié, l'augmentation de la température entre 350 et 450°C modifie le comportement du matériau vis à vis de l'hydrogène en augmentant sa solubilité et en baissant sa diffusivité.

#### I.9.2.2.2 Cas des aciers avec durcissement secondaire

L'effet du vanadium sur le piégeage de l'hydrogène est corrélé à l'état de précipitation des carbonitrides de vanadium [31]. La Figure 21 présente pour deux températures d'austénitisation (950 et 1050°C), la dureté en fonction de la température de revenu pour un acier contenant : 0,25 % C, 0,3 % Si, 1,5% Mn, 0,06 % Al; 0,001 % B, 0,003 % N et 1 % V.

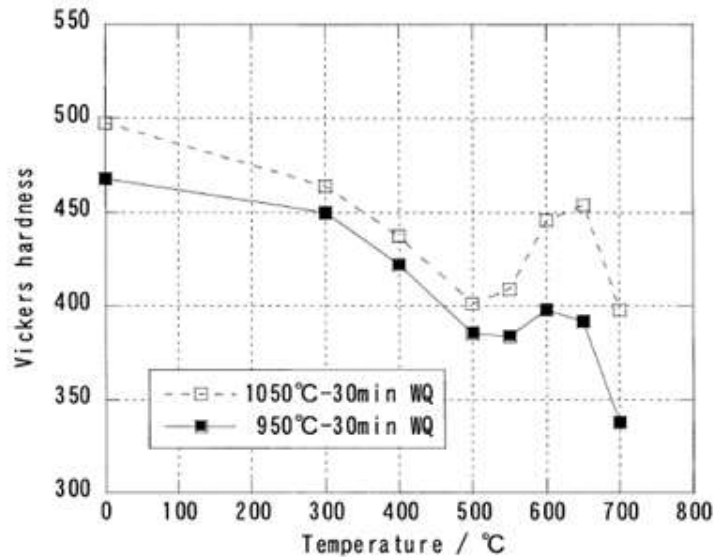


Figure 21 : Evolution de la dureté en fonction de la température de revenu en fonction de la température d'austénitisation [31].

Nous pouvons constater que le pic de durcissement secondaire est plus marqué pour la température d'austénitisation de 1050°C par rapport à l'austénitisation à 950°C. Bien que non précisé, la dureté de la martensite étant essentiellement liée à sa teneur en carbone, nous pensons à une remise en solution plus complète des carbonitrides de vanadium. Le vanadium libre pourra ainsi accroître le durcissement secondaire lors du revenu à 625°C par une précipitation plus importante de carbure de vanadium. Cette interprétation est cohérente avec d'autres travaux [32].

Après austénitisation à 1050 °C et un revenu de 325°C ou un revenu à 625°C, la dureté est équivalente (450 HV). Alors que la Rm est similaire (environ 1400 MPa), la Re est plus faible après revenu à 625°C comme indiqué dans le Tableau 4. Dans le revenu à 325°C, le durcissement est lié aux taux de dislocations alors qu'à 625°C il dépend de la précipitation du carbure de vanadium.

Tableau 4 : Influence de la température de revenu sur les propriétés mécaniques [31].

Steel	No.	Quench (WQ)	Temper (WC)	YS/MPa	TS/MPa
NC	NCF	1050°C - 30min.	325°C - 30min.	1319	1407
	NCG	1050°C - 30min.	625°C - 30min.	1193	1423

Après chargement en hydrogène dans des conditions identiques, la désorption thermique de l'hydrogène a été réalisée juste après chargement et après 1 et/ou 28 jours pour les deux températures de revenu.

Nous pouvons constater sur la Figure 22 d'une part que la quantité d'hydrogène dans l'acier après chargement est supérieure pour le revenu à 625°C et d'autre part qu'il n'y a plus d'hydrogène piégé après 1 jour pour l'acier revenu à 325°C.

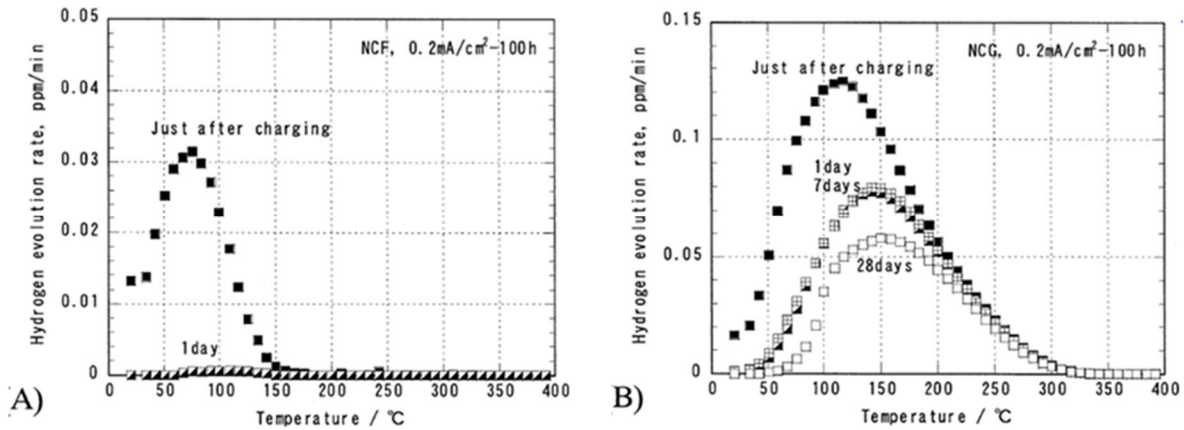


Figure 22 : Evolution après chargement en hydrogène du taux de désorption en fonction du temps à la température ambiante : A) revenu à 325°C et B) revenu à 625°C [31].

Ce résultat met en évidence l'influence de l'hydrogène piégé par le carbure de vanadium qui a permis le phénomène de durcissement secondaire et son effet persistant après 28 jours lors du revenu à 625°C.

Nécessitant une température d'austénitisation élevée pour la remise en solution des carbonitrides de vanadium et une température de revenu supérieure à 550°C pour la précipitation des carbures de vanadium, cet élément sera écarté dans nos travaux pour son action sur l'hydrogène. Cet aspect vis-à-vis du vanadium peut être étendu aux autres éléments permettant un durcissement secondaire par précipitation de carbures (molybdène, niobium) car ils nécessitent d'une part une température d'austénitisation élevée et d'autre part, une température de revenu aux alentours de 600°C [33].

Les éléments (vanadium, molybdène et niobium) ne seront pas ajoutés dans l'acier pour la précipitation de leurs carbures.

### I.9.2.3. Influence de l'austénite résiduelle

Lors de la trempe martensitique, il peut subsister à température ambiante de l'austénite résiduelle dont la teneur en hydrogène sera élevée.

La recherche de propriétés mécaniques élevées après l'opération de revenu à une température supérieure à 380°C conduit à utiliser des aciers chargés en carbone pour donner la

dureté de base de la martensite et d'autres éléments d'alliages comme le manganèse, le chrome et le molybdène pour assurer la profondeur de trempe. Ces ajouts feront baisser la température de transformation martensitique et augmenteront, du fait des contraintes générées, le risque d'apparition de vides, de micro criques et à l'extrême, des tapures de trempe. Ces défauts microstructuraux constitueront des sites de piégeage fort pour l'hydrogène. Au-delà de l'évolution de morphologie de la martensite, la Figure 23 présente l'évolution de  $M_S$  et de  $M_F$  en fonction de la teneur en carbone [34]. Nous pouvons constater que  $M_F$  passant en-dessous de la température ambiante, il y aura de l'austénite résiduelle. Pour limiter le niveau de contrainte lors de la transformation martensitique, il sera pratiqué une trempe dans de l'huile chaude (environ 60°C) ce qui déterminera le taux de transformation martensitique de chaque matériau et par voie de conséquence, le taux d'austénite résiduelle.

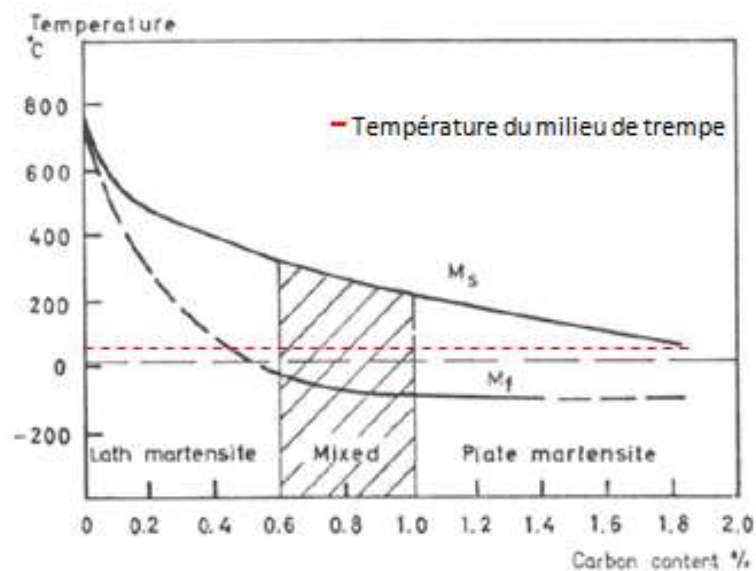


Figure 23 : Influence de la teneur en carbone de l'austénite sur les températures  $M_S$  et  $M_F$  et sur le type de martensite formée dans les aciers non alliés [34].

La formule empirique de Koistinen et Marburger [30] permet de déterminer le taux de transformation martensitique en fonction de l'abaissement de température au-dessous de  $M_S$ .

$$\% \text{ Martensite} = 100 - 100 \exp [- 0,011(M_S - \theta)]$$

La Figure 24 présente de façon simplifiée le taux d'austénite résiduelle en fonction de la température du milieu de trempe pour différentes températures  $M_S$  calculées à partir de l'équation empirique d'Andrews [30] qui intègre l'influence des éléments d'alliage :

$$M_S (\text{°C}) = 539 - 423 \% \text{ C} - 30,4 \% \text{ Mn} - 17,7 \% \text{ Ni} - 12,1 \% \text{ Cr} - 11 \% \text{ Si} - 7,5 \% \text{ Mo}.$$



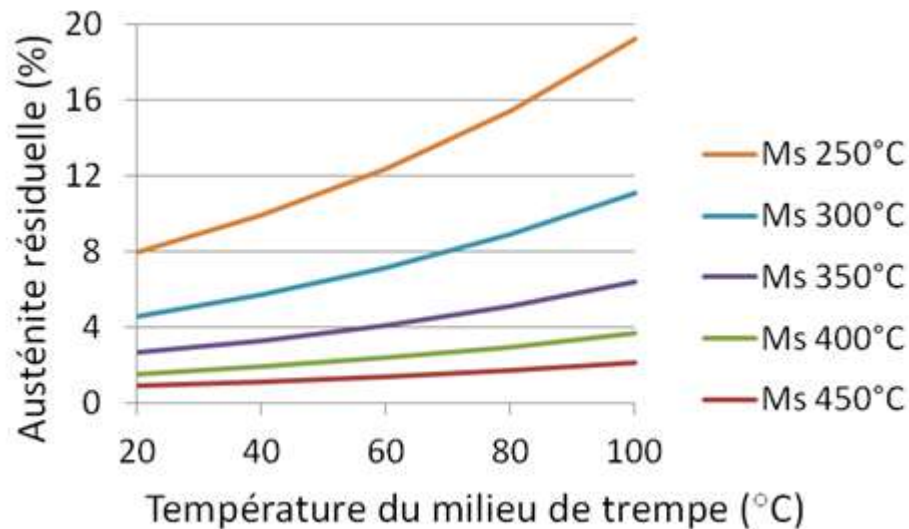


Figure 24 : Evolution du pourcentage d'austénite résiduelle en fonction de la température du milieu de trempe pour différentes température Ms.

Nous pouvons constater sur la Figure 24 que le taux d'austénite résiduelle augmente avec la température du milieu de trempe. Pour une température de milieu de trempe donnée, le taux d'austénite résiduelle croît en fonction de la diminution de la température Ms du matériau.

Dans un autre domaine d'application (produit plat pour emboutissage), l'austénite résiduelle est recherchée pour l'obtention de hautes caractéristiques mécaniques après déformation à froid. Cependant, il apparaît une limite de résistance située vers 1000 MPa du fait de la sensibilité à l'hydrogène. Cet aspect sera développé dans le chapitre abordant la déformation à froid de l'acier.

Disparaissant lors de l'opération de revenu, l'austénite résiduelle est souvent minimisée, voire oubliée. Cependant, la solubilité de l'hydrogène dans l'austénite est élevée et sa diffusion est difficile. Dans ce contexte il est probable qu'une partie de l'hydrogène résultant de l'austénitisation crée localement des hétérogénéités lors de la transformation de l'austénite résiduelle en ferrite et carbures à partir de 200°C.

### I.10. La désorption de l'hydrogène dans différentes microstructures

L'étude [25] d'acier au carbone (C40 – M4) et d'un acier faiblement allié (30CrMo4 – AISI 4130) a permis de quantifier après chargement en hydrogène, les niveaux de désorption de l'hydrogène en fonction de différentes microstructures (Tableau 5).

Quelles que soient les différentes microstructures étudiées, il n'est pas précisé les traitements thermiques utilisés pour les obtenir. Le cas de l'acier à 0,8% de C (M8) a été écarté

car, repris d'une publication antérieure, il n'a pas été trouvé d'explications pour exploiter les résultats.

Dans le cas (a), le chargement en hydrogène est réalisé pendant 16 heures. Les échantillons vont ensuite rester deux semaines à température ambiante. Dans le cas (b), le chargement est effectué pendant 8 heures puis les échantillons sont chauffés sous vide à 680°C pendant 29 minutes afin d'avoir l'extraction d'hydrogène la plus complète.

Tableau 5 : Mesure de l'hydrogène résiduel en fonction de la microstructure et du traitement de désorption à température ambiante (a) et après chauffage à 680°C (b) [25].

(two pure Fe-Mn-C alloys, **M4** (0,40%C) and **M8** (0,76%C) (AISI 4130 in wt% : C 0,30; Mn 0,49; Cr 0,99; Mo 0,16; Ni 0,27; Si 0,26)

MICROSTRUCTURE	RESIDUAL HYDROGEN (c.c./100g)				
	M4 (C40)		M8	AISI 4130 (35CrMo4)	
	(a)	(b)	(c) (D)	(A)	(B)
Ferrite/pearlite	0.33	0.16	N'ayant pas de précisions sur (C)et (D), nous avons écarté les résultats	0.29	0.16
Upper bainite	0.18	0.22		0.33	0.07
Lower bainite	0.11	0.09		0.36	0.17
Martensite	1.92	0.53		1.43	0.47
Tempered martensite	0.36	0.14		0.31	0.18

Hormis pour la structure martensitique, la teneur en hydrogène résiduelle est faible pour toutes les microstructures. L'analyse des résultats est présentée par la suite en fonction de chaque microstructure.

### I.10.1. Structure martensitique et trempée/revenue

La désorption de l'hydrogène à partir de la structure martensitique chargée est du même niveau pour les deux aciers considérés C40 et 35CrMo4 (Tableau 5).

Le cas (a) présente l'hydrogène qui reste piégé à température ambiante dans le C40. Le niveau résiduel dans la martensite est caractéristique de pièges à haute énergie qui sont irréversibles. Ce type de piégeage renforce l'intérêt de pratiquer le revenu de l'acier dans l'heure qui suit la trempe afin d'éviter des concentrations locales ou une recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire [8] pouvant conduire à la rupture du matériau.

Le cas (b) présente l'hydrogène qui est resté piégé dans le 30CrMo4 après un réchauffage de l'acier à 680°C pendant 29 minutes sous vide. A l'issue de ce maintien, l'austénite résiduelle n'existe plus, la densité de dislocations est beaucoup plus faible et les carbures de fer commencent à coalescer. La teneur en hydrogène d'environ 0,5 c.c. / 100 g (0,45 ppm) peut être caractéristique de pièges profonds résultant d'une microfissuration lors de la formation de la martensite.

### I.10.2. Structure bainitique par transformation isotherme

Alors qu'il y a peu de différences entre les bainites inférieure et supérieure pour chacun des aciers C40 et 35CrMo4 (Tableau 5) concernant la désorption de l'hydrogène à température ambiante (a), il y a un changement significatif si nous les comparons l'un l'autre. L'acier chargé en Cr, Ni et Mo contient plus d'hydrogène résiduel que l'acier au carbone en ayant toutefois une teneur équivalente à celle de l'acier trempé suivi d'un revenu. La bainite contient des aiguilles de ferrite bainitique et des carbures de fer dont la répartition dépend de la température de transformation. L'ajout d'éléments d'alliage intervient au niveau de la stabilité de l'austénite avant transformation bainitique, puis, en fonction de leurs actions selon qu'ils soient carburigènes (Mn, Cr) ou non (Ni). La solubilité plus élevée de l'hydrogène dans le 30CrMo4, équivalente à celle de la structure trempée suivie d'un revenu, indique un piégeage plus important, en lien probablement, avec les carbures créés et les dislocations. Après chauffage à 680°C (b) cette différence n'est plus significative. Les valeurs d'hydrogène résiduel correspondent à celle de l'acier trempé/revenu et sont équivalentes pour les deux aciers.

Une étude plus récente [22] a mis en évidence dans le cas d'acier de laboratoire à 0,4 % de carbone, l'influence de la microstructure sur l'absorption de l'hydrogène et la désorption de l'hydrogène piégé.

Sur la base des résultats obtenus, il apparaît (Figure 25) qu'un temps de 1 heure est considéré comme suffisant pour charger la structure bainitique en hydrogène alors que les structures perlitiques et martensitiques nécessitent 2 heures pour avoir un chargement complet. Concernant la structure martensitique, ces résultats sont en accord avec la littérature alors qu'il y a toujours débat sur l'origine du piégeage dans les structures perlitiques.

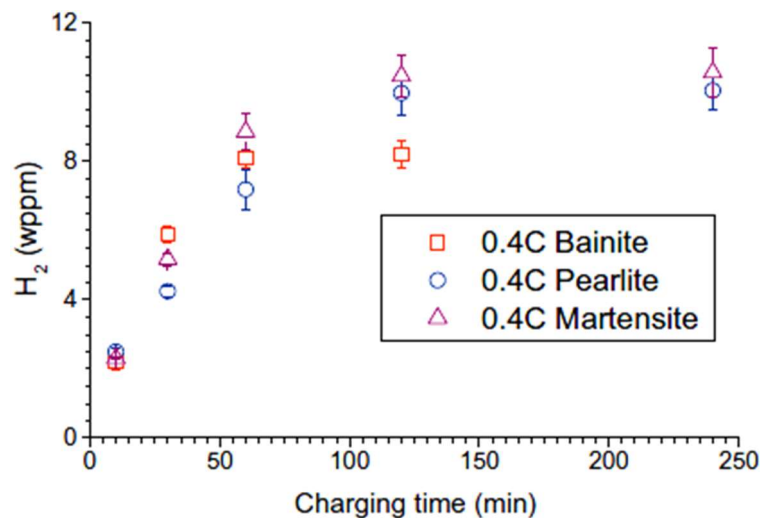


Figure 25 : Quantité d'hydrogène désorbé à 700°C en fonction du temps de chargement [22].

La mesure de désorption de l'hydrogène piégé après saturation des différentes microstructures est effectuée par spectroscopie de désorption thermique après 1 heure de mise sous vide de l'enceinte. Dans ces conditions opératoires, l'hydrogène diffusible à température ambiante est sorti du matériau. Nous pouvons constater sur la Figure 26 que la désorption est plus lente pour la structure bainitique avec, en final, une quantité d'hydrogène désorbé de 3,1 wppm, représentée par la surface sous la courbe, qui est la plus faible. La part d'hydrogène diffusible est donc plus importante dans la structure bainitique que dans la microstructure martensitique ou dans la microstructure de ferrite et perlite lamellaire.

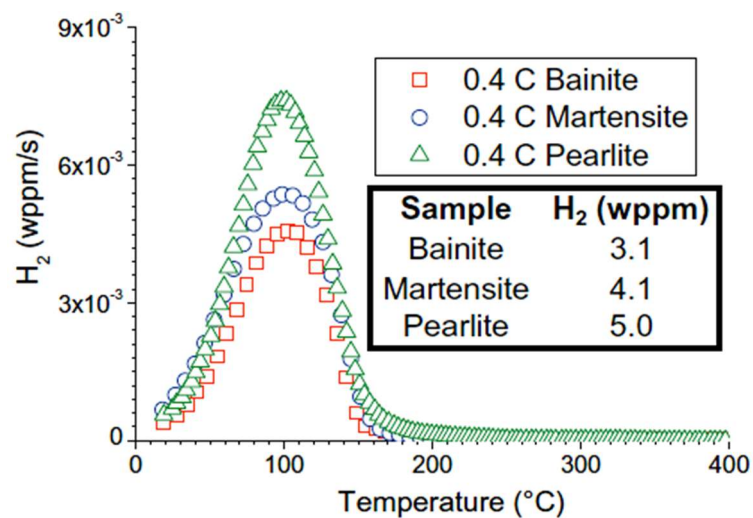


Figure 26 : Désorption de l'hydrogène en fonction de la température (6,66 °C/min.) et des microstructures [22].

La part d'hydrogène diffusible est plus importante dans la structure bainitique que dans les microstructures martensitiques ou ferrito-perlitiques dans l'acier à 0,4% C. Alors que la température (100°C) du pic de désorption est identique pour les trois microstructures, la quantité d'hydrogène qui reste piégée est plus faible dans la structure bainitique.

Cependant, dans le cas de l'acier faiblement allié 30CrMo4 et de l'acier à 0,4% C + Mn, il apparaît que la solubilité de l'hydrogène dans la bainite est équivalente à celle de la martensite trempée suivie d'un revenu.

### I.10.3. La désorption de l'hydrogène dans la bainite et la martensite revenue

L'étude comparative [29] entre la structure martensitique revenue et la bainite à différentes températures sur l'acier AISI 4130 (type 30CrMo4) permet de préciser l'influence de la microstructure sur la solubilité et la diffusion de l'hydrogène.

Les traitements thermiques effectués afin d'obtenir différentes microstructures comparables deux à deux par rapport à la limite d'élasticité sont présentés dans le Tableau 6.

La trempe martensitique est effectuée dans de l'eau (water quench (WQ)) suivie d'un revenu (tempered) dont la température et le temps sont précisés (TM350 = 350°C/60 min). La trempe bainitique a été effectuée dans un bain de sels dont la température est indiquée (salt brine quench, B350 = 350°C).

N'ayant pas d'information sur la nature exacte des traitements thermiques effectués, en particulier le milieu de trempe utilisé pour les transformations bainitiques à température isotherme, il serait hasardeux de qualifier strictement le type de bainite obtenue (bainite inférieure ou supérieure) d'autant plus que la température  $M_s$  de l'ordre de 390°C, calculée selon l'équation empirique d'Andrews, est supérieure à deux des températures de transformation bainitique isotherme effectuées. Ce point sera développé plus particulièrement dans la partie expérimentale.

Tableau 6 : Propriétés mécaniques de l'acier 30CrMo4 en fonction des traitements thermiques réalisés [29].

(AISI 4130 in wt% : C 0,30; Mn 0,41; Cr 0,99; Mo 0,15; Ni 0,04; Si 0,2)

Symbol	Heat treatment (°C/min)*	Hardness HR <sub>C</sub>	$\sigma_{ys}$ (MPa)
TM350	austenized + WQ, tempered(350/60)	43.3	1218 ± 18
TM450	austenized + WQ, tempered(450/60)	36.7	1015 ± 5
TM600	austenized + WQ, tempered(600/60)	26.3	676 ± 7
B330	austenized + SBQ(330/60)	40.2	1192 ± 14
B370	austenized + SBQ(370/60)	35.2	1005 ± 10
B470	austenized + SBQ(470/60)	21.4	647 ± 3

\*Austenized at 850°C for 30 min, WQ = water quench; SBQ = salt brine quench

La solubilité et la diffusivité de l'hydrogène dans les microstructures définies précédemment ont été mesurées par perméation chimique. Le Tableau 7 présente les résultats obtenus.

Tableau 7 : Diffusivité et solubilité de l'hydrogène en fonction des microstructures obtenues après trempe martensitique revenue et bainitique [28].

Symbol	$D_{eff} \times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$C_{app} \times 10^5$ (mol H/cm <sup>3</sup> )
TM350	1.11	3.62
TM450	0.73	5.56
TM600	1.03	2.82
B330	0.74	4.64
B370	1.36	2.56
B470	1.66	2.26

Nous pouvons constater une solubilité et une diffusivité de l'hydrogène équivalentes entre le traitement de trempe et revenu à 450°C et la bainite formée à 330°C alors que la résistance à la traction, respectivement 1000 et 1200 MPa est plus élevée pour la structure bainitique.

En admettant que les traitements B370 et B470 permettent d'obtenir respectivement de la bainite de type inférieure et supérieure, la solubilité de l'hydrogène semble varier avec la morphologie des carbures qui sont plus petits et mieux répartis dans la bainite inférieure. Le niveau de solubilité en hydrogène des bainites est légèrement plus faible comparativement à l'acier trempé/revenu à 600°C. La diffusivité de l'hydrogène augmente avec la température de transformation bainitique ce qui est cohérent avec l'augmentation de l'épaisseur des aiguilles de ferrite bainitique et la baisse du taux de dislocations.

Concernant le traitement B330, la structure mixte de bainite et de martensite revenue possède une solubilité de l'hydrogène deux fois supérieure à celle des autres bainites.

La solubilité de l'hydrogène est faible et sa diffusivité est plus élevée dans les structures de types bainitiques inférieures et supérieures que dans les structures martensitiques revenues. Une solubilité deux fois plus importante est constatée lorsque la température de refroidissement isotherme est inférieure à la température  $M_s$ . La microstructure constituée de bainite et de martensite revenue est à éviter dans le cadre de notre étude.

#### **I.10.4. Comparaison du comportement de la bainite et de la martensite revenue dans les conditions de corrosion sous contrainte**

Dans le cadre de l'étude [35] de rupture par corrosion sous contraintes d'un acier AISI 4135 (type 35CrMo4) il a été mis en évidence l'influence de la microstructure sur les faciès de rupture lors d'un chargement en hydrogène effectué dans une solution aqueuse titrant 3,5 % de chlorure de sodium (NaCl). L'analyse chimique de l'acier étudié est :

**AISI 4135 in wt% : C 0,34; Mn 0,72; Cr 0,99; Mo 0,16; Ni 0,11; Si 0,23**

Parmi toutes les microstructures comparées, nous ne présenterons que les résultats concernant la martensite revenue à différentes températures (200 à 500°C) et les microstructures bainitiques obtenue par transformation isotherme à 400 et 500°C.

Pour les martensites revenues jusqu'à 400°C un faciès de rupture intergranulaire est observé correspondant aux plus faibles résistances à la corrosion sous contraintes. Entre 425 et 450°C le mode de rupture évolue d'intergranulaire vers intragranulaire. Nous pensons, par analogie, qu'un lien existe entre la solubilité de l'hydrogène qui est maximum et sa diffusivité

qui est la plus faible vers 450°C comme cela a été mis en évidence sur l'acier 30CrMo4 (Figure 20).

Un comportement similaire concernant l'initiation, la propagation de la fissure et le faciès de rupture intragranulaire est observé entre la martensite revenue à partir de 450°C et la bainite formée à 400°C traduisant une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte de la bainite. Il est à noter que toutes les structures bainitiques testées ont un faciès de rupture intragranulaire et présentent une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte que les structures martensitiques revenues jusqu'à 425°C.

Dans le cas de l'acier 35CrMo4 les bainites obtenues par refroidissement isotherme présentent une résistance à la corrosion sous contrainte équivalente à celle des structures trempées et revenues au-dessus de 450°C.

## I.11. L'hydrogène et la déformation de l'acier

### I.11.1. Obtention des propriétés mécaniques par déformation à froid

Les propriétés mécaniques de l'acier évoluent lors de la déformation à froid par l'augmentation de la densité de dislocations et le nombre de lacunes d'autant plus que le taux de déformation augmente [36]. La Figure 27 présente l'augmentation de  $R_m$  et  $R_e$  d'un acier C40 étiré et la diminution de l'allongement (A %) en fonction du taux d'écroutissage.

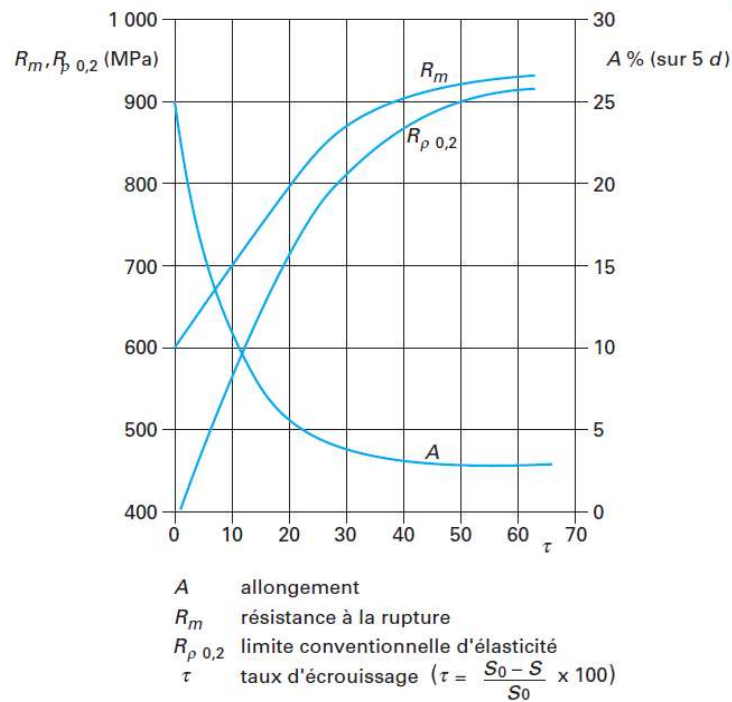


Figure 27 : Influence de l'écroutissage sur les caractéristiques mécaniques d'une barre ronde de diamètre 30 mm en acier C40 étiré [36].

Nous pouvons constater qu'un matériau déformé plastiquement voit sa limite d'élasticité augmenter et son allongement à rupture diminuer lors de l'essai de traction.

Au-delà de cette approche très macroscopique, le durcissement par écrouissage se fait par immobilisation progressive des dislocations (joints de grains, précipités, interaction entre dislocations, création de nouvelles dislocations...) qui nécessite une contrainte de plus en plus importante pour aboutir, lorsqu'il n'y a plus de mouvements possibles, à la rupture du matériau.

Indépendamment de la microstructure initiale de l'acier (fibrage, inclusions, précipités...), la mise en forme à froid d'une vis par déformation va modifier la morphologie de la microstructure (grains allongés, inclusions...) en fonction du taux de déformation local pour obtenir la pièce. Il en résulte une variation des propriétés mécaniques locales.

La Figure 28 montre d'une part l'évolution du fibrage et des veines ségréguées obtenue par déformation à froid [37] et, d'autre part, la création de fissures et en particulier de microporosité au centre (CASB, Central Adiabatic Shear Band). Au-delà du fibrage [38], la Figure 29 met en évidence l'augmentation de dureté Vickers en fonction du taux de déformation local. Il est à noter la différence de dureté au raccord tige (environ 250 HV 30) / tête (environ 310 HV30) qui est à l'origine de la rupture de ce type de fixation.

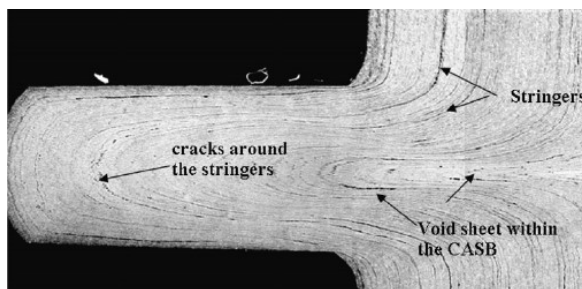


Figure 28 : Mise en évidence de l'évolution du fibrage et des veines ségréguées de l'acier à 0,4 % de carbone avec la création des microporosités et des fissures après déformation à froid [37].

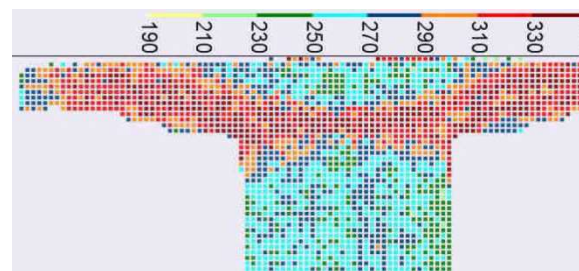


Figure 29 : Cartographie de dureté Vickers sous charge de 300 g sur une coupe longitudinale d'une vis de classe 8.8 [38].

Ainsi, même dans l'hypothèse d'un matériau parfaitement homogène en microstructure avant déformation à froid, il apparaît des niveaux d'écrouissage différents en lien avec la géométrie variable de la pièce à réaliser conduisant à des textures hétérogènes donc, à des taux de dislocations locaux différents. Comme la concentration d'hydrogène piégé augmente avec le taux de dislocations et que sa diffusivité diminue, la répartition de l'hydrogène sera hétérogène.



Les travaux [39] effectués dans le cadre des aciers pour pipeline ont montré l'importance des microstructures complexes (microstructures avec plusieurs constituants, fibrage, inclusions...) sur les ruptures fragiles liées à l'hydrogène d'où la difficulté à modéliser le comportement de ces matériaux en service.

Dans le domaine des produits plats, des aciers à hautes caractéristiques mécaniques sont produits par action lors du refroidissement continu ou par trempe isotherme. Le résultat est l'obtention de microstructures mixtes pouvant contenir de la ferrite, de la martensite, de la bainite et de l'austénite résiduelle en proportions variables mais qui doivent être reproductibles. Dans le cadre de ces développements, les propriétés mécaniques finales sont obtenues après déformation à froid (emboutissage) de l'acier.

- TRIP (TRansformation Induced Plasticity) : ferrite, bainite et austénite résiduelle,
- QP (Quenched and Partionning) : martensite revenue et austénite résiduelle.

Dans ce type de produits, l'austénite à température ambiante est recherchée car elle favorise la déformation du matériau.

Au-delà des critères de mise en forme et des propriétés mécaniques finales à obtenir, de nombreux travaux ont caractérisé plus finement ces microstructures complexes (ferrite, bainite, martensite, austénite résiduelle) afin de qualifier leurs sensibilités à la rupture fragile par hydrogène [40 - 45].

Dans ce domaine d'utilisation, il s'avère que l'hydrogène devient aussi un facteur limitant pour les résistances supérieures à 1000 MPa.

De par la complexité de la mise en forme à froid des fixations (complexité des pièces, hétérogénéité du durcissement...) et la recherche de résistances supérieures à 1100 MPa qui impliquent une résistance du fil machine supérieure à 800 MPa avant déformation, l'obtention des propriétés mécaniques finales par écrouissage a été écartée du cadre de notre étude.

### **I.11.2. Les ruptures de vis à l'utilisation**

Lors du montage d'une vis, il est appliqué un couple de serrage à l'aide d'une clé qui va entraîner un effort de tension et, par conséquent, un effort de compression de la même valeur dans les pièces à assembler (Figure 2) [2, 46].

La mise en place d'une précharge définie par le besoin de l'assemblage et l'ajout d'une charge supplémentaire permettent d'utiliser aux mieux les caractéristiques mécaniques des vis et de diminuer leurs nombres et leurs diamètres.

La Figure 30 présente la localisation des trois zones de concentration de contraintes avec la proportion de rupture constatée lors d'une étude statistique [47]:

- partie filetée de la vis au ras de l'écrou (zone A = 65 % des ruptures),
- tige de la vis au raccordement fût-filetage (zone B = 20 % des ruptures),
- liaison fût-tête de vis dans le rayon de raccordement (zone C = 15 % des ruptures).

Au niveau de la vis et en particulier des filets, la charge imposée ne sera pas répartie de façon homogène. Nous pouvons constater sur la Figure 31 la décroissance des efforts dans les filets de la vis depuis le premier qui absorbe environ le tiers de l'effort [46]. L'accommodation de cet effort au-delà de la limite élastique se traduit par une plastification du filet (création de dislocations qui durcissent le matériau et apportent une déformation permanente).

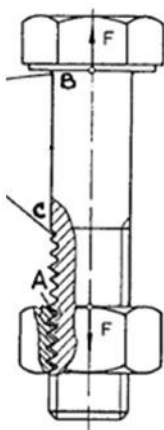


Figure 30 : Répartition des contraintes dans la vis [47].

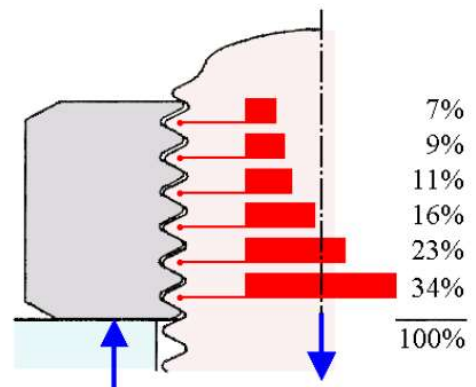
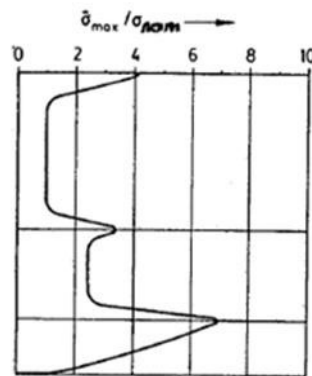


Figure 31 : répartition des efforts dans les filets [46].

De même, une étude sur une période de quatre ans en situation urbaine ou proche de la mer (Figure 32) présente la localisation des ruptures de vis à hautes résistances en fonction de l'environnement [8]. Nous pouvons constater que les ruptures les plus fréquentes ont lieu dans la partie filetée et en particulier au raccord entre la partie lisse et la partie filetée de la vis. Il n'est pas précisé si les vis sont traitées contre la corrosion ni l'origine des ruptures (corrosion, fatigue...).

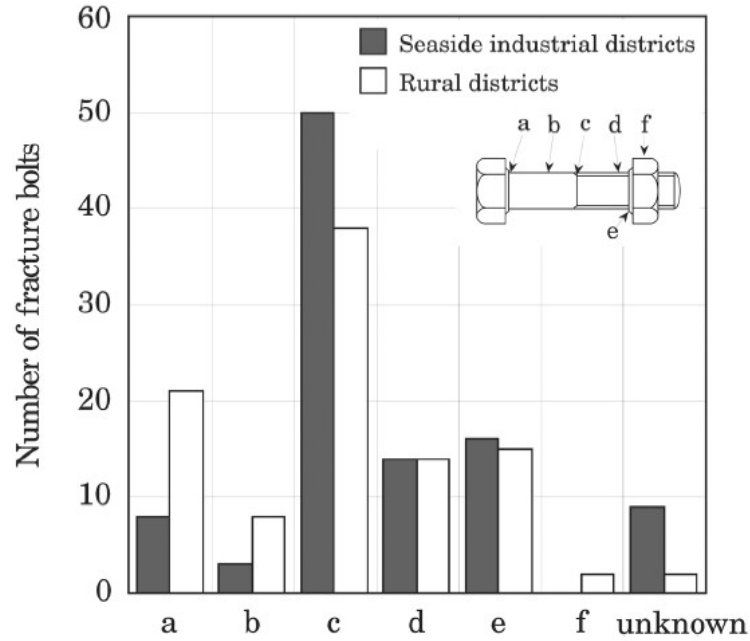


Figure 32 : Nombre et localisation des ruptures en fonction de l'environnement : bord de mer ou intérieur des terres [8].

### I.11.3. Influence de l'écrouissage superficiel dans la corrosion sous contrainte

Les travaux [48] sur l'acier à haute résistance trempé/revenu (0,25 % de C, 1,6 % Ni, et 1 % de chacun des éléments suivant : Mn, Cr, Si) ont mis en évidence l'influence du durcissement superficiel par grenailage dans la fissuration par corrosion sous contrainte.

Le traitement thermique effectué est le suivant : austénitisation à 910 °C suivi d'une trempe à l'huile à 80°C. Le revenu a été effectué à 190°C pendant 3 heures.

Le grenailage de surface par projection de billes (0,43 mm) de dureté 470 HV pendant une minute sous une pression de 0,5 MPa conduit à la formation d'une épaisseur écrouie qui durcit le métal par la création d'un réseau dense de dislocations.

La diffusivité de l'hydrogène a été déterminée par la technique de perméation électrochimique au travers d'une membrane métallique.

Nous pouvons constater sur le Tableau 8 que la diffusivité apparente de l'hydrogène diminue et sa concentration augmente dans le métal écroui du fait de l'augmentation du nombre de dislocations et donc du piégeage.

La sensibilité à la corrosion par piqûres a été déterminée par la profondeur des piqûres formées en surface d'un échantillon immergé dans une solution de 0,1 M de chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>) pendant 22 heures. La surface de l'échantillon grenailé a été polie avant cet essai afin d'éliminer les sites d'initiation préférentielles des piqûres et micro-fissures. L'absence de piqûres sur l'acier grenailé (Tableau 8) s'explique par la résistance à cette corrosion qui croît avec l'homogénéité superficielle et structurale du matériau [49].

Tableau 8 : Influence du durcissement superficiel sur les propriétés mécaniques, la diffusivité et la concentration de l'hydrogène et résistance à la corrosion par piqures [48].

Grenaillage	Rm (MPa)	Re (MPa)	Diffusivité de H (cm <sup>2</sup> /s)	Hydrogène résiduel après mesure de perméation (pds masse)	Profondeur piqure (µm)
Sans	1590	1120	4,7	0,58	78
Avec	1700	1030	1,7	1,34	0

Au final, la rupture en corrosion sous contrainte, caractérisée lors d'essai en traction lente par le rapport entre l'allongement après chargement et l'allongement sans chargement d'hydrogène, met en évidence une sensibilité accrue pour l'acier grenaillé en surface en lien avec l'hydrogène piégé.

Cependant, le mécanisme de rupture par hydrogène étant favorisé par l'essai de traction lente, nous ne pouvons conclure sur l'augmentation réelle de la sensibilité dans le cas des fixations.

Sur un plan mécanique, le filetage de la vis peut être réalisé par usinage ou par roulage (Figure 33) [50]. Au niveau industriel, c'est l'opération de roulage qui est privilégiée.

Si le roulage du filetage est effectué avant traitement thermique, les effets du fibrage et de la compression disparaîtront. Dans le cadre de tenue en service des fixations, il a été montré qu'un roulage effectué après traitement thermique permettait d'augmenter la résistance à la fatigue des vis [47].

La Figure 34 présente l'évolution de la texture en fonction l'effort exercé lors de l'opération de roulage. A 50 % de la charge le filetage est géométriquement réalisé. A 90 % l'effort de compression est transmis vers l'intérieur du filetage.

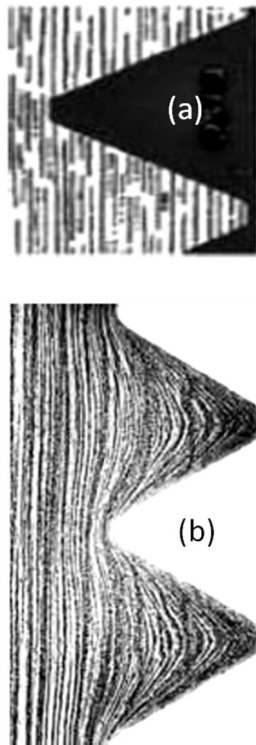


Figure 33 : Micrographie d'un filetage obtenu par :  
(a) usinage et (b) par roulage [50].

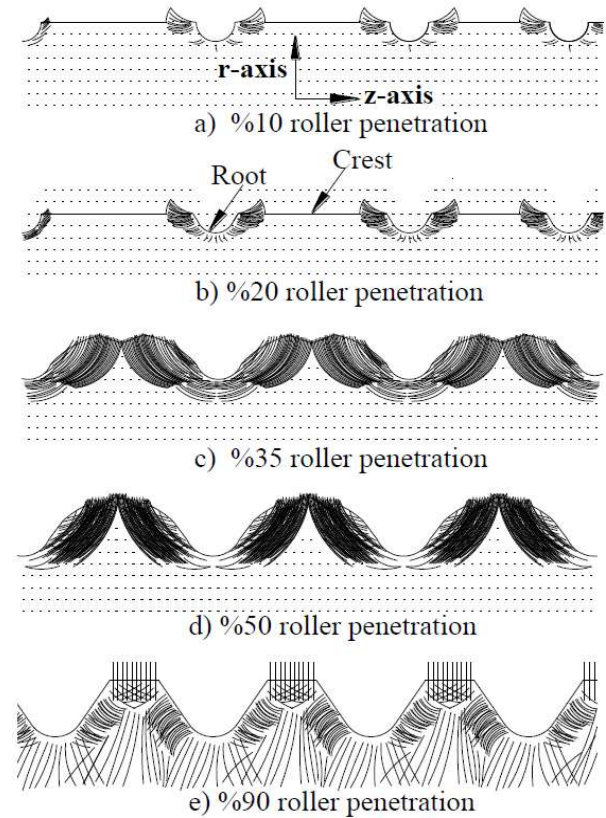


Figure 34 : Evolution de la formation  
du filetage en fonction de l'écroutissage [50].

Le durcissement superficiel par écroutissage permet :

- d'augmenter la résistance à la fatigue des vis,
- de limiter fortement le risque de corrosion par piqures,
- d'augmenter la concentration d'hydrogène dans la zone écroutie,
- de diminuer la diffusion de l'hydrogène vers l'intérieur du métal.

Les relations entre la corrosion superficielle, l'enrichissement d'hydrogène et la rupture par corrosion sous contrainte représentent de futurs axes d'études.

### I.12. Détermination de la fragilisation par l'hydrogène dans les fixations

Bien que le mécanisme par lequel la rupture fragile lors de la vie d'une fixation ne soit pas clairement identifié, il est généralement admis que celle-ci débute à partir d'une fissure (défaut superficiel, rupture du revêtement anti-corrosion...) qui conduit à un enrichissement en hydrogène jusqu'à une teneur favorisant la création d'une fissure puis sa propagation. Au-delà de la concentration totale de l'hydrogène dans l'acier, c'est la capacité de la microstructure à laisser diffuser l'hydrogène dans la masse pour éviter tout phénomène d'accumulation localisé qui est à mettre en évidence.

Afin d'étudier le comportement de la microstructure en présence d'hydrogène, trois principaux tests mettant l'acier sous contrainte de traction sont utilisés :

- 1) Mesurer le temps à rupture sous charge constante,
- 2) Obtenir la contrainte et l'allongement à rupture lors d'une traction lente,
- 3) Identifier les paramètres de rupture à partir d'une entaille.

La caractéristique commune de ces essais est de permettre la diffusion de l'hydrogène pour évaluer la sensibilité de la microstructure à la rupture fragile par hydrogène

Dans le cadre de notre étude nous avons caractérisé la sensibilité à l'hydrogène à partir de l'expérience des pratiques R&D de Lisi. La caractérisation de la rupture fragile de goujon M8 non revêtu a été faite, après chargement en hydrogène, selon les techniques 1 [51] et 2. Ces dernières seront décrites dans la partie expérimentale de ce manuscrit.

#### **I.12.1. Le chargement en hydrogène avec le thiocyanate d'ammonium**

Le chargement en hydrogène est réalisé par voie chimique basé sur la norme NF EN ISO 15630 [52]. Ce mode de chargement en hydrogène est réalisé en immergeant les goujons dans une solution aqueuse de thiocyanate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) préparée en dissolvant 250g de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  dans 1000 ml d'eau déminéralisée. Le thiocyanate permet d'enrichir l'acier en hydrogène en inhibant la recombinaison des atomes d'hydrogène. Pendant le test, la solution corrosive est maintenue à 50°C. Par rapport à la surface de l'acier [53], la

Figure 35 met en évidence pour une solution de 20% de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  d'une part l'évolution du PH en fonction du temps et d'autre part la perte métal due à la réaction qui est très faible au

temps d'immersion de 10 heures avec un PH supérieur à 6. A partir de ces conditions d'essai,

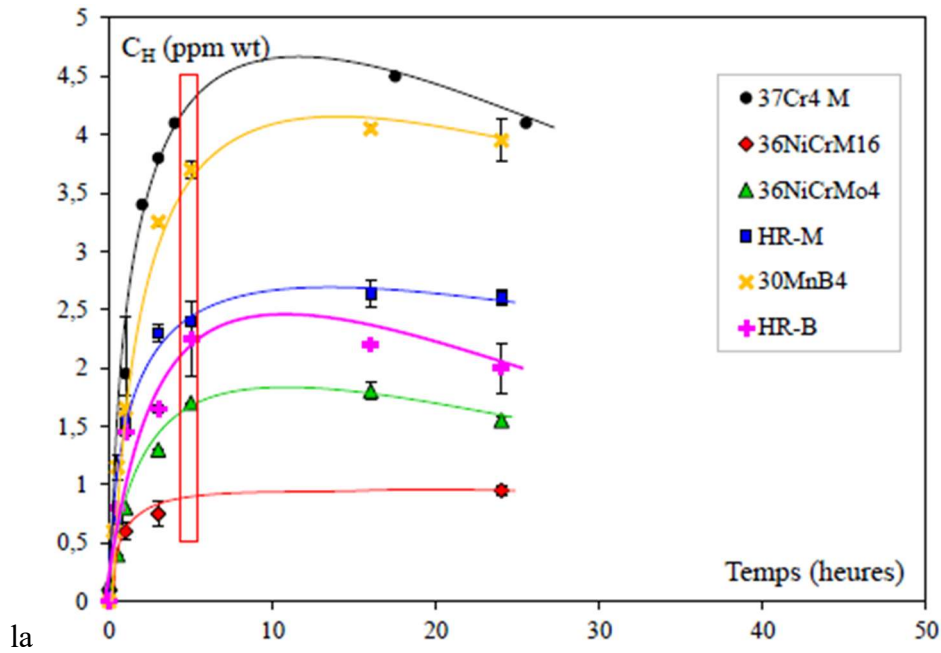


Figure 36 issue des travaux du LaSIE [54] montre, pour différents aciers, l'évolution de la concentration d'hydrogène absorbé en fonction du temps d'immersion.

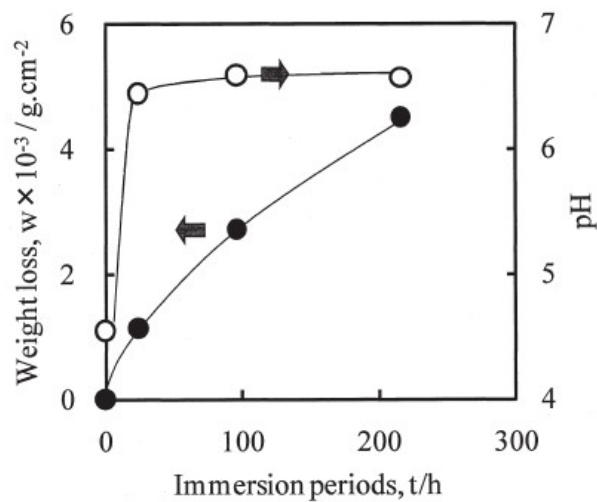


Figure 35 : Perte de masse de l'acier et évolution du PH de la solution pendant son immersion dans la solution à 20% de  $NH_4SCN$  chauffée à  $50^\circ C$  [53].

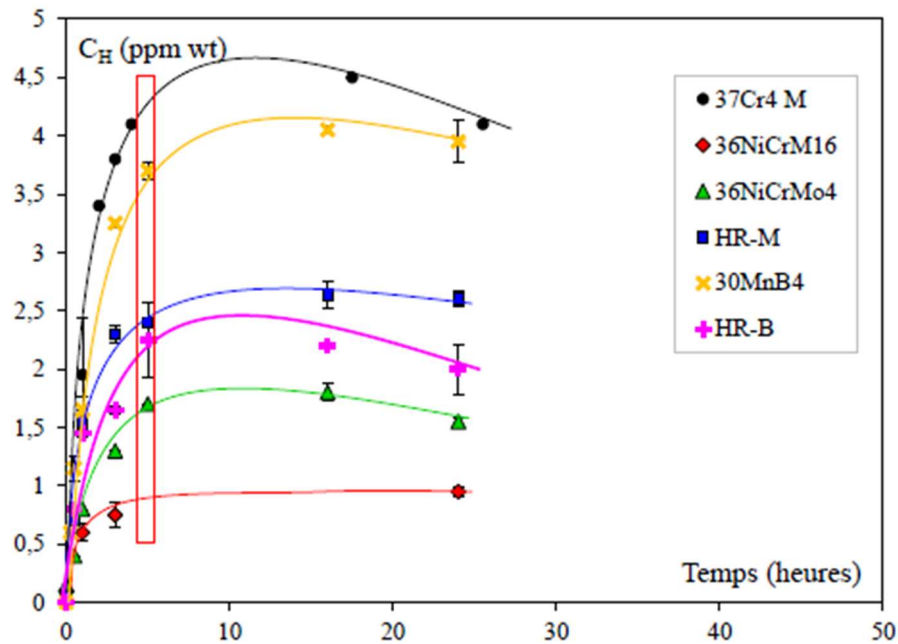


Figure 36 : Relation entre la durée de chargement dans une solution à 25% de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  portée à  $50^\circ\text{C}$  et la teneur massique en hydrogène pour différents aciers [54].

La solution utilisée à Lisi R&D pour charger en hydrogène les matériaux est une solution à 25% de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  portée à  $50^\circ\text{C}$  qui présente un PH mesuré aux alentours de 6.

Dans le cadre de notre étude et des aciers envisagés, il est utilisé une solution aqueuse de thiocyanate d'ammonium préparée en dissolvant 250g de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  dans 1000 ml d'eau déminéralisée.

Le temps de chargement de 5 heures à dans la solution portée à  $50^\circ\text{C}$  permet de saturer la microstructure en hydrogène.

### I.12.2. La rupture fragile par l'hydrogène lors de l'essai de traction lente

L'influence du temps de chargement en hydrogène (0, 0,5 h, 1h, 3 h, 4 h et 5 h) dans une solution aqueuse à 25% de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  portée à  $50^\circ\text{C}$  a été vérifié par traction lente à l'Université de Compiègne [55]. Le temps entre la fin de chargement et le début de l'essai de traction est de 10 minutes. La vitesse de traction utilisée est de  $2,4 \cdot 10^{-3}$  mm/min.

La Figure 37 présente la courbe de traction de référence (a) sans chargement d'hydrogène et les courbes après un chargement de 3 heures (b) et 5 heures (5). Le dosage de l'hydrogène en ppm massique a été effectué par la technique de Spectroscopie de Désorption Thermique (TDS) dans un appareil LECO RH 402 et donne pour l'acier de référence 1 ppm et pour des chargements de 3 et 5 heures, 6,1 ppm.



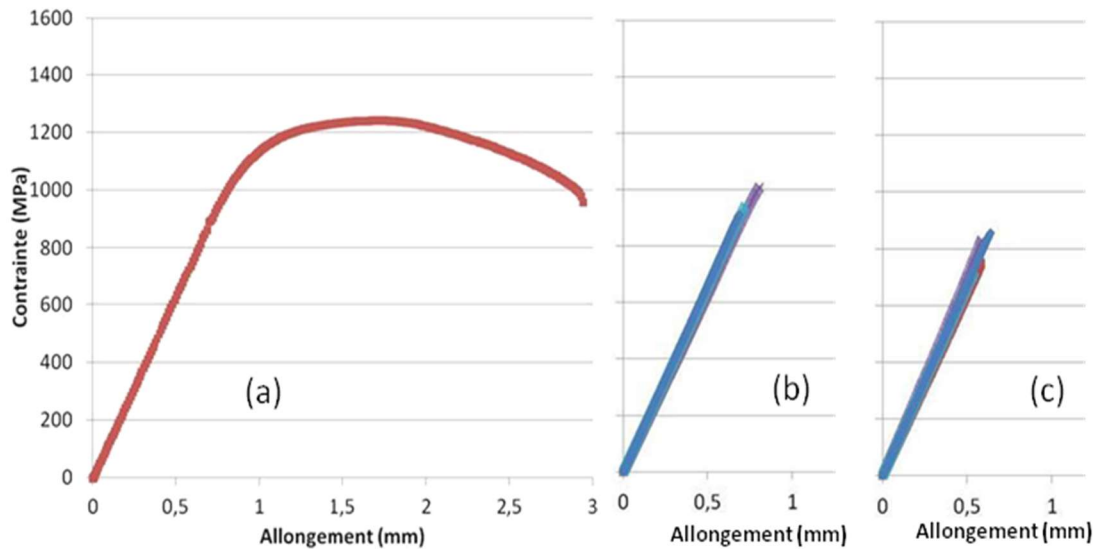


Figure 37 : Courbes de traction lente de l'acier 37Cr4 trempé/revenu en fonction du temps de chargement dans une solution à 25 % de thiocyanate d'ammonium portée à 50°C et la quantité massique en hydrogène : (a) 0 h – 1 ppm, (b) 3 h – 6,1 ppm et (c) 5 h – 6,1 ppm [55].

Nous pouvons constater d'une part que la contrainte à rupture est inférieure à la limite d'élasticité pour les aciers chargés en hydrogène et d'autre part, que l'allongement à rupture diminue. L'hydrogène ayant la possibilité de diffuser lors de la traction lente est bien à l'origine de la rupture fragile des aciers.

### I.12.3. La rupture fragile par l'hydrogène lors de l'essai de mise sous tension

La mise sous tension de vis chargées en hydrogène à saturation (immersion pendant 5 heures dans une solution à 25% NH<sub>4</sub>SCN portée à 50°C) permet de vérifier l'impact de la microstructure sur la diffusion de l'hydrogène. Le résultat est exprimé en nombre de ruptures par rapport à la population testée. Le Tableau 9 présente le nombre de ruptures observées sur des vis en 37Cr4 ayant subi une trempe martensitique suivie d'un revenu d'une heure à deux températures [52].

Nous pouvons constater l'influence de la température de revenu sur la dureté du matériau avec pour corollaire l'évolution de la microstructure. Une baisse de 20°C de cette température fait évoluer le pourcentage de vis rompues de 7 à 97 %.

Tableau 9 : Mise sous tension après chargement en hydrogène de goujons M 7 en 37Cr4 trempé/revenu à deux températures [52].

Revenu 1 heure	Dureté HB	nombre de vis	Vis cassées	% de vis cassées
460°C	375	30	2	7 %
440°C	440	30	29	97 %

Au-delà de la dureté d'un matériau, il apparaît que sa microstructure joue un rôle prépondérant sur la mobilité de l'hydrogène. A résistance mécanique équivalente, il sera étudié pour quatre alliages l'influence de la microstructure en comparant deux traitements thermiques : trempe martensitique suivie d'un revenu et trempe bainitique isotherme.

L'immersion de goujons M8 non revêtus dans une solution de thiocyanate d'ammonium à 250g/l à 50°C permet, pour un temps de 5 heures, de les saturer en hydrogène.

La caractérisation de la rupture fragile par hydrogène sera réalisée par des essais de traction lente et des essais de mise sous tension afin de qualifier la microstructure par rapport à la diffusion de l'hydrogène.

Les microstructures seront qualifiées en fonction de l'allongement à rupture dans le cas de la traction lente et du nombre de vis cassées après mise sous tension.

### I.13. Conclusion

L'étude bibliographique sur la relation entre l'hydrogène et la microstructure conduit à privilégier une transformation isotherme de l'austénite afin d'éviter les contraintes et le risque de fissuration lors de la transformation martensitique par cisaillement. En effet dans le cas des traitements par trempe à l'huile suivie d'un revenu à une température supérieure à 380°C, il faut, pour obtenir des Rm supérieures à 1000 MPa, augmenter la dureté de la martensite initiale. Cette augmentation se fait par ajout de carbone ce qui entraîne la sensibilité à la fissuration de trempe et augmente la quantité d'austénite résiduelle. La transformation martensitique sans diffusion générera une hétérogénéité en hydrogène que le traitement de revenu ne pourra effacer en totalité. L'hydrogène évoluera en fonction de la température de revenu. Sa concentration et sa diffusivité seront étroitement liées à l'état structural, notamment par rapport à la présence de carbures qui constitueront des pièges plus ou moins réversibles.

Pour un alliage donné, à chaque température de revenu correspondront non seulement les propriétés mécaniques de l'acier mais aussi les ruptures potentielles en relation avec l'hydrogène présent. La transformation bainitique en trempe isotherme pourrait être une solution permettant d'éviter le caractère héréditaire attaché à la transformation martensitique.

La bainite réalisée à température isotherme permet la transformation complète de l'austénite par cisaillement et/ou diffusion sans passer par la température ambiante. La contrainte initiale, générée par la transformation bainitique et l'hydrogène présent dans l'austénite de départ, est progressivement résorbée par les mécanismes d'accommodation et de diffusion.

Le Tableau 10 présente de façon synthétique les différences notables entre la transformation par trempe et revenu et la transformation bainitique en condition isotherme.

Tableau 10 : synthèse comparative de la trempe martensitique suivie d'un revenu et la trempe bainitique.

Etapes	Martensite	Bainite isotherme	Critères
<b>Chauffage</b>	Austénitisation à 850°C (Ac3 + 50°C)		Homogénéité de l'austénite
<b>Hydrogène</b>	Absorption : diffusion difficile mais bonne solubilité		Teneur en hydrogène
<b>Refroidissement</b>	Trempe huile 60°C	Trempe isotherme ~ 350°C	Environnement
<b>Transformation</b>	Cisaillage fonction du % en carbone (Ms et Mf)	Cisaillage + diffusion : Température > Ms	Tapure, austénite résiduelle
<b>Temps de transformation</b>	Instantané	Fonction composition chimique et température cible < 30 minutes	Accommodation des contraintes
<b>Dureté</b>	Fonction du % en carbone	Fonction température isotherme et composition chimique	Fissures, densité de dislocations
<b>Contraintes</b>	Très élevées	Accommodation progressive	Micro fissures = pièges à hydrogène irréversibles
<b>Dislocations</b>	Très grande densité	Grande densité	Diffusion carbone et hydrogène
<b>Ségrégations</b>	Impact localisé	Austénite résiduelle	Bandes ségréguées avec martensite
<b>Matrice</b>	Aiguilles sursaturée en carbone et hydrogène	Aiguilles ferritique à basse teneur en carbone	Micro fissures, pièges à hydrogène
<b>Précipités</b>	Aucun	Carbures intra et inter lattes	Morphologie, diffusivité et concentration H
<b>Hydrogène</b>	Pièges par dislocations et austénite résiduelle	Désorption à température de trempé isotherme	Pièges à hydrogène réversibles ou irréversibles
<b>Après trempe</b>	Lavage eau / dégraissage	Lavage eau / désalage	Niveau de désorption en fonction de la température
<b>Vieillessement revenu</b>	A température ambiante 320 à 460°C / 1 heure		Environnement
<b>Précipités</b>	Carbures finement dispersés		Carbure et hétérogénéité hydrogène
<b>Arrêt revenu</b>	Eau		Densité et morphologie des carbures en fonction de la température
			Diffusivité et solubilité de l'hydrogène en fonction de la température.

## Chapitre II : La bainite par transformation isotherme

Le choix d'un matériau pour une application donnée dépend de nombreux facteurs techniques et économiques : caractéristiques mécaniques, résistance à la fatigue, soudabilité, usinabilité, résistance à la corrosion, coûts... La résistance à la fragilisation par l'hydrogène est rarement le critère premier du choix du matériau.

Au-delà du procédé de fabrication des vis qui est représenté à la Figure 6 et qui restera le même jusqu'au traitement thermique finale de l'acier, nous allons aborder la création de la microstructure qui conditionnera les propriétés mécanique finales de la fixation.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer si la transformation de l'austénite par refroidissement isotherme dans le domaine bainitique permet d'obtenir les caractéristiques finales de l'acier. A titre de comparaison, la Figure 38 présente de façon schématique les cycles de refroidissement utilisés pour obtenir la structure martensitique (quenching and tempering) suivie d'un revenu et la bainitique en condition isotherme (austempering) [56].

Que ce soit pour l'une ou l'autre des transformations, il faut d'une part débiter le refroidissement à partir de la structure austénitique (supérieure à 850°C) et, d'autre part, faire en sorte que la vitesse de refroidissement soit supérieure à la vitesse critique définie par la courbe rouge sur chacun des schémas afin d'éviter les transformations par diffusion de type ferrite proeutectoïde et perlitique.

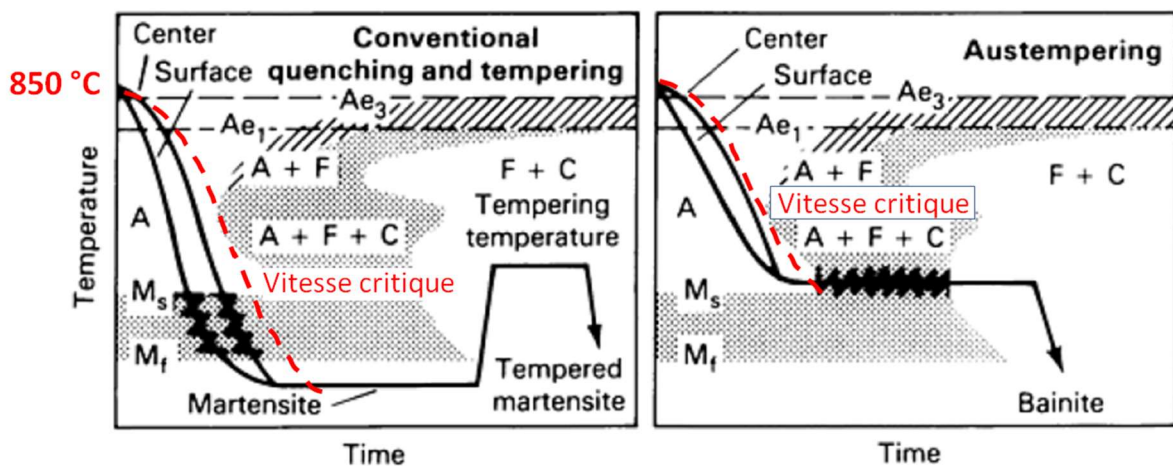


Figure 38 : Comparaison des cycles de refroidissement en fonction du temps et de la température entre un traitement de trempe martensitique suivi d'un revenu et la trempe bainitique isotherme [56].

## II.1. La transformation bainitique

Depuis les années 1990, l'emploi des aciers à structure bainitique s'est développé dans différents domaines de l'industrie. Ci-après une liste non exhaustive des travaux traitant de bainite: les aciers bas carbone à haute résistance soudables [57], les aciers faiblement alliés [58], les aciers pour rail [59], les aciers sans carbures au silicium [60] etc. Dans ce contexte de développement permanent de nouveaux alliages, il est apparu que le terme de bainite était devenu trop généraliste pour caractériser la microstructure obtenue par refroidissement de l'austénite. La Figure 39 présente schématiquement les lois de refroidissement possible pour obtenir de la bainite.

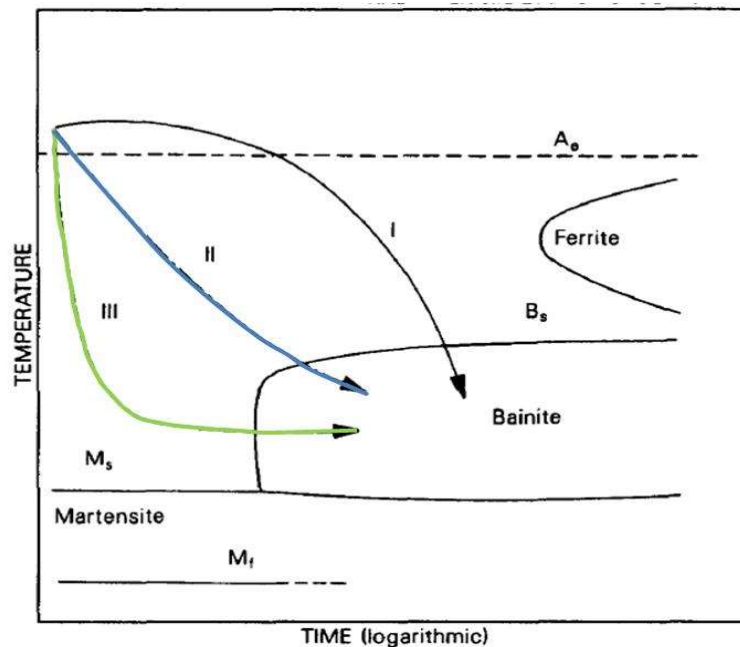


Figure 39 : Représentation schématique de la transformation bainitique dans un acier à bas carbone :  
 I obtentions de structures avec de la ferrite bainitique et des particules d'austénite-martensite,  
 II obtention de bainite supérieure, III obtention de bainite inférieure [61].

Dans le cadre de notre étude, nous regarderons plus précisément la microstructure bainitique obtenue par transformation isotherme. Cependant, il sera abordé succinctement la formation de la bainite en refroidissement continu car comme nous le verrons par la suite, il est probable que la transformation bainitique débute avant que l'acier n'atteigne la température de maintien isotherme. Nous avons représenté sur la Figure 39 la courbe de refroidissement idéale (courbe verte) et la loi la plus probable du fait du milieu refroidissant en bain de sels (courbe bleue).

## **II.2. Description de la bainite en refroidissement isotherme**

Il existe encore des controverses sur la formation de la bainite (transformation par cisaillement et/ou par diffusion). Nous limiterons cette partie aux principaux éléments permettant de qualifier la bainite en refroidissement isotherme, c'est-à-dire la morphologie en fonction de la température de transformation et les critères cinétiques associés.

La température de transformation en condition isotherme joue un grand rôle sur la morphologie de la bainite avec, pour conséquence ; un impact sur les propriétés mécaniques et en particulier sur la résilience.

Jusqu'aux années 2000, la bainite a été définie par trois caractéristiques principales - microstructurales, cinétiques et cristallographiques - qui la distinguent de la perlite et de la martensite. Les techniques de caractérisation conventionnelles sont : l'analyse morphologique par microscopie optique (MO) et/ou microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse cristallographique à l'échelle des lattes / plaques de ferrite bainitique au microscope électronique à transmission (MET). Sur la base de ces méthodes de caractérisation, plusieurs classifications des bainites obtenues par refroidissement continu ou isotherme ont été proposées et reposent essentiellement sur la morphologie observée par MO et MEB, en particulier, la nature et la répartition de la seconde phase (carbure ou austénite / martensite) en fonction des aiguilles de ferrite bainitique.

L'utilisation au MEB de la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD - Electron Back-Scattered Diffraction) permet d'avoir une approche cristallographique au niveau de la microstructure [62-67]. La technique EBSD autorise l'étude des zones contenant plusieurs anciens grains austénitiques, contrairement à l'observation au MET qui est à l'échelle des lattes. Cette technique apporte donc des précisions sur la microstructure bainitique quelle que soit sa complexité en termes de degré de désorientation cristalline au niveau des joints dans la ferrite bainitique, indépendamment de la nature de la seconde phase et de la composition chimique de l'acier (§ II.2.2).

### **II.2.1. Description microstructurale (MO et MEB)**

La bainite peut être considérée comme un agrégat de ferrite et de carbures. Les agrégats sont appelés paquets (ou sheaves of bainite) et sont constitués d'un ensemble de sous-unités de ferrite bainitique qui se forment avant les phases secondaires (cémentite, austénite résiduelle et/ou martensite). Les sous unités (ou sub-units) peuvent avoir une morphologie en lattes ou en plaquettes. La prise en compte de la distribution des carbures permet de distinguer deux morphologies typiques : la bainite inférieure (Lower Bainite, LB) aux basses températures et la

bainite supérieure (Upper Bainite, UB) aux hautes températures. Dans les deux cas la microstructure est constituée de lattes de ferrite parallèle assemblées en paquets [68].

A l'échelle du grain, la Figure 40 présente de façon schématique l'influence de la température sur la taille des paquets de bainite et l'épaisseur de lattes de ferrite bainitique.

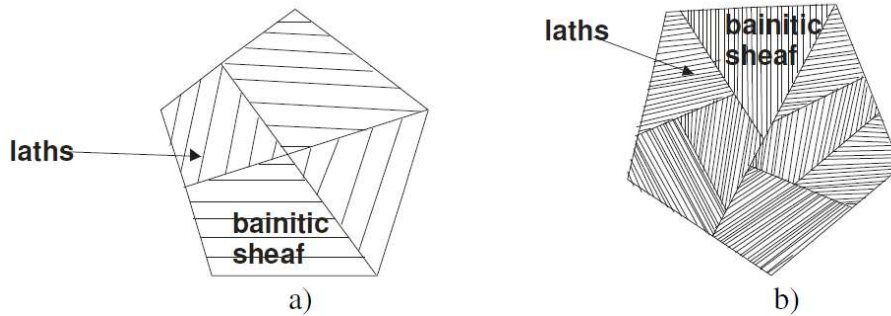


Figure 40 : Représentation schématique des paquets de bainite formés à haute a) et basse b) température [68].

La Figure 41 présente la microstructure de la bainite supérieure et de la bainite inférieure.

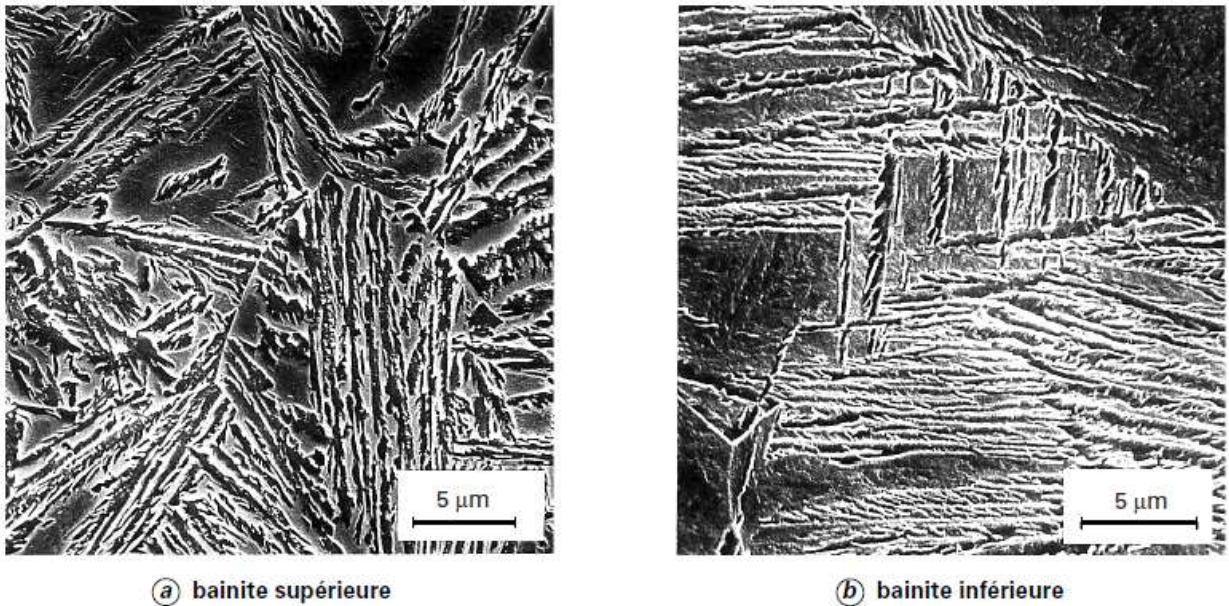


Figure 41 : Microstructures des bainites (clichés IRSID) [69].

La Figure 42 schématise la différence entre la bainite inférieure et supérieure par la localisation de la cémentite [70].



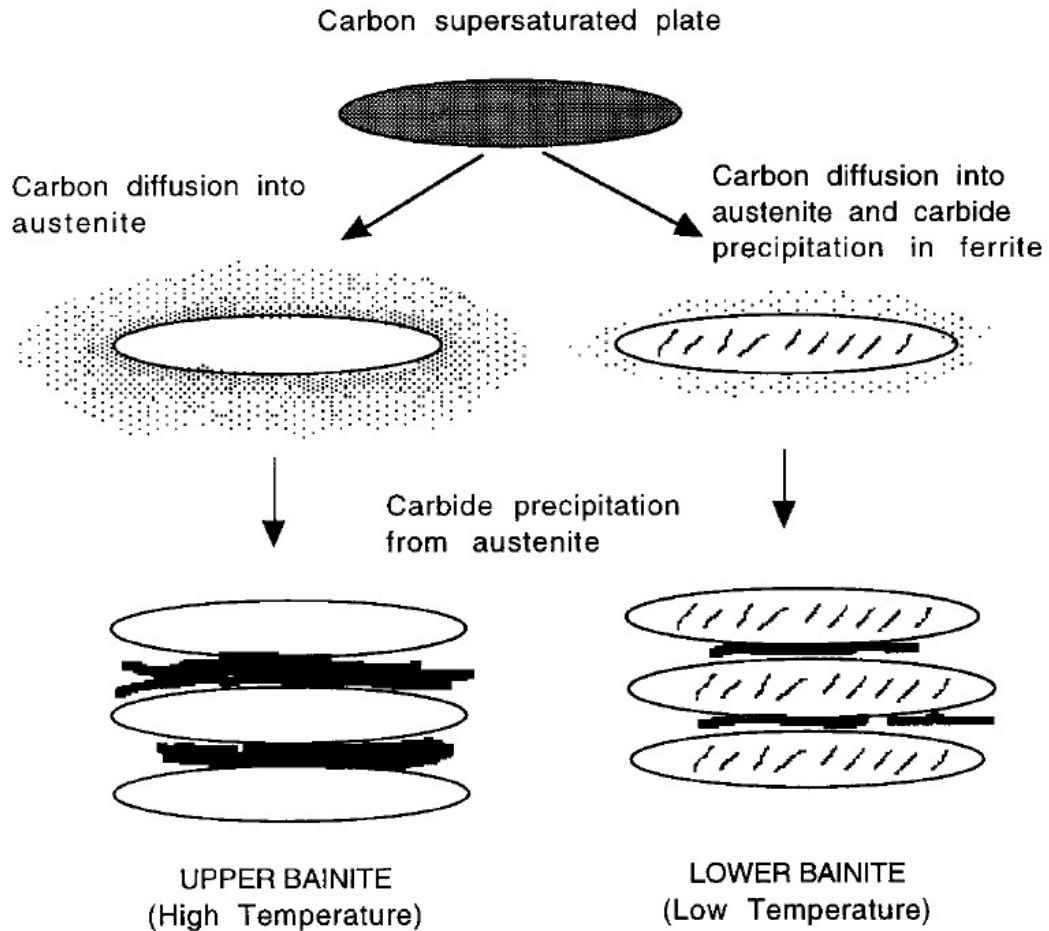


Figure 42 : Représentation schématique de la morphologie de la bainite supérieure et inférieure [70].

### II.2.1.1. Bainite supérieure (Upper Bainite)

La ferrite bainitique supérieure se présente sous forme de lattes longues et étroites qui ne contiennent pas de carbures. Ceux-ci précipitent entre les lattes de façon discontinue en réduisant la concentration du carbone de l'austénite pour ensuite stimuler la formation d'autres ferrites bainitiques.

### II.2.1.2. Bainite inférieure (Lower Bainite)

La ferrite bainitique [63] se présente sous forme de lattes ou de plaques pour les aciers à partir de 0,3 % de carbone. Le carbone précipite sous forme de cémentite au sein de la ferrite bainitique sursaturée en carbone puis dans l'austénite enrichie en carbone. Dans la ferrite bainitique, la cémentite apparaît sous forme de bâtonnets de même orientation et formant un angle de l'ordre de  $60^\circ$  par rapport à l'axe long des plaques.

Cependant, cette classification est faite sans considérer la morphologie de la ferrite bainitique.

Bien que l'aspect cristallographique au niveau des lattes/plaques ne soit pas développé dans le cadre de notre étude, il est important de souligner qu'il existe une différence entre la ferrite bainitique et la martensitique qui impactera la précipitation des carbures [70]. Dans le plan d'observation, nous verrons une orientation spatiale des carbures qui sera unique dans le cas de la bainite inférieure et multiple dans le cas de la martensite suivie d'un revenu. La Figure 43 présente la répartition des carbures dans la bainite inférieure (orientation à  $60^\circ$  à l'intérieur des aiguilles et fin liseré entre elles) et la martensite revenue (orientations différentes dans le plan et carbures dans l'axe vertical).

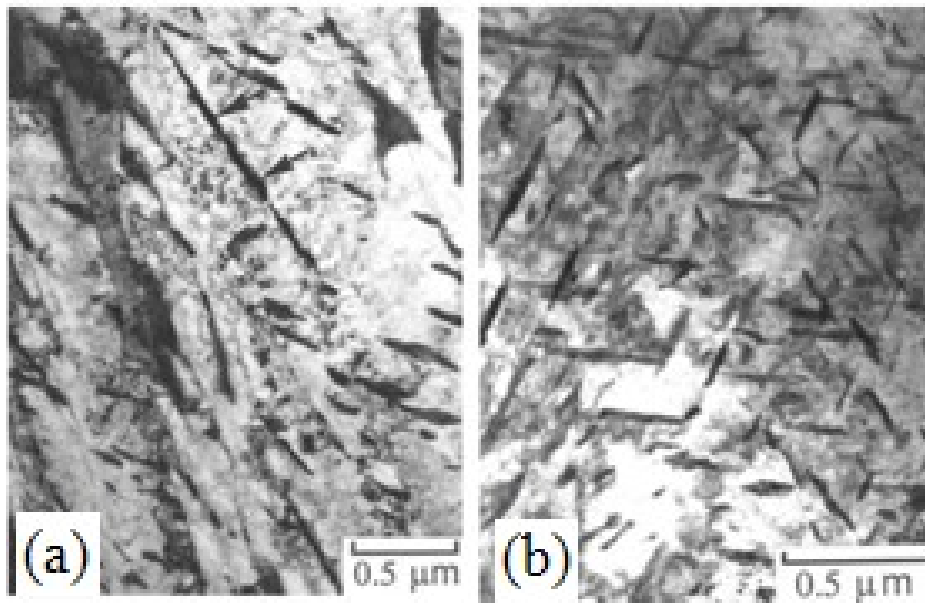


Figure 43 : Fe - 0,3C - 4,08Cr pds %. (a) carbures dans la bainite inférieure par transformation isotherme ( $435^\circ\text{C}$ , 30 min) et (b) carbures dans la martensite revenue ( $450^\circ\text{C}$ , 50 min) [70].

L'étude microstructurale par microscopie à balayage [71] a montré les morphologies des bainites formées à différentes température de transformation isotherme dans le cas d'un alliage contenant 0,31 % de carbone, 1,22 % de manganèse et 0,14 % de chrome en poids. Pour cet alliage, la température  $M_S$  est de  $342^\circ\text{C}$ , la température de transition entre la bainite supérieure et inférieure est de  $450^\circ\text{C}$ .

La Figure 44 présente la microstructure par MEB de la bainite à différentes température de transformation isotherme.

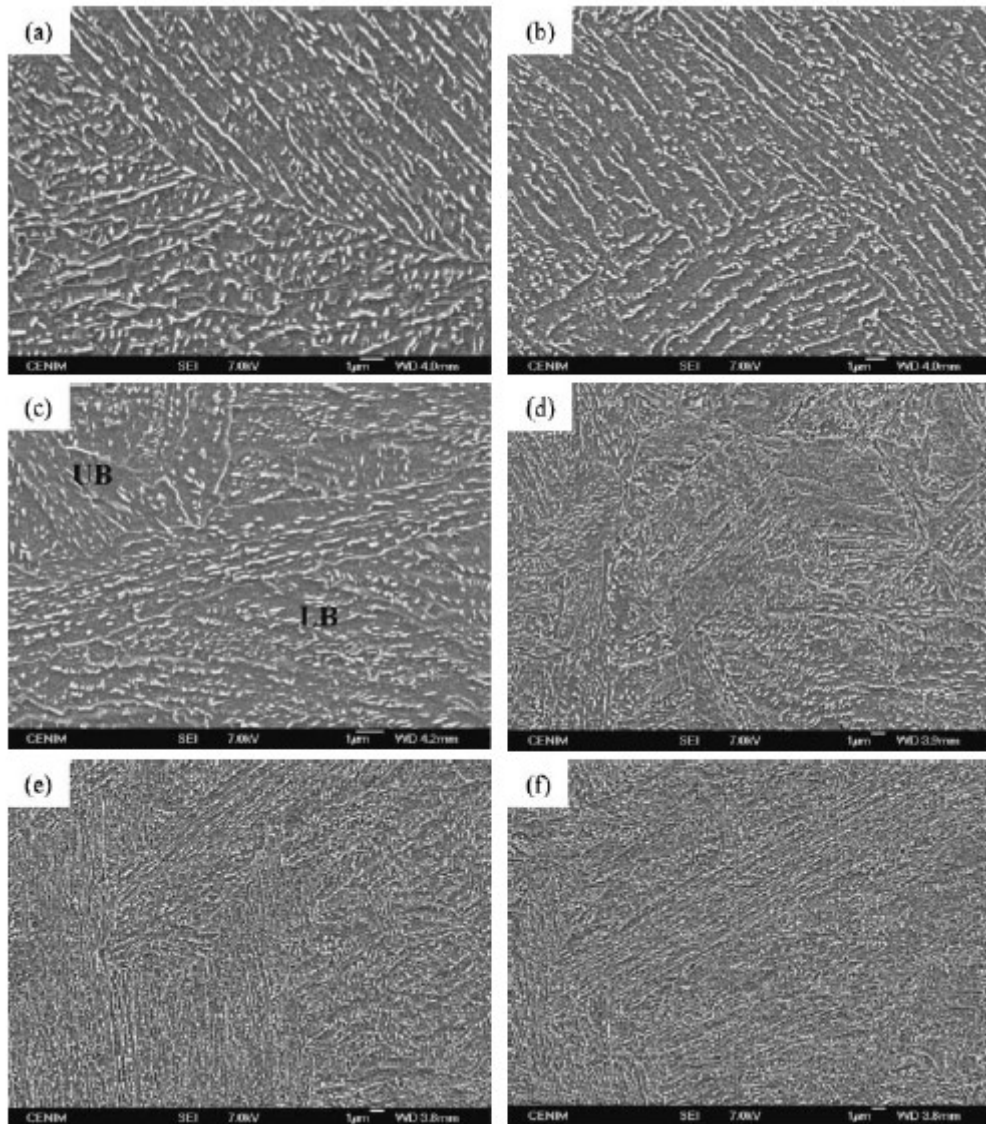


Figure 44 : Microstructure par microscope électronique à balayage des transformations isothermes pendant 900 s à : (a) 500°C, (b) 475 °C, (c) 450°C, (d) 425°C, (e) 400°C et (f) 375°C [71].

Les figures (a et b) sont représentatives de la bainite supérieure (UB). La figure (c) met en évidence une structure mixte de bainite supérieure (UB) et inférieure (LB). Les figures (d, e et f) montrent la bainite inférieure. La structure est d'autant plus fine que la température de transformation bainitique tend vers la température de transformation martensitique  $M_s$ .

La morphologie de la bainite obtenue par transformation isotherme évolue en fonction de la température de transformation. Il existe une température de transition entre la bainite inférieure et la bainite supérieure.

### II.2.2. Description cristallographique (EBSD-MEB)

A partir des années 1980 et plus particulièrement 2000 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** pour l'étude des microstructures bainitiques, les études par EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction - diffraction des électrons rétrodiffusés) au MEB associées aux développements de l'analyse des figures de diffraction ont permis d'obtenir des cartographies décrivant les orientations cristallographiques sur de larges zones (1  $\mu\text{m}^2$  sur 20 nm de profondeur) [57]. En 2005, l'étude [63] exhaustive des structures bainitiques à différents teneurs en carbone a permis de proposer une nouvelle classification en fonction de la désorientation cristallographique constatée dans la ferrite bainitique. (avec carbures [57, 58] ou sans carbures [60]) et la répartition de la seconde phase (carbure, austénite, martensite...).

La Figure 45 présente les grains « cristallographiques » définis par la désorientation au niveau des joints. Dans la bainite supérieure les joints sont majoritairement faiblement désorientés ( $<15^\circ$ ) alors que pour la bainite inférieure, c'est l'inverse ( $>50^\circ$ ).

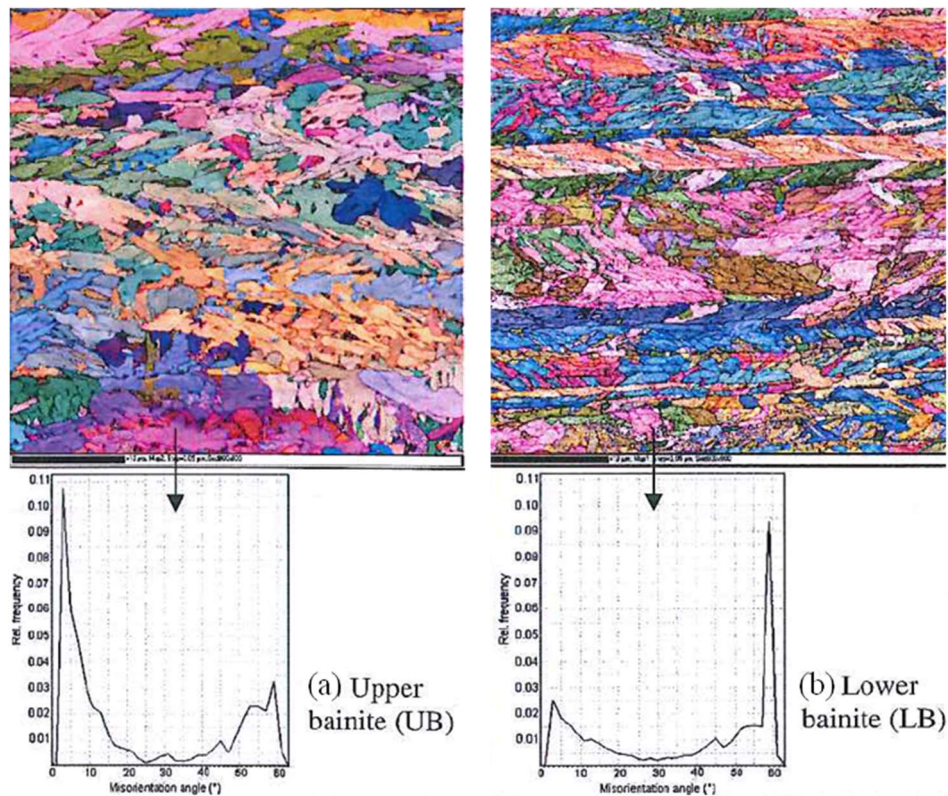
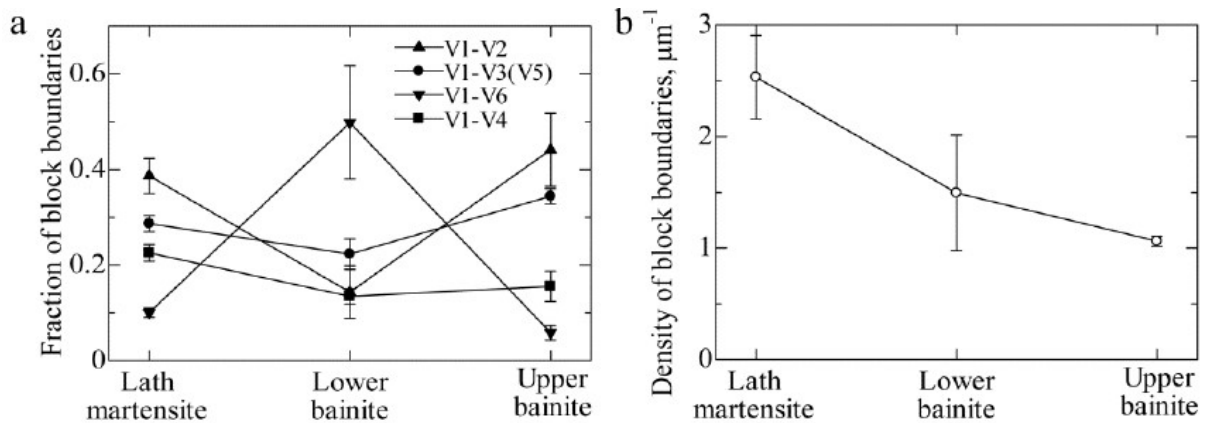


Figure 45 : EBSD - cartographie des grains cristallographiques et distribution de la désorientation dans les joints de ferrite (a) bainite supérieure et (b) bainite inférieure [64].

En 2015 il a été proposé une méthode d'interprétation de l'analyse des cartographies EBSD sur la base de l'étude des variants (éléments de symétrie de la phase mère et relations

d'orientation des axes et des angles entre les blocs de la phase produit) afin de différencier les microstructures martensitique, bainitique inférieure et supérieure [67].



La Figure 46 présente la particularité de chacune des microstructures en fonction d'une part de la fréquence des joints définissant des paquets cristallographiques pour isoler la bainite inférieure et, d'autre part, la densité des paquets cristallographiques qui permettent de différencier la martensite de la bainite supérieure.

Au-delà de l'apport de l'EBSDB pour la qualification des morphologies rencontrées, la connaissance des grains « cristallographiques » permettrait de mieux comprendre l'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques comme il sera vu au § II.4.2.

Dans le cadre de notre étude, l'obtention d'une bainite par refroidissement isotherme permet de ne considérer qu'un type de bainite, en l'occurrence la bainite inférieure. La validation du type de bainite obtenue sera réalisée au MEB, seul outil à notre disposition.

Il est cependant évident qu'une étude complémentaire des microstructures au MEB + EBSD serait un plus pour qualifier la microstructure obtenue en fonction des joints de grains cristallographiques.

### II.2.3. Description cinétique

#### II.2.3.1. Généralités

« Le diagramme de transformation en conditions isothermes TTT (Transformation, Temps, Température) est un ensemble de courbes tracées dans un système de coordonnées semi-logarithmiques : logarithme du temps / température, qui définit, pour chaque niveau de température, les instants de début et de fin de transformation de l'austénite en condition isotherme ». « L'intérêt de l'étude des transformations isothermes réside non seulement dans l'observation de la cinétique des réactions, mais aussi dans la possibilité de caractériser à chaque température le ou les constituants formés » et leur dureté [72].

La Figure 47 présente l'évolution en fonction du temps de la température et de la dilatation. La Figure 48 représente schématiquement la construction du diagramme TTT.

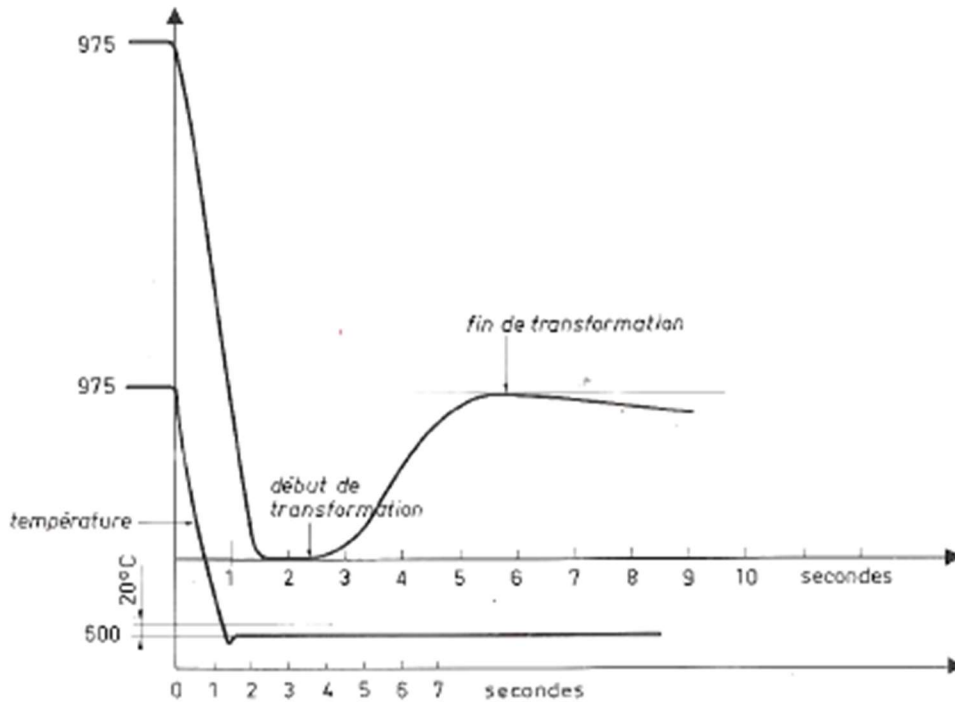


Figure 47 : Courbes enregistrées au dilatomètre absolu d'un acier C78 au cours d'un maintien isotherme à 600°C. La courbe du haut est relative à la dilatation et la courbe du bas à la température [72].

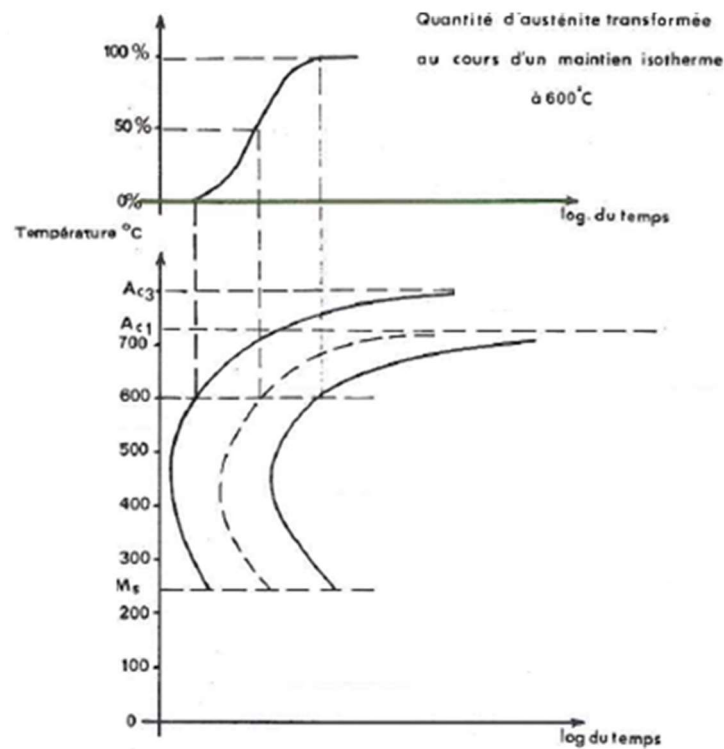


Figure 48 : Tracé schématique d'un diagramme TTT. [72].

### II.2.3.2. La définition cinétique

La définition cinétique est basée sur l'existence d'une courbe en C propre à la bainite sur un diagramme TTT pour les alliages Fe-C-X. Le domaine d'existence de la transformation bainitique se situe entre la température de formation de la martensite ( $M_s$ ) et le domaine de transformation par diffusion qui correspond aux domaines de formation de la ferrite proeutectoïde et/ou de la perlite. La température de début de transformation bainitique est appelée Bainite Start (Bs).

La Figure 49 présente schématiquement l'influence des éléments d'alliage sur la forme des courbes TTT [73].

Ces schémas mettent en évidence d'une part l'action des éléments d'alliage sur les courbes de transformation de l'austénite, en particulier la température et le temps de transformation, et d'autre part sur la séparation des domaines ferrito-perlitique et bainitique.

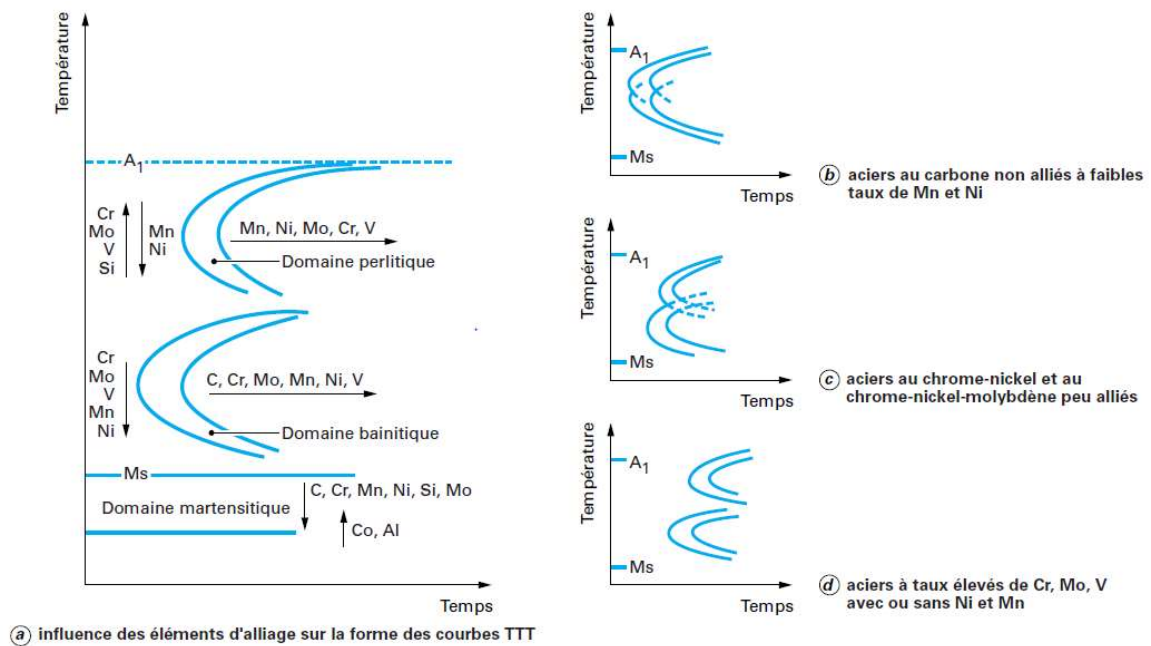


Figure 49 : représentation schématique des courbes TTT des aciers à outils [73].

## II.3.L'influence des éléments sur la transformation

### II.3.1. L'influence sur le début de transformation

Le Tableau 11 permet de situer l'influence des éléments sur le produit de la transformation de l'austénite en fonction du refroidissement isotherme ou continu par ordre d'importance décroissant.

Tableau 11 : Effet des éléments d'alliage par ordre décroissant sur la stabilité de l'austénite [59].

<i>Transformation to ferrite and pearlite -isothermal</i>	<i>Transformation to ferrite and pearlite -continuous cooling</i>	<i>Transformation to bainite -isothermal</i>	<i>Transformation to bainite -continuous cooling</i>	<i>Transformation to martensite -continuous cooling</i>
Mo Mn Cr Ni Si Cu	Mo Mn Ni Cr	Mn Cr Ni Si Mo	Mn Mo Cr Si Ni	Mn Mo Cr Si Ni

Au de-là de l'influence des éléments d'alliage comme le chrome et le manganèse qui seront développés ultérieurement, nous précisons le rôle du molybdène et du bore pour leur action particulière.

Le molybdène est l'élément le plus actif pour retarder le début de la transformation ferrito-perlitique mais il a peu d'action sur la transformation bainitique en condition isotherme [74]. Dans le cadre de l'étude de la fragilité au revenu de la martensite il a été montré [72] que ce phénomène se manifestait particulièrement avec les aciers au chrome, manganèse, nickel... et en présence d'impuretés spécifiques comme le phosphore, l'étain... L'analyse des cassures a permis de montrer que ces ruptures fragiles étaient systématiquement associées à un enrichissement aux joints de grains en éléments d'impuretés et d'éléments d'alliage. « Certains éléments comme le Ni, Cr et Mn intensifient la ségrégation des impuretés, d'autres au contraire repoussent les impuretés et diminuent leur action de fragilisation en ségrégeant avec elles aux joints de grains, c'est le cas par exemple pour le Mo, Ti, V et Zr » [72].

Une teneur en Mo de 0,15 à 0,3 % est ajoutée aux aciers du type 42CrMo4 et 50CrMo4 comme indiqué dans la norme NF EN 10083-3 concernant les aciers pour trempe et revenu [75]. Une teneur plus élevée en Mo ne permettrait pas la remise en solution complète de son carbure lors d'un traitement d'austénitisation vers 850-900°C aux temps de chauffage de l'ordre de 30 minutes [76].

Le carbone, qui n'est pas cité dans ce tableau, a un rôle analogue à celui du manganèse sur les transformations ferrito-perlitique et bainitique.

Le bore permet de retarder fortement les réactions ferrito-perlitiques sans avoir d'action sur la transformation bainitique (Figure 50) [70].



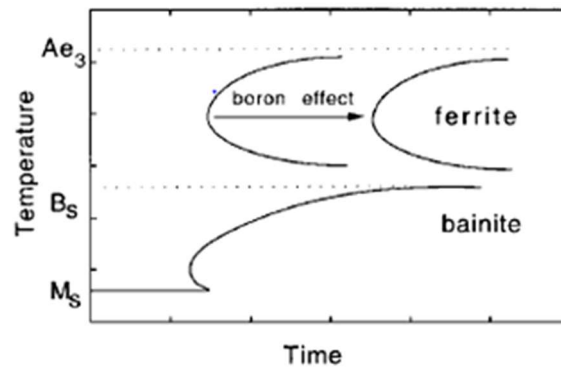


Figure 50 : Représentation schématique de l'action du bore sur les courbes TTT [70].

La Figure 51 présente l'influence du bore en fonction de la teneur en carbone dans un acier contenant 0,8 % de manganèse [77]. La notion de facteur multiplicatif est utilisée pour tous les éléments chimiques introduits dans l'acier lors du calcul du diamètre idéal de trempe et permet de qualifier la trempabilité d'un alliage en fonction de sa composition chimique. Par extension, ce concept est utilisé pour tracer les courbes Jominy dans l'ASTM A 255 [78]. Il est à noter que le bore est efficace dans l'acier à l'état libre. Pour éviter la formation de nitrure de bore, il est ajouté du titane afin de fixer, avec l'aluminium, l'azote présent dans l'acier liquide. Les valeurs usuelles de bore, aluminium et titane sont respectivement :  
 Bore : 0,002 à 0,005 % ; Aluminium : 0,025 à 0,06 % et Titane : 0,03 à 0,05 %.

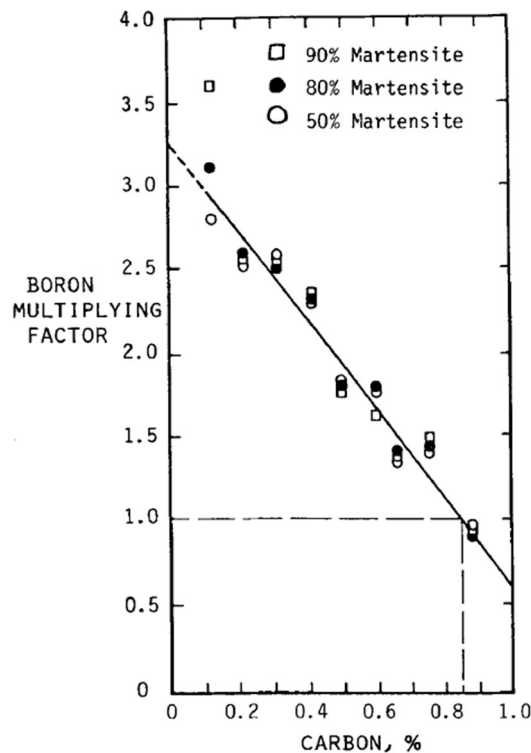


Figure 51 : Action du bore sur la trempabilité de l'acier en fonction de la teneur en carbone [77].

Le molybdène pourra être ajouté à une teneur maximum de 0,3 % pour son effet sur la cohésion des joints de grain.

Le bore permet d'améliorer la trempabilité de l'acier jusqu'à une teneur maximum de 0,005 %.

### II.3.2. L'influence sur la fin de transformation

Le temps de transformation bainitique sera fonction de la température de transformation et de la composition chimique de l'acier.

La Figure 52 (a) correspondant à l'acier 42Cr4 met en évidence le caractère incomplet de la transformation bainitique à 400°C (ligne verte). Pour les températures inférieures à 350°C, la transformation est complète après plus de 4 heures de temps de maintien isotherme. Dans le cas de l'acier 45Mn5 (Figure 52 (b)), la transformation est complète après 15 minutes de maintien isotherme (première ligne bleue) à 400°C. Cependant le temps de transformation augmente à mesure que la température de transformation tend vers la température  $M_s$  pour atteindre 1 heure (deuxième ligne bleue).

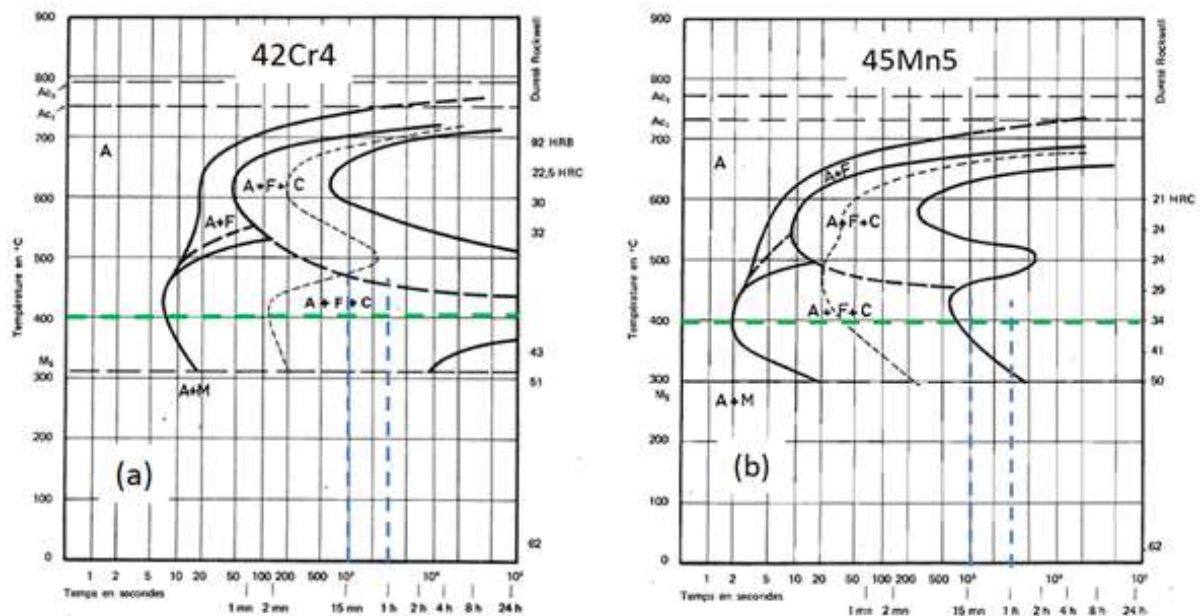


Figure 52 : Diagramme TTT des aciers 40Cr4 (a) et 45Mn5 (b); isotherme 400°C représentée par la droite horizontale verte et les temps de 15 minutes et 1 heure représentés par les droites verticales bleues [79].

Dans le cas d'additions simultanées, un effet synergique apparaît entre les éléments sur le temps de fin de transformation.

La Figure 53 (a) présente le diagramme TTT de l'acier 50CrMo4. Nous pouvons constater l'action du carbone et du molybdène qui permettent d'obtenir un temps de fin de transformation à 400°C d'environ 1 heure. L'ajout de nickel dans l'acier 50NiCrMo6 (Figure 53 (b)) ne permet pas d'obtenir une transformation complète à 400°C tout comme pour l'acier 42Cr4.

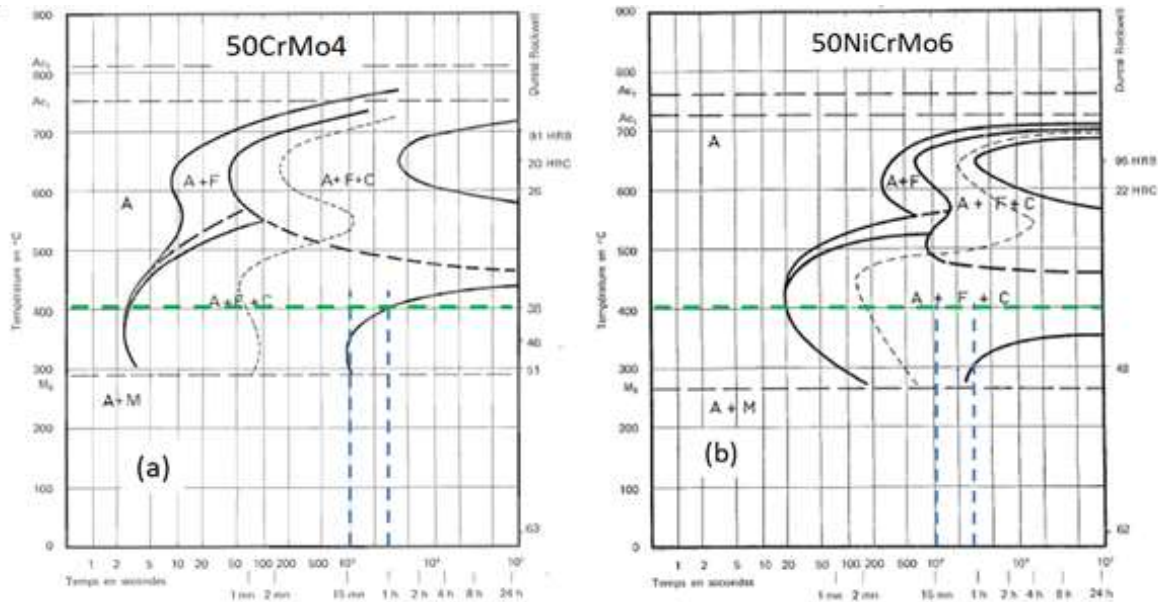


Figure 53 : Diagramme TTT des aciers 50CrMo4 (a) et 50NiCrMo6 (b); isotherme 400 °C représentée par la droite horizontale verte et les temps de 15 minutes et 1 heure représentés par les droites verticales bleues [79].

L'étude des diagrammes de transformation met en évidence la difficulté de prévoir le temps de fin de transformation bainitique. La transformation complète de l'austénite sera fonction de la température isotherme et de la diffusion des éléments d'alliage en particulier lors de l'évolution des carbures.

#### II.4. Définition du domaine d'étude

L'étude des courbes de transformation de l'atlas Vander Voort [80] a permis d'une part de valider l'intérêt des bainites en refroidissement isotherme et, d'autre part, de définir les critères du premier niveau d'entrée de l'étude.

Cette première étape a permis de ranger les nuances d'acier en termes d'éligibilité vis-à-vis des classes de fixations recherchées mais aussi de relativiser cette approche. L'atlas, édité en 1991, regroupe toutes les courbes disponibles avant cette date. Par exemple, les courbes françaises de cet atlas correspondent aux recueils de 1953 et 1971. Au-delà des aciers étudiés

(coulées de laboratoire ou coulées industrielles) et des analyses chimiques données, plus ou moins succinctes en fonction des pays, elles sont le reflet des modes opératoires et des technologies disponibles couvrant cette période.

L'avènement du spectromètre par étincelage (analyse chimique de l'acier), de la fluorescence X (analyse chimique des laitiers), la généralisation des coulées continues et du traitement en poche, sont autant d'outils qui ont permis de rendre plus robuste et reproductible la composition chimique et la propreté inclusionnaire concernant chaque nuance d'acier.

Cependant, les tendances macroscopiques tirées de ces diagrammes et les outils développés à cette époque restent, au niveau conceptuel, très intéressants. Ils seront donc utilisés en termes de tendance ou d'ordre de grandeur sans être justifiés.

Les points importants qui ressortent de l'étude des diagrammes sont :

- la situation du domaine de température de la transformation bainitique,
- la définition du niveau de température martensitique,
- la relative compréhension de l'influence des éléments d'alliage,
- l'extraction des valeurs à différentes isothermes de 300 à 450°C :
  - o le temps de début et fin de transformation bainitique,
  - o les duretés des bainites exprimées en HRC.

L'étude de l'atlas a permis d'extraire une centaine de nuances dites éligibles en termes de dureté indépendamment de leur composition chimique. Sur chacun des diagrammes, il a été extrait la température de transformation martensitique et, pour les isothermes à 300, 350, 400, 425 et 450°C, les temps de début et de fin de transformations ainsi que la dureté HRC associée.

#### **II.4.1. Relation entre dureté et température de transformation**

Le premier niveau de classification des fixations est exprimé par la résistance à la traction en MPa. La norme ISO 898 [3] définit les classes de fixation jusqu'à la classe 12.9 avec une structure trempée suivie d'un revenu. Les classes de fixation supérieures (14.8, 15.8 et 16.8) avec une structure bainitique inférieure obtenue par refroidissement isotherme sont définies par les normes VDA 235-205 [81] et USCAR-IFI Guide Number UHSFG-1416U [82]. En raison de la rupture fragile par hydrogène, il est précisé pour la norme VDA une application restreinte aux domaines des moteurs et plus largement, pour la norme USCAR-IFI, un domaine d'application dans un environnement où le risque de corrosion est limité.

Nous avons regroupé les valeurs des duretés Rockwell (HRC), des duretés Vickers (HV) et des Rm requises par classe de fixation (Tableau 12).

Tableau 12 : Valeurs cibles HRC, HV et la Rm par classe de fixation

Classes	HRC	HV	Rm en MPa
12.9 [3]	39 / 44	385 / 435	1220 min.
14.8 [81] [82]	42 / 48	420 / 480	1400 / 1570
16.8 [81] [82]	49 / 52	490 / 550	1600 / 1770

Bien qu'il soit difficile de relier quantitativement des mesures de dureté faites sur un matériau suivant différentes méthodes, il existe une table de correspondance pour les aciers dans les états trempé et revenu qui, malgré son caractère approché, permet de relier la valeurs des HRC aux valeurs des HV30 avec une bonne approximation (NF EN ISO 18265) [83]. Pour la suite de notre étude, nous utiliserons la loi de la Figure 54 pour convertir la dureté HRC utilisée sur les diagrammes TTT et les duretés HV mesurées en laboratoire.

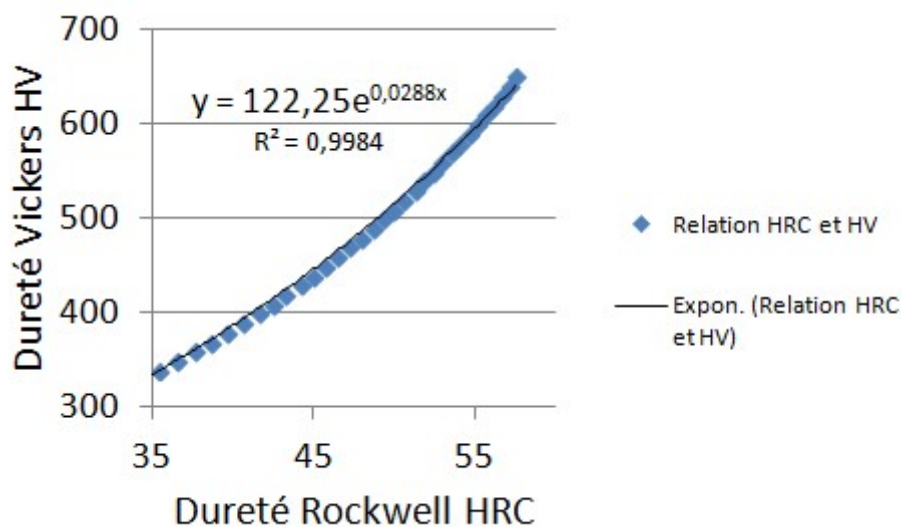


Figure 54 : Relation entre les duretés Rockwell (HRC) et Vickers (HV30).

Le Tableau 13 précise, pour les 88 alliages retenus lors de l'étude des diagrammes TTT, le pourcentage massique minimum et maximum de la population étudiée pour chacun des éléments chimiques.

Tableau 13 : Valeurs minimum et maximum pour chaque élément chimique des 88 aciers retenus.

88 alliages	% C	% Mn	% Si	% Cr	% Ni	% V	% B
Min.	0,15	0,17	0,2	0	0	0	0
Max.	0,93	1,85	3,8	2,1	3,41	0,31	0,0025

La Figure 55 présente, pour les 88 nuances présélectionnées, les niveaux de dureté des bainites relevés sur les diagrammes TTT.

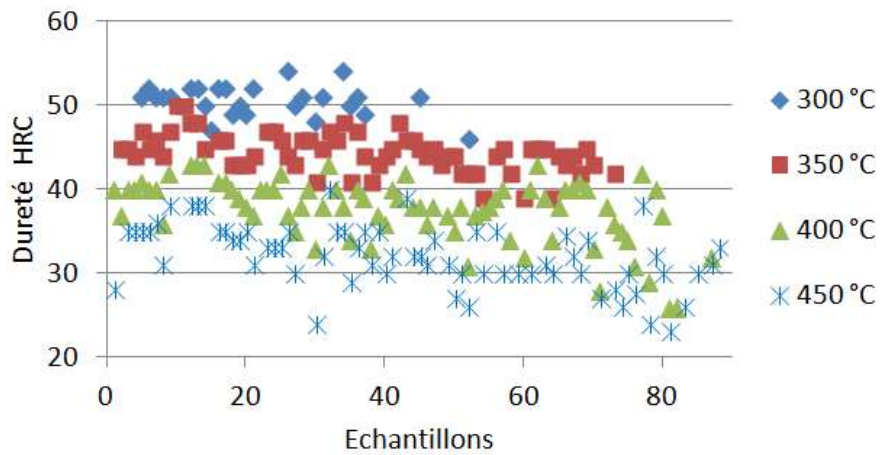


Figure 55 : Pour les alliages éligibles, dureté de la bainite en fonction de la température de transformation.

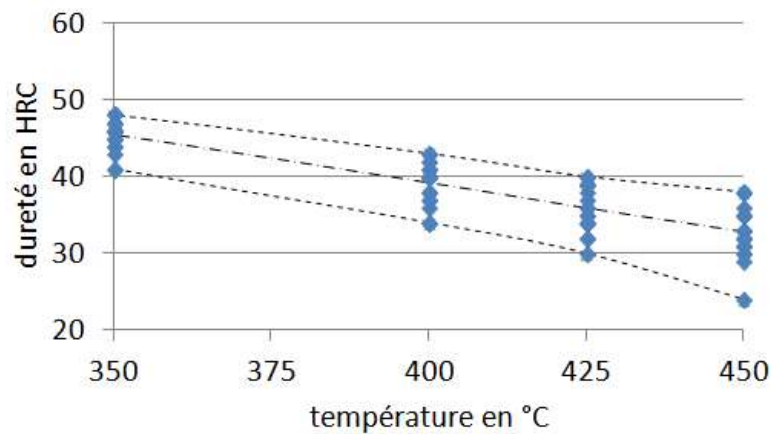


Figure 56 : Relation entre la dureté de la bainite et la température de trempe isotherme.

La Figure 56 met en évidence que le niveau de dureté est fonction de la température de transformation. L'amplitude de dureté se réduit à mesure que la température de transformation isotherme évolue de 450 à 300°C. La baisse du nombre d'alliages en fonction de la température de transformation bainitique s'explique par la nécessaire diminution de la température  $M_s$  qui est essentiellement fonction de la teneur en carbone.

Pour des duretés supérieures à 39 HRC, nous pouvons déduire de la Figure 56 que la température de transformation devra être inférieure ou égale à 400°C. Il est à noter une dispersion plus grande des duretés à mesure que la température de transformation augmente.

La dureté HRC des bainites augmente avec la baisse de la température de transformation isotherme qui doit rester supérieure à la température de transformation martensitique.

Le carbone est l'élément principal pour faire baisser la température  $M_s$  puis en ordre d'importance décroissante : Mn, Ni, Cr, Si et Mo.

Pour des duretés de bainite obtenue en refroidissement isotherme supérieure à 39 HRC, la température de transformation devra être inférieure ou égale à 400°C.

#### II.4.2. Propriétés mécaniques entre bainite supérieure et inférieure

La résistance de la bainite augmente lorsque sa température de transformation isotherme diminue. A résistance mécanique égale, la bainite inférieure montre une résilience meilleure que celle de la bainite supérieure [84, 85]. Cette propriété est due aux carbures qui sont plus fins et répartis dans les aiguilles de ferrite bainitique (Figure 42). A titre d'exemple nous avons présenté les propriétés mécaniques concernant deux alliages dont les propriétés mécaniques correspondent à notre domaine d'étude.

##### II.4.2.1. Alliage type 47CrMo 4-10 (D6AC)

Lors de l'étude de l'alliage D6AC [86] dont l'analyse est donnée au Tableau 14, il a été montré l'influence du type de bainite (inférieure formée à 330°C et supérieure formée à 425°C) sur ses propriétés mécaniques.

Tableau 14 : Composition chimique de l'acier D6AC [86].

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Fe
0.47	0.26	0.76	0.009	0.004	0.99	0.93	0.54	0.11	Bal.

Le refroidissement par trempe isotherme a été réalisé après différents temps de maintien suivis d'une trempe à l'eau afin d'obtenir une proportion variable de martensite. La résistance à la rupture décroît en fonction de la fraction de bainite, que celle-ci soit inférieure ou supérieure. Dans la structure 100 % bainitique inférieure la résistance à la rupture est de l'ordre de 1510 MPa à comparer à 1450 MPa en bainite supérieure.

La Figure 57 présente le résultat de la résistance au choc caractérisée par l'essai de résilience à température ambiante. Nous pouvons constater une énergie de 12 Joules dans le cas d'une structure entièrement martensitique.

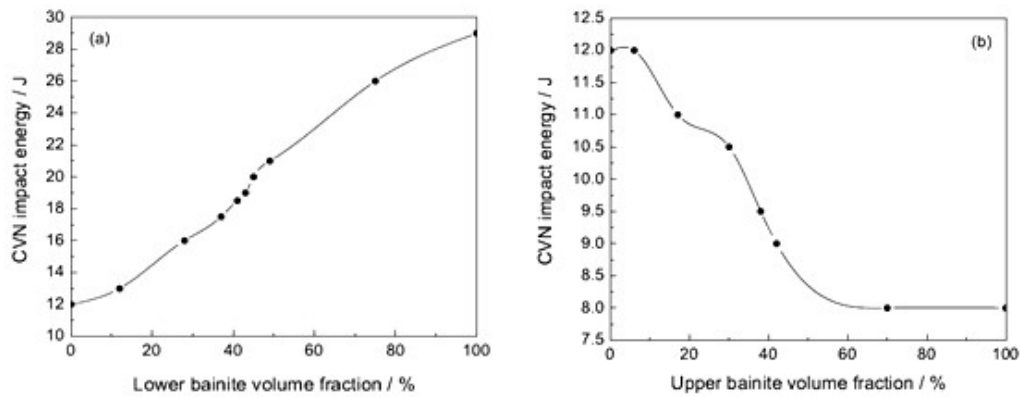


Figure 57 : Evolution de la résistance au choc en fonction du pourcentage de bainite inférieure (a) et de bainite supérieure (b) dans l'alliage D6AC [86].

Alors que la résistance au choc augmente de façon continue avec le pourcentage de bainite inférieure pour atteindre 28 Joules (Figure 57 (a)), il ne cesse de décroître avec la bainite supérieure jusqu'à un palier à 8 Joules (Figure 57 (b)).

#### II.4.2.2. Alliage type 37NiCrMo (4340)

Dans le cas de l'alliage type 4340 (0,37 % C ; 0,3 % Si ; 0,5 % Mn ; 1,3 % Cr, 3 % Ni et 0,4 % Mo) il a été montré [87] l'influence du temps de maintien isotherme sur la dureté après refroidissement à l'eau en fonction de la température de transformation bainitique (300, 325 et 350°C). La dureté plus élevée pour les temps de maintien de 1 et de 10 minutes (Figure 58 (a)) s'explique par la transformation incomplète en bainite à la température de maintien isotherme ce qui permet à l'austénite résiduelle de se transformer en martensite lors du refroidissement dans l'eau. Nous pouvons constater que la dureté baisse entre les temps de traitement de 60 et 600 minutes en lien avec l'évolution morphologique de la ferrite bainitique qui perd sa forme de latte initiale.

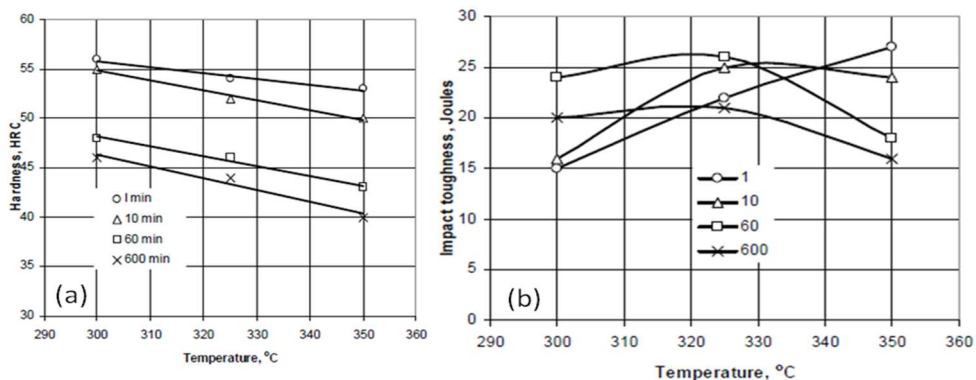


Figure 58 : Effet de la température et du temps de transformation isotherme sur la dureté (a) et la résistance au choc (b) d'un acier type 37NiCrMo [87].



Par rapport aux essais de résilience à température ambiante, il apparaît sur la Figure 58 (b) une résilience optimum de 25 J pour le traitement à 325°C et un temps de maintien de 60 minutes. Une température de transformation (300°C) trop proche de la température  $M_s$  théorique (286°C) conduit à une résilience plus faible. La diminution de la résilience à 350°C et 60 minutes de maintien, tout comme pour les traitements à 600 minutes de maintien, s'expliquent par l'évolution de la bainite ferritique.

Une étude comparative [88] de l'acier 4340 (type 40NiCrMo) (0,42 % C ; 0,24 % Si ; 0,75 % Mn ; 0,81 % Cr, 1,8 % Ni et 0,26 % Mo) a été réalisée en réalisant à iso-dureté (45 HRC) un traitement de trempe suivi d'un revenu à 216 °C et une trempe isotherme bainitique à 312°C. Le Tableau 15 présente les résultats des propriétés mécaniques obtenues à 22°C. Nous pouvons constater que la limite d'élasticité est la même pour les deux microstructures alors que la  $R_m$  est plus élevée pour la microstructure bainitique. A ce niveau de dureté (45 HRC), la bainite inférieure offre de meilleures propriétés mécaniques que la structure trempée/revenue.

Tableau 15 : Comparaison des propriétés mécaniques à 22 °C entre une structure trempée suivie d'un revenu et une structure après trempe bainitique isotherme pour l'acier type 40NiCrMo [88].

Traitement	$R_m$ (MPa)	$R_e$ (MPa)	A%	Z%
Martensite revenue	1465	1340	12,8	50,4
Bainite inférieure	1605	1340	14,2	56,6

Il en est de même concernant les essais de résilience réalisés entre 233 K (-40°C) et 373 K (+100°C) comme nous pouvons le constater sur la Figure 59.

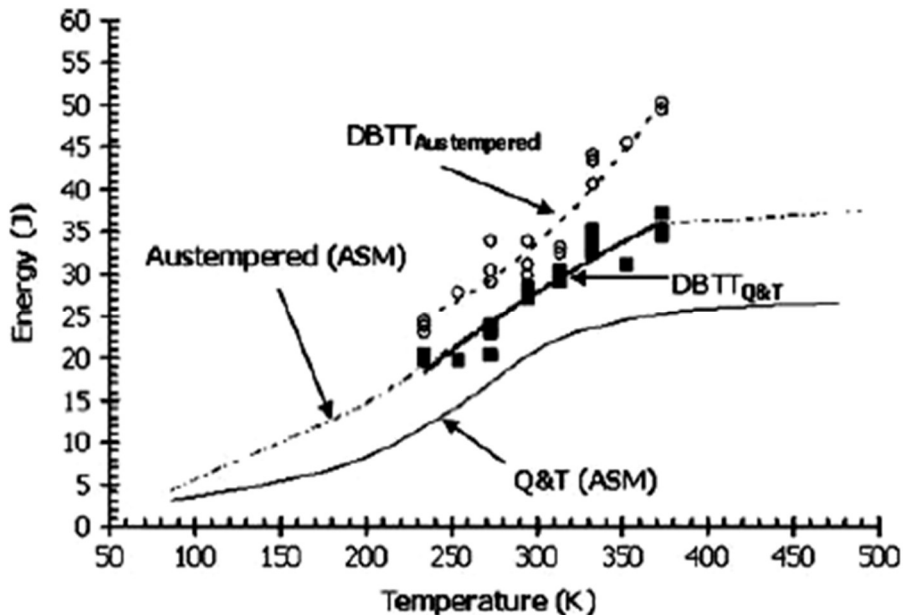


Figure 59 : Comparaison de la résistance au choc entre une structure trempée suivie d'un revenu et une structure après trempe bainitique isotherme pour l'acier type 40NiCrMo [88].

Après refroidissement par trempe isotherme, la bainite inférieure présente, pour un même acier, de meilleures propriétés mécaniques en particulier la résilience. Cependant, la structure doit être constituée de 100 % de bainite. Si la transformation bainitique n'est pas complète, l'austénite résiduelle se transforme au refroidissement par trempe à l'eau en martensite, faisant monter la  $R_m$  et chuter la résilience.

Une température de transformation bainitique supérieure de 30°C par rapport à la température  $M_s$  calculée est préférable pour garantir une résilience maximum.

Pour l'acier 4340 traité à 45 HRC, la bainite inférieure offre de meilleures caractéristiques mécaniques que la structure trempée/revenue traitée aux mêmes niveaux de résistance en particulier la résilience de - 40 à + 100°C.

#### II.4.3. Optimisation des propriétés de résilience et de ténacité de la bainite inférieure.

La résistance aux chocs d'un matériau est caractérisée par des essais de résilience qui, menés à différentes températures, permettent de déterminer la température de transition entre la rupture fragile à basse température et ductile à plus haute température. A basse température la rupture est contrôlée par l'amorçage (phases dures) alors qu'à plus haute température, la rupture est contrôlée par la propagation (microstructure) [57]. La rupture par clivage qui se produit par décohésion selon un plan cristallographique ne peut se produire que sous l'effet de concentrations de contraintes dont l'origine peut être la présence de précipités fragiles plus durs que la matrice comme les inclusions, les précipités de seconde phase (carbure, phase martensite/austénite...), fissures de corrosion...

L'optimisation des propriétés mécaniques de la bainite inférieure serait à réaliser en prenant conjointement en compte :

- l'analyse de la microtexture [60] (taille et répartition des phases plus dures que la matrice [63], identification des phases [67] ; taille de grains cristallographiques [57], caractérisation des ex grains austénitiques [89, 66],
- l'étude des mécanismes de rupture (caractérisation des faciès de rupture au MEB, suivie de l'endommagement par émission acoustique [57,90].

Rapportées au domaine de notre étude, ces caractérisations permettraient de caractériser l'intérêt de la bainite inférieure dans le cas de la corrosion sous contrainte.

## II.5. Température de transition entre bainite supérieure et bainite inférieure

Il existe des équations empiriques pour déterminer la température de début des transformations martensitiques  $M_s$  et bainitique  $B_s$  en fonction des éléments d'alliage, il n'existe pas pour calculer la température de transition entre la bainite inférieure et supérieure.

### II.5.1. Acier au carbone

A partir d'une étude microstructurale (optique et MEB) [91] sur des aciers de haute pureté fer-carbone élaborés en laboratoire, il a été montré (Figure 60), pour des teneurs en carbone supérieures à 0,5 %, que la température de transition entre la bainite supérieure en lattes et la bainite inférieure en plaques était de l'ordre de 350°C.

Pour les teneurs en carbone inférieure à 0,5 %, seule la bainite supérieure peut être formée. Il semble donc y avoir un lien avec le changement de morphologie observé lors de la trempe martensitique où vers 0,5 % de carbone et 350°C, la martensite en lattes évolue vers la martensite en plaques.

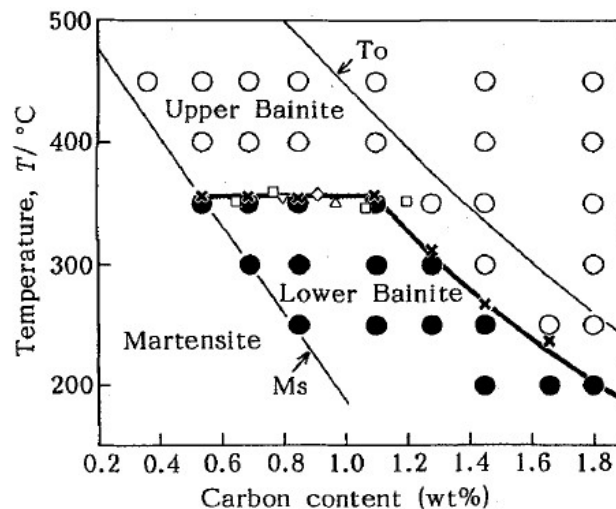


Figure 60 : Température de transition entre la bainite supérieure et la bainite inférieure en fonction de la teneur en carbone [91].

### II.5.2. Acier faiblement allié

Afin d'étudier l'influence du taux de carbone jusqu'à 1 % sur la transformation isotherme de la bainite, Pickering [85] a utilisé deux familles d'aciers : une première contenant 0,5 % de molybdène et du bore et une seconde à 0,5 % de molybdène, 1 % de chrome et du bore. La combinaison du carbone et des éléments d'alliage a permis d'éviter les transformations ferrito-perlitique et de retarder la transformation bainitique durant le refroidissement (Tableau 16).

Tableau 16 : Composition chimique des aciers étudiés [85].

Steel No.	% C	% Mn	% Si	% Cr	% Mo	% Soluble B	Series
1	0.10	0.52	0.11	—	0.54	0.0033	
2	0.20	0.59	0.22	—	0.52	0.0033	
3	0.32	0.46	0.22	—	0.53	0.0034	
4	0.41	0.62	0.23	—	0.54	0.0034	0.5% Mo-B
5	0.61	0.53	0.36	—	0.53	0.0023	
6	0.83	0.50	0.35	—	0.53	0.0014	
7	0.93	0.63	0.29	—	0.49	0.0042	
8	1.06	0.48	0.34	—	0.54	0.0017	
9	0.12	0.52	0.27	1.08	0.54	0.0038	
10	0.22	0.57	0.21	1.05	0.51	0.0038	
11	0.32	0.63	0.29	1.03	0.49	0.0040	
12	0.42	0.59	0.28	0.99	0.52	0.0024	1% Cr-
13	0.53	0.50	0.15	1.30	0.55	0.0012	0.5% Mo-B
14	0.65	0.50	0.46	1.01	0.52	0.0032	
15	0.82	0.51	0.41	1.18	0.52	0.0034	
16	0.96	0.66	0.37	1.00	0.53	0.0040	
17	1.04	0.65	0.57	1.08	0.50	0.0030	

\* Weight percent.

La Figure 61 présente l'évolution de la température de transition entre bainite inférieure et supérieure en fonction de la teneur en carbone sans qu'il soit précisé la famille d'alliage utilisé. Nous pouvons constater que cette température augmente entre 0,2 et 0,5 % de carbone et évolue de 400 jusqu'à 550°C. Entre 0,5 % C et jusqu'à 0,7 % C, la température de transition décroît jusqu'à 350°C. Au-delà de 0,7 % C la température de transition est constante à 350°C.

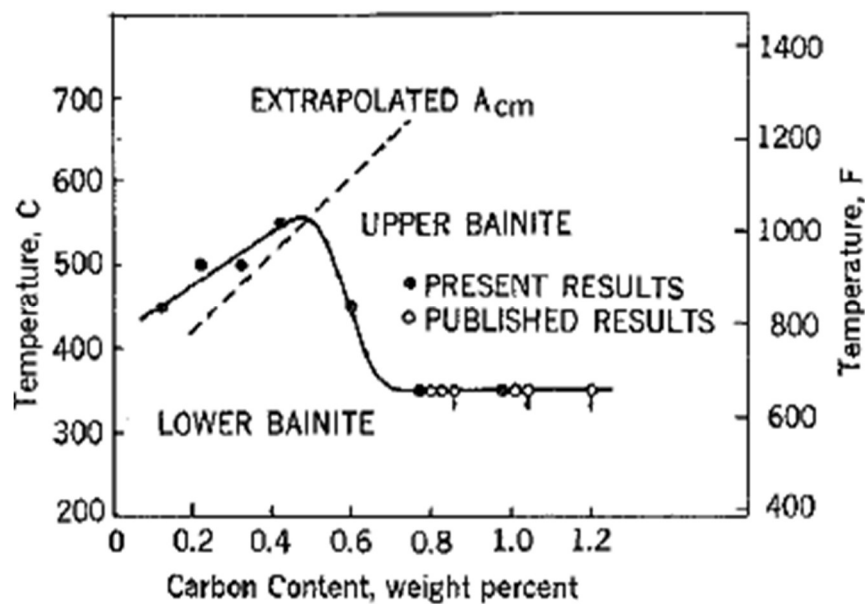


Figure 61 : Effet du carbone sur la température de transition entre la bainite supérieure et la bainite inférieure [85].

Llopsi [76], à partir d'aciers élaborés en laboratoire, a regardé l'influence des éléments d'alliage sur la température de transition (Tableau 17). Dans le cas d'alliage binaire il s'est avéré que l'action des éléments d'alliage avait un effet synergique plutôt qu'additif sur les cinétiques de transformation avec pour conséquence une influence sur la température de transition entre bainite inférieure et bainite supérieure.

Tableau 17 : Composition chimique des alliages étudiés avec une teneur en carbone supérieure à 0,25 % et température de transition entre la bainite inférieure et la bainite supérieure [76].

N°	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Mo	Température Transition (°C)
5	0,27				0,39	450
12	0,27	1,01	1,1			480
8	0,29		1,01			470
10	0,29	1				450
6	0,3				0,49	445
17	0,41			1,67		400
20	0,39			2,59		380

La Figure 62 présente cette courbe de transition à laquelle nous avons ajouté le numéro des alliages ayant une teneur en carbone supérieure à 0,27 % afin de faire le lien avec le Tableau 17 des analyses.

Nous pouvons constater que le domaine d'existence de la bainite inférieure est fortement dépendant de l'analyse chimique de l'acier dans le cas d'alliages binaires. Il est à noter l'influence du manganèse dans les alliages 17 et 20 contenant 0,4 % de carbone qui, sans changer fondamentalement la température de transition, conduirait à avoir une bainite supérieure pour une teneur en manganèse supérieures à 1,67 %.

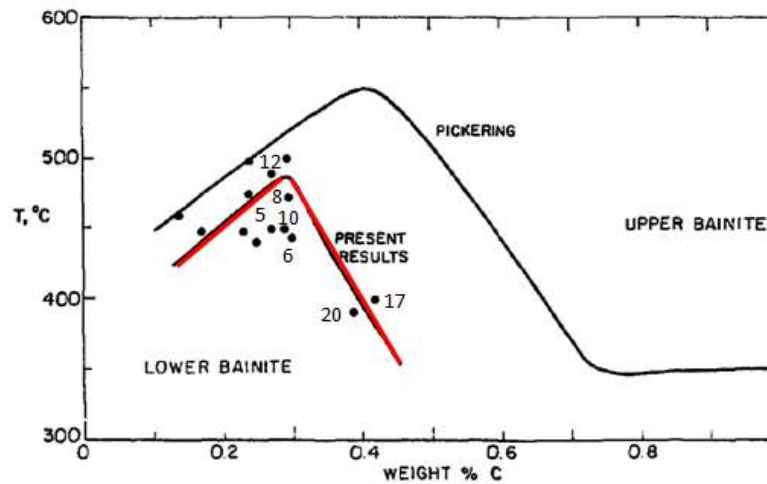


Figure 62 : Evolution de la température de transition entre la bainite supérieure et la bainite inférieure en fonction de la teneur en carbone des alliages du Tableau 17 [76].

Le décalage entre les résultats de Llopolis [76] et de Pickering [85] met en évidence l'influence de la composition chimique des aciers et les effets synergiques entre les différents éléments.

L'étude d'un alliage type 30Mn5 contenant 0,31 % C, 1,22 % Mn, 0,14 % Cr et 0,24 % Si pour les éléments principaux, a mis en évidence une température de transition de 450°C et une température  $M_s$  mesurée de 342°C pour une température  $M_s$  calculée selon Andrews de 363°C [71].

La Figure 63 met en relation la largeur des aiguilles de ferrite bainitique (a) et l'évolution de la dureté (b) en fonction de la température de transformation bainitique. Il apparaît que la finesse des aiguilles évolue peu entre 350 et 400°C, la dureté augmente de l'ordre de 50 HV.

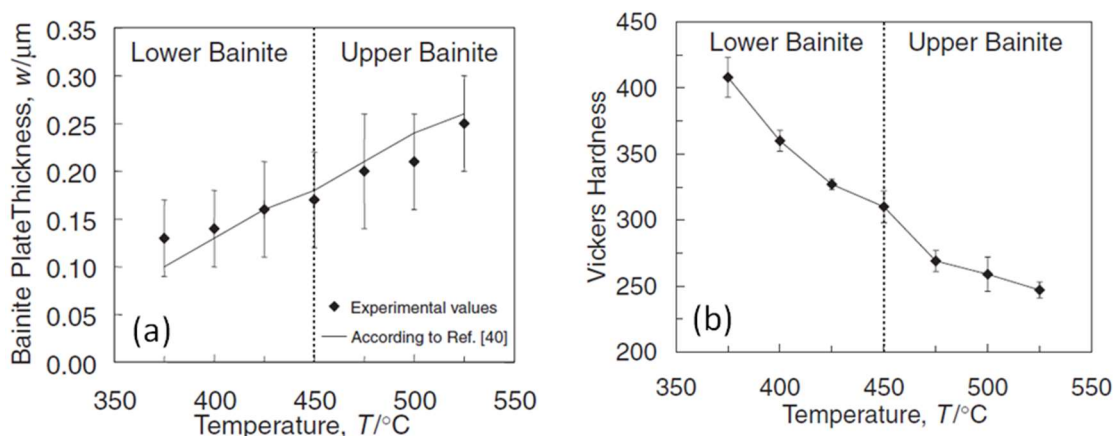


Figure 63 : Influence de la température de transformation isotherme bainitique du 35Mn5 sur l'épaisseur des aiguilles de ferrite bainitique (a) et sur la dureté HV [71].

L'étude de l'alliage type 38Cr4 contenant 0,38 % C, 0,63 % Mn, 0,93 % Cr et 0,29 % Si pour les éléments principaux, a mis en évidence une température de transition de 410°C et une température Ms calculée de 320°C [68].

Les valeurs de température de transition pour ces deux alliages ont été reportées sur le graphique Pickering [85] repris par Llopolis [76] sur la Figure 64.

Afin de délimiter le domaine d'existence de la bainite inférieure par rapport à la température Ms, nous avons calculé celle-ci [30] en fonction de la teneur en carbone d'une part pour un alliage fer-Carbone (Ms\_carbone) et d'autre part pour un alliage contenant du manganèse, du chrome et du molybdène (Ms-C - 1 % Mn - 1 % Cr et 0,3 % Mo).

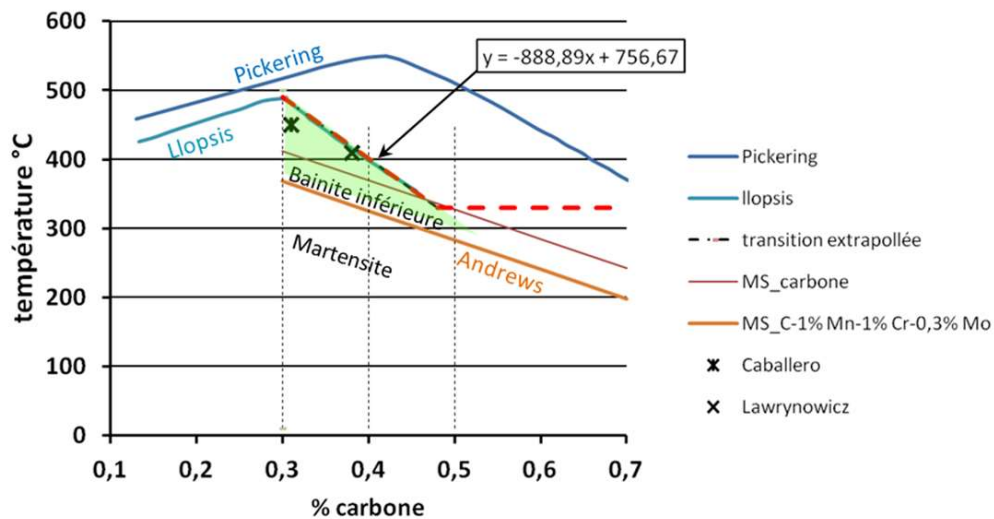


Figure 64 : Existence de la bainite inférieure pris en compte en fonction du pourcentage en carbone et de la température.

Par rapport à l'étude de Llopolis [76] à partir d'alliages binaires, nous pouvons constater un domaine d'existence très petit. A l'opposé, l'étude de Pickering [85] met en évidence, pour des alliages contenant du chrome, du molybdène et du bore un domaine beaucoup plus important.

Quoique non optimisée, l'équation de la courbe tracée à partir des résultats de Llopolis entre 0,3 et 0,5 % de carbone sera prise en référence afin de lier la température de transition entre la bainite supérieure et inférieure dans l'outil de simulation de la transformation bainitique.

Du fait de la synergie entre les éléments (C, Mn, Cr, Mo...) introduit dans l'acier, il n'est pas établi à ce jour une température de transition entre les bainites supérieure et inférieure en fonction de la composition chimique de l'acier.

Bien que très restrictif, nous validons sur la base des points expérimentaux de la littérature l'équation de la courbe de Lloplis pour la température de transition entre la bainite inférieure et la bainite supérieure en fonction de la teneur en carbone comprise entre 0,3 et 0,5 % dans l'outil de simulation.

Avec cette approche, le domaine de validité de la bainite inférieure sera donc compris entre les courbes déduites respectivement des travaux de Lloplis et d'Andrews.

## II.6.Conclusion

Sous la forme d'un schéma du diagramme TTT de l'acier 50CrMo4, la Figure 65 présente les effets (de 1 à 5) recherchés pour obtenir une bainite inférieure en condition isotherme.

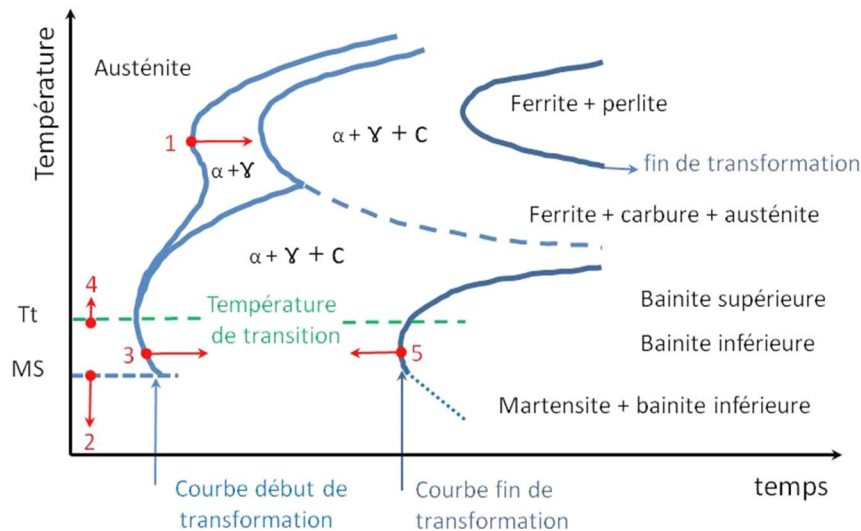


Figure 65 : Schéma représentant les effets 1 à 5 à prendre en compte pour réaliser la transformation en bainite inférieure en condition isotherme.

Effet 1 : Les éléments (manganèse, chrome, molybdène et nickel) reculent les courbes de transformation ferrito-perlitiques vers la droite. L'ajout de bore permet de reculer ces courbes sans avoir d'effets notables sur les courbes bainitiques. Pour éviter les nitrures de bore il sera ajouté de l'aluminium et du titane pour fixer l'azote.

Effet 2 : Le carbone est l'élément essentiel pour faire baisser la température de transformation martensitique et, par voie de conséquence, la température de transformation bainitique en condition isotherme. Les éléments, (carbone, manganèse, nickel, chrome et molybdène) par ordre d'importance décroissant, diminuent la température  $M_S$ . Cette température, dans le domaine des bainites inférieures, est de premier ordre pour obtenir des



duretés HRC supérieures à 37 (ou 360 HV). La teneur minimale en carbone sera fixée à 0,35 % et le manganèse limité à 1,3 % afin d'atténuer sa ségrégation et son effet vis-à-vis de la structure en bande.

Effet 3 : L'ajout d'autres éléments (chrome, manganèse, molybdène) permettront d'augmenter la trempabilité de l'acier nécessaire pour augmenter le temps de début de transformation bainitique.

Effet 4 : La température de transition entre les bainites supérieure et inférieure est difficile à appréhender. La température de transition sera prise en fonction de la teneur en carbone. Cependant, il semble que le manganèse tende à réduire le domaine d'existence de la bainite inférieure pour une teneur supérieure à 1,6 % alors que le chrome l'augmente.

Effet 5 : le manganèse diminue le temps de transformation de la bainite mais augmente la résistance de l'acier à l'état recuit globulaire, le chrome seul à l'effet inverse. L'ajout de chrome est cependant possible, car en synergie avec le molybdène, il est possible de réduire le temps de transformation bainitique. Aux températures d'austénitisation envisagées (inférieure à 900°C), le molybdène sera limité à 0,2 % afin d'avoir une mise en solution complète des carbures.

Du fait de son faible effet durcissant de la ferrite, le nickel peut être envisagé pour l'amélioration de la résilience de l'acier à basse température (- 40°C). Il permet en outre d'agir sur la température  $M_s$ , sur la trempabilité mais augmente le temps de fin de transformation bainitique. La volatilité de son coût en fait un élément souvent évité.

Le silicium sera réduit au minimum car il diminue l'aptitude de déformation à froid en durcissant la ferrite et augmente les temps de transformation bainitique.

Le Tableau 18 permet de faire la synthèse de l'influence des éléments chimique sur la transformation bainitique en condition isotherme de l'effet le plus positif (++++) vers l'effet le plus négatif (- - -).

Tableau 18 : Synthèse de l'influence des éléments à prendre en compte pour réaliser la transformation en bainite inférieure en condition isotherme.

	Caractéristiques	Critères	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	B
Caractéristiques analogues à la transformation martensitique	Température de trempe martensitique	Ms < 30°C de la température isotherme	+++++	+++	+	++	+	++	0
	Profondeur de trempe Jominy	Palier de trempe martensitique	+	++	+	++	+++	+	++++
Caractéristiques de la transformation bainitique par refroidissement isotherme < 400°C	Température de transition entre bainite inférieure et supérieure	Température > 350 °C	+++	-	?	++	?	?	?
	Temps de fin de transformation bainitique	Temps < 1200 secondes	+++	++	--	---	Avec Cr ++	---	?
	Dureté de la bainite	HRC > 37 HV > 360	++++	++	--	+++	+++	?	?
Forgeabilité à froid de l'acier	Résistance à la rupture après recuit	Rm < 550 MPa	-----	--	---	+++	+++	-	0

## Chapitre III: Matériaux et Techniques expérimentales

### III.1. Alliages étudiés

Les alliages utilisés dans le cadre de notre étude proviennent de coulées industrielles élaborées en filière fonte ou filière ferraille et solidifiées en coulée continue sous forme de bloom ou billette. Les échantillons prélevés après laminage à chaud sous forme de fil machine ou de barre ont un diamètre compris entre 12 à 60 mm.

Le Tableau 19 présente les fourchettes analytiques des aciers utilisés selon leur norme respective.

Tableau 19 : Composition chimique des aciers d'origine industrielle employés pour notre étude.

Norme	Nuance	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% Ni	% V	% B
10263	C4C	0,02/0,06	≤ 0,1	0,25/0,4					
10263	37Cr4	0,34/0,41	≤ 0,3	0,6/0,9	0,9/1,2				
10263	41Cr4	0,38/0,45	≤ 0,3	0,6/0,9	0,9/1,2				
10263	32CrB4	0,30/0,40	≤ 0,3	0,6/0,9	0,9/1,2				0,0008/0,005
10263	38MnB5	0,35/0,40	≤ 0,3	1,15/1,45	≤ 0,3				0,0008/0,005
10263	42CrMo4	0,38/0,45	≤ 0,3	0,6/0,9	0,9/1,2	0,15/0,3 0			
10083	50CrMo4	0,46/0,54	≤ 0,4	0,5/0,8	0,9/1,2	0,15/0,3			
10089	51CrV4	0,47/0,55	≤ 0,4	0,7/1,10	0,9/1,2			0,10/0,25	
10263	34CrNiMo6	0,30/0,38	≤ 0,3	0,5/0,8	1,3/1,7	0,15/0,3	1,3/1,7	0,10/0,25	
10089	60Cr3	0,55/0,65	≤ 0,4	0,7/1	0,6/0,9				

Au-delà des fourchettes analytiques en éléments spécifiés dans les normes, il est à noter que tous les alliages contiennent de l'aluminium. Dans le cas des alliages au bore, un ajout de titane est systématiquement fait pour avoir du bore libre. L'alliage 60Cr3 contient 0,027 % de niobium.

### III.2. Le bain de sels utilisés

#### III.2.1. La trempe isotherme en bain de sels (BDS)

Le bain de sel AS 135 utilisé à Lisi est produit par la société Petrofer. Il est constitué de nitrate et de nitrite alcalins. Son point de fusion est de 140°C et la température d'utilisation est de 160°C à 550°C. Le sel est complètement soluble dans l'eau facilitant le lavage des pièces après traitement thermique.

### **III.2.2. Laboratoire Lisi R&D**

D'une manière générale, la caractérisation du pouvoir refroidissant ou mesure de drasticit  est r alis e selon deux méthodes normalis es. Ces mesures sont fond es sur le suivi de la température d'une éprouvette en argent (AFNOR) ou en Inconel 600 (ISO) pendant la trempe. Ces métaux présentent l'avantage de ne subir aucune transformation allotropique dans le domaine de températures parcouru et, par conséquent, aucun dégagement de chaleur décelable ne vient perturber la loi de refroidissement de l'éprouvette.

Le couple thermoélectrique, plac e au centre de cette éprouvette, permet de suivre l'évolution de la température de cette dernière pendant toute la durée du refroidissement.

Au-delà de la normalisation, nous avons fait le choix d'utiliser un acier à bas carbone C4C ne contenant que de faibles teneurs en éléments d'addition du fait de son élaboration en filiere fonte pour comparer les différents milieux refroidissant.

Cet acier, disponible industriellement en  $\varnothing$  15,5 mm, présente l'avantage de ne pas avoir de transformation allotropique au-dessous de 800 C. L'éprouvette cylindrique à fond plat aura une hauteur minimum de 50 mm ( $h > 3 \cdot \varnothing$ ), ce qui permet de la considérer comme un cylindre de hauteur infinie. L'identification du pouvoir refroidissant a été r alis e numériquement par analyse inverse en négligeant la variabilité du coefficient de conduction entre les phases austénitique et ferritique.

Le four à bain de sels de la société Nabatherme possède un creuset de diamètre 200 mm pour une hauteur de 250 mm. Le bain de sels, chauffé électriquement, est statique.

### **III.2.3. Installation de bain de sels industrielle Lisi**

Dans le cas des essais industriels réalisés sur l'installation de Lisi, il est généré une circulation permanente du bain de sels afin de réguler sa température dans une plage de  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Ce mouvement permet d'améliorer le pouvoir refroidissant du bain de sels.

## **III.3. Techniques expérimentales**

### **III.3.1. Etude dilatométrique**

Les éprouvettes utilis es dans le dilatomètre BAHR modèle DIL 805A au centre de Recherche ArcelorMittal de Gandrange ont un diamètre de 4 mm et une longueur de 10 mm. Ils ont été coupés dans le sens longitudinal à mi-rayon des échantillons de fils machines ou issus de barres.

Le chauffage dans le domaine austénitique est réalisé par induction sous vide secondaire ( $10^{-5}$  mbar) et le refroidissement, par projection d'hélium.

La température est contr ol e par un thermocouple de type S soudé à la surface de l'éprouvette

Le dilatomètre utilisé permet de piloter le cycle de refroidissement (TTT théorique avec vitesse de refroidissement infinie jusqu'à la température de palier ou loi de refroidissement en bain de sels du pilote Lisi) pour établir les cinétiques de début et de fin de transformations bainitique en condition isotherme.

### **III.3.2. Traitements thermiques industriels**

#### **III.3.2.1. Traitement thermique des bainites**

La trempe bainitique en bain de sels a été réalisée sur l'installation de Lisi. L'austénitisation a été faite à 880°C sur un four à passage pendant 50 minutes. Les pièces sont ensuite trempées à la température du bain de sels. Une circulation vive du bain de sels permet de maintenir stable cette température (+/- 3°C) et améliore ainsi les échanges thermiques. Après un temps de passage de 30 minutes dans le bain de sels, les échantillons sont trempés dans de l'eau à 50°C puis passent dans différents bacs de lavage avant d'être mis dans un container. Il est à noter un aspect de surface des échantillons très propre à l'issue du traitement thermique.

#### **III.3.2.2. Traitement de trempe martensitique suivi d'un revenu**

La trempe martensitique a été effectuée sur une installation industrielle de Lisi. L'austénitisation a été effectuée sur un four à passage chauffé à 880°C pendant 50 minutes et la trempe dans de l'huile à 60°C. L'opération de revenu a été réalisée au laboratoire R&D de Lisi afin d'ajuster la température de chaque acier étudié pour atteindre des résistances mécaniques équivalentes à celles mesurées sur les échantillons provenant de la trempe bainitique isotherme. Le temps de revenu est d'une heure.

### **III.3.3. Microstructure**

#### **III.3.3.1. La microscopie optique**

Le microscope ZEISS équipé d'une caméra couleur haute résolution a été utilisé pour acquérir les micrographies.

Pour l'étude métallographique, les échantillons ont été polis au papier abrasif jusqu'à la granulométrie 1200 suivi d'une finition sur disques diamantés de 6 µm, 3 µm puis 1 µm pour obtenir un poli miroir métallurgique. La microstructure a été révélée par une attaque chimique au nital (2 ml d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) dans 98 ml d'éthanol).

#### **III.3.3.2. La microscopie électronique à balayage**

L'étude des structures bainitiques et martensitiques suivies d'un revenu ont été réalisées au centre R&D ArcelorMittal de Gandrange sur un Microscope Electronique à Balayage (Zeiss

(LEO 1530)). Les échantillons ont été observés après un poli miroir classique (papier et pate diamant jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ ) puis, il a été réalisé un polissage à la silice colloïdale (0,03  $\mu\text{m}$ ). L'observation est réalisée après attaque au nital (2 ml d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) + 98 ml d'éthanol).

#### **III.3.4. La dureté**

Les mesures de dureté HV 30 (Wolpert) ont été réalisées le long de la direction longitudinale au centre de chaque éprouvette dilatométrique. Le résultat de dureté correspond à la moyenne de cinq mesures.

Dans le cas des échantillons en diamètre 12 mm, les duretés sur la section transversale ont été réalisées sur le duromètre KB 30S de Prüftechnik selon la norme ISO-6507-1. La restitution a été faite par la cartographie des duretés sous forme d'image et par l'évolution de dureté le long de l'axe de l'échantillon.

Une cartographie de dureté à partir de deux charges différentes a été réalisée:

- sous HV1 qui permet une distance entre les points de 0,25 mm soit environ 1600 mesures,
- sous HV30 qui permet une distance entre les points de 1,2 mm soit environ 60 mesures.

#### **III.3.5. Les propriétés mécaniques**

##### **III.3.5.1. Les échantillons utilisés**

Les échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques proviennent de fil machine ou de barres prélevés sur des coulées industrielles. Hormis pour le 50CrMo4 où le prélèvement a été effectué à mi-rayon du fait du diamètre initial de la barre de 60 mm, tous les autres prélèvements effectués sur du fil machine ou barre d'un diamètre inférieur ou égal à 25 mm ont été usinés en conservant le cœur métallurgique du produit initial.

Les échantillons utilisés pour les traitements thermiques de trempe martensitique et revenu et pour la trempe bainitique sont :

- pour l'étude des propriétés mécaniques, des cylindres de diamètre 12 mm et de longueur 50 mm,
- pour l'étude de la résilience des carrés de section 12X12  $\text{mm}^2$  et de longueur 50 mm.

Pour l'étude des propriétés mécaniques, il été réalisé par usinage les éprouvettes de traction et des goujons (Figure 66). Il est à noter que les filets sur goujons ont été obtenus par roulage.

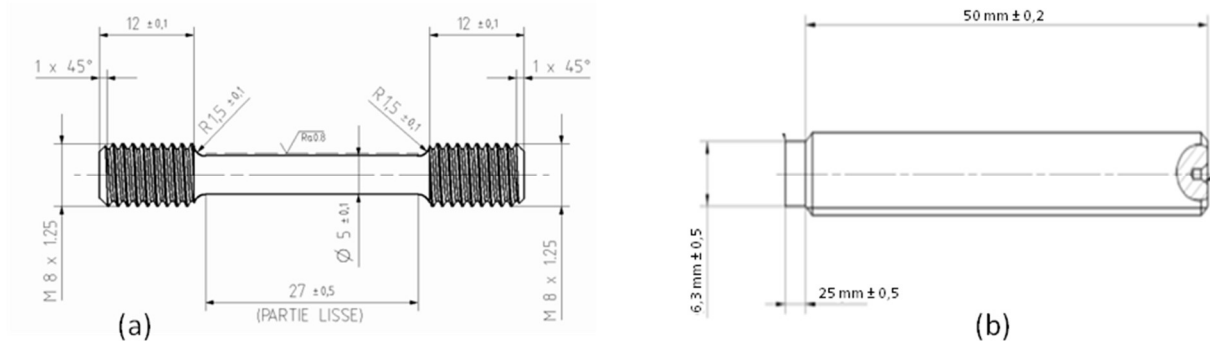


Figure 66 : Dimensions des éprouvettes, (a) traction et (b) goujons.

### III.3.5.2. La machine de traction

Les essais de traction ont été réalisés au centre R&D de Lisi Automotive à Grandvillars à l'aide d'une machine de traction Automatica de capacité 200 kN (Figure 67) qui permet un asservissement numérique de la charge d'essai par déplacement du mors mobile à vitesse constante ou l'imposition d'un déplacement et la mesure de la charge résultante.



Figure 67 : Machine de traction Automatica de capacité 200kN.

En condition normale la vitesse de traction pour les essais avec les éprouvettes et les goujons est de 5 mm/min.

En traction lente étagée, l'asservissement de la machine permet le pilotage par un allongement imposé de 0,10 mm toutes les 15 minutes.

### III.3.5.3. La mise sous tension des goujons

Les essais de mise sous tension ont été réalisés au centre R&D de Lisi Automotive.

La mise sous tension des goujons a été réalisée selon la norme EN ISO 15330 [51] sur des goujons M8x125. La lubrification des goujons a été effectuée avec de l'huile 15W40. L'assemblage est réalisé sur un banc de serrage (Figure 68(a)) et, pour chaque goujon la mise sous tension est effectuée à la limite d'élasticité mesurée en continu à laquelle il est ajouté une surcharge de 15 % de la charge nominale (Cp 15). Les plaques d'appui et les rondelles (Figure 68(b)) sont en acier 35NiCrMo16 traité et revêtu de zinc-nickel.

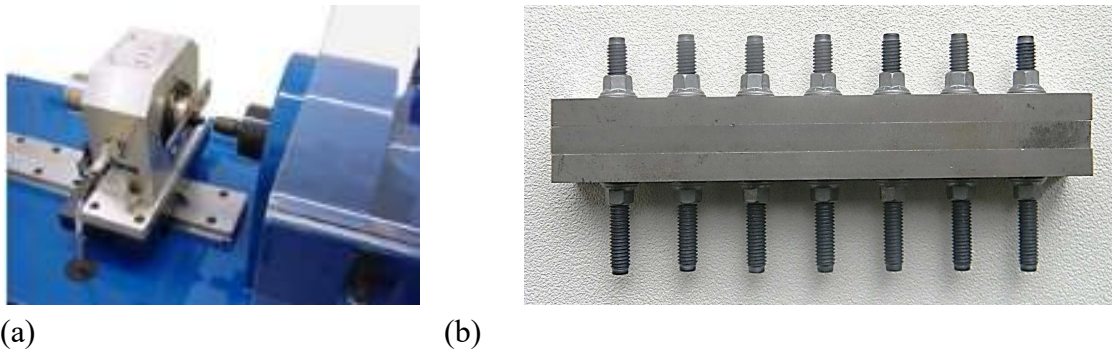


Figure 68 : Banc de serrage avec la cellule de mesure (a) et montage des 7 goujons testés (b).

### III.3.6. L'essai de résilience

Les essais ont été réalisés au centre de Recherche ArcelorMittal de Gandrange.

Les éprouvettes et les essais sont réalisées selon la norme NF EN ISO 148-1 à partir d'un mouton pendule de la société Zwick modèle RKP 450 IR Ge équipé d'un marteau de 450 Joules pour les essais Charpy à  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $+20^{\circ}\text{C}$ .

### III.3.7. La diffraction des Rayons X

La détermination de la présence d'austénite résiduelle a été réalisée par la diffraction de rayons X à température ambiante. Le logiciel EVA a été utilisé pour analyser les pics de diffraction et déterminer la présence d'austénite résiduelle.



## Chapitre IV: Application de la trempe en bain de sels à la transformation bainitique isotherme

### IV.1. Situation du BDS par rapport au milieu de trempe eau et huile.

Les essais de caractérisation menés chez Lisi ont permis de tracer les courbes de refroidissement de l'acier C4C (diamètre 15,5 mm, hauteur 50 mm) dans les différents milieux : eau, huile et bain de sels (BDS) à 350 et 400°C.

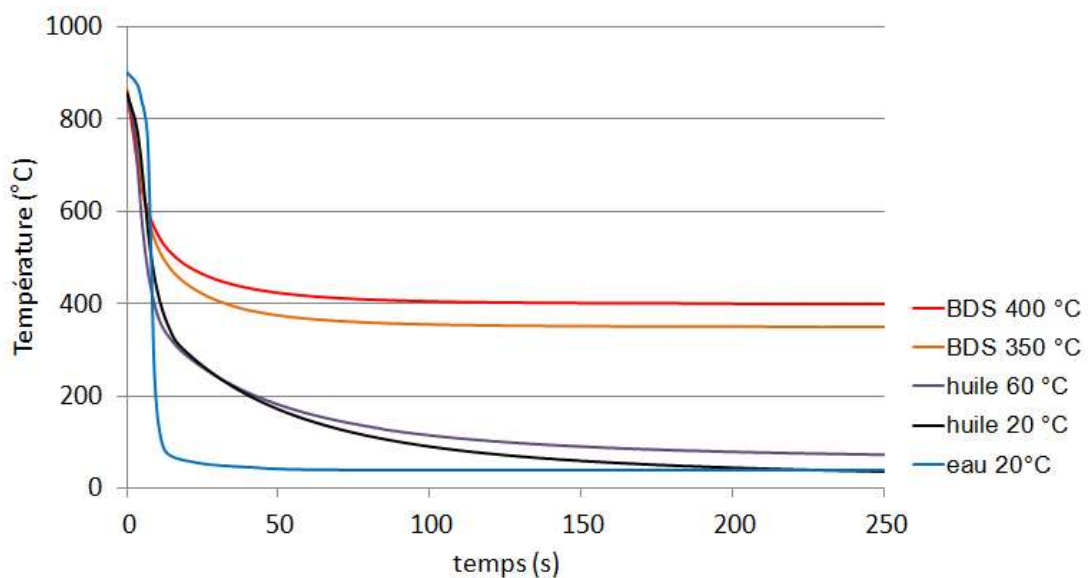


Figure 69 : lois de refroidissement du C4C de diamètre 15,5 mm dans différents milieux de trempe.

Nous pouvons constater Figure 69 que les lois de refroidissement sont similaires de la température d'austénitisation jusqu'à environ 600°C. Aux températures inférieures, nous retrouvons les caractéristiques intrinsèques à chaque milieu de trempe.

La réalisation de la transformation de toute l'austénite en bainite dans les conditions du diagramme TTT exige théoriquement le passage instantané du métal de la température de maintien austénitique à la température de maintien en bain de sels.

Nous constatons sur la Figure 69 qu'il n'en est rien pour les BDS. Il est donc nécessaire de bien caractériser le milieu de refroidissement qui est une donnée d'entrée pour définir la composition chimique de l'acier.

#### IV.1.1. Caractérisation du refroidissement en BDS

Nous avons vérifié lors d'un refroidissement en bain de sels à 400°C l'évolution de la température en peau et à cœur de l'éprouvette C4C en diamètre 15,5 mm.

Concernant le milieu de trempe en bain de sels, il est à noter d'une part qu'il n'y a pas d'adjonction d'eau et d'autre part, qu'il n'y a pas d'agitation mécanique.

La Figure 70 permet de suivre l'évolution de la température en peau et à cœur en fonction du temps sur le pilote de Lisi.

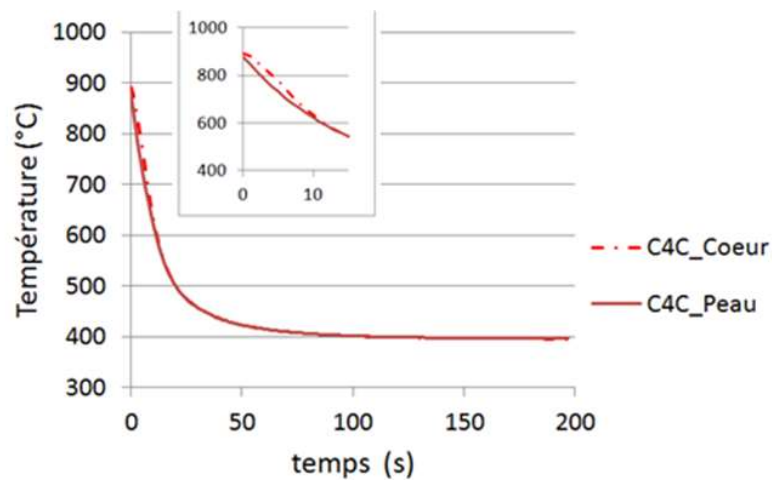


Figure 70 : Refroidissement de l'acier C4C de diamètre 15,5 mm lors d'une trempe en bain de sels à 400°C.

Nous pouvons constater sur la Figure 70 que les lois de refroidissement entre la surface et le cœur de l'échantillon deviennent similaires à partir de 600°C au temps 10 s.

En termes de vitesse de refroidissement par rapport à la température, il apparaît (Figure 71) l'effet logique du refroidissement plus intense en peau, puis le refroidissement par conduction au cœur de l'échantillon de diamètre 15,5 mm. L'austénite de départ se transforme majoritairement en ferrite proeutectoïde. Ce changement de phase est terminé pour des températures inférieures à 700°C.

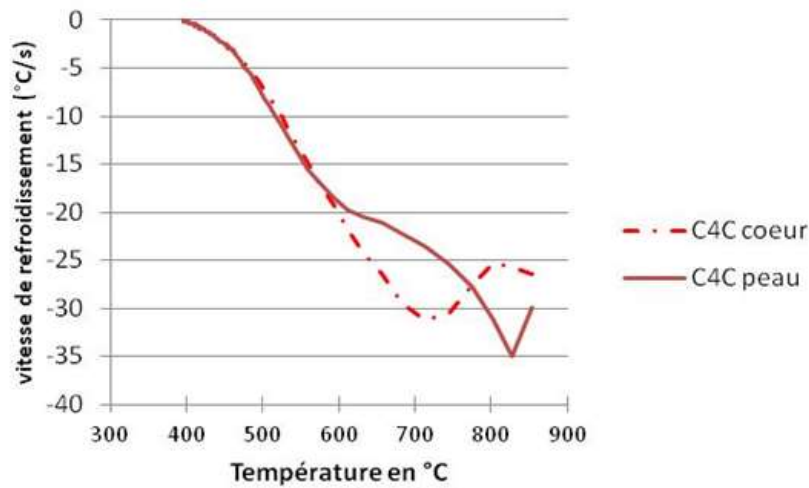


Figure 71 : Vitesse de refroidissement en peau et à cœur d'une éprouvette en C4C de diamètre 15,5 mm en bain de sels à 400°C.

La différence entre les lois de refroidissement s'estompant en-dessous de 600°C, cela semble conforter la faible inertie thermique de l'éprouvette (conductivité élevée et faible masse). Ainsi le refroidissement est faiblement impacté par l'effet de conduction et met clairement en évidence les échanges convectifs avec le milieu du BDS. Cette éprouvette permet une identification précise du pouvoir refroidissant du milieu testé pour notre domaine d'étude.

Nous avons ensuite mesuré l'évolution de la loi de refroidissement en bain de sels pour deux températures : 400 et 350°C et deux diamètres d'échantillons ( $\varnothing$  15,5 mm et 8,2 mm) (Figure 72).

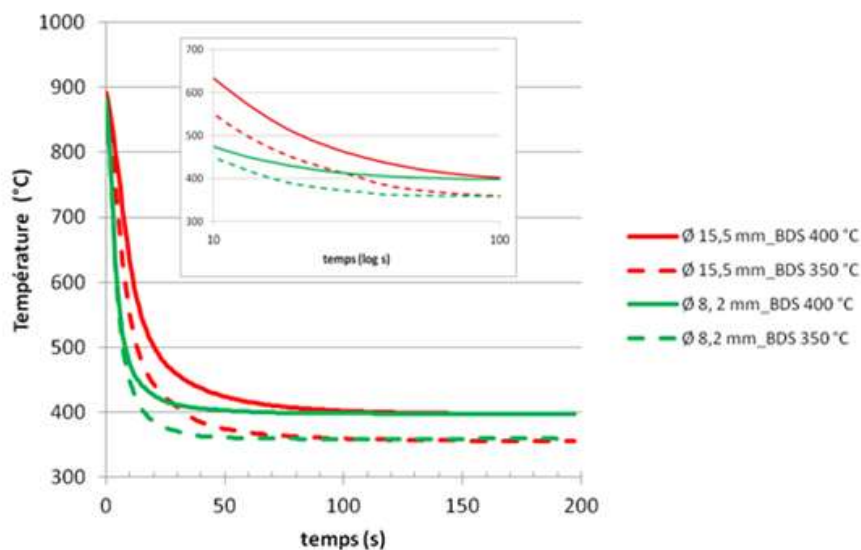


Figure 72 : Loi de refroidissement à cœur d'une éprouvette C4C de diamètre 15,5 et 8,2 mm pour une température de BDS à 400 et 350°C.

Nous retrouvons que le refroidissement est plus rapide lorsque la température du bain de sel diminue (le flux thermique extrait augmente) et lorsque le diamètre de l'éprouvette diminue (l'inertie thermique de la pièce diminue). Toutefois, il est intéressant de noter que le temps nécessaire au cœur de l'éprouvette pour atteindre la température du BDS est faiblement corrélé à cette température (dans le domaine de notre étude de 350 jusqu'à 400°C). Ce temps semble uniquement lié à la dimension de l'éprouvette : environ 100 s pour le diamètre 15,5 mm contre environ 80 s pour le diamètre 8,2 mm.

On constate sur la Figure 73 de façon identique une augmentation de la vitesse de refroidissement à cœur en fonction de la température d'autant plus importante que le diamètre de l'échantillon diminue. Ce point sera développé lors de la simulation des lois de refroidissement.

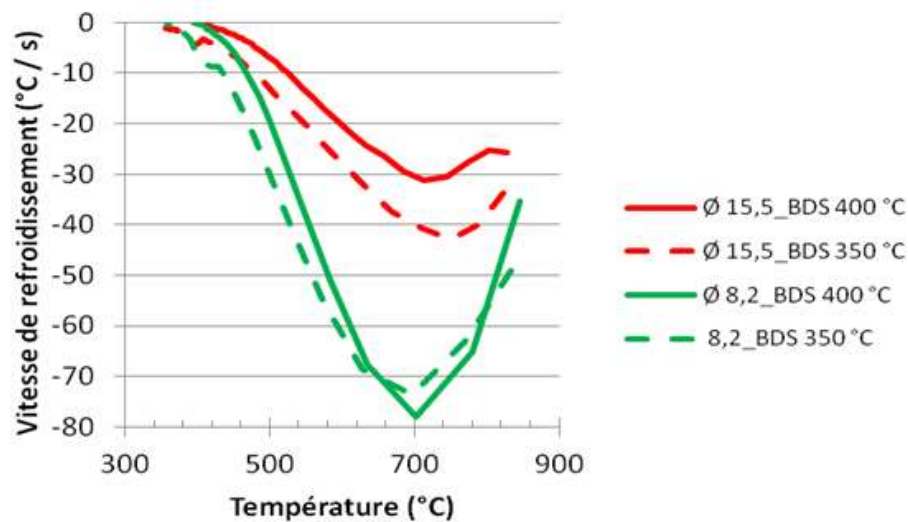


Figure 73 : Evolution de la vitesse de refroidissement à cœur du C4C Ø 15,5 et 8,2 mm en fonction de la température du BDS 350 et 400°C.

Notons le comportement particulier de l'éprouvette de diamètre 8,2 mm qui résulte très probablement du mode opératoire (implantation du thermocouple dans l'éprouvette, erreur de mesures, légers mouvements dans le bain, dérivée calculée numériquement souvent « bruitée »).

Le refroidissement continu de l'acier en bain de sels ne permet pas l'utilisation des courbes TTT pour décrire la transformation de l'austénite en conditions isothermes. Le refroidissement progressif à partir de la température d'austénitisation nécessite l'utilisation des diagrammes TRC (transformation en refroidissement continu) pour déterminer le temps de début de transformation bainitique afin de vérifier l'absence de transformation préalable de l'austénite avant la température de maintien isotherme.

#### IV.1.2. Simulation numérique du refroidissement en BDS

Les lois de refroidissement en BDS mesurées lors du refroidissement des éprouvettes de diamètres 8,2 et 15,5 mm en C4C ont ensuite été intégrées au modèle SimCo développé par Thimont [92] au centre de recherche ArcelorMittal Gandrange.

La Figure 74 présente les localisations de la température simulées par SimCo.

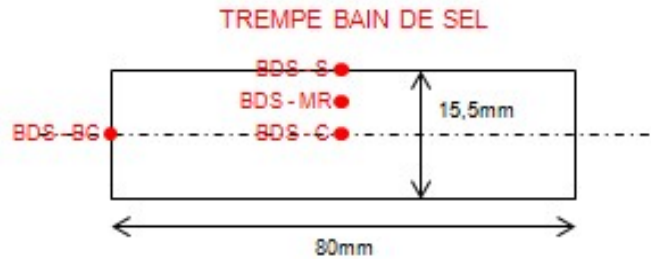


Figure 74 : Localisation des températures simulées par SimCo [92].

Le calage des courbes a nécessité l'utilisation de trois coefficients d'échanges thermiques en fonction des domaines de température car la valeur effective du coefficient d'échange diminue au cours du refroidissement. Cette baisse représente l'évolution de la capacité d'extraction du bain de sels. Lors des mesures effectuées en laboratoire par Lisi, le BDS n'a subi aucun brassage. Le fluide s'échauffe progressivement à proximité de la pièce et le refroidissement perd de son intensité. La Figure 75 présente l'évolution de la température en fonction du temps pour des éprouvettes de diamètre 8,2 et 15,5 mm dans le bain de sels à 350 et 400°C.

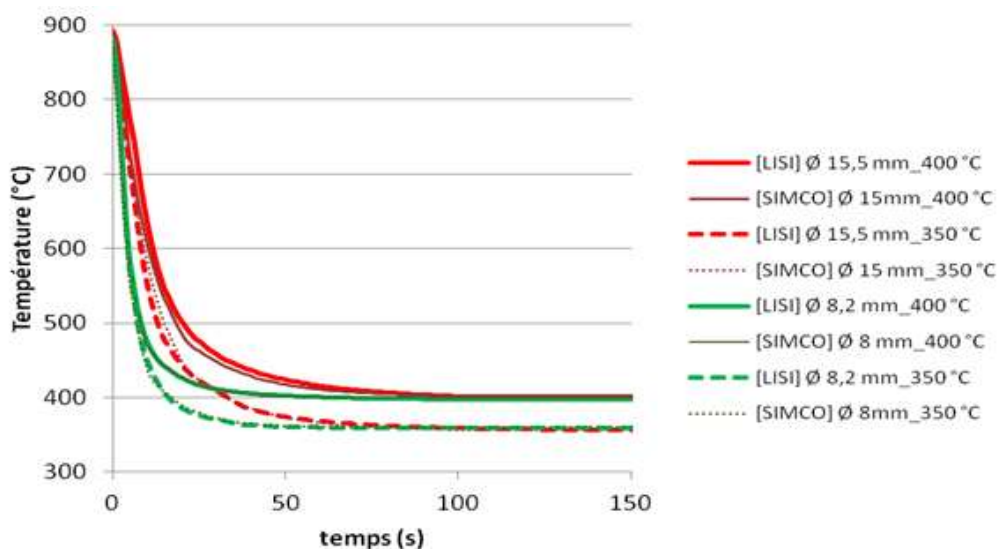


Figure 75 : Comparaison des lois de refroidissement mesurées et simulées pour deux diamètres d'éprouvettes (8,2 et 15,5 mm) et deux températures de bain de sels (350 et 400°C).

Le calage du modèle SimCo permet de définir les lois de refroidissement en bain de sels pour des éprouvettes de diamètre 6 jusqu'au diamètre 16 mm.

Les lois de refroidissement obtenues sur le C4C seront utilisées pour piloter le refroidissement des éprouvettes par dilatométrie afin de simuler le comportement du BDS. Nous pensons, sans l'avoir quantifié, que l'essai de laboratoire en condition statique sous-estime la vitesse de refroidissement qui sera obtenu en condition industrielle. En effet, une ligne industrielle nécessite une régulation permanente en température du BDS ce qui se traduit par une circulation permanente du fluide.

#### IV.1.3. Relation entre la loi de refroidissement en bain de sels et le diagramme TRC

Ayant un refroidissement continu lors de la trempe en bain de sels depuis la température d'austénitisation, il convient d'étudier les domaines de transformations de l'austénite selon le diagramme TRC (Transformation en Refroidissement Continu) de la nuance d'acier. Les figures 76 et 77 représentent respectivement de façon schématique les diagrammes TRC et TTT de l'acier 50CrMo4.

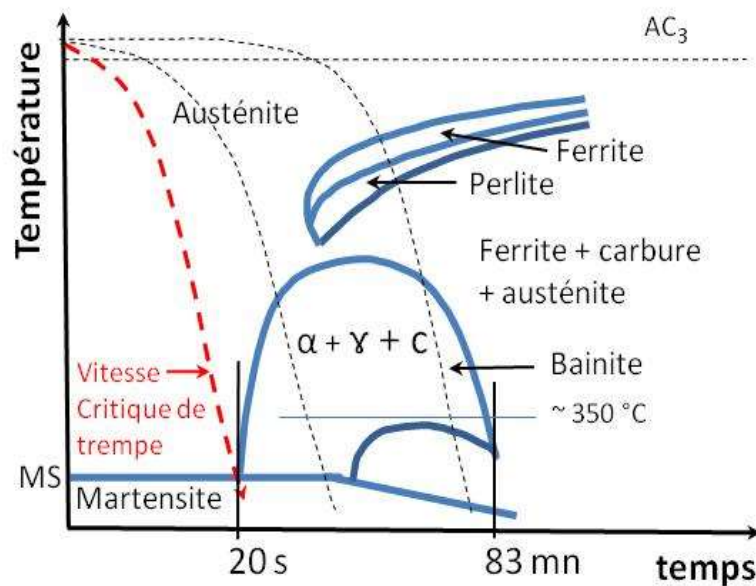


Figure 76 : Diagramme TRC schématique du 50CrMo4.

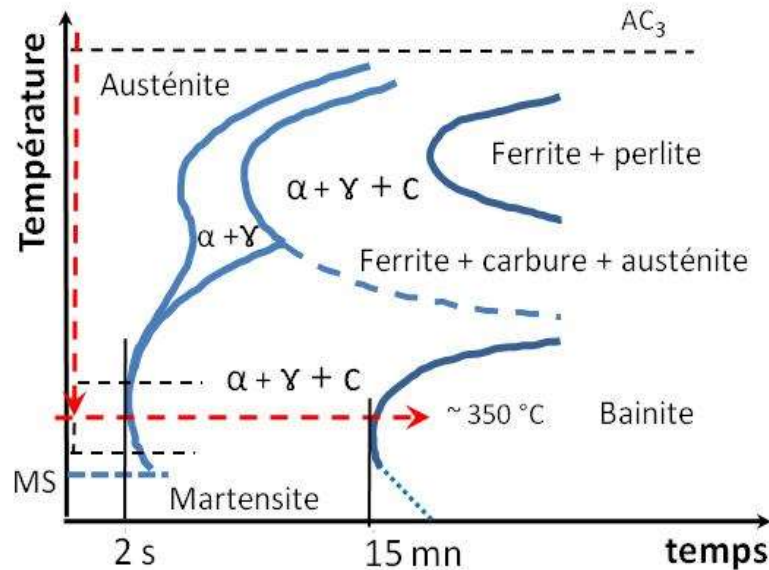


Figure 77 : Diagramme TTT schématisé du 50CrMo4.

Nous pouvons constater un décalage important vers la droite de la courbe de transformation de l'austénite en bainite qui est de 20 s lors du refroidissement continu comparé à 2 s lors du refroidissement très rapide de l'austénite et sa transformation isotherme en bainite vers 350°C. L'utilisation des diagrammes TRC de la littérature ne peut être faite qu'à titre indicatif. En effet, la composition chimique de l'acier plus ou moins précise, les conditions d'austénitisation, le mode opératoire pour le tracé des courbes de transformation sont autant d'éléments qui ne peuvent être maîtrisés. La superposition des lois de refroidissement expérimentale en BDS sur un diagramme TRC présente l'intérêt d'une approche qualitative afin de conceptualiser les critères à prendre en compte.

Nous avons donc fait le choix de ne pas donner les analyses chimiques d'une part des diagrammes et d'autre part des échantillons pour cette réflexion. Cependant, l'utilisation des diagrammes disponibles dans la littérature permet de dégager à moindre coûts les tendances sur lesquelles des hypothèses peuvent être formulées.

Dans la partie qui va suivre, l'analyse des diagrammes en relation avec les points expérimentaux (loi de refroidissement en bain de sels, dureté de l'acier après traitement bainitique) n'a pas d'autres objectifs que de qualifier aux mieux les hypothèses possibles. Sur le Tableau 20 nous avons reporté les points expérimentaux issus des refroidissements du C4C en bain de sels à 400°C et 350°C pour deux diamètres d'éprouvette ( $\varnothing$  15,5 mm et 8,2 mm). Comme nous l'avons vu précédemment, pour ces dimensions d'éprouvettes, le temps pour arriver à la température du BDS est peu dépendant de la température de celui-ci. Les valeurs de température ont été choisies de façon à correspondre au domaine d'étude envisagé.

Afin de permettre une comparaison efficace entre les diagrammes TRC et le traitement BDS (et de ne pas surcharger les graphiques), nous avons choisi de ne représenter que quelques points du refroidissement de l'éprouvette à proximité de la zone de transformation austénite – bainite.

Tableau 20 : Points caractéristiques provenant des lois de refroidissement en BDS de C4C à 400°C et 350°C dans un bain de sels non agités pour des diamètres de 8,2 et 15,5 mm.

	Bain de sels 400°C		Bain de sels 350°C	
	Ø 8,2 mm	Ø 15,5 mm	Ø 8,2 mm	Ø 15,5 mm
600°C	4,5 s	11,5 s	4,5 s	8 s
450°C	13 s	33 s	10 s	18 s
425°C	20 s	49 s	13 s	24 s
400°C	50 s	100 s	16 s	33 s
375°C	Sans objet	Sans objet	26 s	49 s
350°C	Sans objet	Sans objet	80 s	100 s

#### IV.1.4. Etude de l'alliage 42CrMo4

L'acier 42CrMo4 représente la référence pour les fixations à hautes résistances obtenues par le procédé de trempe et revenu. Nous avons étudié son comportement en trempe isotherme bainitique. La Figure 78 présente le diagramme TTT de ce type d'acier.

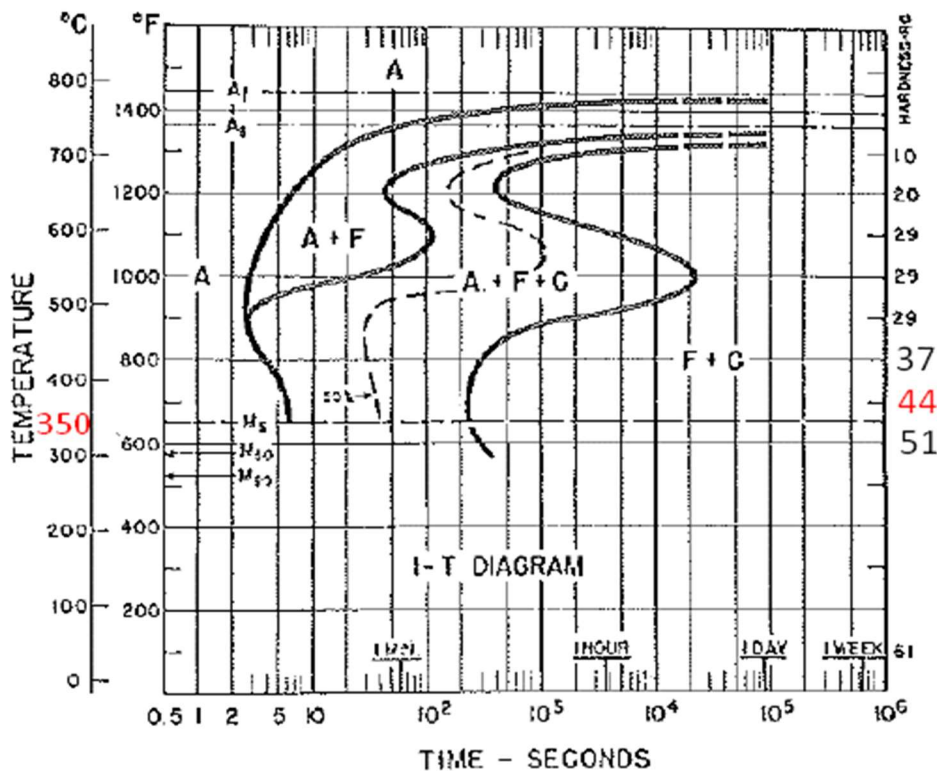


Figure 78 : Diagramme T.T.T. de l'acier 42CrMo4 [80].



La dureté de 44 HRC (~ 450HV) est obtenue lors de la transformation isotherme à 350°C de l'austénite en bainite. Cependant, le temps de début de transformation à cette température proche de  $M_s$  est inférieur à 10 s.

Le refroidissement en bain de sels étant continu, nous avons cherché à faire la relation avec le diagramme TRC de l'acier 42CrMo4 en reportant les points caractéristiques du refroidissement isotherme (350 et 400°C) en bain de sels pour les échantillons de diamètre 8,2 et 15,5 mm.

Sur la Figure 79 et la Figure 80 représentant le diagramme TRC du 42CrMo4 [79] nous pouvons constater une température de début de transformation de l'austénite en bainite aux environs de 450°C résultant d'un décalage insuffisant de la courbe de début de transformation de l'austénite par rapport à la loi de refroidissement en bain de sels.

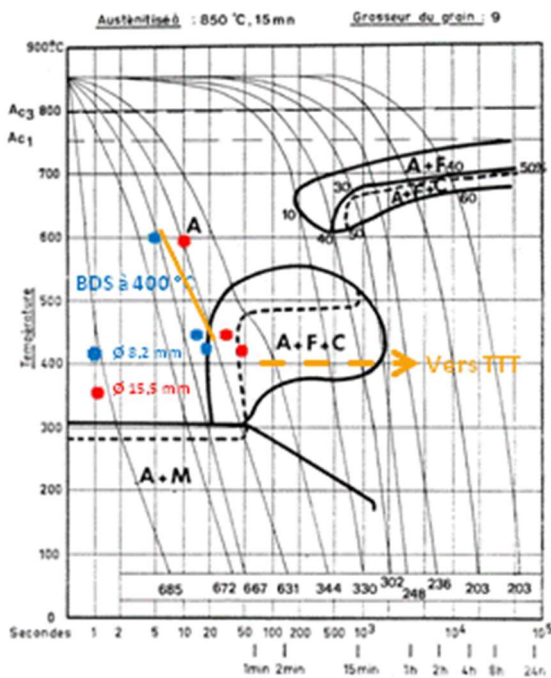


Figure 79 : BDS à 400°C, position des points (temps, température) pour les diamètres de 8,2 et 15,5 mm sur le diagramme T.R.C. du 42CrMo4.

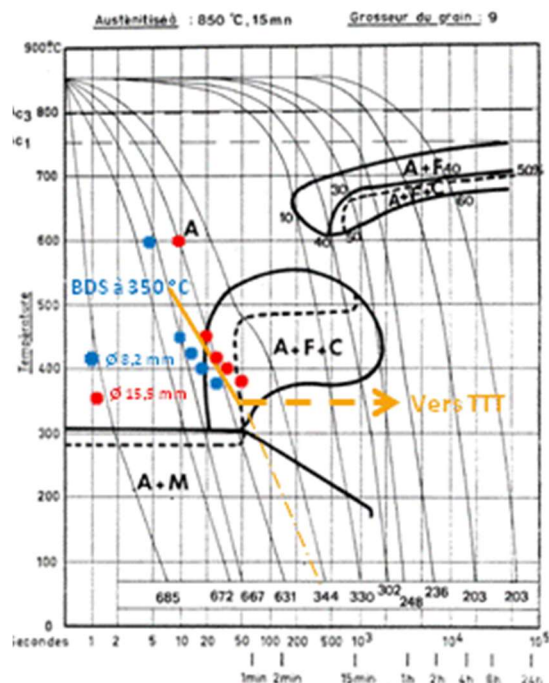


Figure 80 : BDS à 350°C, position des points (temps, température) pour les diamètres de 8,2 et 15,5 mm sur le diagramme T.R.C. du 42CrMo4.

L'estimation de la température de début de transformation de l'austénite en bainite supérieure à la température du bain de sels est cohérente avec la mesure effectuée par dilatométrie. La Figure 81 présente l'évolution de la dilatation de l'échantillon en fonction de la température (courbe bleue) et la loi de refroidissement imposée (courbe rouge) pour une trempe en bain de sels à 400°C. Le début de transformation de l'austénite se produit vers 450°C durant le refroidissement de l'éprouvette jusqu'à la température du bain de sels.

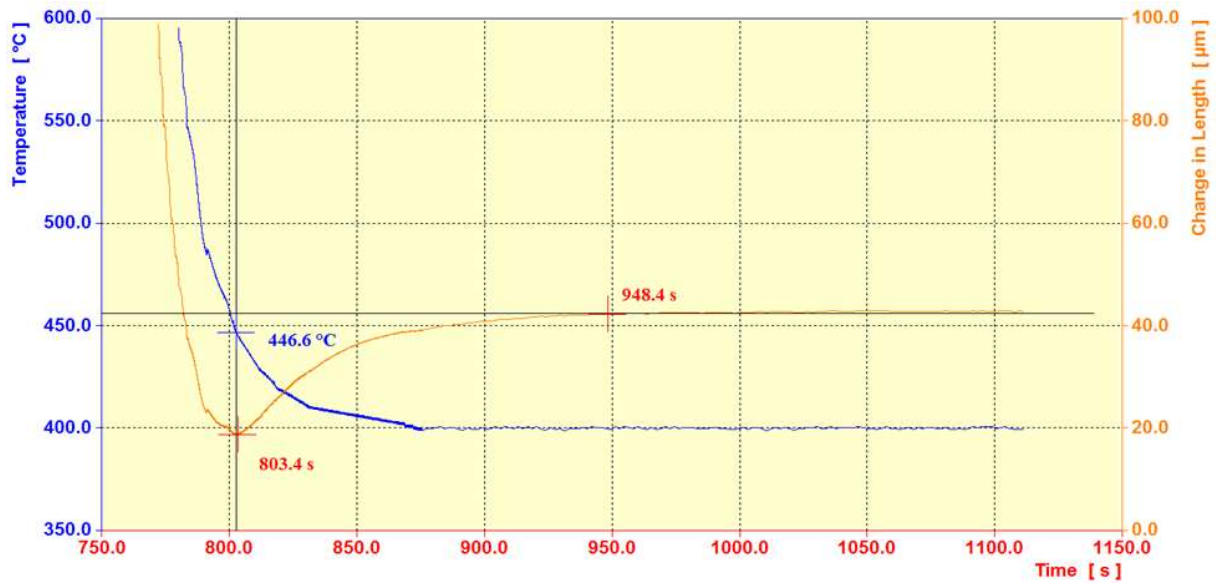


Figure 81 : Enregistrement des courbes (température et dilatation) en fonction du temps de l'acier 42CrMo4 avec une loi de refroidissement imposée en BDS à 400°C.

Dans le cas du maintien isotherme à 400°C, la loi de refroidissement du BDS sur le diagramme TRC indique que l'acier reste dans le domaine austénite et bainite (Austénite+ Ferrite + Carbure). L'austénite non transformée lors du refroidissement continu se fera à température isotherme selon le diagramme TTT.

De manière expérimentale sur le pilote de Lisi, le refroidissement d'échantillons de 42CrMo4 en diamètre 12 mm après austénitisation à 880°C dans un bain de sels à 350°C et 380°C pendant 30 minutes puis trempé dans de l'eau a mis en évidence l'importance de la cinétique de transformation de l'austénite.

Tableau 21 : Dureté HV30 mesurée sur l'acier 42CrMo4 de diamètre 12 mm trempé dans un BDS à 350 et 380°C.

	Dureté HV et (HRC)	Commentaires
BDS 350°C	355 (37)	Valeur similaire en TRC
BDS 380°C	400 (41,5)	Valeur similaire en TTT

Nous pouvons constater sur le Tableau 21 une dureté plus faible de la bainite pour une température de transformation à 350°C par rapport à 380°C alors qu'en refroidissement purement isotherme nous aurions dû trouver l'inverse. La transformation de l'austénite en bainite est quasi complète lors du refroidissement continu en BDS à 350°C, la dureté finale est cohérente avec celle de la loi de refroidissement équivalente sur le diagramme TRC. L'observation de la structure par microscopie optique n'a cependant pas mis en évidence de

phases martensitiques ce qui suggère une transformation complète de l'austénite lors du maintien isotherme.

Nous avons constaté une variation de la dureté HV en fonction de la température d'austénitisation (880, 890 et 1000°C) après une trempe isotherme à 350°C pendant 30 minutes suivie d'une trempe à l'eau. (Tableau 21).

Tableau 22 : Dureté en HV 10 mesurée sur l'acier 42CrMo4 de diamètre 12 mm trempé dans un BDS à 350°C en fonction de différentes températures d'austénitisation (880, 890 et 1000°C).

Température d'austénitisation en °C	Dureté en HV et (HRC)	Observations
880	355 (37)	Valeur similaire en TRC
890	380 (40)	Valeur similaire en TRC
1000	446 (45)	Valeur similaire en TTT

Alors que des températures d'austénitisation inférieures à 900°C donnent à température ambiante une bainite dont la valeur de dureté est caractéristique d'un refroidissement continu, l'austénitisation à 1000°C donne une bainite dont la dureté est similaire à celle d'un refroidissement isotherme à environ 350°C.

En accord avec le diagramme TRC, ces résultats laissent à penser que, pour des austénitisations à des températures inférieures à 900°C, la transformation de l'austénite en bainite est réalisée avant le maintien à la température isotherme de 350°C.

Dans le cas de l'austénitisation à 1000°C, le diagramme TRC réalisé à partir d'une austénitisation à 850°C n'est plus applicable. A cette température, l'augmentation de la taille de grain austénitique entraîne un décalage des courbes de transformation vers la droite et/ou une modification du domaine austénite et bainite. La part d'austénite non transformée lors du refroidissement continu se transforme en bainite lors du maintien isotherme. La dureté de 45 HRC est cohérente avec celle du diagramme TTT. Il est à noter que l'observation des échantillons par microscopie optique a mis en évidence dans tous les cas une structure bainitique. Cependant, il n'est pas possible de qualifier plus avant celle-ci du fait de la finesse de la microstructure.

A la lecture du diagramme TRC et des résultats expérimentaux, nous pouvons conclure que l'acier 42CrMo4 austénitisé à une température inférieure à 900°C n'est pas adapté à la trempe isotherme en bain de sels à 350°C.

#### IV.1.5. Etude de l'alliage 50CrMo4

Dans le cas du 50CrMo4, nous pouvons constater en reportant les points de la loi de refroidissement en BDS à 350°C sur le diagramme TRC (Figure 82) que la transformation bainitique débute vers 400°C et qu'elle se poursuit à la température isotherme du BDS soit 350°C selon le diagramme TTT (Figure 83). Cette approche est cohérente avec l'étude dilatométrique qui a donné une température de transformation bainitique en condition BDS aux environs de 370°C.

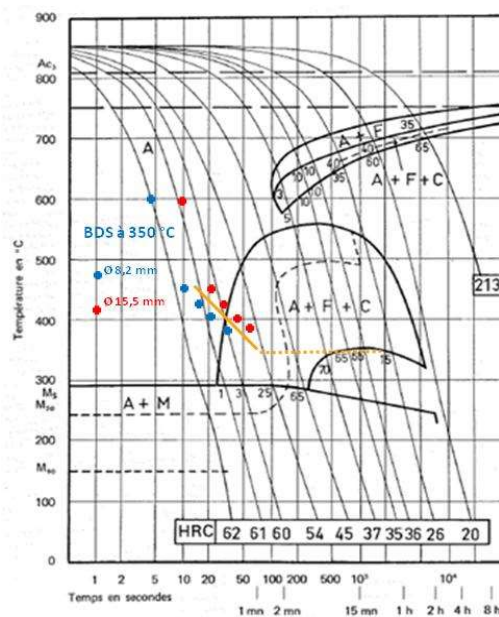


Figure 82 : BDS à 350 °C, position des points (temps, température) pour les diamètres de 8,2 et 15,5 mm sur le diagramme T.R.C. du 50CrMo4 [79].

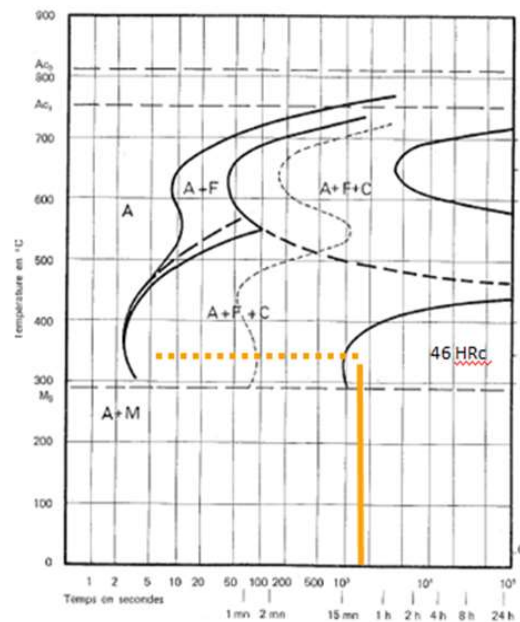


Figure 83 : BDS à 350 °C, position des points (temps, température) pour les diamètres de 8,2 et 15,5 mm sur le diagramme T.T.T. du 50CrMo4 [79].

De manière expérimentale sur le pilote de Lisi, nous avons constaté à partir d'une éprouvette de 50CrMo4 en Ø 12 mm qu'il n'y avait pas de variation de la dureté de la bainite en fonction de la température d'austénitisation (850, 880 et 1000°C) après trempe isotherme à 350 °C. La dureté mesurée de 45 HRC est cohérente avec celle portée sur le diagramme TTT de ce type d'acier.

Le report des points (temps, température) de loi de refroidissement sur le diagramme T.R.C de l'acier considéré montre, en première approximation, l'importance de la composition chimique de l'acier sur les courbes de transformation aussi bien pour la température Ms que pour la position du début de transformation bainitique. L'exemple de l'acier 42CrMo4 met de plus en évidence la nécessité de ne pas faire la transformation bainitique lors du refroidissement continu car la dureté finale est moindre.

## IV.2. Etude de la transformation bainitique par dilatométrie

### IV.2.1. Les courbes de transformation

L'étude dilatométrique a porté sur des aciers industriels produits dans les différentes usines du groupe. Le Tableau 23 présente les nuances les plus représentatives pour l'obtention de bainite par transformation isotherme.

Tableau 23 : Composition chimique des aciers les plus représentatifs utilisés pour l'étude des transformations bainitiques par dilatométrie.

Nuance	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% Ni	% V	% B	% Nb	M <sub>S</sub> (°C) mesuré	M <sub>S</sub> (°C) Andrews
37MnB5	0,37	0,24	1,3	0,28				0,0022		331	336
42CrMo4	0,42	0,19	0,86	1	0,19					322	319
50CrMo4	0,5	0,21	0,7	1	0,16	0,14				291	288
51CrV4	0,49	0,24	0,76	0,99			0,11			261	293
34CrNiMo6	0,35	0,1	0,63	1,6	0,2	1,4		0,0018		293	327
60Cr3	0,58	0,25	0,89	0,96					0,017	262	251

Les valeurs de la température M<sub>S</sub> mesurées et calculées à partir de l'équation d'Andrews ont été reportées sur le Tableau 23. Nous pouvons constater que les valeurs calculées donnent une bonne approximation de M<sub>S</sub> sauf pour la nuance 60Cr3 où le calcul sous-estime la valeur de 11°C. Les diagrammes théoriques décrivant les transformations de phases (TTT) ont été réalisés sur tous les aciers du Tableau 23 à ArcelorMittal Maizières avec le logiciel JMatPro [93].

La Figure 84 présente les diagrammes TTT simulés (42CrMo4, 37MnB5 et 51CrV4) comprenant la courbe de début de transformation bainitique et les courbes de fin de transformation à 90 % et 100 %. Nous avons ajouté les points de début et de fin de transformation obtenus par dilatométrie dans les cas de transformation isotherme pure et celui de la simulation du refroidissement en bain de sels.

Pour tous les diagrammes de la Figure 84, les temps de début de transformation obtenus lors de refroidissement isotherme apparaissent supérieurs à ceux déterminés par JMatPro. Ce décalage qui se trouve à toutes les températures de transformation testées entre 350 et 450°C pourrait trouver son explication dans l'état d'austénitisation avant transformation (taille de grain variable, hétérogénéité chimique). Bien que correspondant à un refroidissement continu, nous avons reporté les temps de début de transformation obtenus lors de la simulation du refroidissement en BDS. Tout comme pour le refroidissement isotherme, ces temps sont décalés vers la droite. La transformation bainitique lors du refroidissement BDS débute avant la

température de maintien isotherme mettant en évidence un début de transformation dans le domaine bainitique en refroidissement continu.

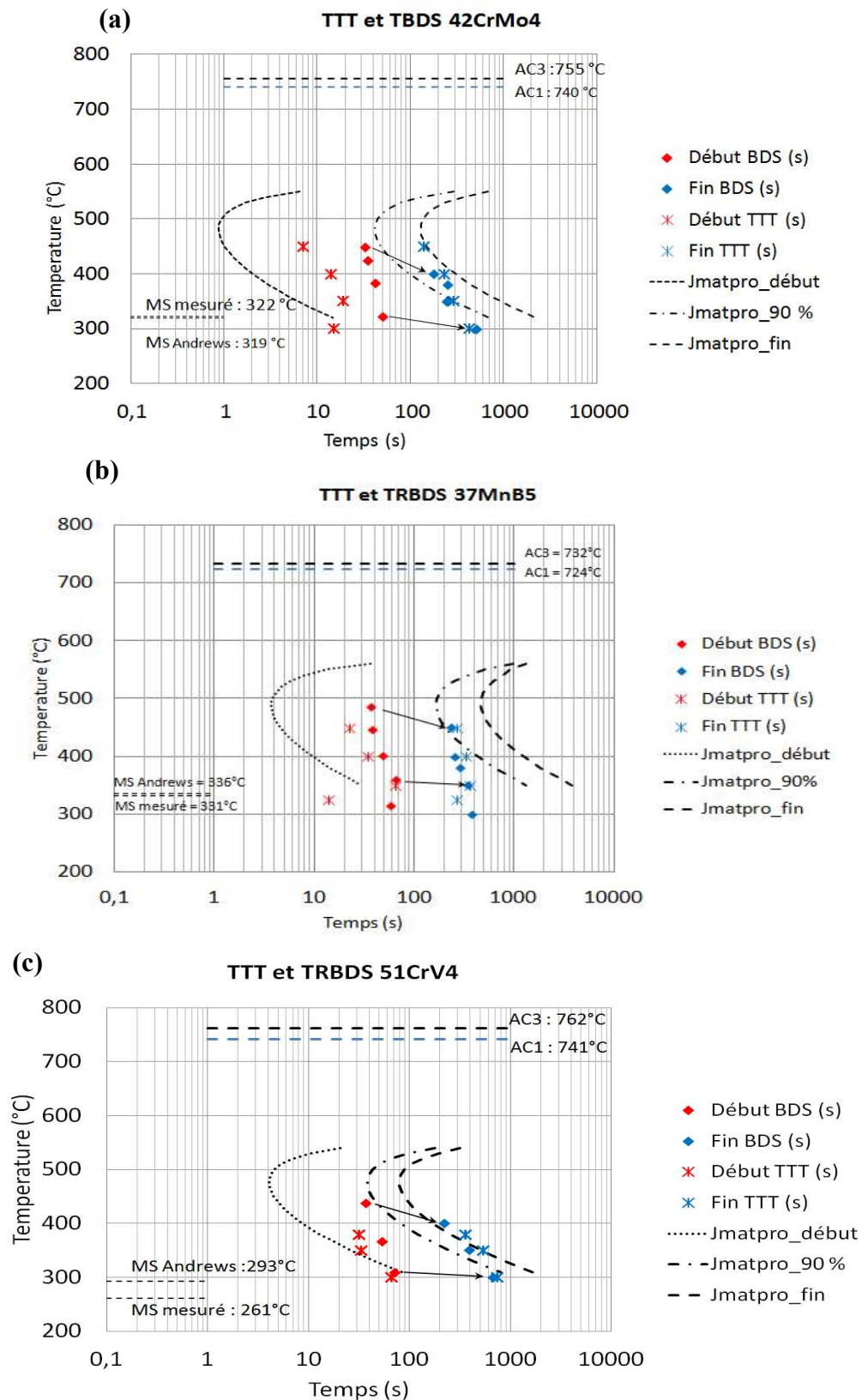


Figure 84 : Diagramme de transformation TTT et TBDS des aciers: 42CrMo4 (a), 38MnB5 (b) et 51CrV4 (c).

Dans le cas du 42CrMo4 (Figure 84(a)), nous constatons un temps de début de transformation bainitique plus long pour le refroidissement BDS comparé au refroidissement isotherme. Il serait intéressant de réaliser le diagramme de transformation TRC de chacun des aciers afin de voir la forme de la courbe de début de transformation.

Les temps de fin de transformation apparaissent équivalents sur tous les diagrammes de la Figure 84 quel que soit la loi de refroidissement considérée (isotherme ou BDS) et sont cohérents avec les temps calculés avec JMatPro pour une transformation à 90%. Pour des températures de transformation bainitique proche de MS, nous constatons des temps de début et de fin de transformation plus courts. Dans le cas du 37MnB5 (Figure 84 (b)) les temps de transformation plus courts pour les températures de trempe isotherme inférieures à 350°C pourraient s'expliquer par la ségrégation de l'alliage et des températures trop proches de celle de la transformation martensitique.

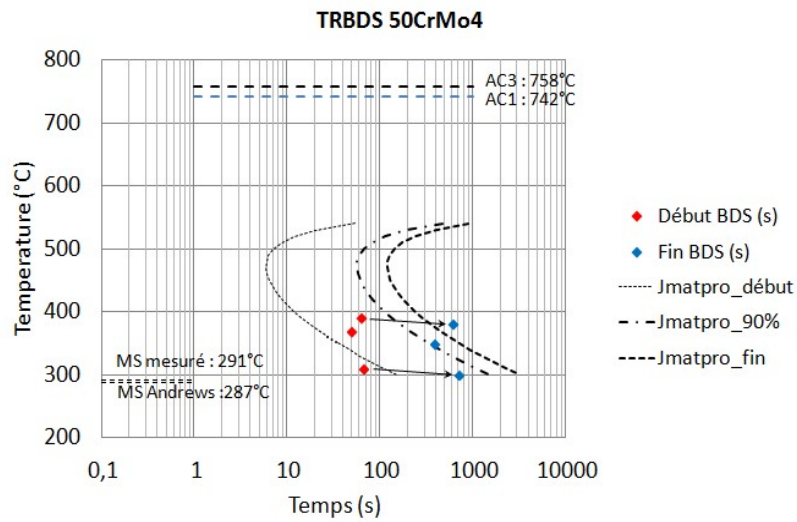
La

Figure 85 présente les diagrammes TTT simulés (50CrMo4, 60Cr3 et 34CrNiMo6) comprenant la courbe de début de transformation bainitique et les courbes de fin de transformation à 90 % et 100 %. Nous avons ajouté les points de début et de fin de transformation obtenus par dilatométrie dans le cas de la simulation du refroidissement en bain de sels. Pour les nuances 50CrMo4 et 60Cr3 (respectivement

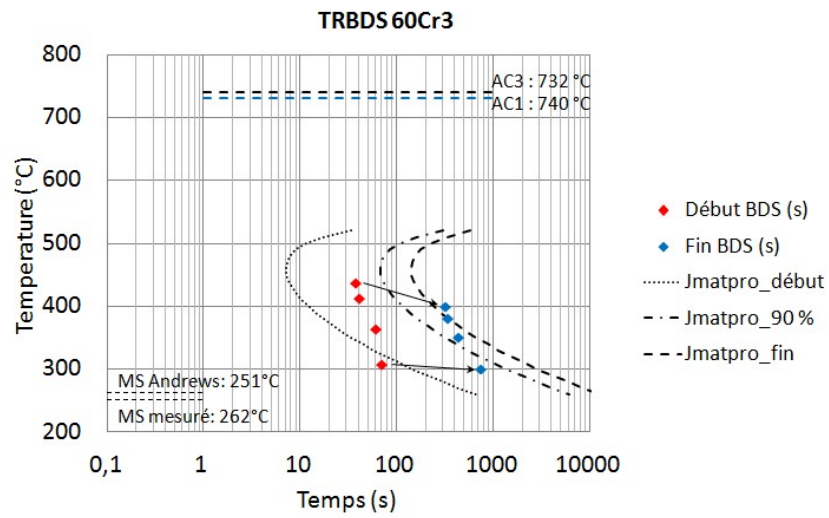
Figure 85 (a) et (b)), nous constatons un temps de début de transformation bainitique supérieure à celui simulé par JMatPro et une température de début de transformation supérieure à celle du BDS. Il est à noter pour la nuance 34CrNiMo6 (

Figure 85 (c)) une température de début de transformation en condition BDS identique à la température isotherme ce qui dénote une bonne trempabilité de l'acier du fait des actions du chrome du nickel. Les temps de fin de transformation plus courts par rapport à la simulation pour les températures de trempe isotherme 300 et 350°C pourraient s'expliquer une température ou un temps d'austénitisation trop court et des températures de BDS trop proches de celle de la transformation martensitique.

(a)



(b)



(c)

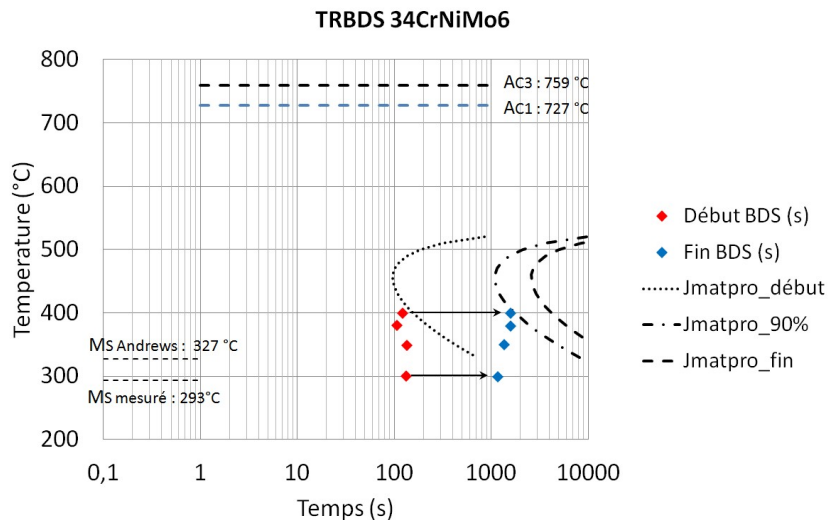




Figure 85 : Diagramme de transformation TBDS des aciers: 50CrMo4 (a), 60Cr3 (b) et 34CrNiMo6 (c).

L'étude des transformations des alliages industriels au dilatomètre permet de situer les temps de début et de fin de transformation bainitique en fonction de la température de maintien isotherme.

JMatPro [93] ne permet pas de calculer les temps de début de transformation bainitique de manière satisfaisante.

La température de début de transformation est supérieure lors du refroidissement en bain de sels, ce qui est caractéristique d'une trempabilité insuffisante des aciers testés.

Le temps de fin de transformation bainitique (complet ou à 90 %) peut être estimé par la réalisation de diagramme TTT sous JMatPro pour des températures de transformation isotherme supérieures à  $M_S$ .

#### IV.2.2. Dureté de la bainite

Les mesures de duretés effectuées sur chacune des éprouvettes utilisées au dilatomètre en fonction de la loi de refroidissement simulée en bain de sels sont reportées sur le Tableau 24.

Tableau 24 : Température  $M_S$  et Dureté HV30 des éprouvettes dilatométriques de la bainite en fonction de la température du bain de sels simulée.

	Température $M_S$ mesurée	Dureté HV30 des éprouvettes dilatométriques en fonction de la température isotherme du BDS simulée			
		300°C	350°C	380°C	400°C
34CrNiMo6	293°C	513	428	390	389
37MnB5	331°C	510	425	380	343
42CrMo4	322°C	525	420	392	365
51CrV4	261°C	530	436		372
50CrMo4	291°C		423	388	372
60Cr3	262°C	527	431	391	352

---

moyenne	521	427	388	366
Ecart type	9	6	5	16

Dans le cas des nuances 37MnB5 et 42CrMo4, la température du bain de sels prise à 300°C est inférieure à la température  $M_s$  (Tableau 24) ce qui correspond à un début de transformation martensitique avant la transformation bainitique. Nous constatons une plus faible dispersion des duretés de la bainite à chaque température de bain de sels comprise entre 300 et 380°C. La température de transformation définit l'épaisseur des aiguilles de ferrite bainitique qui est le facteur de premier ordre pour la dureté finale [70] - [71]. Lorsque la bainite est formée à 400°C, la dispersion plus grande en fonction de la nuance confirme qu'au-delà de la finesse de la microstructure il y a un impact de la diffusion des éléments d'alliage présent dans l'acier. Une analogie est possible par rapport aux aciers trempés-revenus où un retard à l'adoucissement est constaté avec les éléments comme le chrome, le molybdène...[72], [94].

La dureté de la bainite est en premier lieu pilotée par la température de sa transformation isotherme qui définit l'épaisseur des aiguilles de ferrite bainitique jusqu'à environ 380°C indépendamment de la composition chimique de l'acier. Il subsiste des interrogations sur la nature des phases formées lorsque la température du BDS est inférieure à la température  $M_s$ .

Au-delà de 380°C et de l'épaisseur des aiguilles de bainite formées, nous pouvons noter l'influence des éléments d'alliage liée aux mécanismes de diffusion qui aura un impact sur la dureté finale.

Dans le cadre de notre étude, il a été vu que la solubilité de l'hydrogène est plus élevée pour les structures mixtes martensite-revenue et bainite (chapitre I.10.3) ce qui implique de faire la transformation bainitique à une température supérieure à la température  $M_s$ .

### IV.3. Outil de simulation de la transformation bainitique en condition isotherme

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les critères utilisés pour la réalisation de l'outil de simulation. Chaque paramètre pris en compte sera analysé et, une estimation des erreurs de prévisions sera réalisée afin de choisir l'équation la plus représentative.

La finalité du modèle est d'étudier l'influence des éléments constitutifs de l'acier pour l'obtention des propriétés mécaniques visées en fonction du pouvoir refroidissant du milieu de trempe.

L'outil utilisé pour cette optimisation est le solveur Excel 2010 de Microsoft et en particulier sa fonction évolutionnaire afin d'optimiser plusieurs critères contradictoires. Cette approche équivaut à rechercher l'ensemble des compromis optimaux entre les critères.

#### IV.3.1. Estimation des erreurs de prévisions

Nous avons cherché à quantifier l'erreur [95] faite par la simulation sur les critères dont il existe des valeurs bibliographiques en nombre conséquent : température  $M_S$ , dureté de la bainite, temps de fin de transformation. Dans ce cadre, deux méthodes ont été employées : MAPE et MFE.

##### IV.3.1.1. Méthode MAPE

MAPE est l'acronyme de Mean Absolute Percentage Error en anglais, qui peut se traduire en français par le pourcentage d'erreur absolue moyen. La Figure 86 donne la formule mathématique dans le cadre de l'application de la méthode MAPE. Dans ce cas, l'erreur relative faite par l'équation de prévision est mesurée par le pourcentage d'erreur absolue moyen. Cette approche globale permet de comparer les différentes approches de simulation,

$$MAPE = \left(\frac{100}{n}\right) \sum_{t=1}^n \left| \frac{D_t - P_t}{D_t} \right| \text{ Avec:}$$

$D_t$  Demande réelle à la période  $t$

$P_t$  Prévision de la demande qui avait été faite pour la période  $t$

$n$  Nombre de périodes utilisées

$|$  signifie utiliser la valeur absolue, i. e. ignorer la direction de la déviation

$\sum$  signifie : additionner toutes les  $n$  valeurs

Figure 86 : Définition de MAPE (pourcentage d'erreur absolue moyen) [95].

##### IV.3.1.2. Méthode MFE

MFE est l'acronyme de Mean Forecast Error en anglais, qui correspond à l'erreur de prévision moyenne (Figure 87). En théorie, une bonne simulation devrait donner autant de chance de surévaluer ou de sous évaluer la prévision. Ainsi, les erreurs positives et négatives doivent s'annuler et donc, la somme des erreurs doit être proche de zéro. Dans le domaine de cette étude, l'approche empirique des équations de prévisions ne permet pas d'avoir un modèle parfait. Nous utiliserons donc le MFE de manière globale pour situer la prévision par rapport à la mesure :

- Si MFE est positif alors la prévision est globalement sous-estimée,
- Si MFE est négatif alors la prévision est globalement surestimée.

$$MFE = \frac{\sum_{t=1}^n (D_t - P_t)}{n}$$

Avec:

$D_t$  Demande réelle à la période  $t$

$P_t$  Prévision de la demande qui avait été faite pour la période  $t$

$n$  Nombre de périodes utilisées

Figure 87 : Définition de MFE (Erreur de prévision moyenne) [95].

La création d'un outil de simulation nécessite la définition d'équations permettant de caractériser chaque critère à prendre en compte.

Pour un critère donné, lorsqu'un choix est possible, les solutions seront comparées avec les outils MAPE (pourcentage d'erreur absolue moyen) et MFE (Erreur de prévision moyenne).

L'équation retenue sera celle présentant la plus grande sécurité pour la simulation envisagée.

#### IV.3.2. Détermination de la température Martensite Start

L'étude de 79 alliages sélectionnés dans l'atlas métallographique a permis de tester plusieurs formules empiriques [96] de calcul de la température de transformation martensitique.

Après avoir testé 12 formules empiriques, la réponse à la simulation pour une erreur de +/- 5 %, il est apparu que c'est la moyenne des résultats des formules proposées par Payson, Grange et Nehrenberg qui donnait la meilleure réponse MAPE (3%) avec cependant une sous estimation MFE de + 4,6. Les formules employées, avec les éléments exprimés en pourcentage massique, sont présentées ci-dessous :

Payson en °C :  $498,9 - 316,7 C - 33,3 Mn - 11,1 Si - 27,8 Cr - 16,7 Ni - 11,1 Mo - 11,1 W$

Grange en °C :  $537,9 - 361 C - 38,9 Mn - 38,9 Cr - 19,4 Ni - 27,8 Mo$

Nehrenberg en °C :  $498,9 - 300 C - 33,3 Mn - 11,1 Si - 22,2 Cr - 16,7 Ni - 11,1 Mo$

Par rapport à notre problématique d'étude la formule d'Andrews couramment employée conduit à une estimation de la température  $M_s$  sous-estimée. Le pourcentage d'erreur MAPE est de 4,2 % avec une surestimation MFE de - 5,3. Dans la mesure où nous souhaitons une température  $M_s$  strictement inférieure à la température du bain de sels, nous avons retenu la formule d'Andrews [30] présentée ci-dessous :

Andrews en °C :  $538,9 - 423 \% C - 30,4 \% Mn - 12,1 \% Cr - 17,7 \% Ni - 7,5 \% Mo$ .

### IV.3.3. Détermination de la dureté de la bainite en transformation isotherme

G. Murry a présenté les critères à prendre en compte pour définir la dureté de la bainite.

«La dureté des bainites obtenues en refroidissement isotherme [30, 97] est conditionnée par des contributions microstructurales (morphologie de la ferrite bainitique, densité de dislocations, morphologie des carbures) et par la contribution des éléments d'addition en solution solide. Le paramètre prépondérant est la température de transformation qui intervient à toutes les étapes ». La

Figure 88 présente les paramètres pris en compte par G. Murry.

$HV(\text{bainite}) = HV(\text{Fe})\gamma + \Delta HV(\text{Fe}) + \Delta HV(\text{C})\gamma + \Delta HV(\text{All})\gamma$	
$HV(\text{Fe})\gamma$	dureté de la ferrite non alliée qui tient compte de la taille de grain et de la densité des dislocations et varie donc avec la température de formation T : elle augmente quand cette dernière diminue,
$\Delta HV(\text{Fe})$	durcissement de la ferrite par effet de solution solide calculé selon Lacy et Gensamer,
$\Delta HV(\text{C})\gamma$	durcissement par la précipitation de la cémentite qui dépend linéairement de la teneur en carbone selon un coefficient variable avec la température de formation T : il augmente quand cette dernière diminue,
$\Delta HV(\text{All})\gamma$	durcissement par effet de substitution d'éléments d'alliage au fer dans la cémentite qui dépend linéairement de la teneur en éléments d'alliage selon des coefficients variables avec la température de formation T.

Figure 88 : Paramètres régissant la dureté de la bainite [30].

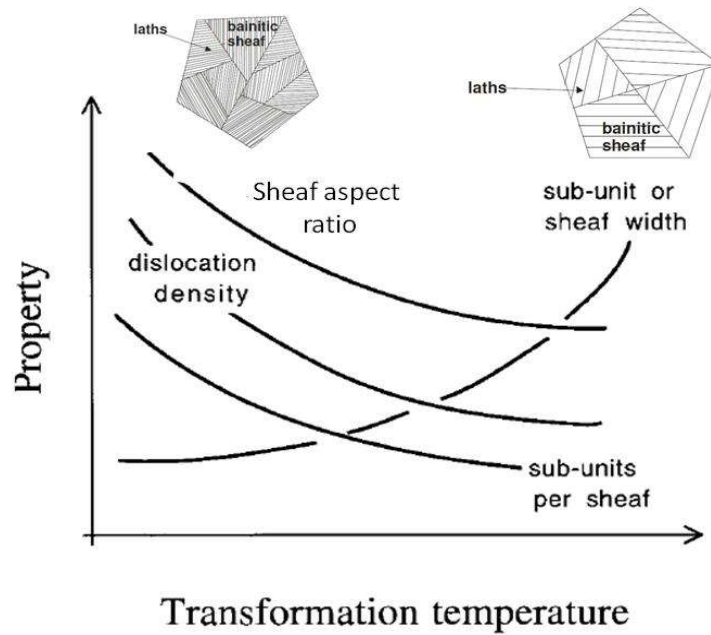


Figure 89 : Schéma présentant la morphologie de la bainite en fonction de la température de transformation [70].

La Figure 89 présente l'influence de la microstructure bainitique sur les propriétés mécaniques en fonction de la température de transformation. L'ajout des morphologies de bainite inférieure et supérieure (Figure 40) permet de visualiser le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques.

La dureté de la bainite pour des températures inférieures à 400°C est en premier lieu fonction de sa température de transformation. Sa résistance, sera fonction de la finesse de la ferrite bainitique et du taux de dislocations [70]. L'action du carbone permet de faire baisser cette température, puis intervient lors de la précipitation de la cémentite qui s'enrichit en Mn et Cr d'autant plus que la température de transformation s'élève.

Pour l'estimation de la dureté en fonction du pourcentage massique des éléments d'alliage, nous avons effectué une sélection de 25 diagrammes TTT, les simulations portent sur 117 valeurs entre 300 et 450°C. Le Tableau 25 présente les pourcentages massiques minimum et maximum de chacun des éléments chimiques pris en compte.

Tableau 25 : Domaine d'étude en pourcentage massique de chaque élément pour l'estimation de la dureté en HRC de la bainite en fonction de la température de transformation.

	Température	%C	% Mn	% Si	% Ni	% Cr	% Mo	% Cu	%V
--	-------------	----	------	------	------	------	------	------	----

Min.	300°C	0,37	0,6	0	0	0	0	0	0
Max.	450°C	0,79	1,37	0,4	0,6	1,48	0,3	0,2	0,2

La

Figure 90 représente, pour les 25 alliages utilisés, la dureté de la bainite en fonction de la température de transformation. Nous pouvons constater, comme il l'avait déjà été constaté sur la Figure 56, que l'amplitude de la dureté HRC augmente lorsque la température de transformation isotherme augmente. Les travaux de Murry [30, 97] avaient mis en évidence ce phénomène.

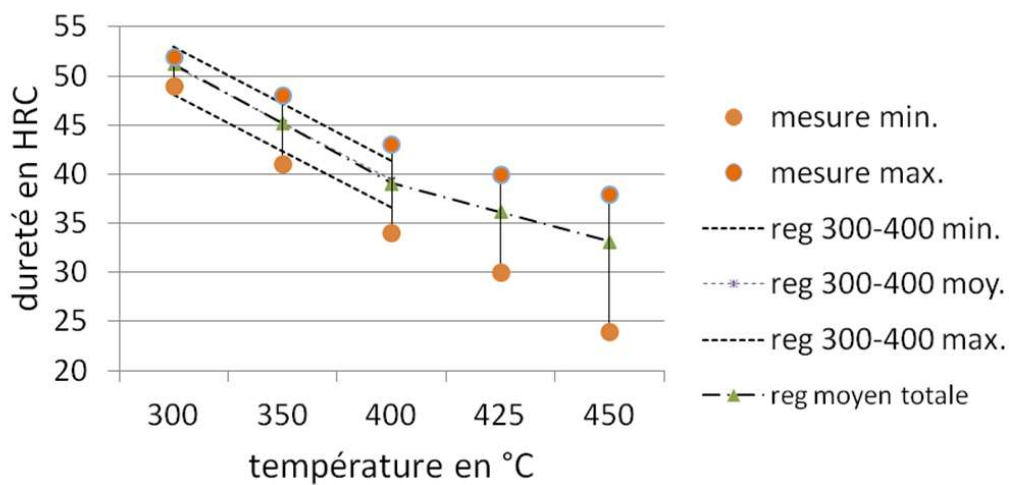


Figure 90 : Définition de l'équation liant la température de transformation bainitique à la dureté HRC.

Au-delà de 350°C, la diffusion des éléments comme le manganèse et le chrome est plus facile, la formation de carbures enrichis en manganèse puis en chrome augmente. Nous retrouvons cette même analogie lors du traitement de revenu de l'acier après trempe martensitique [94], [72].

Nous avons comparé les valeurs de duretés mesurées et la régression sous Excel en recherchant l'erreur en pourcentage absolu de la moyenne (MAPE).

Avec la régression linéaire entre 300 et 450°C pour une population de 117 éléments nous obtenons une prévision erronée MAPE de 3,5 % alors que la régression linéaire entre 300 et 400 °C pour une population de 75 éléments, la prévision erronée est de 2,7%. Il est à noter que dans les deux cas nous obtenons une erreur de prévision moyenne MFE de zéro.

Pour la suite de notre étude, nous utiliserons la régression linéaire sous Excel pour estimer la dureté de la bainite en fonction de sa température de transformation isotherme entre 300 et 400 °C et de sa composition chimique :

$$\text{HRC} = 81,07 - 0,12 T + 6,52 \% C + 0,34 \% \text{Mn} - 6,02 \% \text{Si} - 0,34 \% \text{Ni} + 1,99 \% \text{Cr} + 2,57 \% \text{Mo} + 1 \% \text{Cu} + 1,28 \% \text{V}.$$

Avec T la température en °C de la transformation bainitique en condition isotherme entre 300 et 400 °C qui doit être supérieure à la température de transformation martensitique et C, Mn, Si... les teneurs en éléments d'alliage en pourcentage massique.

Ayant conservé les valeurs de dureté HRC relevées sur les diagrammes TTT pour réaliser la régression, nous avons utilisé les tables de conversion de l'EN NF ISO 18265 pour estimer la dureté HV à partir du résultat exprimé en HRC.

Entre  $M_s$  et la température d'environ 400°C, la dureté de la bainite est essentiellement fonction de la taille des aiguilles de ferrite bainitique et du taux de dislocations.

Bien qu'empirique, la régression linéaire a permis de relier de façon quantitative la dureté de la bainite à la température de transformation isotherme et à la composition chimique de l'acier.

#### IV.3.4. Détermination du début de la transformation bainitique

Comme nous l'avons constaté dans le cas du 50CrMo4 le début de transformation bainitique apparaît avant que l'acier ne soit à la température isotherme du bain de sels. Afin de garantir une reproductibilité de cette transformation, il serait souhaitable de rechercher les éléments chimiques constitutifs de l'acier qui permettront de décaler les courbes de transformation (ferrito-perlitique et bainitique) suffisamment à droite

Le refroidissement en bain de sels pour réaliser la transformation bainitique isotherme ne peut être envisagé que si la trempabilité de l'acier est suffisante. Sur la Figure 91, la vitesse de trempe martensitique représente la trempabilité de l'acier c'est-à-dire la vitesse de refroidissement minimum pour obtenir une structure contenant 100 % de martensite, plus la vitesse critique de trempe est faible, meilleure est la trempabilité de l'acier. Il apparaît de façon schématique que si la vitesse critique de trempe intercepte la loi de refroidissement du bain de sels lorsque celle-ci a atteint la température isotherme, alors le début de transformation de l'austénite se fera à la température du BDS.



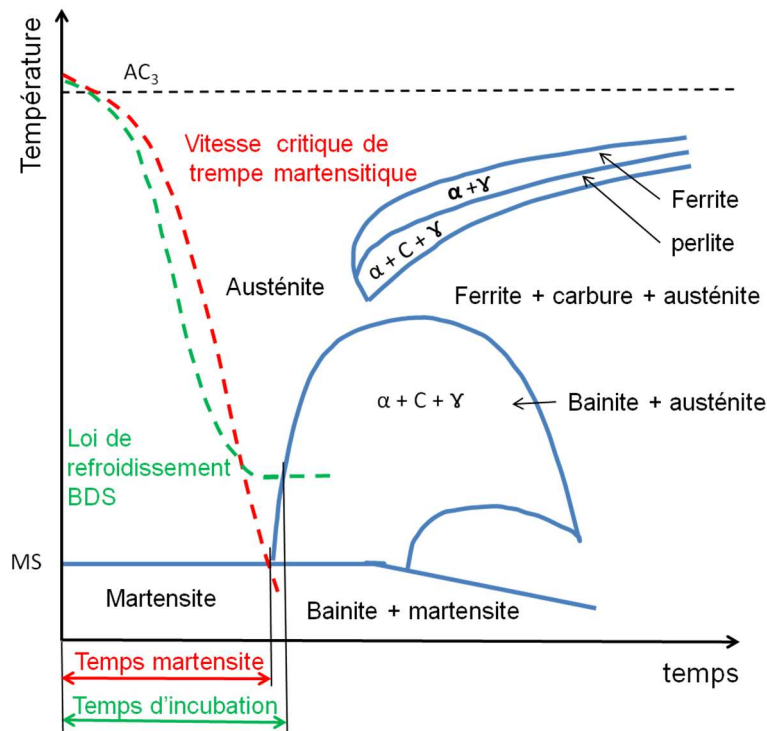


Figure 91 : Représentation schématique du lien entre la loi de refroidissement définissant la trempabilité de l'acier et celle caractéristique du bain de sels.

Si le temps disponible pour faire une transformation 100 % martensitique est équivalent au temps d'incubation nécessaire pour débuter la transformation de l'austénite en bainite à la température du bain de sels, alors la transformation bainitique se fera en condition isotherme.

#### IV.3.4.1. La trempabilité de l'acier : la courbe Jominy

Différentes approches TRC, Jominy, Diamètre idéal de trempe... issues des études sur la trempabilité de l'acier [30], [94] ont été proposées afin de qualifier l'influence des éléments d'alliages sur la trempabilité de l'acier.

La trempabilité de l'acier est caractérisée selon deux critères :

- La capacité de durcissement martensitique, qui dépend essentiellement de la teneur en carbone en solution solide dans l'austénite. Dans le cadre de notre étude, le niveau de carbone sera considéré pour son action prépondérante sur la température  $M_s$ ,
- La trempabilité, qui dépend essentiellement de la teneur en éléments d'alliage contenus dans l'acier et de la grosseur du grain austénitique.

Dans le cadre de notre étude, nous cherchons à définir les éléments d'alliage permettant d'augmenter le temps disponible pour réaliser la structure martensitique. Comme nous pouvons le constater sur la courbe TRC (Figure 91) cette approche équivaut à diminuer la vitesse critique de trempe.

L'essai Jominy défini dans la norme NF EN ISO 642 [98] permet l'obtention en une seule opération sur une éprouvette normalisée (Figure 92) d'indications globales sur la trempabilité d'un acier lors d'un refroidissement continu.

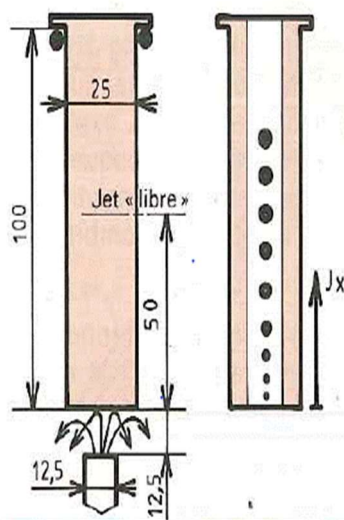
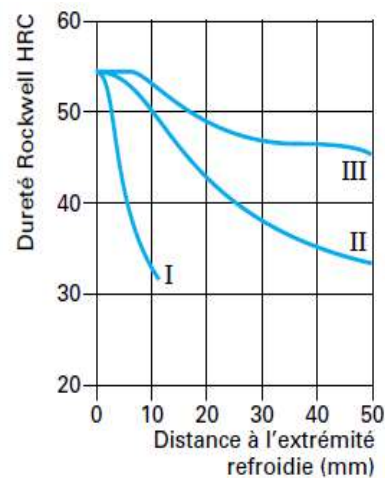


Figure 92 : Schéma de l'essai Jominy [99]



aciers à 0,35 % de carbone alliés au manganèse (I), au chrome-molybdène (II), au nickel-chrome-molybdène (III)

Figure 93 : Influence des éléments d'alliage sur la courbe Jominy [30].

La Figure 93 présente les courbes Jominy caractéristiques de l'acier à 0,35 % de carbone auquel il a été ajouté des éléments d'alliage. Nous pouvons constater dans le cas de l'acier III, l'influence marquée du nickel qui augmente la distance du palier de dureté correspondant à la structure martensitique.

Comme l'a précisé Murry [30], « la définition précise des conditions opératoires de l'essai Jominy permet, si l'on admet que la conductibilité thermique varie peu d'une nuance à une autre (si Cr < 8 %), de considérer que chaque point des génératrices de l'éprouvette est soumis à des conditions de refroidissement qui restent identiques d'un essai à l'autre ». La Figure 94 (a) représente les courbes réalisées avec SimCo qui sont en bon accord avec les courbes définies par Murry sur la Figure 94 (b).

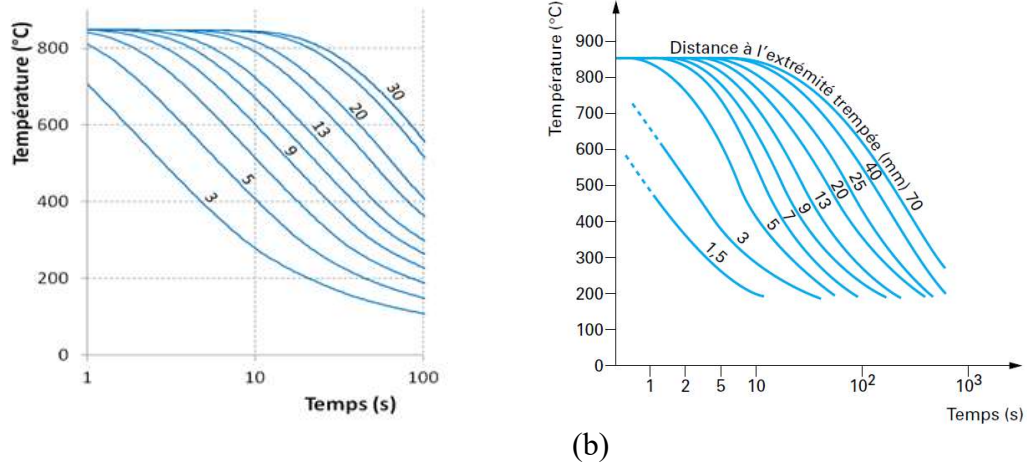


Figure 94 : Courbes de refroidissement de différents points d'une éprouvette Jominy après austénitisation à 850°C, (a) obtenue par simulation et (b) Murry [30].

#### IV.3.4.2. Simulation des courbes Jominy

Définie par la norme ASTM A 255 [78], la trempabilité Jominy peut être déterminée comme la distance à l'extrémité trempée pour laquelle la valeur de dureté ne change pas. Cette valeur de dureté est en relation directe avec la teneur en carbone mise en solution dans l'austénite au cours de l'austénitisation. Au-delà de cette distance, qui est influencée par l'ajout d'éléments d'alliage, les structures sont mixtes en fonction des vitesses de refroidissement (martensite, bainite, ferrite, perlite).

Un modèle de calcul de la courbe Jominy en fonction des éléments chimiques est proposé dans la norme ASTM A 255 pour les aciers faiblement alliés contenant ou non du bore.

Nous avons comparé les résultats de mesures effectués sur des coulées industrielles au Centre de Recherche ArcelorMittal aux résultats calculés selon la norme ASTM A 255 qui permet le calcul des courbes Jominy en fonction de la composition chimique des aciers contenant ou non du bore. Possédant une grande base de données d'essai Jominy à partir de coulées industrielles, nous avons vérifié la validité du modèle de calcul proposé.

La

Figure 95 représente la moyenne des résultats mesurés et calculés sur treize coulées industrielles pour deux nuances représentatives de notre étude : 42CrMo4 et 37MnB5.

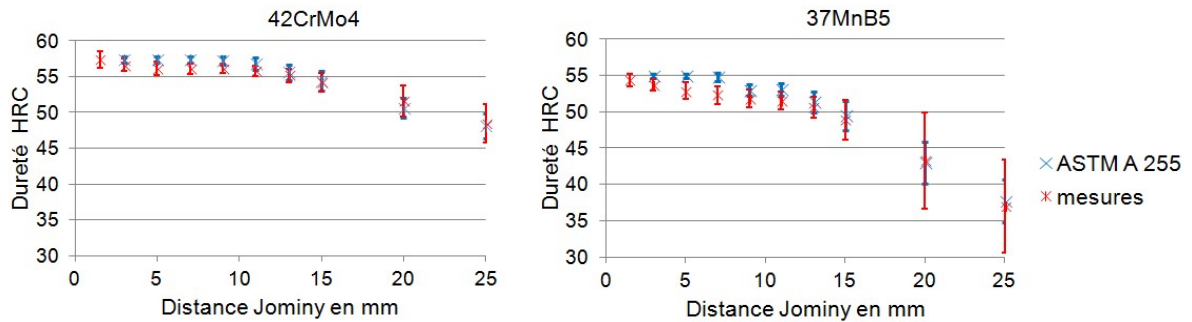


Figure 95 : Comparaison entre la dureté HRC en fonction de la distance Jominy entre les valeurs mesurées et calculées selon l'ASTM A 255 pour l'acier 42CrMo4 et l'acier 37MnB5.

Les résultats sont similaires pour la détermination de la distance du palier martensitique. Pour les distances Jominy supérieures, il apparaît des différences significatives qui ne sont pas préjudiciable dans le cadre de notre étude. Nous utiliserons par la suite les courbes de régression proposées par l'ASTM A 255.

Le calcul de la longueur Jominy du palier martensitique en fonction de la nature et de la teneur en éléments d'alliage peut être réalisé à partir des équations proposées dans l'ASTM A 255.

#### IV.3.5. Relation entre les lois de refroidissement Jominy et BDS

La Figure 96 met en relation le lien entre l'éprouvette Jominy, la dureté en fonction de la distance à l'extrémité refroidie à l'eau et la représentation des lois de refroidissement sur le diagramme TRC [94].

Nous serons amenés dans le cadre de notre étude à rechercher la distance Jominy correspondant au palier de transformation martensitique en adéquation avec la loi de refroidissement du bain de sels.

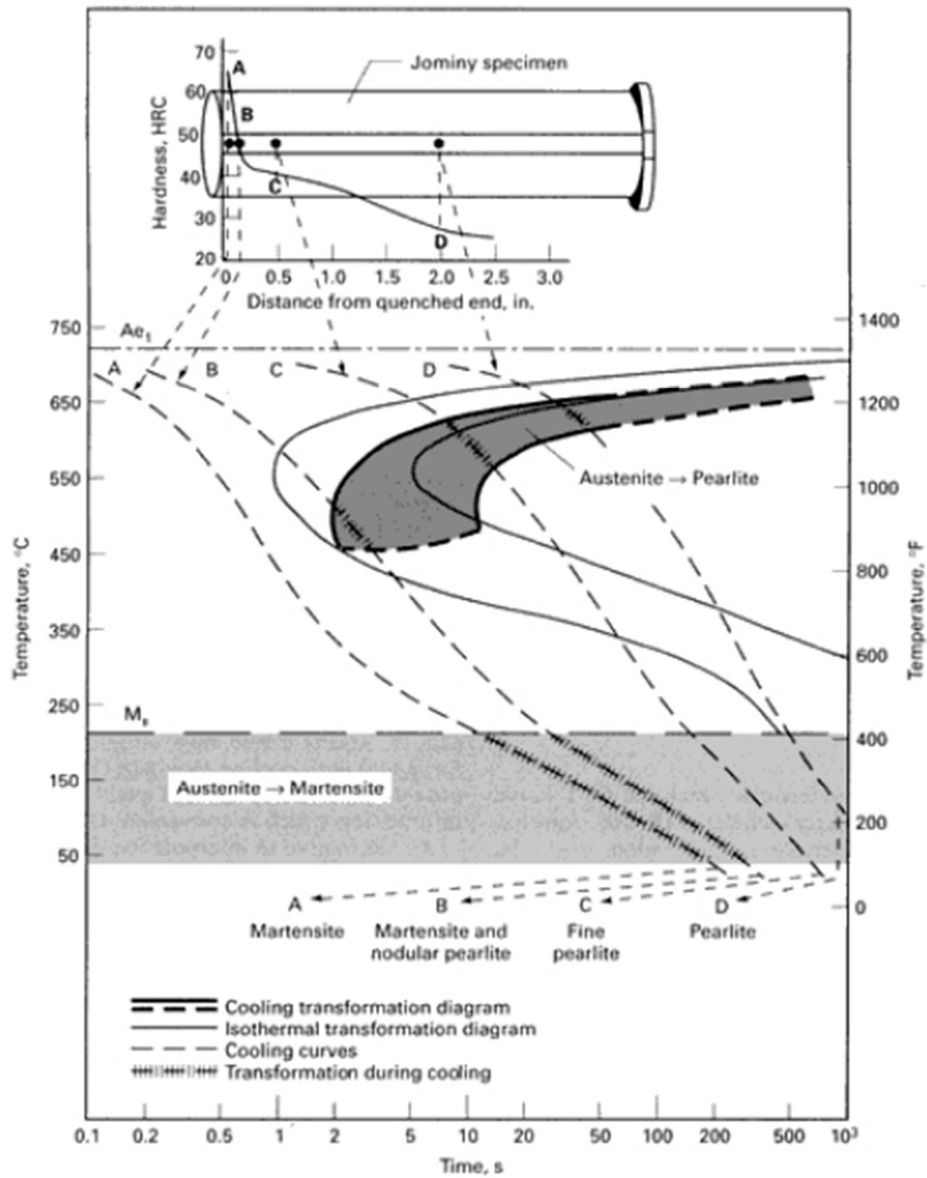


Figure 96 : Relation entre la distance de dureté Jominy et les lois de refroidissement sur le diagramme TRC [94].

Connaissant la loi de refroidissement à chaque distance Jominy et la loi de refroidissement en bain de sels, nous avons représenté sur la Figure 97 un exemple permettant de définir la distance Jominy en lien avec la loi de refroidissement à cœur d'une éprouvette en C4C de diamètre 16 mm et la loi de refroidissement en bain de sels à 350°C après austénitisation à 850 °C.

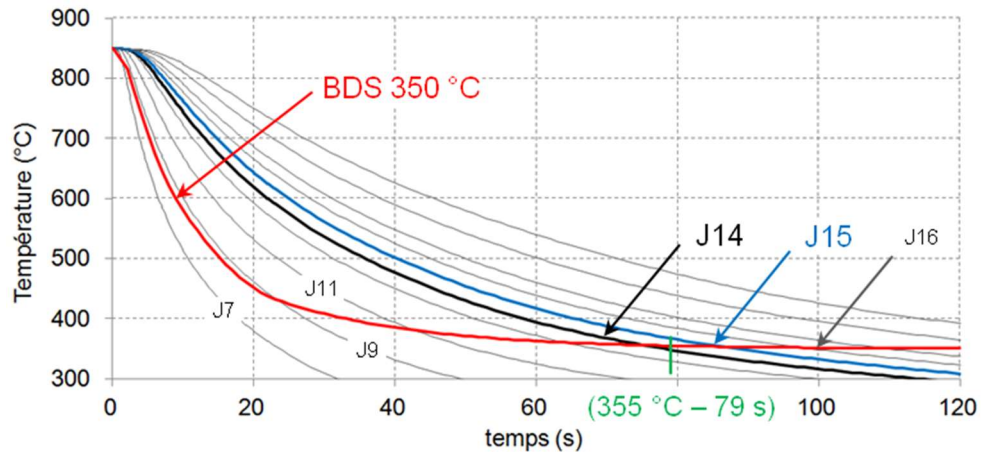


Figure 97 : Juxtaposition de la loi de refroidissement à cœur d'un échantillon de diamètre 16 mm en C4C dans un BDS à 350°C avec les lois de refroidissement à différentes distances Jominy.

Comme il a été vu sur la Figure 72, un temps de l'ordre de 100 s est nécessaire pour atteindre la température isotherme du BDS. Cette valeur de 100 s prise sans optimisation, conduit à prendre la loi de refroidissement à la distance Jominy J16 pour un BDS de 350°C.

Dans l'exemple donné par la Figure 97, la température mesurée à cœur de l'éprouvette en C4C de diamètre 16 mm tend de manière asymptotique vers la température du BDS. En prenant comme valeur cible la température du BDS + 5°C, soit 355 °C, le temps pour atteindre cette température est de 79 secondes.

La distance Jominy est déterminée par l'intersection de la loi de refroidissement Jominy avec celle du BDS pour un temps supérieur à 79 secondes. Pour un échantillon de diamètre 16 mm refroidi dans un BDS à 355 °C, la distance Jominy minimum correspondant au palier de transformation martensitique nécessaire pour éviter toute transformation préalable de l'austénite, sera J15 mm.

L'optimisation de la longueur du palier martensitique sur la courbe Jominy peut être réalisée pour chaque température de BDS. Le calcul sous SimCo a permis de définir les lois de refroidissement à cœur pour des éprouvettes de diamètre 6 à 16 mm. Nous avons représenté sur la Figure 98 pour trois températures de BDS (350, 375 et 400°C) la distance Jominy minimale en fonction des diamètres à traiter (Ø 6 à 16 mm).

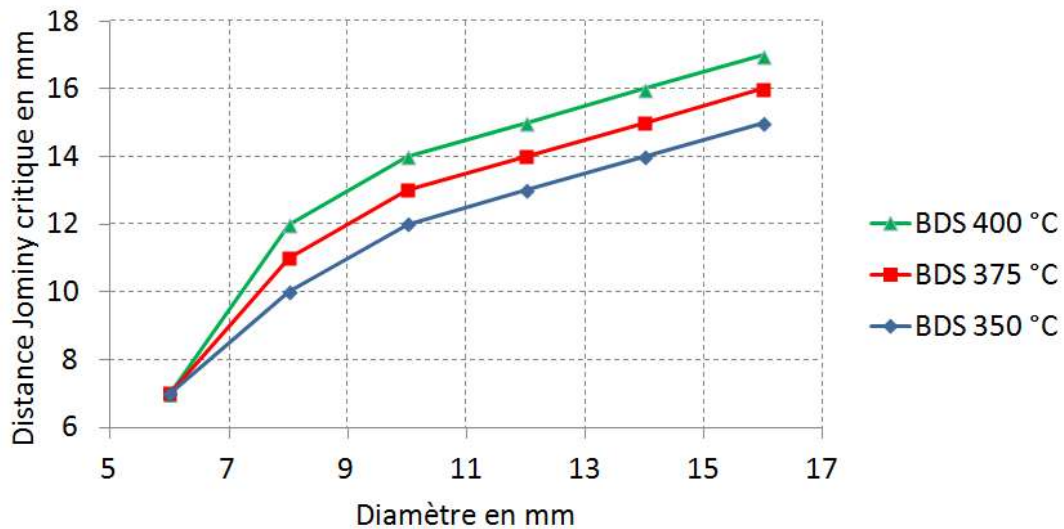


Figure 98 : Relation entre la distance Jominy critique et le diamètre de l'acier pour différentes températures de BDS

Connaissant la loi de refroidissement en bain de sels et les lois de refroidissement à chaque distance d'une éprouvette Jominy, il est possible de déterminer la distance Jominy du palier martensitique minimal pour que le début de la transformation bainitique se réalise à la température du bain de sels. Cette longueur de palier martensitique nécessaire est fonction de la température du bain de sels et du diamètre de l'échantillon.

#### IV.3.6. Estimation du temps de fin de transformation bainitique

Comme nous le verrons dans la partie expérimentale, nous avons confronté nos résultats de début et de fin de transformation bainitique à ceux proposés par l'outil de simulation des courbes TTT par JMatPro [93]. Il est apparu que les temps de début de transformation étaient toujours inférieurs à ceux mesurés expérimentalement lors de l'étude de la transformation à température isotherme par dilatométrie avec un refroidissement piloté par l'utilisation de l'hélium comme fluide de trempe. Par analogie avec les études concernant la trempabilité de l'acier, la loi de refroidissement en bain de sels sera appréciée par rapport à la vitesse critique de trempe martensitique caractérisée selon le diagramme de transformation en refroidissement continu TRC [99].

Dans le cas des temps de fin de transformation, il s'est avéré que JMatPro pour une transformation complète donnait un temps supérieur à celui mesuré. Afin de déduire l'influence de la température de transformation et celle des éléments d'alliage, nous avons réalisé un plan d'expérience Figure 99 basé sur 27 alliages (Tableau 26) et les diagrammes TTT sous JMatPro.

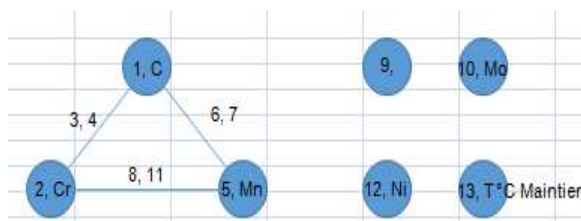


Figure 99 : Plan d'expérience visualisant les interactions entre les éléments C, Mn et Cr et les éléments température de transformation et Mo qui sont indépendants.

Tableau 26: Domaine exploré pour différentes combinaisons ayant toujours MS inférieure à 350°C.

	Température	% C	% Mn	% Ni	% Cr	% Mo
Min	350°C	0,4	0,8	0	0,5	0
Max	400°C	0,6	1,6	1	1,5	0,5

Le dépouillement des résultats avec Statistica a permis de déduire une régression permettant d'intégrer l'influence des éléments et leurs interactions possibles en fonction de la température de transformation.

Le Tableau 27 présente la régression linéaire donnant l'influence des éléments en fonction de la température de transformation bainitique sur le temps de fin de transformation bainitique donné à 90 % et 100 % par JMatPro.

Tableau 27 : Régression linéaire permettant de calculer les temps de transformation à 90 % et 100 % en fonction de la température de transformation bainitique et de la composition chimique de l'alliage.

	90 % de % transformation	transformation complete
Constante	11,6	12,2
[%C]	-0,01	0,02
[%Cr]	-1,10	-0,03
[%Mn]	-0,32	-0,24
[%Mo]	1,59	1,64
[%Ni]	0,50	0,56
T°C Maintien	-0,02	-0,02
[%C] * [%Cr]	1,10	1,09
[%C] * [%Mn]	1,36	1,35
[%Cr] * [%Mn]	0,22	0,22
R2	0,992	0,992

Cette approche plus qualitative que quantitative sera utilisée dans l'outil d'optimisation apportant essentiellement une aide au choix pour les teneurs respectives en manganèse, chrome et nickel.



### IV.3.7. Recuit de globulisation des carbures

L'acier brut de laminage destiné aux fixations est constitué, dans la majorité des cas, d'une microstructure contenant de la ferrite proeutectoïde et de la perlite lamellaire dont la résistance à la rupture dépasse les 800 MPa ce qui rend difficile, voire impossible, la mise en forme à froid par déformation. L'opération de recuit globulaire consiste à porter l'acier à une température de l'ordre de 700°C pendant 10 heures afin de réaliser une globulisation de la cémentite qui permet de réduire son effet durcissant. La Figure 100 présente schématiquement l'évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques associées entre l'acier brut de laminage et l'acier à l'état recuit.

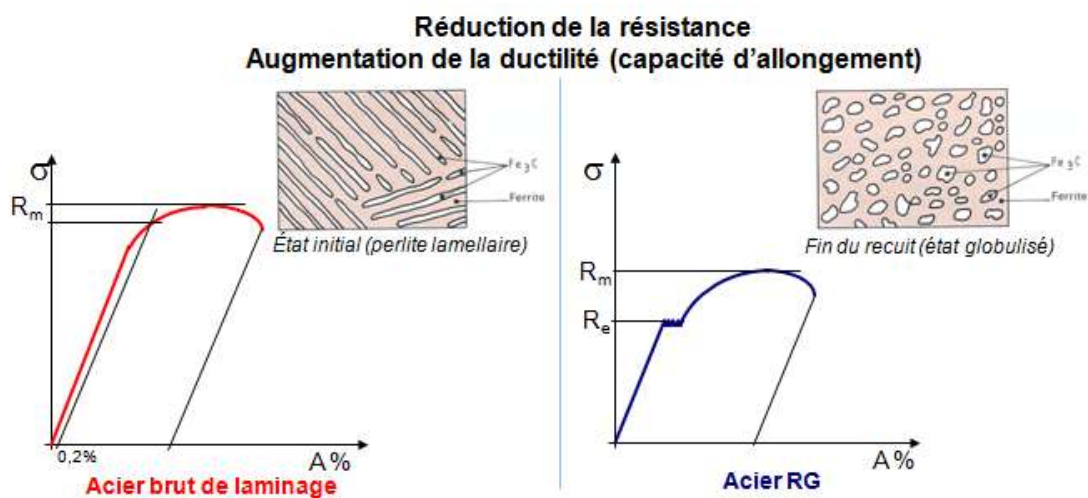


Figure 100 : Schéma présentant l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure après le recuit globulaire [2].

La dureté de la ferrite sera quant à elle fonction de la teneur en éléments interstitiels et substitutionnels. Fonction de la température et du temps de traitement, la qualité du recuit a été corrélée à un taux de globulisation et une résistance à la traction maximale de 550 MPa pour une bonne mise en œuvre à froid de l'acier.

Mathon [100] et Métaltemple (formule empirique utilisée chez Lisi et validée industriellement dont la source n'a pas été retrouvée) ont proposés des formules empiriques (Tableau 28) liant la résistance à la traction minimale théorique à laquelle doit conduire un traitement de recuit en fonction des éléments d'alliages.

Tableau 28 : Equation de Mathon et de Métaltemple donnant une équation de la Rm après recuit en fonction de la composition chimique.

Equation de Mathon (a)		Equation de Métaltemple (b)
$R_m \text{ (N/mm}^2\text{)} = 226 + B/C + A$		$R_m = 280 + 42 (6 \text{ C \%} + 2 \text{ Si \%} + 2 \text{ Mn \%} + \text{Cr}^{1/2} \% + \text{Mo}^{1/2} \%)$ .
avec	$A = 255 [(C\%) - 0,1],$	
	$B = 294 (Cu\%) + 147 (Si\%) + 44 (Ni\%) + 108 (Mn\%) [1 - (C\%)],$	
	$C = 1 - 0,15 (C\%)$	

Pour valider la formule qui sera utilisée, nous avons repris les résultats obtenus sur les nuances d'acier industriel qui seront décrites au chapitre V. Les essais de recuit globulaire menés sur les quatre nuances industriels (34CrNiMo6, 38MnB5, 50CrMo4 et 60Cr3) ont permis de mettre en évidence une prévision erronée MAPE de 8 % pour Métaltemple par rapport à 21 % pour Mathon. L'erreur de prévision MFE est sous-estimée respectivement de + 29 pour Métaltemple et + 122 pour Mathon.

Tableau 29 : Comparaison entre les estimations de Rm selon Mathon et Métaltemple et les résultats mesurés après essais industriels.

	Dureté en HV10	Conversion en MPa	Mathon (MPa) [79]	Métaltemple (MPa)	OptiCompo (MPa)
34CrNiMo6	189	605	417	503	618
37MnB5	158	510	468	543	547
50CrMo4	179	574	465	543	556
60Cr3	183	586	437	570	573

MAPE	21 %	8 %	5 %
MFE	+ 122	+ 29	- 6

La formule empirique de Métaltemple n'intégrant pas le nickel, nous constatons un résultat très sous-estimé pour le 34CrNiMo6. Tout comme le silicium, le nickel est un élément durcissant de la ferrite car il ne forme pas de carbures. Nous avons fait le choix de l'intégrer à la formule de Métaltemple au même niveau que le silicium.

Pour la suite de notre étude, nous utiliserons l'équation OptiCompo qui, ajustée aux résultats industriels, permet de faire une prévision erronée MAPE de 5 %. L'erreur de prévision est sur estimée de - 6 pour OptiCompo.

$$R_m = 280 + 42 (6 \text{ C \%} + 2 \text{ Si \%} + 2 \text{ Mn \%} + \text{Cr}^{1/2} \% + \text{Mo}^{1/2} \% + 2 \text{ Ni \%}).$$

Le traitement de recuit globulaire permet de baisser la limite élastique de l'acier et augmenter sa ductilité. Une résistance à la rupture de 550 MPa est recherchée.

La formule empirique de Métaltemple permet d'appréhender l'influence des éléments d'alliage mais n'intègre pas le nickel sur la résistance à la traction après recuit globulaire. Dans OptiCompo, l'influence du nickel a été ajoutée au même niveau que celui de silicium.

Le carbone étant l'élément le plus durcissant de la ferrite, sa teneur doit être prise au minimum tout en respectant les autres caractéristiques en particulier la température  $M_S$ .

#### IV.4. Le modèle de simulation de la transformation bainitique en bain de sels

##### IV.4.1. Validation et limite d'utilisation par rapport au 42CrMo4

L'outil de simulation OptiCompo a été créé sous Excel 2010 afin d'exploiter la fonction Solver avec l'algorithme évolutionnaire.

La

Figure 101 présente pour l'acier 42CrMo4 les contraintes qui sont prises en compte pour optimiser la composition chimique d'un acier.

Les zones en surbrillance jaune sont à renseigner :

Composition chimique de l'acier en pourcentage massique,

La température du bain de sels,

La tolérance acceptée entre la température  $M_S$  et celle du bain de sels,

Le diamètre de l'échantillon afin de déduire la distance Jominy critique,

La tolérance acceptée en HRC à la distance Jominy critique par rapport à la martensite,

La résistance après recuit,

La dureté finale visée,

Le temps de transformation maximale.

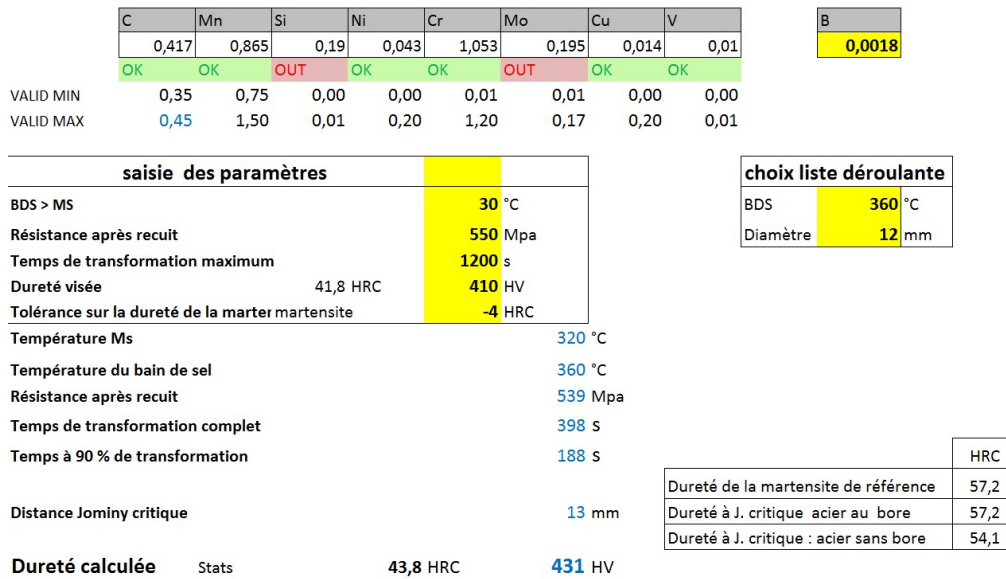


Figure 101 : Présentation des principaux éléments d'OptiCompo.

Pour l'acier 42CrMo4, nous obtenons par le calcul une température  $M_s$  calculée de 320°C (mesurée au dilatomètre : 322°C), qui respecte pour une température de bain de sels de 350°C la condition  $T_{BDS} - T_{MS} = 30^\circ C$ . La résistance à la traction de l'acier après recuit est de 535 MPa. La distance Jominy critique pour un bain de sels à 350°C et un diamètre de 12 mm est de 13 mm.

La Figure 102 représente les courbes Jominy de l'acier considéré avec et sans Bore. Par rapport à notre exemple, nous pouvons constater pour une distance Jominy critique de 13 mm que l'acier 42CrMo4 sans Bore (courbe bleue) a une dureté de 54 HRC.

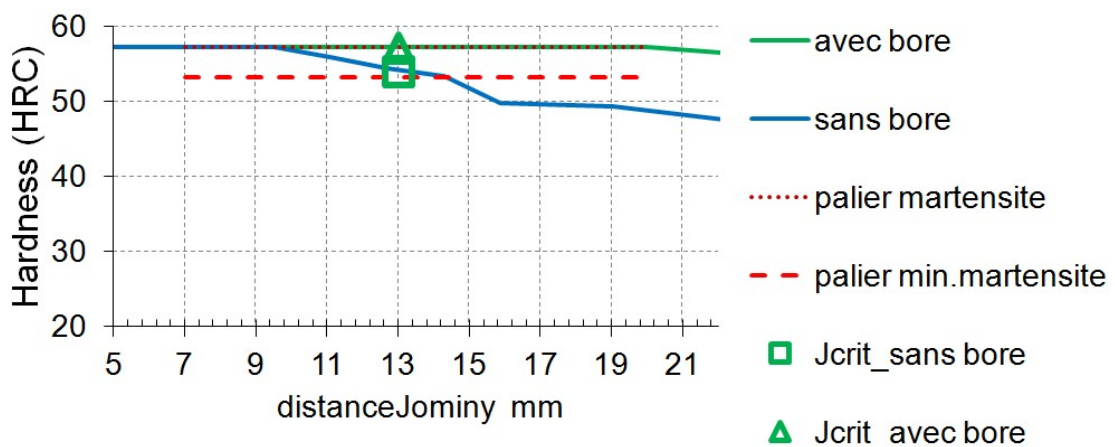


Figure 102 : Courbe Jominy calculée par OptiCompo avec et sans bore dans l'acier.

La dureté plus faible à J13 par rapport à la dureté de référence correspondant à celle de la martensite (57 HRC) signifie que la transformation de l'austénite débutera avant la température isotherme du bain de sels.

Au-delà de la trempabilité de l'acier, comme nous l'avons montré sur le diagramme TRC du 42CrMo4 (Figure 80), il faut considérer le cas où la transformation bainitique se termine en refroidissement continu avant d'atteindre la température isotherme. Le 42CrMo4 n'est pas une nuance adaptée pour réaliser la transformation bainitique en condition isotherme dans un bain de sels. Il est à noter que ce même acier avec du bore aurait respecté le critère de trempabilité.

L'outil OptiCompo permet de situer la composition chimique d'un acier par rapport aux critères permettant de réaliser la transformation bainitique dans un bain de sels. Basé sur la profondeur de trempe de l'acier via la réalisation des courbes Jominy, cet outil n'intègre pas le cas où la transformation bainitique est terminée en refroidissement continu avant que ne débute le maintien isotherme à la température du bain de sels. Seule l'étude des diagrammes TRC permet de vérifier le domaine d'existence de la bainite avec en particulier, la forme de la courbe de fin de transformation bainitique.

#### **IV.4.2. Utilisation d'OptiCompo pour valider l'utilisation de nuances d'acier industriel**

Suite à l'étude des alliages par dilatométrie, nous avons sélectionné quatre nuances industrielles afin de vérifier les hypothèses émises pour obtenir des résistances supérieures à 1200 MPa après trempe bainitique en bain de sels. Le Tableau 30 donne les résultats de la simulation à partir OptiCompo pour un échantillon de diamètre 12 mm et une distance Jominy critique ( $J_{\text{critique}}$ ) déterminée à J13 ( $\alpha' - J13$  : représente la différence de dureté HRC calculée entre la martensite et celle à J13). Seule la nuance 34CrNiMo6 respecte cette condition. Dans les autres cas, la transformation bainitique devrait débuter avant que l'acier n'atteigne la température du BDS.

Pour le 37MnB5 nous avons choisi une température isotherme du bain de sels à 360°C afin d'être au-dessus de la température  $M_s$  de 29°C. Pour les autres nuances, nous avons choisi une température de BDS de 350°C.

Tableau 30 : Résultat OptiCompo pour les nuances industrielles sélectionnées : 37MnB5, 34CrNiMo6, 50CrMo4 et 60Cr3.

Acier	M <sub>s</sub> mesuré (°C)	M <sub>s</sub> Andrews (°C)	Température BDS (°C)	Δ HRC (α'– J13)	Fin de transformation bainitique (s)	Dureté bainite OptiCompo (HV)	Dureté Bainite dilatomètre (HV)
37MnB5	331	336	360	-3.8	200	403	ND
34CrNiMo6	293	327	350	0	1058	453	428
50CrMo4	291	288	350	-3,6	542	452	423
60Cr3	262	251	350	-11,3	507	446	431

L'objectif est de réaliser une trempe bainitique en bain de sels sur une l'installation industrielle de Lisi afin d'obtenir sur ces aciers des résistances de 1300 à 1600 MPa.

La présentation complète des propriétés mécaniques obtenues suite aux essais industriels sera faite au chapitre 5. Les résultats de duretés mesurées sur les éprouvettes de diamètre 12 mm mettent en évidence qu'OptiCompo donne une bonne estimation de la dureté. Une première amélioration à apporter serait d'ajuster le pouvoir refroidissant réel du bain de sels utilisé en condition industriel (Tableau 31).

Tableau 31 : Comparaison des duretés prédites par OptiCompo avec celles mesurées sur les échantillons traités industriellement.

Acier	Dureté de la bainite par OptiCompo en HV 30	Résultats suite aux essais industriels en HV 30
37MnB5	403	426
34CrNiMo6	453	446
50CrMo4	452	456
60Cr3	446	477

OptiCompo donne une valeur approchée satisfaisante de la dureté de la bainite en fonction de la température isotherme en bain de sels.

L'optimisation de la composition chimique sera faite à partir des nuances d'acier testées industriellement.

## Chapitre V: Les résultats expérimentaux

### V.1. Les nuances et la préparation des échantillons

Le Tableau 32 rappelle la composition chimique de chacun des aciers industriels utilisés pour obtenir des résistances supérieures à 1200 MPa.

Tableau 32 : Composition chimique des aciers utilisés.

Norme	Nuance	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% Ni	% B	% Nb
10263	34CrNiMo6	0,35	0,12	0,63	1,58	0,22	1,38	0,0018	0
10263	37MnB5	0,38	0,25	1,4	0,28	0,02	0,05	0,0021	0
10083	50CrMo4	0,5	0,21	0,7	1,1	0,16	0,14	0	0
10089	60Cr3	0,59	0,25	0,88	1	0,01	0,04	0	0,017

#### V.1.1. Préparation matière : le recuit globulaire

Un traitement de recuit globulaire a été réalisé sur l'ensemble des échantillons afin d'être au plus près des conditions industrielles. Deux cycles de 7 heures à 735°C ont été réalisés dans les fours de recuit industriel de Lisi Grandvillars.

Tableau 33 : Dureté HV10 mesurée après le recuit globulaire de 7 h à 735°C.

	37MnB5	34CrNiMo6	50CrMo4	60Cr3
Moyenne	158	189	179	183
Equivalence (MPa)	510	605	574	586

Sur le Tableau 33 nous pouvons constater que seul le 37MnB5 atteint une valeur de Rm inférieure à 550 MPa après recuit permettant de fabriquer des pièces en frappe à froid. La dureté élevée pour les aciers 50CrMo4 et 60Cr3 s'explique par la teneur élevée en carbone et la proportion plus importante de carbures. Dans le cas du 34CrNiMo6, la présence de carbures et le durcissement apporté par le nickel en solution solide explique la dureté la plus élevée.

La Figure 103 présente les structures après recuit du 37MnB5 et du 34CrNiMo6. Bien que la globulisation des carbures ne soit pas complète, le taux de ferrite plus important explique la plus faible résistance après recuit du 37MnB5.

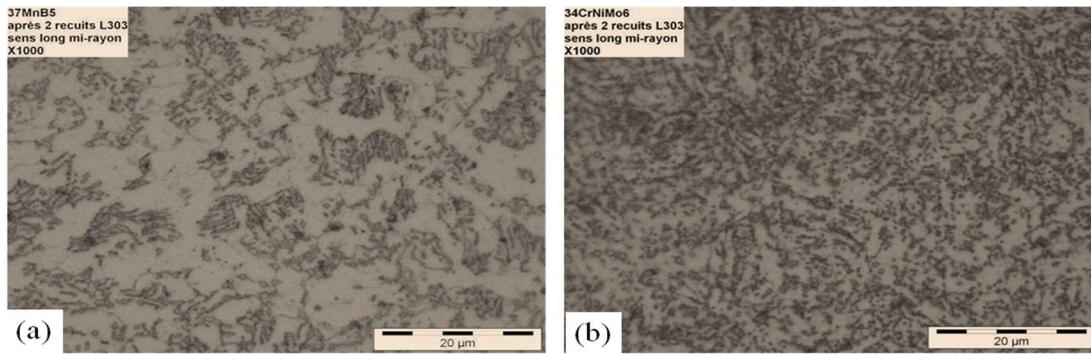


Figure 103 : Microstructure après le traitement de recuit globulaire à 735 °C pendant 2 cycles de 7 heures: (a) 37MnB5 et (b) 34CrNiMo6.

### V.1.2. Les traitements thermiques effectués

La matière a été découpée en lopins de longueurs 55 mm. Les éprouvettes pour caractériser les propriétés mécaniques ont été usinées au Ø 12 mm (éprouvettes de traction et goujons) et, réalisés pour les essais de résistance en section de 10 X 10 mm.

Les traitements de trempe en bain de sels et de trempe martensitique dans de l'huile à 60°C ont été réalisés sur les installations industrielles de Lisi. La température et le temps d'austénitisation est : 880°C pendant 50 minutes dans des fours à passage. Le temps de traitement en bain de sels et celui de revenu de la martensite a été de 30 minutes.

La caractérisation des propriétés mécaniques sur les aciers bainitiques a permis d'estimer les températures de revenu après trempe martensitique pour chaque nuance afin d'obtenir des résistances finales équivalentes. Le Tableau 34 présente les caractéristiques des traitements effectués après l'austénitisation.

Tableau 34 : Température de trempe isotherme bainitique et température de revenu pour les aciers 34CrNiMo6, 37MnB5, 50CrMo4 et 60Cr3.

	Trempe Bainitique (B) en °C	Température de revenu (TR) en °C
37MnB5	360	430
34CrNiMo6	350	465
50CrMo4	350	490
60Cr3	350	447

Par rapport aux microstructures obtenues, La notation TR sera employée après l'opération de Trempe martensitique suivie d'un Revenu (TR) et la notation (B) après la trempe isotherme bainitique.



## **V.2. Les propriétés mécaniques obtenues**

Les propriétés mécaniques obtenues à partir d'éprouvettes de traction normalisée sont présentées pour les différents traitements dans le Tableau 35 dans l'ordre de résistance croissante. Les duretés ont été mesurées en HV30 une coupe transversale de diamètre 12 mm et correspondent à la moyenne de 3 mesures prises à mi-rayon.

Le résultat de résistance au choc correspond à la moyenne du résultat de trois échantillons pour chacune des conditions d'essai.

Les nuances 37MnB5 et 34CrNiMo6 permettent de réaliser, aux conditions d'essai données, la classe de fixations 12-9. Les résultats entre la trempe bainitique et la trempe suivie d'un revenu sont homogènes. La nuance 34CrNiMo6 possède la meilleure résistance au choc, en particulier à  $-40^{\circ}\text{C}$ , qui s'explique par l'addition de 1,38 % de nickel qui reste en solution dans la ferrite et ralentit la formation et la croissance des carbures.

La trempe bainitique à  $350^{\circ}\text{C}$  a permis pour ces alliages à teneur en carbone et en chrome élevée d'atteindre les 1500 MPa. La température de revenu ( $490^{\circ}\text{C}$ ) trop haute après trempe du 50CrMo4 explique la  $R_m$  de 1431 MPa. La résistance au choc plus faible pour la structure bainitique par rapport à la structure trempée suivie d'un revenu sera discutée lors de l'étude des microstructures. De par leurs propriétés mécaniques, ces nuances (50CrMo4 et 60Cr3) sont éligibles à la classe de fixation 14-9.

Tableau 35 : Caractéristiques mécaniques après la trempe bainitique et la trempe suivie d'un revenu pour les aciers 37MnB5, 34CrNiMo6, 50CrMo4 et 60Cr3.

		Trempe bainitique (°C)	Trempe- Revenu (°C)
37MnB5	Dureté HV 30	426	433
	Rm en MPa	1373	1348
	Re en MPa	1094	1165
	A %	14,2	12,1
	Résistance au choc en J	- 40 °C	14
20 °C		35	25
34CrNiMo6	Dureté HV30	446	443
	Rm en MPa	1439	1406
	Re en MPa	944	1215
	A %	12,8	12,6
	Résistance au choc en J	- 40 °C	21
20 °C		23	30
50CrMo4	Dureté HV 30	456	441
	Rm en MPa	1502	1431
	Re en MPa	1101	1300
	A %	11,7	11,8
	Résistance au choc en J	- 40 °C	8
20 °C		11	21
60Cr3	Dureté HV 30	477	484
	Rm en MPa	1540	1574
	Re en MPa	1106	1387
	A %	9,7	8,7
	Résistance au choc en J	- 40 °C	5
20 °C		5	12

Les propriétés mécaniques ( $R_m$ ,  $R_e$  et  $A\%$ ) des structures bainitiques obtenues par refroidissement isotherme en bain de sels permettent de valider la possibilité de ce procédé dans les fixations de 1300 à 1500 MPa.

Alors que les résultats de résistance au choc des structures bainitiques pour des  $R_m$  jusqu'à 1400 MPa rivalisent avec les structures trempées suivies d'un revenu, elles sont plus faibles pour les résistances supérieures à 1500 MPa.

### V.3.Comparaison des microstructures bainitiques et trempées-revenues

#### V.3.1. Observations faites au microscope optique (MO)

Les examens par microscopie optique ne permettent pas de distinguer efficacement les microstructures du fait de leurs finesses. La Figure 104 présente, après attaque nital, l'observation au MO au plus fort grossissement, de la microstructure en coupe transversale de l'acier 37MnB5.

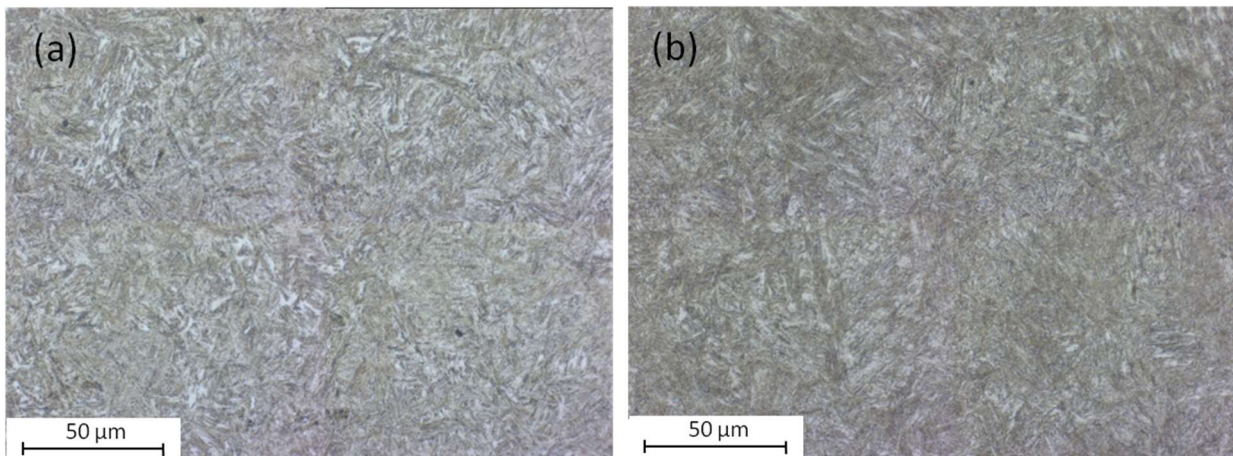


Figure 104 : comparaison par MO de la structure bainitique (a) et la structure trempée-revenue (b) dans le cas du 37MnB5.

Cependant, le MO permet lors d'observations dans le sens longitudinal, de révéler la microstructure de l'acier en particulier son fibrage, les inclusions et les éventuels ségrégations.

Alors que la structure en bande évolue avec l'augmentation de la teneur en carbone de l'acier (Tableau 36) elle tend à disparaître lors du traitement thermique de trempe suivi d'un revenu. Nous avons constaté la présence de bande courte et discontinue dans les structures bainitiques probablement consécutif au phénomène de diffusion lors de la transformation.

Tableau 36 : Résultat de l'observation des structures en bande au microscope optique pour toutes les nuances d'acier.

	Observations des microstructures	
	Bainite	Trempe-revenu
34CrNiMo6	Pas de bandes	Pas de bandes
37MnB5	Pseudo bandes courtes et discontinues	Pas de bandes
50CrMo4	Quelques bandes à cœur	Pseudo bandes courtes et discontinues
60Cr3	Structure en bande	Structure en bande

La Figure 105 présente à différentes échelles la structure en bande contenant de la martensite caractéristique de la ségrégation en carbone de l'acier 60Cr3. Malgré un laminage à chaud avec un taux de réduction supérieur à 20, l'acier 60Cr3 conserve la ségrégation en carbone provenant de la solidification. A l'issue de la trempe isotherme en bain de sels à 350°C durant 30 minutes, l'austénite résiduelle se transforme en martensite lors de la trempe dans de l'eau.

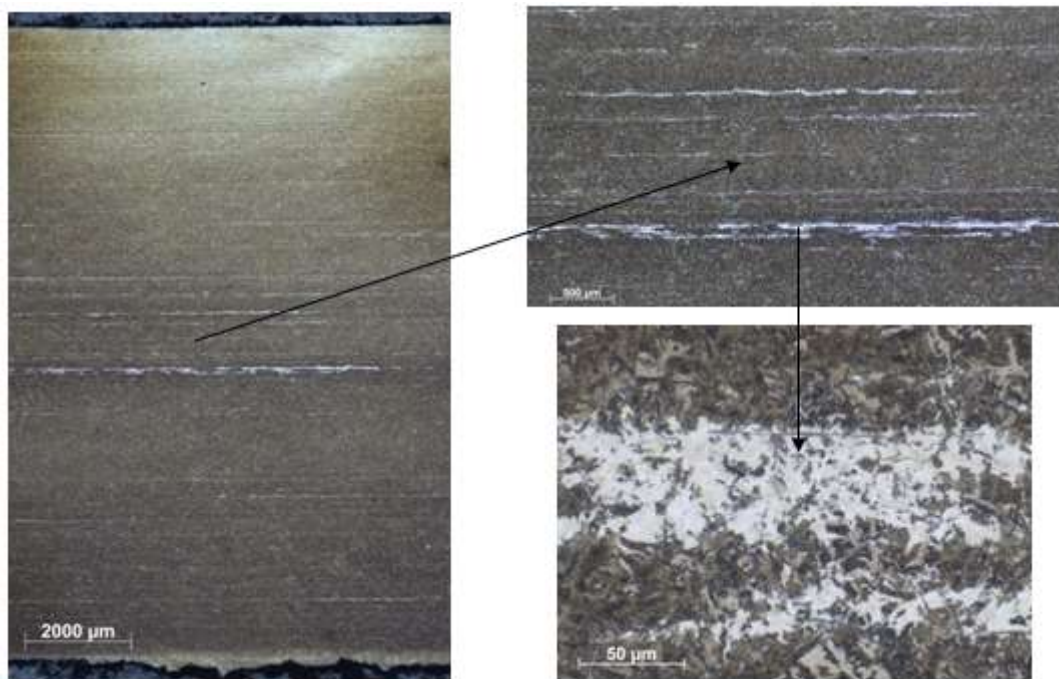


Figure 105 : Observation au microscope optique des structures en bande contenant de la martensite : acier 60Cr3 bainitique à différentes échelles après attaque au nital.

Le faible niveau de résistance au choc pour les structures bainitiques peut s'expliquer en partie par la présence des structures en bande des aciers 50CrMo4 et 60Cr3. Dans la bande ségrégée, nous sommes en présence de martensite (phase dure et fragile) dont la formation est

favorisée par un taux de carbone élevé et la présence des éléments carburigènes comme le manganèse, le chrome et le molybdène.

Par rapport à l'hydrogène, l'austénite non transformée en bainite aura conservé de l'ordre de 3 ppm masse (Figure 9). Cet hydrogène sera présent dans la martensite formée après la trempe à l'eau et participera, en fonction de son niveau de piégeage, à la rupture fragile (§I.10.1).

Dans le cas du 37MnB5, le phénomène de bande courte et discontinue ne se constate que dans la structure bainitique. Etant très localisé, nous pensons à une ségrégation locale en manganèse héritée de la solidification qui conduit, après la transformation bainitique, à une structure de trempe partielle suite au refroidissement dans l'eau. La Figure 106 présente à différentes échelles les bandes discontinues contenant des phases de trempe.

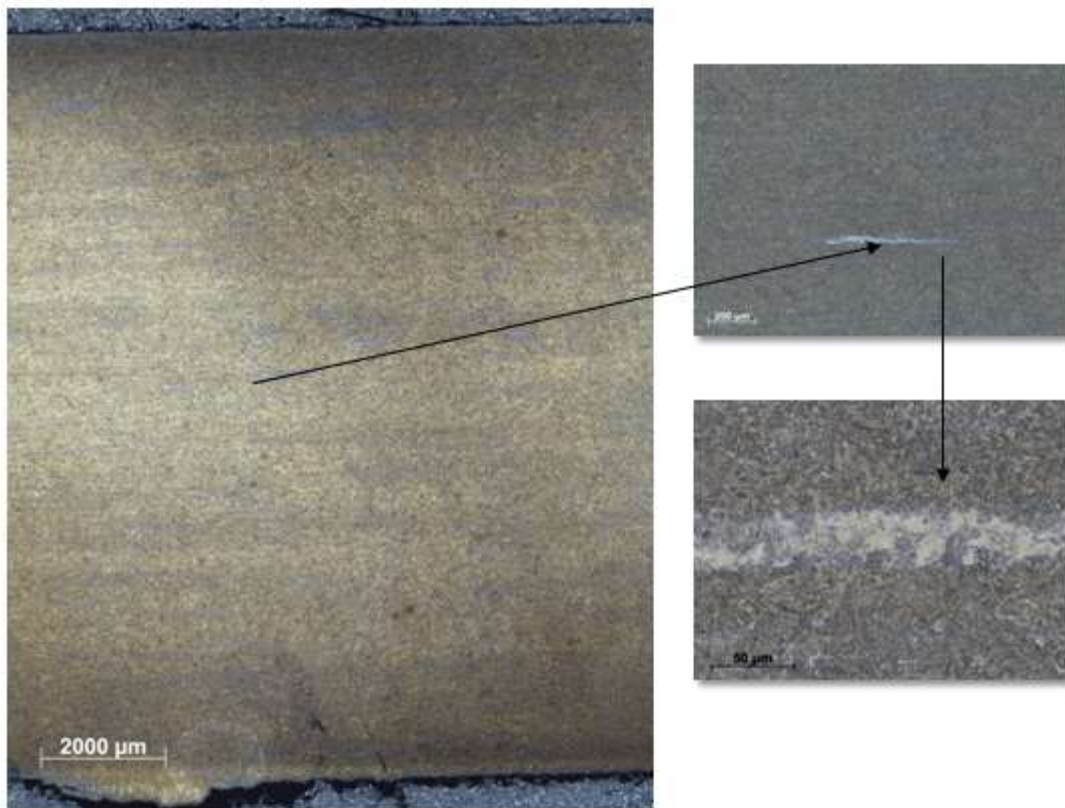


Figure 106 : Observation au microscope optique de la structure en bande discontinue dans l'acier 37MnB5 après trempe bainitique.

En microscopie optique, il n'est pas possible même à fort grossissement de comparer les structures bainitiques et les structures trempées-revenues. Dans le cas des bainites, il n'est pas possible d'en déterminer sa nature : bainite inférieure ou bainite supérieure ?

L'observation en sens long permet de visualiser la structure en bande et l'état inclusionnaire de l'acier. Il a été constaté une sensibilité accrue de la structure bainitique vis-

à-vis de la structure en bande qui apparaît de façon discontinue par rapport à la structure trempée-revenue.

Après le temps de maintien à la température isotherme, l'austénite résiduelle se transforme en martensite.

La structure en bande dans le 60Cr3 explique le manque de ductilité (A % inférieure à 10 %) en trempe bainitique ou en trempe martensitique suivie d'un revenu.

Que ce soit pour l'amélioration de la résistance au choc par la présence de phase dure ou pour limiter la concentration locale d'hydrogène qui restera piégé dans la martensite, la structure en bande constituée de martensite sera à éviter.

Ces observations confirment la nécessité d'avoir, pour des propriétés mécaniques données, une teneur en carbone maximum de 0,45 %. Moins pénalisant que le carbone, le manganèse doit être inférieur à 1,3 % et le molybdène limité à 0,2 % pour ne pas exacerber le phénomène de ségrégation locale conduisant à des phases de type martensitique.

### V.3.2. Observations faites au microscope électronique à balayage (MEB)

La Figure 107 présente les observations au MEB réalisées à mi rayon sur la section transversale des éprouvettes de diamètre 12 mm. Nous avons placé côte à côte la structure bainitique et la structure trempée suivie d'un revenu pour chacune des nuances.

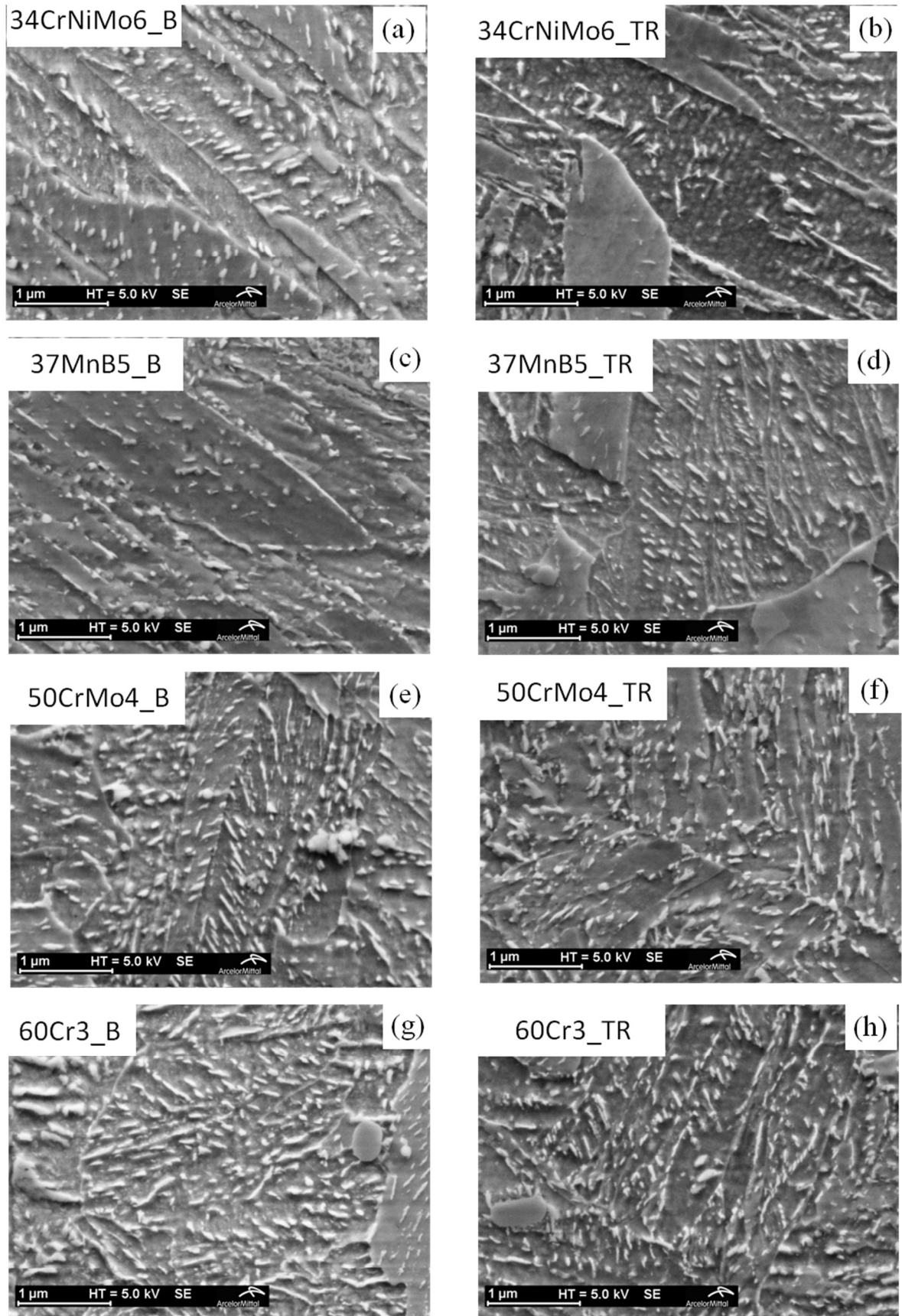


Figure 107 : Observation des microstructures au MEB : respectivement bainitique (B) et martensitique suivie d'un revenu (TR) pour les quatre nuances d'acier : 34CrNiMo6 (a) et (b) ; 37MnB5 (c) et (d) ; 50CrMo4 (e) et (f) et 60Cr3 (g) et (h).

La vue d'ensemble des micrographies au MEB révèle une microstructure de finesse équivalente (bainite ou martensite revenue) quels que soient les aciers. Il apparaît que la densité des carbures augmente avec la teneur en carbone.

Dans le cas de la trempe bainitique nous avons constaté, pour toutes les nuances, une bainite inférieure. Il n'a pas été vu de structure martensitique alors que la micrographie optique en a révélé lors de l'observation en sens long.

Les microstructures au MEB de zones particulières de la nuance 50CrMo4 (Figure 108) permettent de bien distinguer la différence de précipitation des carbures dans une structure bainitique par rapport à la précipitation dans une structure martensitique suivie d'un revenu. Dans les aiguilles de ferrite bainitique, la cémentite apparaît sous forme de bâtonnets de même orientation, formant un angle de l'ordre de  $60^\circ$  (Figure 108 (a) par rapport à l'axe long des plaques alors que dans la structure revenue, l'orientation des carbures se fait dans plusieurs directions dont une perpendiculaire à la figure (Figure 108 (b)).

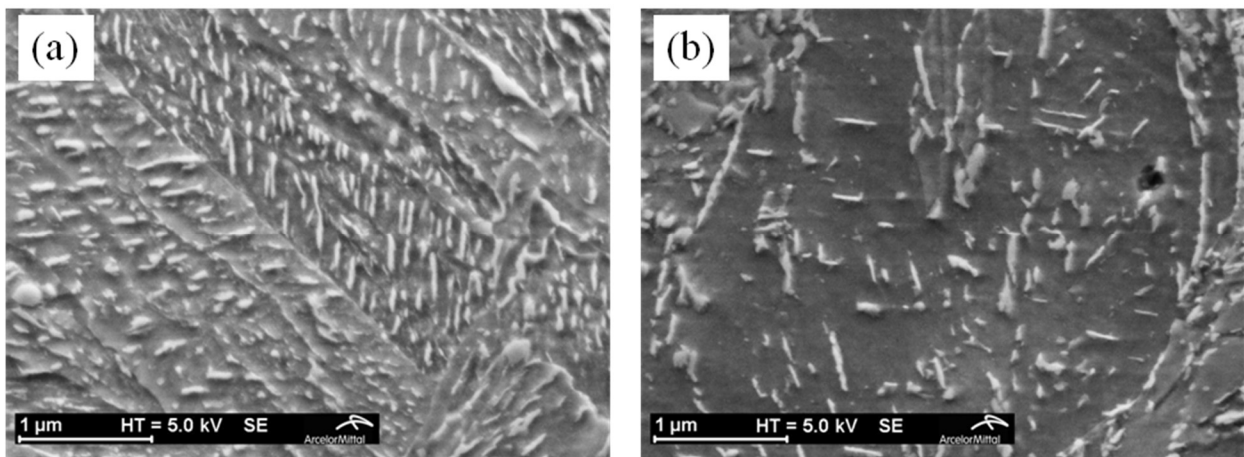


Figure 108 : Microstructure au MEB de la précipitation des carbures dans le cas de la bainite inférieure (a) à cœur et de la structure trempée suivie d'un revenu (b) à mi-rayon à partir de la nuance 50CrMo4.

L'observation des microstructures au MEB permet d'identifier les microstructures en fonction de l'orientation des carbures.

Dans la bainite inférieure ils sont orientés à  $60^\circ$  par rapport à l'axe long de la ferrite bainitique.

Dans la martensite suivie d'un revenu il y a plusieurs directions dans le plan mais aussi en perpendiculaire.

Pour l'ensemble de nos aciers nous avons obtenu de la bainite inférieure après la trempe en bain de sels.



### V.3.3. Caractérisation de la dureté

La mesure de dureté sous charge réduite HV1 a permis de réaliser pour une même nuance d'acier de diamètre 12 mm la cartographie des duretés sur un échantillon à structure martensitique (trempe dans de l'eau à 20°C) avec un échantillon à structure bainitique (refroidissement isotherme en bain de sels à 350°C au laboratoire R&D de Lisi).

Nous pouvons constater, comme sur l'acier 37MnB5, une dureté plus élevée à cœur après la trempe martensitique consécutive à la ségrégation en composition chimique lors de la solidification. A la suite de la transformation bainitique ce phénomène est lissé (Figure 109).

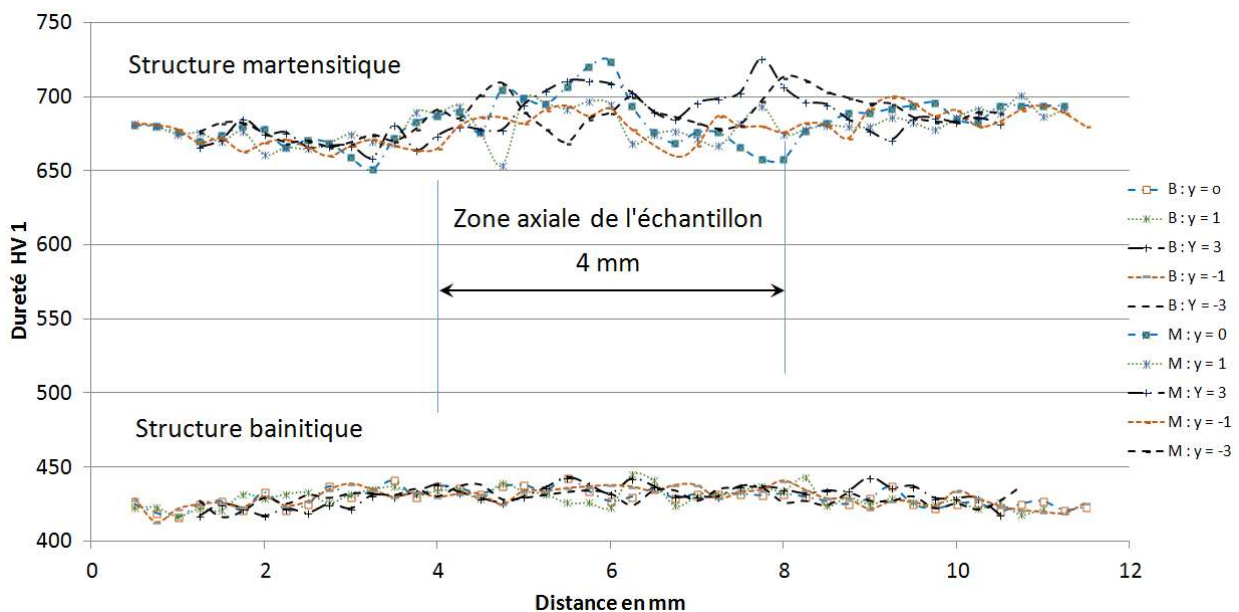


Figure 109 : Dureté HV 1 mesurée sur l'axe d'un échantillon de diamètre 12 mm à structure martensitique et à structure bainitique dans le cas de l'acier 37MnB5.

La transformation martensitique conserve l'hétérogénéité de composition chimique de l'austénite de départ qui se traduit par une dureté HV1 supérieure à cœur. Etant corrélée à la composition en carbone, la variation de dureté de la martensite traduit une variation de sa morphologie (lattes vers plaques lorsque le pourcentage en carbone augmente) et donc une capacité de piégeage de l'hydrogène localement différente (§I.10.1).

Pour les nuances testées industriellement, nous constatons une variation de dureté HV<sub>30</sub> équivalente pour la structure bainitique et la structure trempée suivie d'un revenu (Figure 110). Les mesures ont été réalisées sur la section transversale d'échantillons de diamètre 12 mm suivant l'axe.

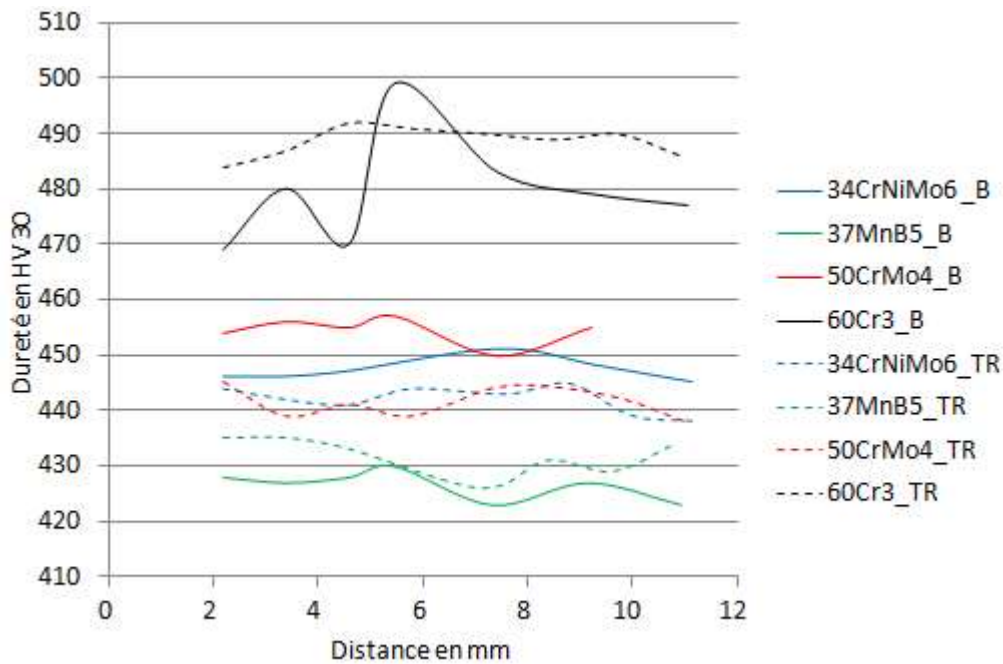


Figure 110 : Evolution de la dureté axiale des aciers 34CrNiMo6, 37MnB5, 50CrMo4 et 60Cr3 après un traitement de trempé suivi d'un revenu et après une trempé isotherme bainitique.

Les aciers 34CrNiMo6, 50CrMo4 et 37MnB5 présentent peu de dispersions quel que soit le traitement thermique réalisé. Par contre, cet effet est très marqué pour l'acier 60Cr3 bainitique où nous avons constaté la présence de structure en bande contenant de la martensite lors des observations au microscope optique.

Pour l'ensemble des échantillons traités, il n'a pas été détecté la présence d'austénite résiduelle par la diffraction des rayons X. A l'issue du temps de traitement à la température isotherme du bain de sels, l'austénite non transformée en bainite devient de la martensite lors de la trempé à l'eau.

L'opération de revenu après trempé martensitique et la transformation bainitique en condition isotherme permettent d'homogénéiser la dureté dans toute la section de l'acier.

L'hétérogénéité de dureté rencontrée à cœur dans les structures bainitiques à haut carbone est consécutive aux structures en bande contenant de la martensite après la trempé dans de l'eau.

#### V.3.4. Conclusion

L'étude des propriétés mécaniques des quatre aciers testés (34CrNiMo6, 37MnB5, 50CrMo4 et 60Cr3) montre qu'il est possible de réaliser des structures bainitiques inférieures par trempe isotherme en bain de sels.

Pour les aciers 34CrNiMo6 et 37MnB5, la résistance maximale de respectivement 1439 et 1373 MPa obtenues par trempe isotherme bainitique apporte les mêmes niveaux de ductilité et de résistance au choc que ces mêmes aciers en structure trempée suivie d'un revenu pour des résistances plus faible d'environ 30 MPa.

Les aciers à haute teneur en carbone (50CrMo4 et 60Cr3) présentent des structures en bande plus ou moins marquées liées à la ségrégation en composition chimique provenant de la solidification et du laminage de l'acier. L'hétérogénéité chimique consécutive à la structure en bande se matérialise par la variation locale de dureté de l'acier à structure martensitique ou bainitique. Dans le cas de la structure trempée, le revenu permet d'homogénéiser la dureté. Pour ce qui concerne la bainite, à l'issue du maintien à température isotherme l'austénite résiduelle présente dans les bandes ségréguées se transforme en martensite après refroidissement final par trempe à l'eau. Dans ce contexte, la structure bainitique inférieure possède une résistance au choc inférieure à celle obtenue par la structure trempée suivie d'un revenu.

Pour les résistances supérieures à 1500 MPa, une optimisation de la composition chimique des aciers est à réaliser pour limiter la teneur en carbone à 0,45 % afin d'atténuer d'une part, le phénomène de structure en bande inhérent au procédé de fabrication de l'acier et d'autre part, d'améliorer la résistance au choc par la diminution de la densité des carbures.

#### V.4. La résistance à la rupture fragile par l'hydrogène

Le chargement en hydrogène pour les essais de traction lente étagée et de mise sous tension est effectué par immersion des goujons pendant 5 heures dans une solution à 25 % de thiocyanate d'ammonium portée à 50 °C.

##### V.4.1. Les essais de traction lente étagée

Les essais ont été effectués sur des goujons M8 de longueur 50 mm.

Alors que la traction normale est réalisée par déplacement du mors mobile à vitesse constante (5 mm/min), la traction lente étagée consiste à imposer un allongement à l'éprouvette par période de temps. En pilotage, cela se traduit par un déplacement du mors mobile de 0,10

mm toutes les quinze minutes. Durant ce temps de 15 minutes, la contrainte dans le matériau diminuera traduisant le phénomène de relaxation.

Que ce soit pour la traction normale ou la traction lente étagée, il est enregistré l'effort de traction en N en fonction de l'allongement de l'éprouvette en mm.

La Figure 111 présente les courbes de traction obtenue sur des goujons M8 à vitesse de traction constante et en traction lente étagée pour l'acier 37MnB5 avec une microstructure bainitique.

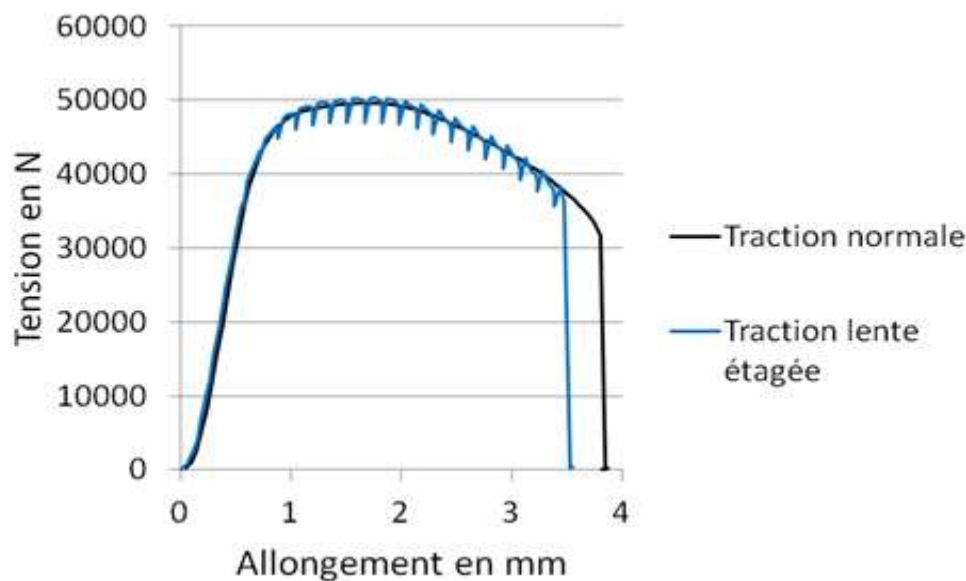


Figure 111 : Comparaison entre traction normale (vitesse constante 5 mm / min) et traction lente étagée (0.11 mm / toutes les 15 minutes).

Nous constatons que les courbes sont similaires avec un allongement à rupture plus court lors de la traction lente étagée qui pourrait s'expliquer par les temps de relaxation successifs.

En présence d'hydrogène, les temps de relaxation successifs vont permettre à celui-ci de diffuser. Localement, la concentration d'hydrogène atteindra un seuil critique provoquant l'amorçage d'une fissure puis sa propagation jusqu'à la rupture du goujon. La Figure 112 présente les courbes dans le cas du 37MnB5 en trempé bainitique isotherme avec ou sans chargement d'hydrogène. La perte d'allongement de 2,9 à 1,6 mm caractérise l'influence de l'hydrogène qui fragilise le matériau.

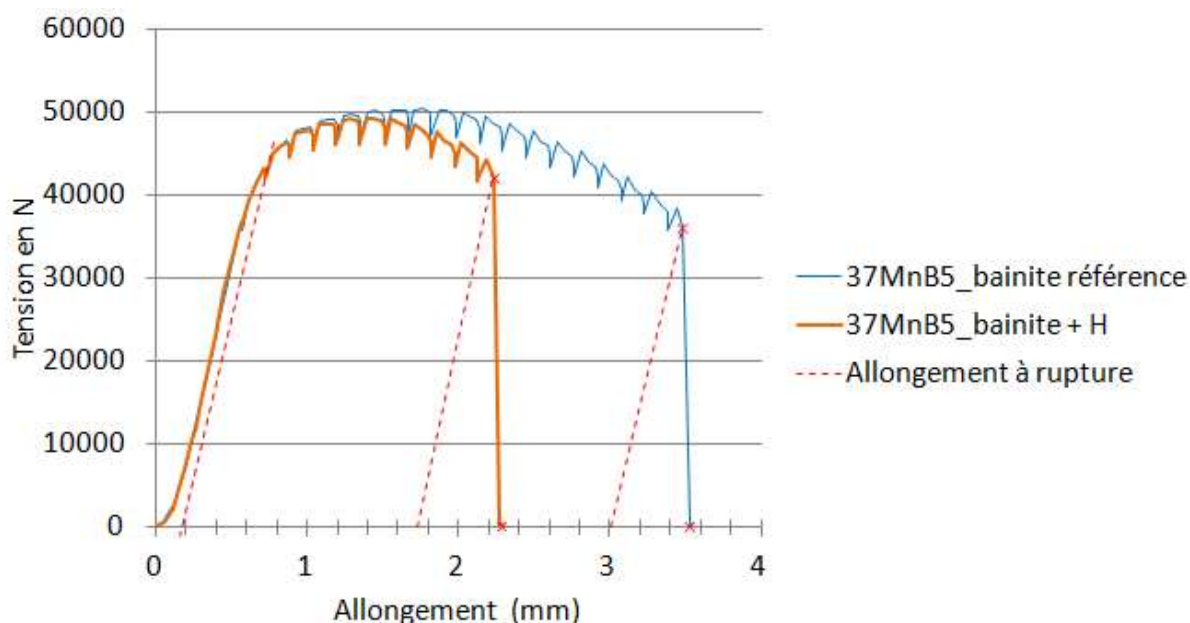


Figure 112 : Evolution de l'allongement à rupture lors d'une traction étagée lente avec et sans hydrogène pour l'acier 37MnB5 après un traitement bainitique.

Le Tableau 37 récapitule l'ensemble des résultats pour les quatre aciers étudiés en fonction du traitement thermique effectué : trempe martensitique suivie d'un revenu (TR) et trempe isotherme bainitique (B).

Tableau 37 : Evolution de l'allongement à rupture lors d'une traction étagée lente avec et sans hydrogène pour les 34CrNiMo6, 37MnB5, 50CrMo4 et 60Cr3 après un traitement de trempe suivie d'un revenu et après une trempe isotherme bainitique.

Martensite revenue	A (mm) sans H	A <sub>H</sub> (mm) avec H	Rapport A <sub>H</sub> / A
34CrNiMo6_TR	2,04	0,96	0,47
37MnB5_TR	2,02	0,06	0,03
50CrMo4_TR	1,63	0,07	0,04
60Cr3_TR	1,17	0	0

Bainite	A (mm) sans H	A <sub>H</sub> (mm) avec H	Ratio A <sub>H</sub> / A
34CrNiMo6_B	2,13	1,6	0,75
37MnB5_B	2,91	1,61	0,55
50CrMo4_B	1,79	0,52	0,29
60Cr3_B	1,06	0,27	0,25

Le rapport de l'allongement à la rupture en présence d'hydrogène par l'allongement sans hydrogène (A<sub>H</sub> / A) caractérise la sensibilité à la rupture fragile par l'hydrogène.

- Allongement sans ajout d'hydrogène

L'allongement à rupture sans apport d'hydrogène est meilleur dans le cas de la microstructure bainitique par rapport à la structure trempée suivie d'un revenu pour les nuances 34CrNiMo6, 37MnB5 et 50CrMo4. Il est à noter pour le 37MnB5 une augmentation significative de l'allongement pour la structure bainitique par rapport à la structure trempée revenue respectivement 2,91 et 2,02 mm. Ce fait est similaire à celui constaté lors de la traction sur éprouvette normalisée avec un allongement de 14,2 % pour la structure bainitique et 12,1 % pour la structure trempée suivie d'un revenu.

Pour le 60Cr3, l'allongement équivalent d'environ 1,1 mm pour les deux microstructures s'explique par la ségrégation en bande marquée qui est prépondérante.

- Allongement après chargement en hydrogène

L'allongement à rupture après chargement en hydrogène met en évidence, pour la trempée suivie d'un revenu, que seule la nuance 34CrNiMo6 très chargée en nickel possède un allongement d'environ 1 mm. Toutes les autres nuances présentent un allongement inférieur à 0,1 mm.

En structure bainitique, l'allongement à rupture après chargement d'hydrogène est de 0,25 mm pour la nuance 60Cr3, de 0,52 mm pour la nuance 50CrMo4. L'allongement équivalent (1,6 mm) du 34CrNiMo6 et du 37MnB5 est remarquable pour l'acier au bore.

Nous pouvons constater trois populations en fonction du ratio  $A_H / A$  : proche de 0, environ 0,25 et supérieur à 0,4. Ce critère sera repris lors de l'interprétation du résultat des essais de mise sous tension des goujons.

Traité aux mêmes niveaux de résistance, la structure bainitique présente un allongement à rupture, après chargement en hydrogène, supérieure à la structure trempée suivie d'un revenu.

En structure trempée suivie d'un revenu, hormis pour le 34CrNiMo6 très chargé en nickel, l'allongement à la rupture ne dépasse pas 0,1 mm.

En structure bainitique, l'allongement à la rupture du 34CrNiMo6 et du 37MnB5 est équivalent (1,6 mm) puis par ordre décroissant le 50CrMo4 et le 60Cr3.

#### V.4.2. Les essais de mise sous tension des goujons

La mise sous tension de chaque goujon chargé en hydrogène est réalisée sur le banc de serrage à la limite d'élasticité à laquelle il est ajouté une surcharge de 15 % de la charge nominale. Pour chaque configuration, l'essai comporte 7 échantillons. L'acier est considéré

comme non sensible à la rupture fragile par l'hydrogène lorsqu'il n'est pas constaté de rupture après 48 heures de maintien sous charge.

Nous pouvons constater une amélioration significative de la résistance à la rupture par l'hydrogène pour les goujons avec une structure bainitique par rapport aux goujons avec une structure trempée suivie d'un revenu (Tableau 38). Nous avons repris dans ce tableau les valeurs de Rm mesurées sur les éprouvettes normalisées.

Tableau 38 : Nombre de goujons cassés après chargement en hydrogène lors de la mise sous tension à la limite d'élasticité.

Martensite revenue	Casse	commentaire	Rm en MPa
34CrNiMo6_TR	0 / 7		1406
37MnB5_TR	7 / 7	Casse au serrage	1348
50CrMo4-TR	3 / 7	Casse entre 1 h et 24 h	1431
60Cr3_TR	7 / 7	Casse au serrage	1574

Bainite	Casse	commentaire	Rm en MPa
34CrNiMo6_B	0 / 7		1439
37MnB5_B	0 / 7		1373
50CrMo4-B	1 / 7	Casse à 1 h	1502
60Cr3_B	1 / 7	Casse entre 24 h et 72 h	1540

La structure trempée suivie d'un revenu montre une grande sensibilité à la rupture fragile par l'hydrogène hormis pour le 34CrNiMo6 qui ne présente pas de casse.

La structure bainitique présente une résistance à la rupture fragile par l'hydrogène supérieure à la structure trempée suivie d'un revenu. Le comportement de l'acier 37MnB5 est équivalent à celui de l'acier 34CrNiMo6.

Les essais de mise sous tension de goujon après chargement en hydrogène montrent la supériorité de la structure bainitique par rapport à la structure trempée suivie d'un revenu.

Hormis pour la nuance 34CrNiMo6 pour laquelle il n'a pas été constaté de rupture, les autres nuances trempées suivies d'un revenu sont fragiles.

En structure bainitique, aucune rupture ne s'est produite pour les nuances 34CrNiMo6 et 37MnB5 ayant respectivement une Rm de 1439 et 1373 MPa.

Bien qu'une casse de goujon se soit produite pour chacun des aciers 50CrMo4 et 60Cr3, nous pouvons considérer le résultat encourageant au vu des Rm de ces aciers, respectivement 1502 et 1540 MPa.

### V.4.3. Conclusion

Que ce soit lors des essais sous traction lente étagée ou lors des essais de mise sous tension, la structure bainitique inférieure a montré sa capacité à limiter le risque de rupture fragile par l'hydrogène.

Nous avons rapproché les résultats lors de la mise sous tension des goujons à ceux obtenus lors des essais de traction lente étagée après chargement en hydrogène (Figure 113).

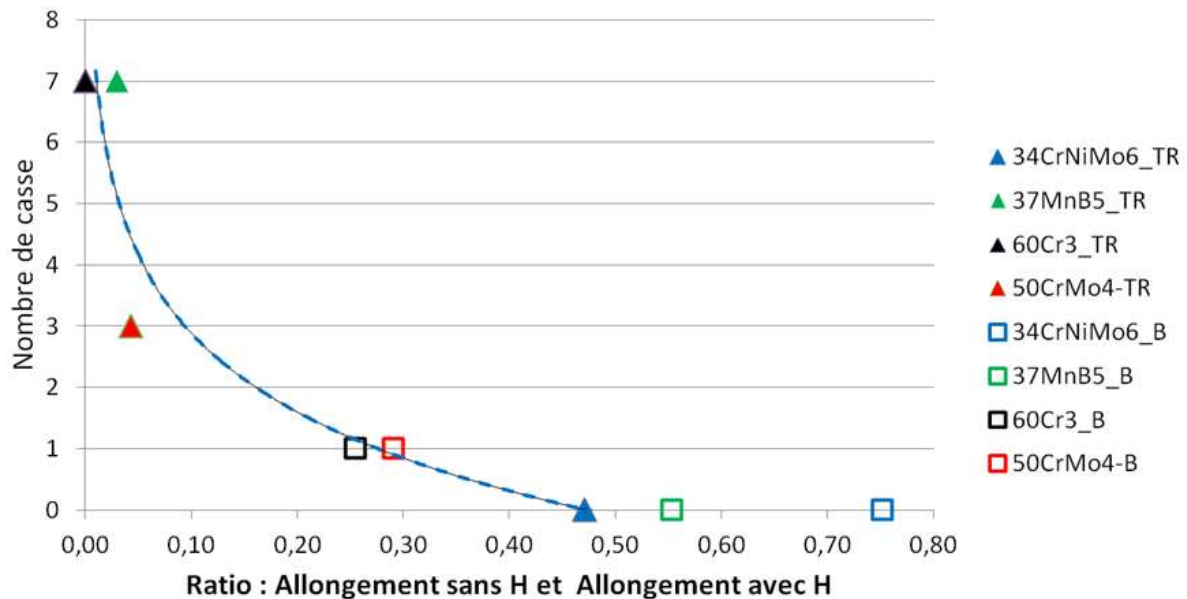


Figure 113 : Relation entre le nombre de ruptures après le chargement en hydrogène lors de l'essai de mise sous tension et le ratio de l'allongement à rupture avec et sans hydrogène lors des tractions lentes étagées : structure trempée suivie d'un revenu TR et structure bainitique B

La courbe de tendance montre la relation qui existe entre les ruptures lors de l'essai de mise sous tension et le rapport de l'allongement à rupture lors des tractions lentes étagées. Sur la base de ce résultat, qui reste à confirmer par une population d'échantillons plus importante, un ratio entre allongement à la rupture avec et sans hydrogène supérieur à environ 0,45 est à rechercher pour éviter les risques de rupture fragile liées à l'hydrogène.

Les résultats pour les aciers bainitiques avec une Rm aux environs de 1500 MPa (50CrMo4 et 60Cr3) sont encourageants. L'optimisation de la composition chimique de ces aciers est envisageable par OptiCompo.



## V.5. Détermination des nuances types par classe de fixation avec OptiCompo

### V.5.1. Les contraintes imposées dans OptiCompo

Suite à l'étude des propriétés mécaniques, des microstructures et de la sensibilité à la rupture fragile par hydrogène, nous avons dressé la liste des paramètres à prendre en compte simultanément pour optimiser la composition chimique de l'acier apte à être déformé à froid après le recuit globulaire et permettant d'obtenir par refroidissement isotherme en bain de sels une bainite inférieure (Tableau 39).

Tableau 39 : Paramètres pris en compte pour l'optimisation des nuances d'acier.

	Inconvénients
Température du bain de sels	Température fixée en fonction de la dureté visée, Contrôle précis de la température.
Diamètre des pièces	Diamètre limité à 12 mm pour l'optimisation
Tolérance HRC - 4 ( $\alpha'$ -J13)	J critique = 13 mm pour le diamètre 12 mm Pas de bainite inférieure à cœur.
$C \leq 0,45 \%$	Structure en bande, Ségrégation axiale, Résistance après recuit.
$Mn \leq 1,3 \%$	Structure en bande discontinue, Résistance après recuit.
$Si \leq 0,01 \%$	Résistance après recuit.
$Cr \leq 1,2 \%$	Augmente le temps de fin de transformation bainitique, Structure en bande continue.
$8.10^{-4} < B < 5.10^{-3} \%$	Doit être libre pour être efficace sur la trempabilité, Nécessite l'ajout d'aluminium et de titane.
$Mo \leq 0,2 \%$	Difficile à remettre complètement en solution lors de l'austénitisation, Favorise l'apparition de grain de martensite.
Ni	Coûts, Résistance après recuit, Augmente le temps de fin de transformation bainitique.

### V.5.2. Détermination de la température BDS

La valeur maximum des éléments étant fixée, l'intégration de ces contraintes dans l'équation qui donne la dureté de la bainite en fonction de la température de transformation isotherme et de la composition chimique de l'acier permet de situer les domaines possibles pour chaque classe de fixation.

La Figure 114 présente la dureté maximum possible de la bainite en fonction de la température de transformation isotherme comprise entre 300 et 400 °C dans la plage de composition chimique que nous avons pris en compte pour établir la régression (§ IV.3.3). La dureté minimum de la bainite correspond à un alliage contenant 0,37 % C et 0,9 % Mn, la dureté maximum aux valeurs maximums des éléments du Tableau 39.

Le résultat des simulations (Tableau 30) a montré que le critère de distance Jominy n'était pas respecté pour les aciers 37MnB5, 50CrMo4 et 60Cr3. Cependant les résultats lors de l'essai en bain de sels n'ont pas mis en évidence d'hétérogénéité de microstructure et de dureté. Nous testerons donc une tolérance entre la dureté de référence de la martensite et celle de l'acier à la distance Jominy critique de -4 HRC.

Nous pouvons constater que le domaine correspondant à la classe 12-9, dont la dureté doit être comprise entre 385 HV et 435 HV, est relativement restreint pour les températures isothermes comprises entre 350 et 370°C. Dans cette plage de température, la dureté sera toujours supérieure à 400 HV. Le choix de la température du bain de sels sera de 360, 370°C et 380°C. La valeur cible de dureté de la bainite sera de 400HV.

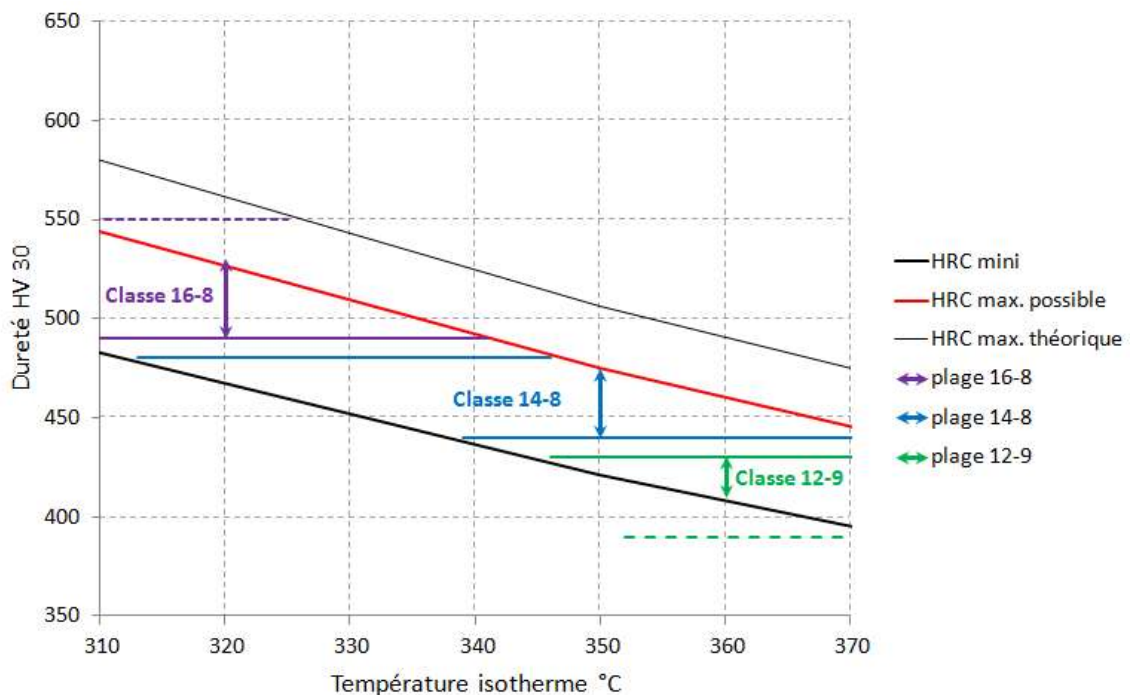


Figure 114 : Relation entre la température de transformation bainitique et la dureté pour les classes de fixation 12-9, 14-8 et 16-8.

Dans le cas de la classe 14-8, dont la dureté doit être comprise entre 420 HV et 480 HV, le domaine est important et offre le plus de possibilité d'optimisation. Le choix de la température du bain de sels sera de 340 et 360°C. La valeur cible de dureté de la bainite sera de 450HV.

Enfin, la classe 16-8, dont la dureté doit être comprise entre 490 HV et 550 HV, le domaine est à nouveau restreint du fait de la limitation en carbone. Le choix de la température du bain de sels sera de 320 et 330°C. A ces températures, il sera difficile de respecter l'écart de température de 30°C avec la température  $M_s$  sans augmenter la valeur du carbone au-delà de 0,45 %. La limitation du carbone à 0,45 % sera compensée pour baisser  $M_s$  par le manganèse, le chrome, le molybdène voir le nickel. La valeur cible de dureté de la bainite sera de 500 HV.

La définition du domaine d'étude pour chacune des classes de fixation montre, avec les contraintes identifiées sur la composition chimique, qu'une température de bain de sels doit être affectée à chaque classe :

360 à 380°C pour la classe 12-9 ; 330 à 360°C pour la classe 14-8 et 320 à 330°C pour la classe 16-8.

### V.5.3. Les simulations effectuées

#### V.5.3.1.V.5. Les simulations pour la classe 12-9

Le Tableau 40 présente les solutions proposées par OptiCompo pour la classe 12-9. Nous avons indiqué la valeur maximale en manganèse imposée à OptiCompo entre parenthèses.

Tableau 40 : Optimisation de la composition chimique de la classe 12-9 avec OptiCompo.

	T <sub>BDS</sub> en °C	Recuit MPa	Tol. HRC	% C	% Mn	% Cr	% Mo	HV30 Cal.
37MnB5	360	547	-3	0,38	1,4	0,28	0	403
Classe 12-9 HV > 400	360	537	0	0,39	1,3 (1,3)	1,2 (1,2)	0	441
	360	510	-3	0,39	1,1 (1,3)	0,8 (1,2)	0	431
	360	507	-4	0,40	1 (1,2)	0,7 (1,2)	0	429
	370	511	0	0,39	1,3 (1,3)	1,2 (1,2)	0	428
	370	506	-4	0,39	1 (1,2)	0,8 (1,2)	0	417
	380	527	0	0,38	1,2 (1,2)	1,2 (1,2)	0	413
	380	513	-3	0,39	1 (1,2)	0,9 (1,2)	0	407
Possible	370	504	-3	0.39	1	0,9	0	422

Quelque soit la température du BDS entre 360 et 380°C, la teneur en carbone est de 0,39 %. La baisse de Rm après recuit est essentiellement liée à la baisse de la teneur en manganèse. La solution à 370°C apporte un bon compromis entre Rm après recuit qui sera bien inférieure à 550 MPa et une dureté finale supérieure à 410 HV.

### V.5.3.2. Les simulations pour la classe 14-8

Le Tableau 41 présente les solutions proposées par OptiCompo pour la classe 12-9. Nous avons indiqué la valeur maximale en manganèse, chrome et molybdène imposée à OptiCompo entre parenthèses.

Tableau 41 : Optimisation de la composition chimique de la classe 14-8 avec OptiCompo.

	T <sub>BDS</sub> en °C	Recuit MPa	Tol. HRC	% C	% Mn	% Cr	% Mo	HV30 Cal.
50CrMo4	350	556	-4	0,5	0,7	1	0,2	452
Classe 14-8 HV > 450	340	537	-1	0,42	1,3 (1,3)	1,2 (1,2)	0	474
	340	539	-2	0,42	1,3 (1,3)	0,9 (1,2)	0	467
	350	530	-2	0,40	1,3 (1,2)	0,9 (1,2)	0	450
	350	515	-3	0,42	1 (1,2)	0,9 (1,2)	0	451
	350	505	-4	0,43	0,9 (1,3)	0,9 (1,2)	0	450
	360	534	-3	0,45	1 (1,3)	1,2 (1,2)	0	447
	360	512	-2	0,45	0,7 (1,2)	1,2 (1,2)	0,16 (0,2)	450
	360	517	0	0,40	0,9 (1,2)	1,2 (1,2)	0,16 (0,2)	447
Solution	350	502	-4	0,42	1	1	0	450

Quelle que soit la température du BDS entre 340 et 360°C, la teneur en carbone est comprise entre 0,4 et 0,45 %. Comme pour la classe 12-9, la baisse de Rm après recuit est essentiellement liée à la baisse de la teneur en manganèse. La solution à 350 °C apporte un bon compromis entre Rm après recuit qui sera bien inférieure à 550 MPa et une dureté finale supérieure à 450 HV.

### V.5.3.3. Les simulations pour la classe 16-8

Pour les Rm supérieures à 1600 MPa, la nécessité de baisser la température du bain de sels à des valeurs inférieures à 330°C pour obtenir la dureté de bainite ne permet plus de

respecter l'écart de température de 30°C avec la température  $M_s$ . Cet écart sera pris à 20 °C pour les simulations. Dans la mesure où le maxi des éléments donne une température  $M_s$  calculée de 294°C, il n'a pas été possible de trouver de solution satisfaisante dans un BDS à 320 °C sans modifier la teneur maximum en carbone qui devient 0,46 %.

Le Tableau 42 présente les solutions proposées par OptiCompo pour la classe 12-9. Nous avons indiqué la valeur maximale en manganèse, chrome et molybdène imposée à OptiCompo entre parenthèses.

Tableau 42 : Optimisation de la composition chimique de la classe 16-8 avec OptiCompo.

	T <sub>BDS</sub> en °C	Recuit MPa	Tol. HRC	% C	% Mn	% Cr	% Mo	HV30 Cal.
50CrMo4	350	556	-4	0,5	0,7	1	0,2	452
Classe 16-8 HV > 500	320	537	-2	0,46 (0,46)	1,3 (1,3)	0,6 (1,2)	0,1 (0,2)	500
	320	548	0	0,46 (0,46)	1,3 (1,3)	0,6 (1,2)	0,12 (0,2)	503
	330	522	-4	0,45 (0,45)	0,8 (1,3)	1,2 (1,2)	0,11 (0,2)	500
	330	516	-4	0,45 (0,45)	0,7 (1,3)	1,2 (1,2)	0,17 (0,2)	500
Solution	330	516	-4	0,45	0,7	1,2	0,15	500

La solution proposée permet d'obtenir un  $M_s$  de 309 °C. L'ajout de molybdène devient nécessaire afin d'obtenir la trempabilité de l'acier tout en préservant une aptitude de déformation à froid acceptable en baissant le manganèse. L'action du nickel n'a pas été explorée car l'amélioration de la trempabilité de l'acier se ferait au détriment de sa déformabilité.

#### V.5.4. Conclusion

Le résultat des simulations pour les trois classes d'acier met en évidence des compositions chimiques qui s'inscrivent dans les fourchettes de réalisation demandées par l'aciérie.

En proposant un acier avec des fourchettes minimum et maximum pour chaque élément (Tableau 43), nous avons regardé la possibilité de l'utiliser pour les trois classes de fixation. Nous avons pris la composition chimique au maximum pour la classe 12.9 et au minimum pour les classes 14.8 et 16.8.

Tableau 43 : Composition chimique d'un acier satisfaisant aux classes de fixation 12-9, 14-8 et 16-8.

Classe	Cible HV	BDS °C	Recuit MPa	Tol. HRC	Min. Max.	% C	% Mn	% Cr	% Mo	
						0,41 0,45	0,7 0,8	1,1 1,2	0,14 0,17	
12.9	HV > 410	380	525	-4	Max.	0,45	0,8	1,2	0,17	422
14.8	HV > 450	360	503	-4	Min.	0,41	0,7	1,1	0,14	443
16.8	HV > 500	330	503	-4	Min.	0,41	0,7	1,1	0,14	494

Il apparait que l'acier permet de réaliser les trois classes de fixation tout en respectant le critère d'aptitude à la déformation : en haut de dureté pour la classe 12.9 et en bas de dureté pour les classes 14.8 et 16.8. Cette simulation ne tient pas compte de l'influence des autres éléments dans l'acier qui, même à des teneurs résiduelles, vont augmenter la résistance de l'acier à l'état recuit mais aussi la dureté de la bainite.

Dans les conditions de réalisation d'OptiCompo et des contraintes en composition chimique apportée, la simulation par OptiCompo permet de situer de manière satisfaisante les aciers pour réaliser les classes 12-9, 14-8 et 16-8. Alors qu'il est nécessaire d'avoir une température de bain de sels spécifique pour chacune de ces classes, nous constatons qu'il est possible de déterminer une composition chimique pour satisfaire aux trois classes de fixation.

Cette approche permet de valider la trempe en bain de sels pour réaliser la bainite inférieure apte à la déformation frappe à froid après recuit et possédant les duretés souhaitées.

La réalisation de coulées de laboratoire sous forme de lingotins sur la base de la nuance optimisée permettra, après son soudage sur une billette porteuse et son laminage, de vérifier les résultats à moindre frais avant d'envisager une coulée industrielle de 140 tonnes.

## V.6. Les essais de revêtement par PVD

Bien que la structure bainitique inférieure soit mieux adaptée que la martensite revenue pour l'application vis à haute limite d'élasticité vis-à-vis de son aptitude à limiter le phénomène de fragilisation par l'hydrogène, il s'avère nécessaire de prévoir une protection contre la corrosion, source potentielle d'hydrogène dans l'environnement de la vis.

Parmi les matériaux susceptibles de fournir une protection sacrificielle, les alliages d'aluminium sont des candidats intéressants [101]. Des travaux déjà réalisés au sein du laboratoire LERMPS dans le cadre du projet ANR Nanoprotec en partenariat avec le LASIE notamment ont montré l'intérêt du procédé de pulvérisation cathodique magnétron pour la réalisation de revêtements multicouches nanostructurés de type AlX-AlY, où X est un métal destiné à améliorer les propriétés mécaniques de l'aluminium et sa résistance à la piqûration et Y est un métal réactif destiné à déstabiliser la couche de passivation pour maintenir le caractère sacrificiel du revêtement. Les travaux de Nanoprotec ayant également montré la quasi absence d'effet lié à la nanostructuration des couches au plan mécanique, nous avons choisi ici de développer des revêtements ternaires Al-X-Y en choisissant le zirconium comme élément destiné à renforcer les propriétés mécaniques de l'aluminium et le zinc comme métal réactif [102].

### **V.6.1.Méthodes expérimentales**

#### **V.6.1.1. Réacteur de dépôt**

Les revêtements Al-Zr-Zn ont été réalisés au sein d'un réacteur Alcatel SCM 650 (Figure 115) d'un volume d'environ 100 litres équipé de 4 sources magnétron de diamètre 200 mm alimentées par des générateurs Advanced Energy Pinnacle pilotables en intensité, en tension ou en puissance. Un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe turbomoléculaire conduisant à une vitesse de pompage de 1400 l/h permet de réaliser un vide secondaire correspondant à une pression inférieure à  $10^{-3}$  Pa. Le réacteur est équipé de débitmètres massiques MKS et de jauges penning et pirani Edwards ainsi que d'une jauge absolue MKS Baratron. Le débit d'argon injecté au sein du réacteur est de 20 sccm, ce qui conduit à une pression d'argon de 0.2 Pa environ. Un porte échantillon rotatif (12 tours/minute) situé à une distance de 130 mm des cibles permet la réalisation d'alliages en pulvérisant simultanément 2, 3 ou 4 des cibles. La puissance dissipée sur les deux cibles en aluminium est de 500 W et celles dissipées sur la cible de zirconium et la cible de zinc sont comprises respectivement entre 0 et 300 W (Zr) et entre 0 et 200 W (Zn). Les substrats utilisés sont systématiquement des plaques de verre de  $75 \times 25 \times 2$  mm<sup>3</sup> et des carrés de  $50 \times 50$  mm<sup>2</sup> de tôles d'acier IF de 0,8 mm d'épaisseur. L'épaisseur des différents revêtements est quant à elle voisine de 10 µm.



Figure 115 : vue d'ensemble du réacteur Alcatel SCM 650 équipé de 4 cibles de diamètre 200 mm.

#### V.6.1.2. Essais de corrosion

Les essais de corrosion ont été réalisés à partir d'un banc consistant en une cellule de verre équipée d'une contre électrode en platine, de différents orifices permettant le positionnement de l'échantillon face à l'électrolyte, l'introduction d'une électrode de référence au calomel saturé et d'un tuyau injectant de l'air pulsé afin de réaliser les mesures dans une solution aérée (Figure 116 (b)). L'électrolyte est une solution saline titrant 30 g/l NaCl. La procédure adoptée pour les essais de corrosion consiste en une mesure du potentiel à l'abandon pendant 1h suivie d'un balayage de potentiel de -250 mV à + 250 mV par rapport au potentiel à l'abandon (vitesse de balayage :  $0,166 \text{ mV.s}^{-1}$ ) afin de déterminer les potentiel et courant de corrosion selon la méthode de Tafel. L'alimentation utilisée est un potentiostat AMETEK PARSAT 4000.



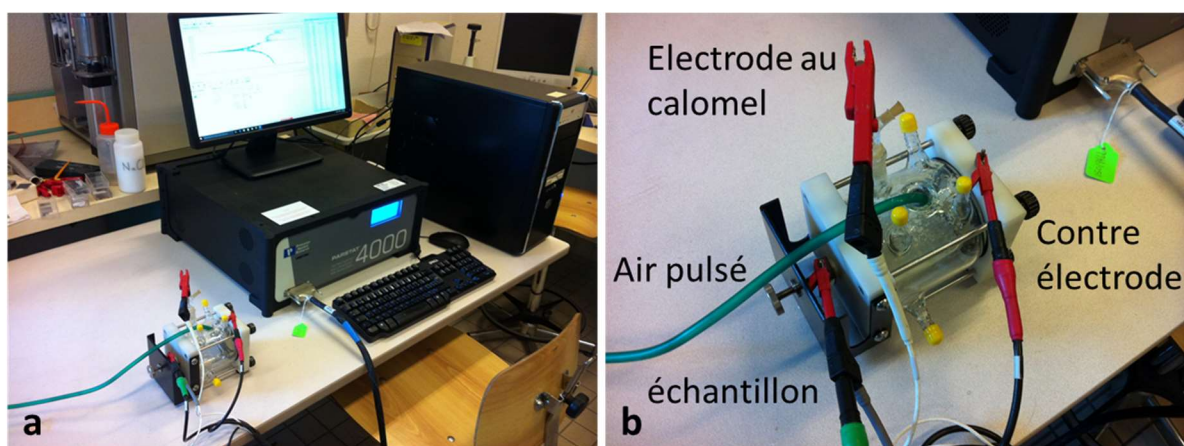


Figure 116 : vue d'ensemble du banc de corrosion (a) et détail de la cellule utilisée (b).

### V.6.2. Synthèse et caractérisation métallurgique des revêtements

Dans un premier temps, des revêtements d'aluminium, de zinc et de zirconium purs ont été réalisés dans les conditions standards afin de servir de témoins pour les essais de corrosion. De la même façon, quelques compositions de revêtements d'alliages binaires Al-Zr et Al-Zn ont été réalisées. Enfin, des séries de revêtements d'alliages ternaires ont été déposées en maintenant des compositions en zirconium voisines de 4, 9 et 14 at.% et en faisant varier la teneur en Zn de chaque série.

#### V.6.2.1. Revêtements témoins

Les revêtements témoins ont été réalisés à une pression de 0,2 Pa avec une intensité dissipée sur les cibles de 2,5 A. La Figure 117 présente les diffractogrammes réalisés sur les différentes couches déposées sur tôles d'acier. Les revêtements présentent les structures d'équilibre, c'est-à-dire cubique à faces centrées pour l'aluminium et hexagonale compacte pour le zinc et le zirconium. On observe également que le revêtement de zirconium présente une forte texture (002)Zr tandis que les revêtements d'aluminium et de zinc ne présentent pas de texture particulière. Enfin, nous pouvons remarquer que les raies (200)Al et (110)Fe ainsi que les raies (220)Al et (200)Fe se situent approximativement aux mêmes angles de diffraction.

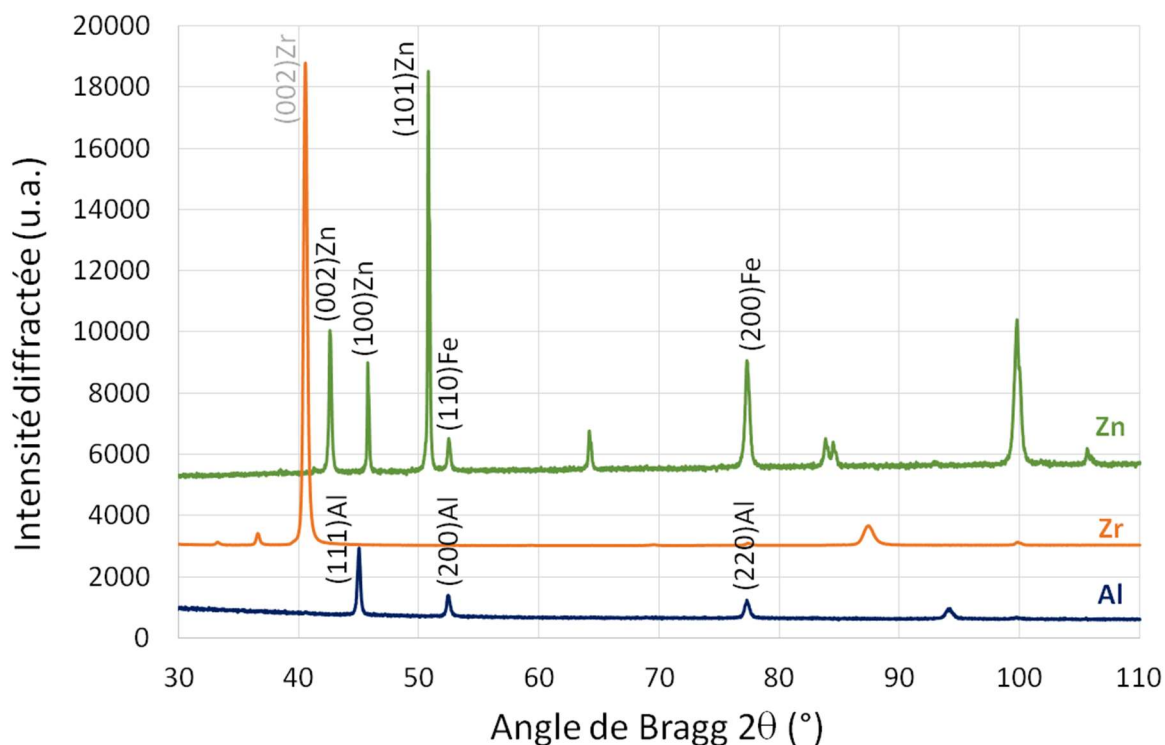


Figure 117 : Diffractogrammes des rayons X réalisés en configuration  $\Theta/2\Theta$  sur les revêtements témoins d'aluminium, de zirconium et de zinc déposés sur tôles d'acier.

La Figure 118 présente les fractographies de ces différentes couches déposées sur verre. Le zirconium et l'aluminium montrent une morphologie colonnaire marquée tandis que le revêtement de zinc met en évidence une morphologie granulaire associée à une nanoporosité.

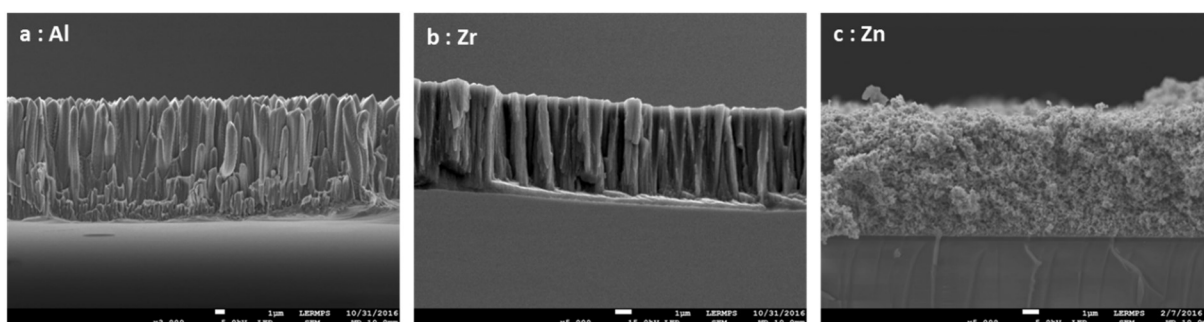


Figure 118 : fractographies électroniques des revêtements témoins d'aluminium (a), de zirconium (b) et de zinc (c) déposés sur verre.

### V.6.2.2. Revêtements d'alliages binaires

#### a) Revêtements d'alliages Al-Zn

La Figure 119 présente les diffractogrammes des rayons X réalisés sur deux couches d'alliages Al-Zn. Les spectres de diffraction de l'aluminium ainsi que ceux du zinc et du substrat en acier sont également mis comme références. L'enrichissement en zinc des couches entraîne un déplacement des raies de diffraction vers les grands angles, ce qui traduit une diminution du paramètre de maille liée à un rayon atomique du zinc inférieur à celui de l'aluminium. Par ailleurs, le revêtement titrant 5,5 at.% Zn est une solution solide cubique à faces centrées dérivée de l'aluminium tandis que celui qui contient 18,4 a.% Zn est constitué d'un mélange de phases cubique à faces centrées dérivée de l'aluminium et hexagonale compacte dérivée du zinc, démontrant ainsi que la limite de solubilité du zinc dans l'aluminium a été dépassée. Ce comportement est relativement éloigné de celui communément observé pour les revêtements d'alliages déposés par pulvérisation cathodique magnétron qui conduisent généralement à des solutions solides monophasées sursaturées, cristallisées ou amorphes, mais est conforme aux travaux déjà réalisés sur les revêtements d'alliages Al-Zn [101]. Nous pouvons d'ailleurs constater que la microstructure évolue peu avec la teneur en zinc, ce qui se traduit par une largeur à mi-hauteur des raies de diffraction quasiment indépendante de la composition de la couche.

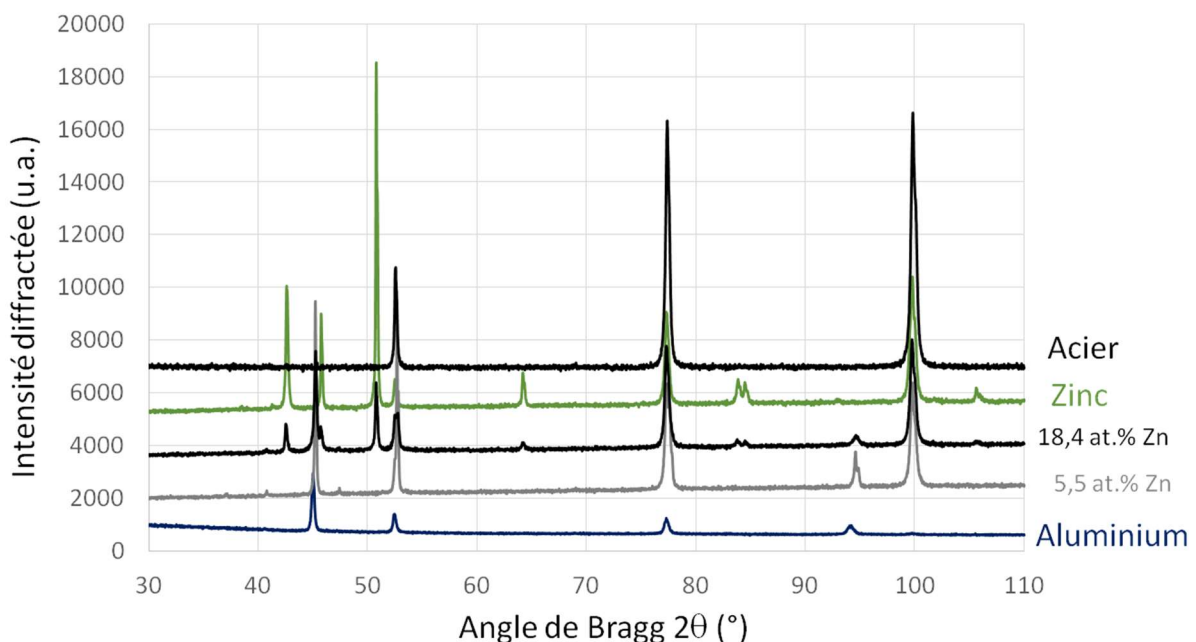


Figure 119 : Diffractogrammes des rayons X réalisés en configuration  $\Theta/2\Theta$  sur les revêtements d'alliages binaires Al-Zn. Les références de revêtements d'aluminium et de zinc ainsi que du substrat en acier non revêtu sont également présentées.

Les fractographies électroniques réalisées à partir de couches Al-Zn déposées sur verre (Figure 120) montrent que pour une teneur de 5,5 at.% Zn, la morphologie colonnaire est proche

de celle de l'aluminium tandis que le revêtement titrant 18,6 at.% Zn présente une morphologie mixte, granulaire et colonnaire, se rapprochant de celle du zinc.

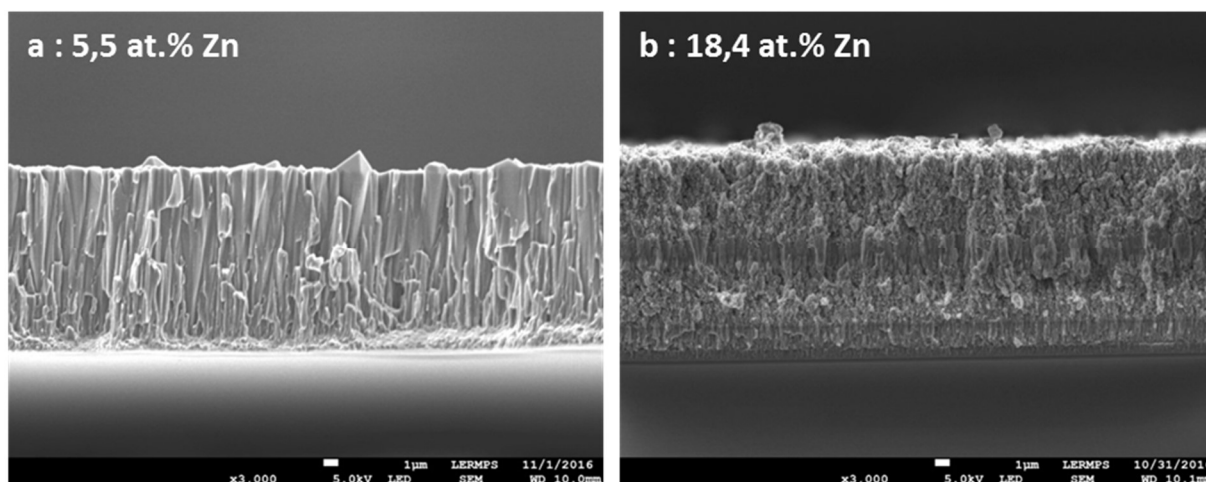


Figure 120 : fractographies électroniques réalisées à partir des couches d'alliages binaires Al-Zn titrant 5,5 at.% Zn (a) et 18,4 at.% Zn (b) déposées sur verre.

#### b) Revêtements d'alliages Al-Zr

Les diffractogrammes des rayons X réalisés à partir de revêtements d'alliages binaires Al-Zr déposés sur verre sont présentés Figure 121. L'augmentation de la teneur en zirconium conduit à un léger déplacement des raies de diffraction vers les petits angles, ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille cohérente avec un rayon atomique du zirconium supérieur à celui de l'aluminium. Par ailleurs, l'effet le plus marquant est l'augmentation progressive de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction qui traduit un affinement considérable de la microstructure de la couche qui entraîne son amorphisation pour une teneur en zirconium de l'ordre de 30 at.%. Ce comportement est conforme à la majorité des observations effectuées sur les revêtements d'alliages et plus particulièrement pour les revêtements d'alliages d'aluminium.

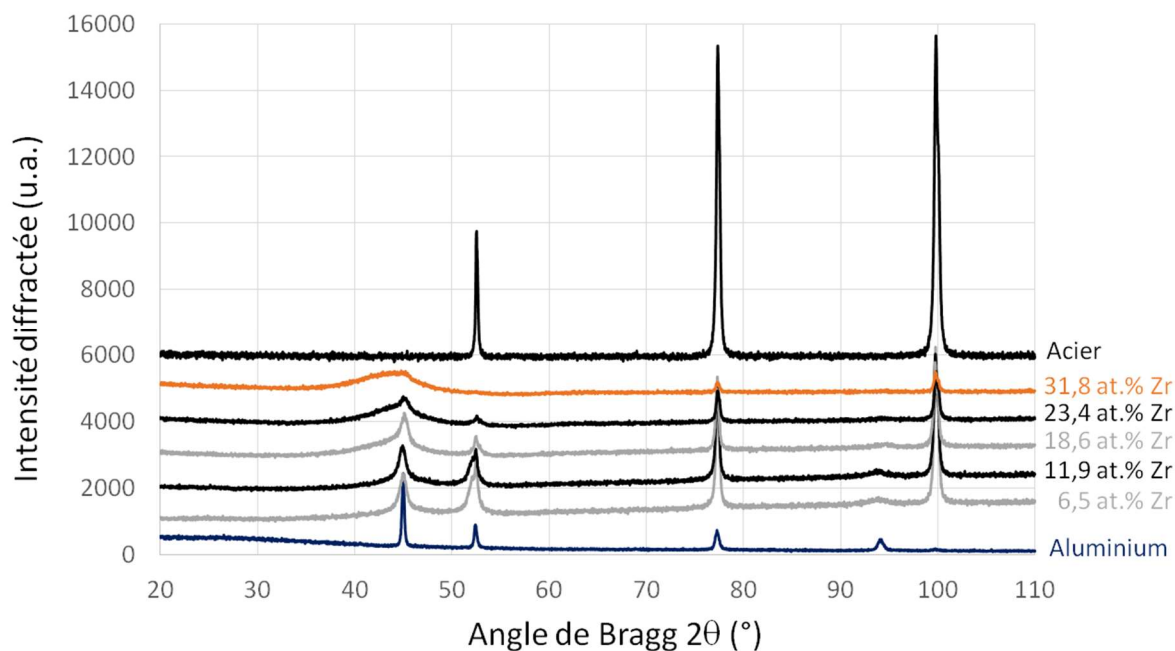


Figure 121 : Diffractogrammes des rayons X réalisés en configuration  $\Theta/2\Theta$  sur les revêtements d'alliages binaires Al-Zr. Les références du revêtement d'aluminium ainsi que du substrat en acier non revêtu sont également présentées.

Les fractographies électroniques réalisées à partir de couches déposées sur verre (Figure 122) mettent en évidence l'effet bénéfique de l'enrichissement en zirconium sur la qualité des couches. Pour une teneur d'environ 4 at.% Zr, le revêtement présente un aspect colonnaire sensiblement plus dense que celui du revêtement d'aluminium (cf Figure 122.a). Pour des teneurs en zirconium supérieures, les couches deviennent plus compactes avec un faciès vitreux pour les teneurs en zirconium de 23,4 et 31,7 at.% Zr, conformes à leur microstructure extrêmement fine, voire amorphe.

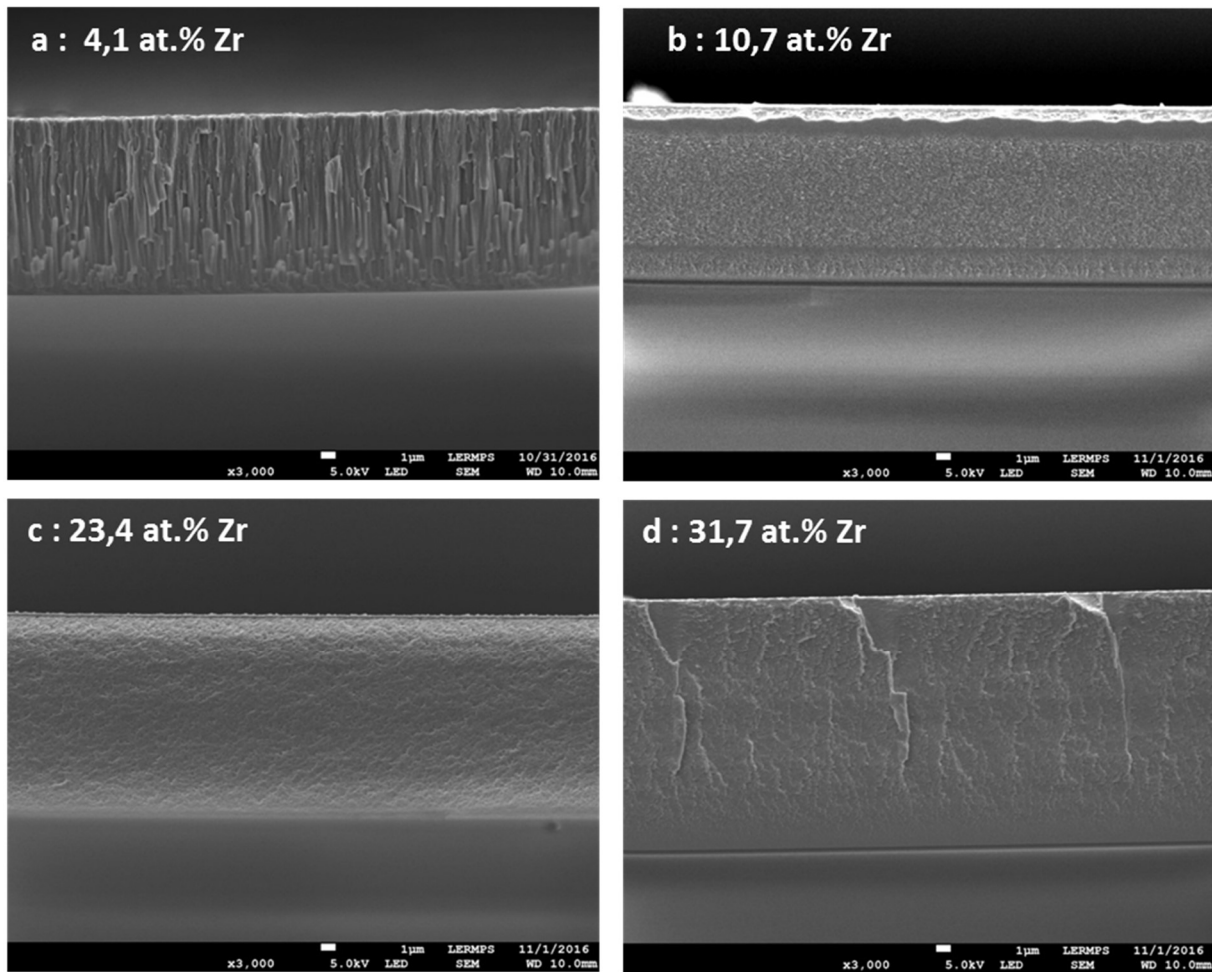


Figure 122: fractographies électroniques réalisées à partir des couches d'alliages binaires Al-Zr titrant 4,1 at.% Zr (a), 10,7 at.% Zr (b), 23,4 at.% Zr (c) et 31,7 at.% Zr (d) déposées sur verre.

### V.6.2.3. Revêtements d'alliages ternaires

La Figure 123 représente les diffractogrammes réalisés à partir de revêtements d'alliages ternaires Al-Zr-Zn déposés sur tôles d'acier. A titre de comparaison, les diffractogrammes du substrat non revêtu, de la couche de zinc et de la couche d'aluminium sont également présentés. Les spectres sont relatifs à deux séries de dépôt réalisées avec une teneur en zirconium d'environ 8-9 at.% et une seconde d'environ 14 at.%. Dans chaque série l'effet de l'enrichissement en zinc est présenté. On note tout d'abord que les revêtements titrant environ 14 at.% Zr sont plus finement cristallisés que ceux ne titrant qu'environ 9 at.% Zr. Par ailleurs, pour chacune de ces deux séries, l'enrichissement en zinc conduit à un élargissement des raies qui traduit un affinement de la microstructure des couches, ce qui n'avait pas été observé pour les alliages binaires Al-Zn. Enfin, la totalité des diffractogrammes correspondent à des revêtements monophasés nanocristallisés (de structure cubique à faces centrées dérivant de l'aluminium) ou amorphes selon la teneur en zirconium, à l'exception du revêtement titrant environ 14 at.% Zr et 15,9 at.% Zn qui présente, en plus de la modulation du fond continu caractéristique d'un revêtement amorphe, les raies caractéristiques du zinc repérées par des

ronds blancs. Sur ce même diffractogramme, la raie située aux alentours de  $52^\circ$  correspond quant à elle à celle du substrat en acier, repérée par un rond noir. Bien que la totalité des spectres relatifs aux différentes couches réalisées dans le cadre de ce travail ne soient pas représentées, tous les revêtements titrant environ 15 at.% ou davantage contiennent une fraction de phase hexagonale compacte dérivant du zinc. Il semble donc que, contrairement à de nombreux éléments qui entrent facilement en solution dans la structure de l'aluminium [101], il ne soit pas possible de solubiliser plus de 15 at.% Zn dans l'aluminium ni dans les alliages Al-Zr, quelle que soit leur teneur en zirconium.

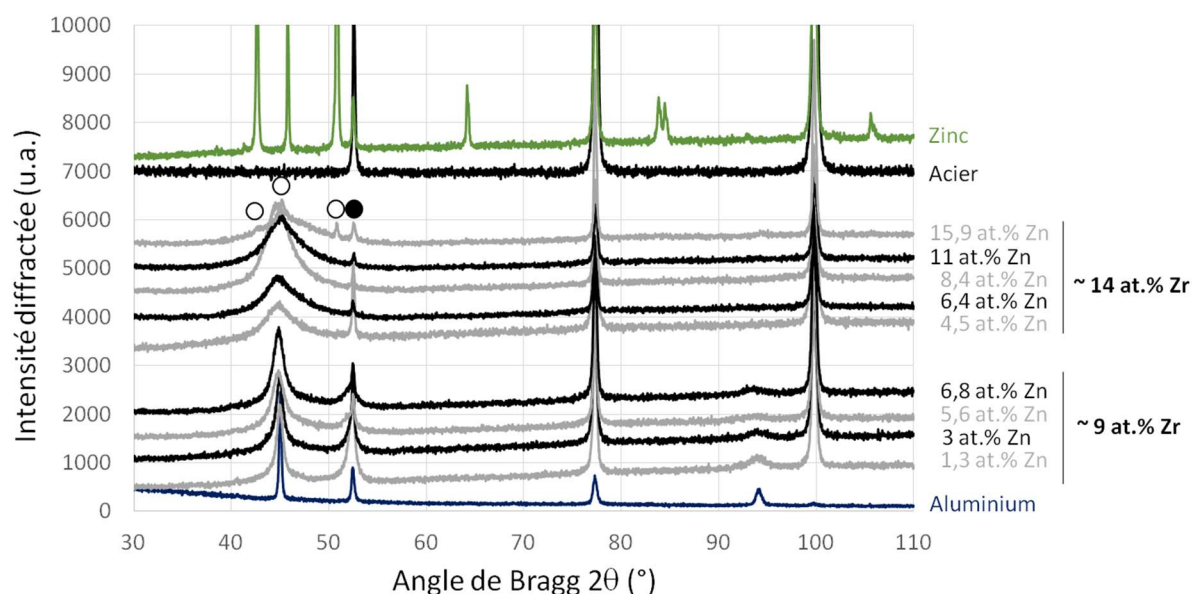


Figure 123: Diffractogrammes des rayons X réalisés en configuration  $\Theta/2\Theta$  sur les revêtements d'alliages ternaires Al-Zr-Zn. Les références des revêtements d'aluminium et de zinc ainsi que du substrat en acier non revêtu sont également présentées. Les ronds blancs correspondent aux raies caractéristique du zinc et le rond noir à la raie (110)Fe du substrat.

Les Figures 124 et 125 présentent les fractographies électroniques des revêtements titrant environ 9 at.% Zr ou 14 at.% Zr en fonction de leur teneur en zinc. Pour les couches titrant environ 9 at.% Zr (Figure 124), une teneur en zinc de 3 at.% conduit à une morphologie qui présente encore un caractère légèrement colonnaire. L'augmentation de la teneur en zinc aux alentours de 7 at.% conduit à un faciès vitreux caractéristique d'une microstructure très fine. Pour une teneur de 15,3 at.% Zn, l'aspect granuleux du faciès de rupture et la présence de zones colonnaire peuvent être à corrélés à la présence d'une phase hexagonale compacte dérivant du zinc. Les revêtements titrant environ 14 at.% Zr (Figure 125) présentent quant à eux un aspect vitreux y compris pour de très faibles teneurs en zinc du fait d'une teneur en zirconium suffisante pour affiner la microstructure du revêtement. Comme pour les revêtements contenant moins de zirconium, la couche titrant 15,9 at.% Zn présente également un aspect colonnaire imputable à la présence d'une faible fraction de phase hexagonale compacte dérivée du zinc.

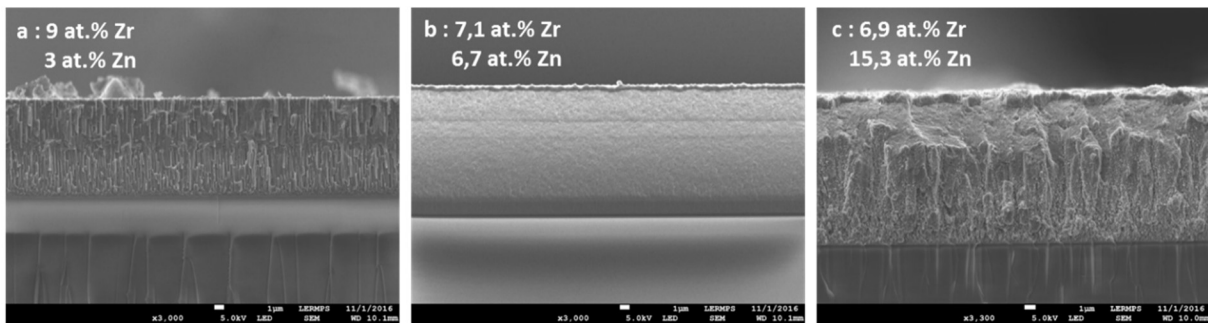


Figure 124 : fractographies électroniques des revêtements ternaires titrant de 7 à 9 at.% Zr et des teneurs en zinc de 3 at.% Zn (a), 6,7 at.% Zn (b) et 15,3 at.% Zn (c).

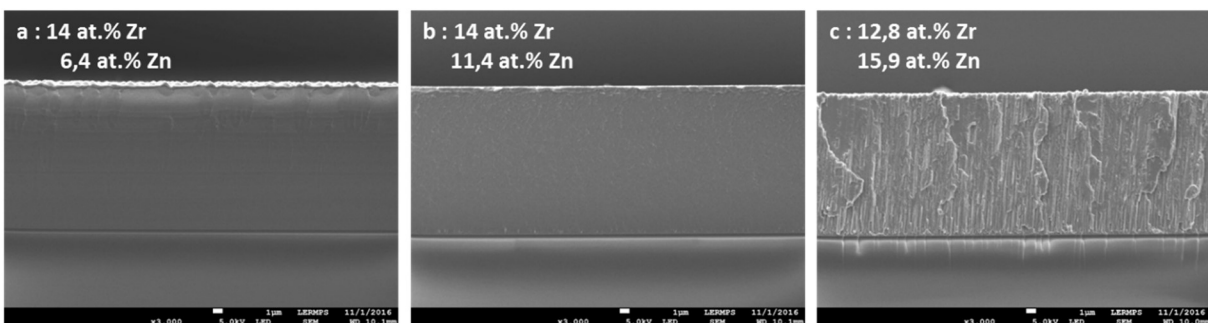


Figure 125 : fractographies électroniques des revêtements ternaires titrant de 13 à 14 at.% Zr et des teneurs en zinc de 6,4 at.% Zn (a), 11,4 at.% Zn (b) et 15,9 at.% Zn (c).

### V.6.3. Etude de la résistance à la corrosion

Avant de s'intéresser aux propriétés d'emploi des revêtements d'alliages ternaires Al-Zr-Zn, des essais de corrosion ont été réalisés sur les différents témoins (substrat en acier nu et couches d'aluminium, de zirconium ou de zinc déposées sur tôles d'acier de référence) ainsi que sur les revêtements d'alliages binaires Al-Zr et Al-Zn, déposés également sur substrats de référence en acier.

#### V.6.3.1. Revêtements témoins

Les Figures 126 et 127 représentent les diagrammes de potentiel à l'abandon et  $\log(J)$ -V issus du balayage en potentiel autour du potentiel de corrosion (méthode de Tafel) réalisé sur les différents témoins de cette étude : acier de référence sous forme de tôle, revêtements d'aluminium, de zinc et de zirconium déposés sur tôle d'acier de référence et témoin Zn-Ni fourni par Lisi Automotive. Les mesures sont effectuées en solution saline ( $30 \text{ g.l}^{-1} \text{ NaCl}$ ) aérée.

Les revêtements de zinc et de Zn-Ni ne présentent pas d'évolution significative du potentiel au cours du temps (Figure 126). En revanche, l'acier et le revêtement d'aluminium voient leur potentiel décroître progressivement avec le temps tandis que le revêtement de zirconium voit son potentiel croître avec le temps, signe de sa passivation.



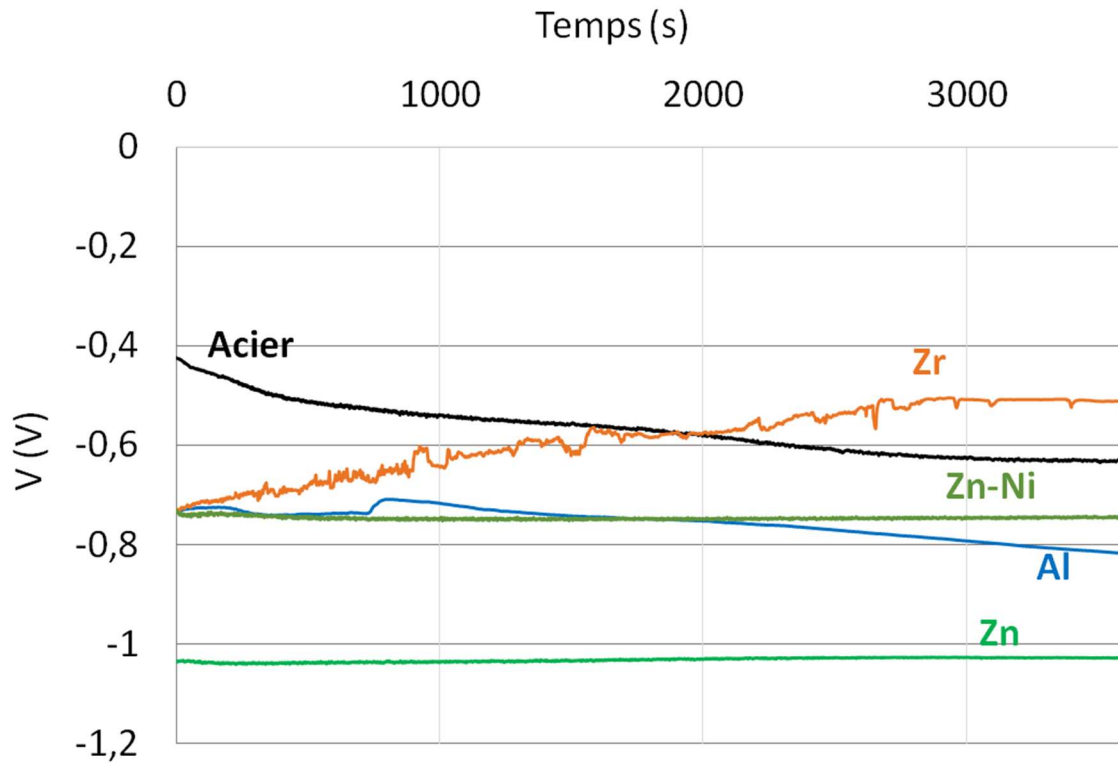


Figure 126 : évolution du potentiel à l'abandon réalisé sur les différents témoins : tôle d'acier de référence, revêtements d'aluminium, de zinc et de zirconium déposés sur les tôles d'acier de référence et témoin Zn-Ni fourni par Lisi. Solution saline aérée à  $30\text{g.l}^{-1}$  NaCl.

Les courbes de Tafel réalisées sur les différents témoins montrent quant à elles des différences significatives en termes de potentiel et de courant de corrosion (Figure 127). Le matériau le plus noble, une fois passivé, est le zirconium dont le potentiel de corrosion est sensiblement supérieur à celui de l'acier. L'aluminium se situe quant à lui entre le potentiel du zinc, le plus faible parmi tous les témoins, et celui du revêtement Zn-Ni. Du point de vue des courants de corrosion, les couches d'aluminium et de zirconium présentent des courants de corrosion faibles, inférieurs à  $\mu\text{A/cm}^2$  tandis que l'acier, le zinc et le Zn-Ni présentent des courants de corrosion de corrosion très supérieurs à la dizaine de  $\mu\text{A/cm}^2$ .

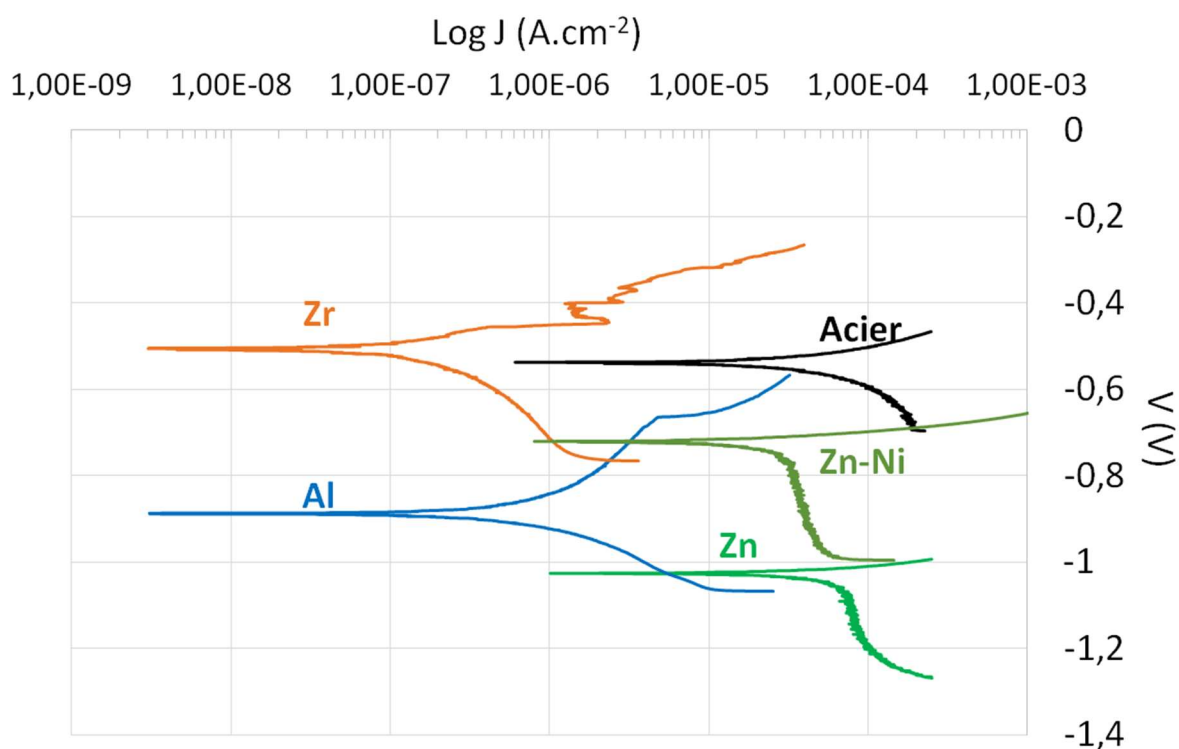


Figure 127 : courbes de Tafel réalisées sur les différents témoins. Solution saline aérée 30 g.l<sup>-1</sup> NaCl.

Les mesures sur la plupart des témoins ont été effectuées à plusieurs reprises afin de vérifier l'absence de dérive des résultats pouvant être liés notamment au vieillissement de l'électrolyte et à son renouvellement régulier. Si ces valeurs étaient parfaitement reproductibles pour le zinc et le zirconium, une dérive sensible a été observée pour le substrat en acier et davantage encore pour l'aluminium. Les gammes de valeurs de potentiels et de courants de corrosion associées aux différents témoins sont rassemblées dans le Tableau 44. Notons que concernant le témoin Zn-Ni, la mesure a été réalisée deux fois sur le même échantillon de surface réduite, ce qui n'a toutefois pas entraîné de valeurs significativement différentes du courant de corrosion.

Tableau 44 : valeurs de potentiel et de courant de corrosion des différents témoins issus des mesures effectuées régulièrement dans le cadre de cette étude, notamment lors des changements d'électrolytes (solution saline aérée 30 g.l<sup>-1</sup> NaCl).

	Acier	Aluminium	Zinc	Zirconium	Zn-Ni
V <sub>corr</sub> (V)	-520 / -580	-760 / -960	-1020 / -1030	-510 / -520	-730 / -800
J <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	30 / 50	0,5 / 2	20 / 30	0,15 / 0,2	20 / 25

### V.6.3.2. Corrosion des alliages binaires et ternaires

Les essais de corrosion réalisés sur des différents revêtements d'alliages binaires Al-Zr et Al-Zn ainsi que sur les revêtements ternaires Al-Zr-Zn ont consisté en des mesures de potentiel à l'abandon suivies d'un balayage en potentiel de 250 mV de part et d'autre du potentiel à l'abandon. Ces essais ont été réalisés à partir de revêtements déposés sur tôles en acier de référence mais également sur les mêmes échantillons rayés, laissant apparaître le substrat de façon à autoriser un couplage avec le revêtement. Les essais ont été effectués en présence d'une solution saline (30 g/l) aérée.

La Figure 128 rassemble les différentes mesures de potentiel et de courant de corrosion sur un diagramme ternaire à partir d'un code couleur selon la tranche de valeurs de potentiel ou de courant de corrosion extraits des courbes de Tafel.

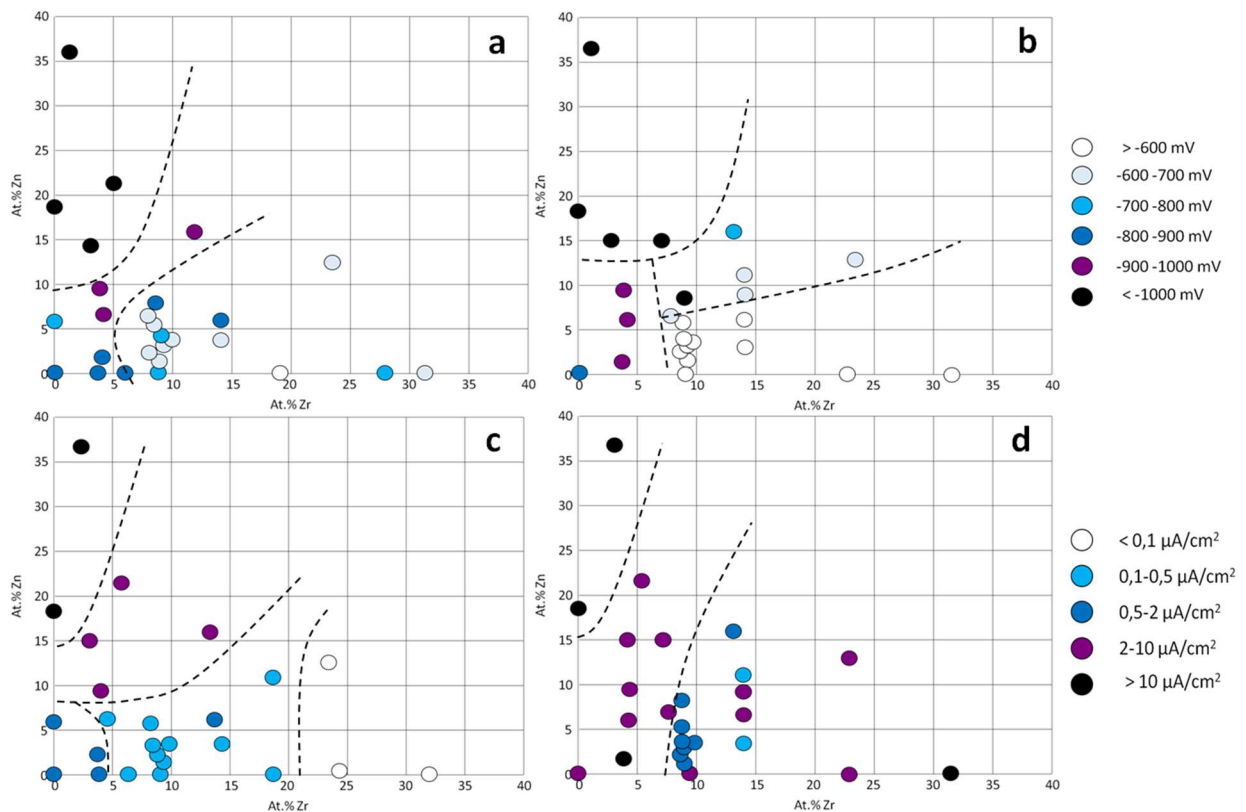


Figure 128 : représentation sur des diagrammes ternaires du potentiel de corrosion (a, b) et du courant de corrosion (c, d) déterminés par la méthode de Tafel à partir de revêtements intègres (a, c) ou rayés de façon à laisser apparaître le substrat en acier (b, d). Solution saline aérée 30 g.l<sup>-1</sup> NaCl.

L'analyse du diagramme de potentiel de corrosion des revêtements (Figure 128.a) met en évidence son augmentation jusqu'à environ -600 mV avec l'enrichissement des couches en zirconium tandis que les revêtements les plus riches en zinc présentent un potentiel de corrosion qui diminue fortement par rapport à celui de l'aluminium, jusqu'à environ -1130 mV. Dans un domaine intermédiaire pour lequel les teneurs en zinc et en zirconium sont voisines, le potentiel

de corrosion demeure proche de celui de l'aluminium, avec des valeurs comprises entre -800 et -1000 mV.

En présence d'une rayure du revêtement qui autorise son couplage galvanique avec le substrat (Figure 128.b), on note une augmentation significative de la valeur du potentiel de corrosion des couches les plus riches en zirconium jusqu'à environ -520 mV. Ce phénomène reste notable lorsque la teneur en zinc augmente tout en maintenant une forte teneur en zirconium. Les revêtements titrant moins de 5 à 10 at.% Zr conservent quant à eux un potentiel de corrosion proche de celui du même revêtement sans rayure.

La Figure 128.c montre l'effet bénéfique de l'enrichissement en zirconium sur la valeur du courant de corrosion des revêtements non rayés. L'enrichissement en zirconium des couches les moins riches en zinc conduit à une diminution significative du courant de corrosion : pour des teneurs en zinc inférieure à environ 10 at.% Zn, le courant de corrosion est compris entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  lorsque la teneur en zirconium est comprise entre environ 5 et 20 at.% Zr. Au-delà de 20 at.% Zr, le courant de corrosion continue de décroître pour atteindre environ 50  $\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le revêtement d'alliage binaire titrant 23,5 at.% Zr, ce qui correspond à une valeur sensiblement inférieure à celui du revêtement de zirconium. L'enrichissement en zinc des couches conduit en revanche à une augmentation du courant de corrosion : pour des teneurs en zirconium inférieures à environ 15 at.% Zr, l'enrichissement en zinc dans une gamme de 10 à environ 20 at.% Zn conduit à des courants de corrosion compris entre 2 et 10  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les revêtements à forte teneur en zinc, au-delà de 15 at.% Zn, et à très faible teneur en zirconium, en deçà de 5 at.% Zr, présentent quant à eux des courants de corrosion supérieurs à 10  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  se rapprochant de celles du revêtement de zinc. Le courant de corrosion des revêtements dont les teneurs en zinc et en zirconium sont comprises respectivement entre 10 et 20 at.% Zn et entre 5 et 15 at.% Zr environ, présentent quant à eux des courants de corrosion intermédiaires, compris entre 2 et 10  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

La présence d'une rayure sur le revêtement entraîne une augmentation significative du courant de corrosion de l'ensemble des revêtements les moins riches en zinc (Figure 128.d) : tous les revêtements titrant moins de 7 at.% Zn et ceux dont la teneur en zirconium est supérieure à la teneur en zinc voient leur courant de corrosion augmenter d'un facteur 2 à 5 pour les couches titrant moins de 5 at.% Zr à environ un ordre de grandeur pour les revêtements de composition comprise entre 5 et 20 at.% Zr et jusqu'à plus de deux ordres de grandeur pour les revêtements les plus riches en zirconium. Les revêtements titrant plus de 10 at.% Zn et dont la teneur en zinc est supérieure à la teneur en zirconium conservent quant à eux des courants de corrosion intermédiaires (2 à 10  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) à élevés ( $> 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), proches de ceux mesurés à partir de revêtements intègres.

La comparaison des résultats des essais de corrosion réalisés sur revêtements intègres et revêtements rayés montre donc qu'il existe une zone pour laquelle le couplage galvanique entre la couche et le substrat n'entraîne pas de variation significative du potentiel de corrosion ni du courant de corrosion. Afin de compléter ces résultats, la Figure 129 présente de façon qualitative l'aspect de la zone rayée après essai de corrosion mené sur les revêtements rayés dont un exemple de nomenclature est représenté Figure 130:

- forte corrosion : la zone rayée est complètement rouillée,
- moyenne corrosion : des traces de rouille sont observées sur la rayure ou sur sa bordure,
- très faible corrosion : pas de rouille observée mais la rayure présente un aspect sombre,
- revêtement sacrificiel : la rayure conserve un aspect brillant

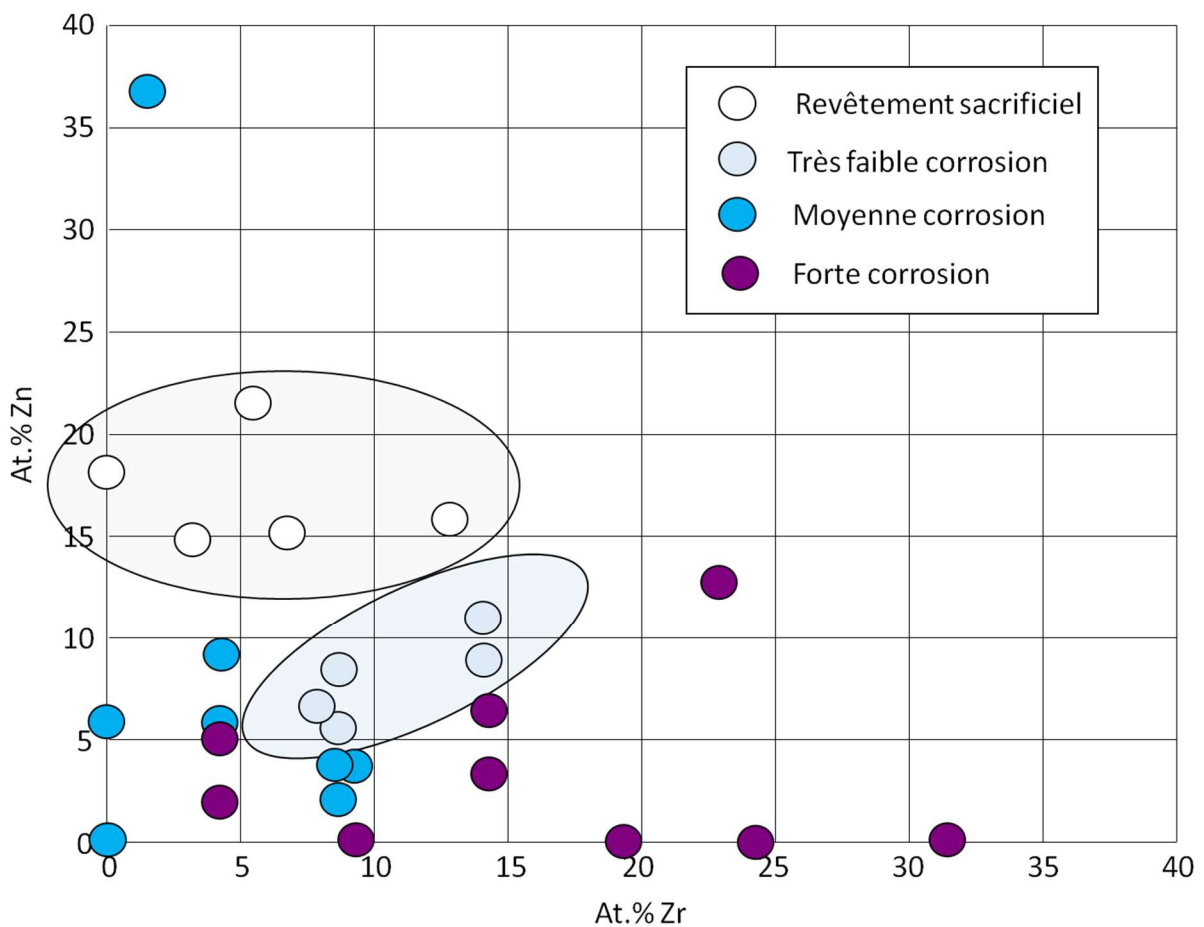


Figure 129 : diagramme qualitatif du comportement vis-à-vis de la corrosion galvanique des revêtements d'alliages ternaires Al-Zr-Zn rayés après essais de potentiel à l'abandon d'une heure suivi d'un balayage en potentiel de 250 mV de part et d'autre du potentiel à l'abandon au sein d'une solution saline aérée à 30 g.l<sup>-1</sup> NaCl. Le domaine cerclé de gris clair correspond aux revêtements sacrificiels et celui cerclé en gris foncé à des couches conduisant au noircissement de la rayure.

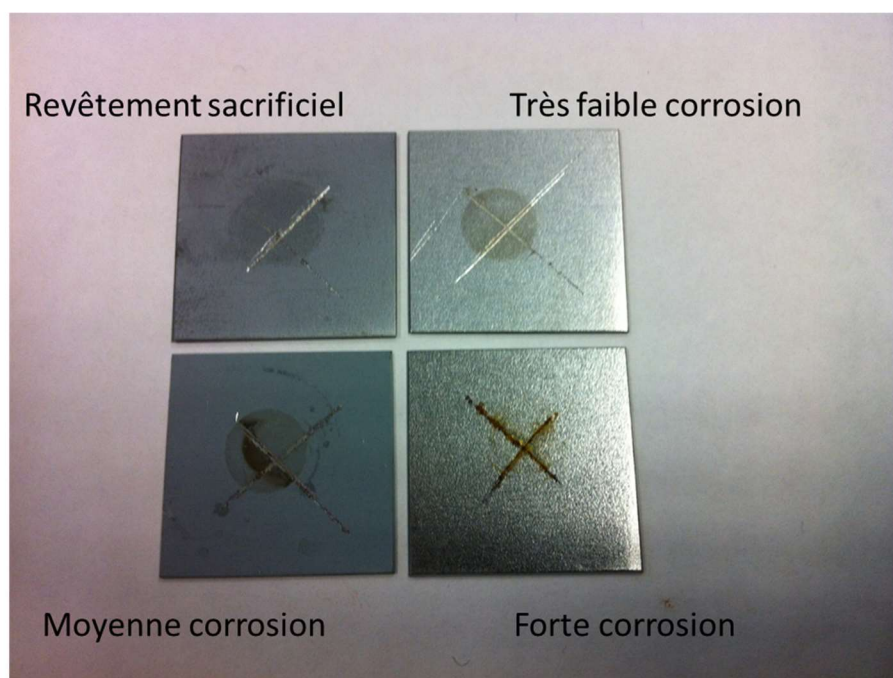


Figure 130 : aspects caractéristiques des échantillons rayés après essai de corrosion en solution saline aérée à  $30 \text{ g.l}^{-1}$  NaCl consistant en une mesure du potentiel à l'abandon pendant une heure suivie d'un balayage en potentiel de 250 mV de part et d'autre du potentiel à l'abandon.

On note tout d'abord un domaine de compositions pour lequel le revêtement assure son rôle sacrificiel vis-à-vis du substrat en acier : ce domaine correspond à des teneurs en zinc supérieures à 15 at.% Zn et des teneurs en zirconium inférieure à 15 at.% Zr. Dans ce domaine, le courant de corrosion est supérieur à  $1 \mu\text{A.cm}^{-2}$  et croît de façon significative au-delà de  $20 \mu\text{A.cm}^{-2}$  pour les teneurs en zinc les plus élevées. Notons que tous les revêtements de cette zone sont biphasés, avec présence d'une fraction de phase hexagonale compacte dérivant du zinc. Les revêtements titrant environ 15 at.% Zn présentent d'ailleurs un courant de corrosion d'environ un ordre de grandeur inférieur à celui du revêtement de zinc, ce qui est de nature à limiter la production d'hydrogène susceptible d'altérer le comportement mécanique des vis en présence d'un couplage galvanique entre la vis et sa couche de protection.

Un second domaine pour lequel le caractère sacrificiel de la couche n'est pas évident du fait d'un noircissement de la zone rayée, apparaît toutefois pour des teneurs en zirconium d'environ 8-9 at.% Zr et des teneurs en zinc comprises entre 5 et 10 at.% Zn et pour des teneurs en zirconium de 14 at.% Zr et des teneurs en zinc voisines de 10 at.% Zn. Dans ce domaine, les courants de corrosion sont de l'ordre de  $0,5$  à  $3 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , soit sensiblement inférieurs à ceux du domaine pour lequel les couches présentent un caractère sacrificiel avéré. Les revêtements de ce domaine sont purement monophasés, avec une microstructure nanométrique et conduisent à des courants de corrosion sensiblement plus faibles que celui des revêtements sacrificiels biphasés titrant environ 15 at.% Zn.

Ces différents résultats indiquent qu'il est possible de réaliser des revêtements d'alliages d'aluminium ternaires Al-Zr-Zn susceptibles de prévenir la corrosion de vis en acier. Toutefois, l'objectif visé pour la protection de vis à haute limite d'élasticité étant de limiter au maximum le courant de corrosion en cas de couplage galvanique, d'une part pour limiter la production d'hydrogène et d'autre part pour augmenter la longévité du revêtement, des essais complémentaires normalisés de couplage galvanique entre le substrat et la couche seraient de nature à préciser l'étendue du domaine garantissant la protection sacrificielle du substrat. En outre, de nouvelles synthèses de couches de compositions comprises entre 5 et 15 at.% Zr et entre 10 et 15 at.% Zn et leur caractérisation devraient pouvoir permettre de sélectionner la nuance sacrificielle présentant le courant de corrosion le plus faible en cas de couplage galvanique, tout en garantissant la protection sacrificielle du substrat.

### V.6.3.3. Essais industriels de brouillard salin

Afin de compléter l'étude du comportement vis-à-vis de la corrosion aqueuse des revêtements à base d'aluminium par la méthode de Tafel, des essais normalisés de brouillard salin ont été réalisés par Lisi sur certaines nuances binaires et ternaires.

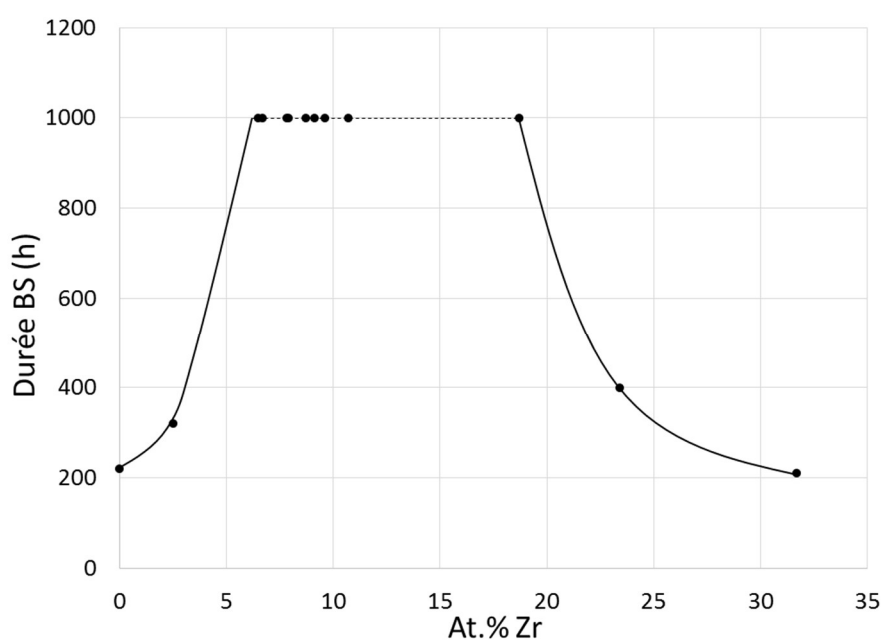


Figure 131 : durée de maintien de l'intégrité des revêtements d'alliages binaires Al-Zr lors d'essais normalisés de brouillard salin réalisés par Lisi.

La Figure 131 relative aux essais de brouillard salin réalisés sur des revêtements d'alliages binaires Al-Zr montre que pour des teneurs en zirconium inférieures à environ 5 at.% Zr et pour des teneurs supérieures à 20 at.% Zr, la longévité des revêtements est limitée. Entre

ces valeurs, tous les revêtements supportent une durée de test de 1000 heures. Une interprétation de ce comportement peut être effectuée au regard des résultats présentés Figure 128.c : les revêtements les moins riches en zirconium présentent des courants de corrosion relativement élevés ( $> 0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) associés à un faible effet passivant du fait de leur faible teneur en zirconium. Au contraire, les revêtements les plus riches en zirconium présentent de très faibles courants de corrosion mais un potentiel de corrosion élevé susceptible d'accélérer le phénomène de corrosion localisée en cas de couplage galvanique lié à un défaut de recouvrement de la surface (défaut de croissance par exemple).

Des essais de brouillard salin ont également été réalisés sur un nombre limité de revêtements d'alliages ternaires Al-Zr-Zn. Les résultats de ces essais sont rapportés dans la Figure 132 en termes qualitatifs d'aspect de la surface en fonction de la composition du revêtement au terme des essais de brouillard salin. Ces résultats semblent cohérents avec ceux issus des essais réalisés à partir de substrats rayés indiquant un bon comportement des couches titrant environ 9 at.% Zr et des teneurs en zinc voisine ou supérieures à environ 5 at.% Zn.

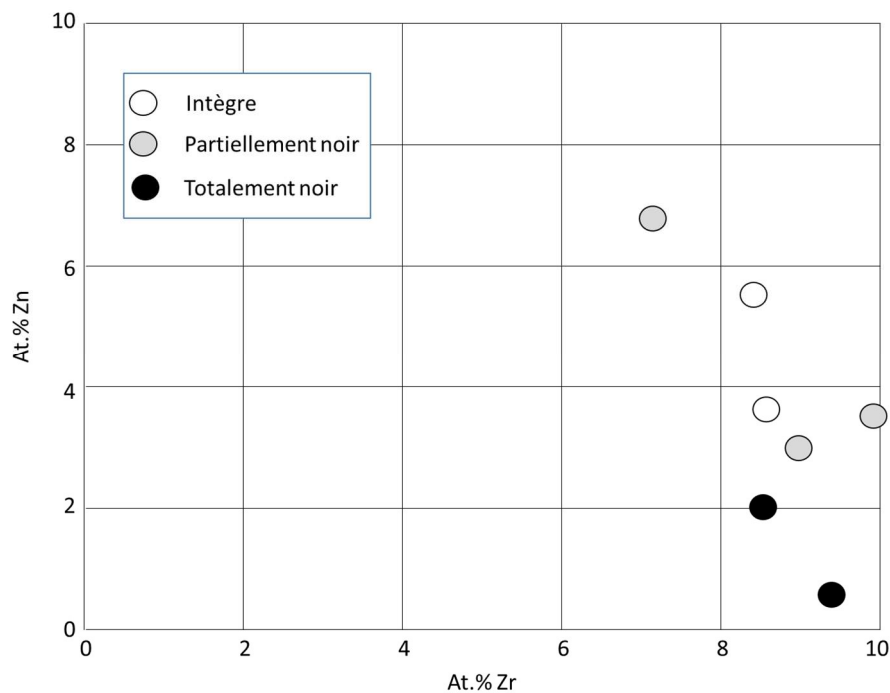


Figure 132 : Aspect des revêtements d'alliages ternaires Al-Zr-Zn au terme d'essais normalisés de brouillard salin réalisés par



## **Conclusions et perspectives.**

La présente étude s'inscrit dans un programme de recherche dont l'objectif global est l'optimisation des fixations mécaniques en acier pour des résistances supérieures à 1200 MPa résistant à la rupture fragile par hydrogène, que celle-ci soit d'origine interne ou externe.

Une des voies explorées sur le matériau est l'obtention d'une microstructure par trempe bainitique isotherme en bain de sels.

L'objectif principal de l'étude est d'apporter aux industriels les connaissances de base nécessaires à l'application de ce procédé à des pièces massives.

En parallèle, une solution a été recherchée afin de prévenir la fragilisation des fixations en service par le biais de la corrosion. Des revêtements d'alliages d'aluminium ont été ainsi déposés par un procédé de dépôt physique en phase vapeur.

Ces points font l'objet de notre étude au Laboratoire d'ArcelorMittal produits longs à Gandrange, au Laboratoire de Lisi Automotive à Grandvillars et au Laboratoire IRTES-LERMPS à Montbéliard (Institut de Recherche sur les Transports et la Société – Laboratoire d'Etude et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces).

Notre mémoire présente tout d'abord une première étude bibliographique sur la relation entre l'effet fragilisant de l'hydrogène et les microstructures possibles dans l'acier à haute résistance en relation avec le procédé de fabrication des fixations. Cette étape a permis de montrer l'intérêt de la structure bainitique obtenue en condition isotherme vis-à-vis du traitement conventionnel par trempe martensitique suivie d'un revenu. En effet, bien que cette microstructure possède de bonnes propriétés de ductilité et de résilience, son utilisation est limitée à 1200 MPa du fait de sa sensibilité à la rupture fragile par l'hydrogène.

La deuxième synthèse bibliographique portant sur la transformation bainitique par refroidissement isotherme met en évidence que seule la bainite inférieure par trempe isotherme est éligible pour obtenir les propriétés mécaniques attendues dans les fixations.

L'étude des diagrammes TTT a permis de définir le domaine d'existence de cette bainite et les critères à prendre en compte pour lier ce domaine à la composition chimique de l'acier. Déjà utilisé industriellement par Lisi sur des produits plats de faible épaisseur (clips, rondelles), la trempe en bain de sels est une solution technologique pour réaliser le refroidissement en continu de l'acier, de sa température d'austénitisation à la température de trempe isotherme.

L'étude de différentes nuances industrielles par dilatométrie a permis, en utilisant la loi de refroidissement en bain de sels établie sur l'installation pilote du laboratoire Lisi,

d'appréhender le refroidissement continu de l'austénite jusqu'au palier de maintien isotherme. De cette étape, nous avons posé les critères permettant de relier la composition chimique de l'acier aux critères permettant l'obtention de bainite inférieure : le temps (début de transformation bainitique d'environ 100 secondes) et la température de transformation (comprise entre la température de transformation martensitique et 400°C).

Le temps de début de transformation bainitique a été corrélé à la trempabilité de l'acier par la définition d'une distance Jominy critique en fonction de la température isotherme du bain de sels et du diamètre des pièces à traiter. La résistance mécanique de la bainite est obtenue par la relation liant la dureté et la température du bain de sels.

L'outil d'optimisation de la composition chimique de l'acier créé sous Excel (Solver) a permis d'intégrer les critères propres à la transformation de l'austénite en bainite inférieure par trempe isotherme en bain de sels mais aussi de prendre en compte l'aptitude de l'acier à être déformé à froid après un recuit d'adoucissement préalable (résistance mécanique après recuit inférieure à 550 MPa).

Les essais industriels effectués à Lisi Automotive sur quatre nuances d'aciers éligibles ont permis de vérifier la faisabilité de la trempe en bain de sels et de comparer, à iso résistance, le comportement de la structure martensitique revenue et la structure bainitique vis-à-vis de la rupture fragile par l'hydrogène.

La caractérisation de la sensibilité à l'hydrogène a été faite par des essais de traction lente et de mise sous tension de goujons après chargement à saturation en hydrogène.

A 1370 MPa, l'acier à structure bainitique ne présente toujours pas de rupture fragile par l'hydrogène tandis que le même acier à structure martensitique revenue est systématiquement fragile. A 1500 MPa, les aciers utilisés ne permettent pas de satisfaire totalement au critère de sécurité et nécessitent une optimisation.

En parallèle, la solution d'un revêtement d'alliages d'aluminium déposés par un procédé de dépôt physique en phase vapeur a été testée. Les éléments d'alliage envisagés visent d'abord l'augmentation des propriétés mécaniques de l'aluminium et la diminution de sa sensibilité à la corrosion par piqûre sous l'effet des halogènes. Notre choix s'est arrêté sur le zirconium qui entraîne toutefois un anoblissement du potentiel de corrosion de l'aluminium lors de sa passivation. Aussi, un second élément d'alliage a dû être introduit pour déstabiliser la couche de passivation : le zinc. Parmi les alliages ternaires Al-Zr-Zn déposés, il a ainsi été possible d'identifier deux domaines de compositions susceptibles de convenir à la protection des vis à haute limite d'élasticité :

- des nuances sacrificielles obtenues pour des teneurs en Zn supérieures à 15 at.% Zn. Ces alliages biphasés présentent une fraction de solution solide hexagonale compacte dérivant du zinc. Le courant de corrosion mesuré est sensiblement inférieur à celui des revêtements de zinc et croît avec la teneur en zinc des couches,

- des nuances dont le caractère sacrificiel devrait être confirmé et conduisant à un noircissement de la rayure sans toutefois laisser apparaître des traces de rouille. Ce domaine correspond à une composition en zirconium de l'ordre de 8 à 15 at.% Zr, avec une teneur en zinc qui croît avec la teneur en zirconium, à savoir d'au moins 5 et 8 at.% Zn respectivement.

Des essais de brouillard salin réalisés sur des revêtements d'alliages binaires Al-Zr et sur un nombre limité de revêtements d'alliages ternaires Al-Zr-Zn confirment la présence d'un domaine de compositions en zirconium (environ 9 at.% Zr) et en zinc (environ 5 at.% Zn) pour lequel les revêtements ne semblent pas altérés au terme de l'essai.

Une perspective de ce travail visant à confirmer l'effet protecteur des revêtements consisterait à réaliser des couches de compositions jugées intéressantes tout en laissant non revêtue une zone de la vis de façon à évaluer la résistance à la traction après avoir réalisé un essai de corrosion susceptible de charger en hydrogène l'acier de la vis.



## Références

- [1] **AFFIX-Cetim**, « Fixations mécaniques : les fondamentaux », Les ouvrages du Cetim, N° 3E48, 2013.
- [2] **Cathiard R.**, « Assemblages vissés », Cours EEIGM, novembre 2005, Nancy.
- [3] **NF EN ISO 898-1**, « Caractéristiques mécaniques des éléments de fixation en acier au carbone et en acier allié », (2009), ISSN 0335-3931.
- [4] **F.E.D.S.**, Fastenal Engineering & Design Support, « Embrittlement », disponible sur [www.fastenal.com/en/71/embrittlement](http://www.fastenal.com/en/71/embrittlement), rev 3-4-09, Consultation 2 avril 2016.
- [5] **Nasirpouri F.**, Alizadeh H., Hosseingholizadeh M., « Failure analysis of a carbon steel screw under service in the presence of hydrogen sulphide », Engineering Failure analysis 18, (2011), pp 2316-2323.
- [6] **Joffret N.**, Perrier J., « Frappe à froid de l'acier », Techniques de l'ingénieur, Paris, M628.
- [7] **Robertson I.**, Sofronis P., Nagao A., Martin M.L., Wang S., Gross D.W., Nygren K.E., « Hydrogen Embrittlement Understood », Metallurgical and Materials Transactions B, (2015), Volume 46B, pp 1085-1103.
- [8] **Uno N.**, Nagata M., Kubota M., Tarui T., Kanisawa H., Yamasaki S., Miyagawa T., « Super High Strength Bolt, SHTB ». s.l.: Nippon Steel Technical Report, 2008. pp. 95-104. UDC 699.14.018.263.
- [9] **Brass A.M.**, Chêne J., Coudreuse L., « Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes et étude et prévention », Techniques de l'ingénieur, Paris, M175 et M176.
- [10] **Barnoush A.**, "Hydrogen Embrittlement", (2011), [www.uni-saarland.de](http://www.uni-saarland.de), consulté le 2 janv. 2014.
- [11] **Chêne J.**, « L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement », (2009), PlastOx 2007, EDP Sciences, pp 131-145.
- [12] **Fleurentin A.**, Favergeon J., « Caractérisation par traction lente de l'hydrogène, du phosphore et du carbone et de leur effet sur l'endommagement », (2011), Traitements et Matériaux, N° 0410.
- [13] **Ly C.**, « Caractérisation d'aciers à très haute limite d'élasticité vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène », (2009), Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris.
- [14] **Thompson A.W.**, Bernstein I.M., G.M., « The role of metallurgical variables in hydrogen assisted environmental fracture », (1980), Advances in Corrosion Science and Technology, Vol 7, pp. 53-175, dans Ly [13].
- [15] **Louthan M.R.**, « Hydrogen Embrittlement of Metals: a primer for the failure analyst », (2008), J Fail. Anal. And Preven. 8:289-307.

- [16] **Cathiard R.**, Confente M., Forgeoux D., Resiak B., Charpentier M., Jeannin JC, « Développement d'une nouvelle nuance d'acier pour visserie à hautes caractéristiques », Congrès CIMATTS, 10 décembre 2009, Mulhouse.
- [17] **Sommer P.**, « failure through hydrogen absorption in heat treatment processes in endothermic furnace atmospheres », The Heat Treatment Market, 02\_2014.
- [18] **Moro I.**, « Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80 », (2009), Doctorat de l'Université de Toulouse.
- [19] **Wanhill R.J.H.**, Barter S.A., Lynch S.P., Gerrard D.R., « Corrosion Fatigue and Environmentally Assisted Cracking in Aging Military Vehicles », (2011), NATO Science and Technology Organization, ISBN 978-92-837-0125-5, Chapter 20.
- [20] **Fraser K.**, « Hydrogen Effects on Carbon steel used Fuel Containers », disponible sur [www.researchgate.net/.../2683225021\\_Hydrogen\\_effect](http://www.researchgate.net/.../2683225021_Hydrogen_effect) .., Integrity Corrosion Consulting Ltd, NWMO TR-2009-29, Consultation 12 mars 2016.
- [21] **Sourmail T.**, « A review of the effect of cold-work on resistance to sulphide stress cracking », disponible sur [www.thomas-sourmail.net](http://www.thomas-sourmail.net), Presented at Corrosion 2006, Consultation 24 avril 2013.
- [22] **Pérez Escobar. D.**, Depover T., Wallaert E., Duprez L., Verhaege M., Verbeken K., « Thermal desorption spectroscopy study of the interaction between hydrogen and different microstructural constituents in lab cast Fe-C alloys », (2012), Corrosion Science 65, pp 199-208.
- [23] **Frappart S.**, « Des éléments de compréhension sur les mécanisme de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité », (2011), Doctorat de l'Université De La Rochelle.
- [24] **Pokorny J.**, Pokorny.A, « Album de Métallographie », IRSID les cahiers du CESSID, Berger-Levrault – Nancy, (1971), 779320-11-71, p 148.
- [25] **Chan S.L.I.**, « Hydrogen trapping ability of steels with different microstructures », (2009), Journal of the Chinese Institute of Engineers, Vol 22, N°1, pp 43-53.
- [26] **Salimi A.**, Zadeh H.M., Reza Toroghinejad M., « Influence of sample direction on the impact toughness of the API-X42 microalloyed steel with a banded structure », Materials and technology, (2013), Volume 3, pp 385-389.
- [27] **Sakamoto Y.**, Mantani T., « Effect of quenching and tempering on diffusion of hydrogen in carbon steel », (1976), Trans. JIM, Vol 17, N°1, pp 743-748.
- [28] **Hong G.W.**, Lee J.Y., « The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel », Journal of materials science, (1983), Volume 18, pp 271-277.
- [29] **Tau L.**, Chan S.L.I., Shin C.S., « Hydrogen enhanced fatigue crack propagation of bainitic and tempered martensitic steels », (1996), Corrosion Science, vol. 38, N° 11, pp. 2049-2060.
- [30] **Murry G.**, « Transformations dans les aciers », Techniques de l'ingénieur, Paris, M1115.

- [31] **Asahi H.**, Hirakami D., Yamasaki S., « Hydrogen trapping behavior in vanadium-added steel », ISIJ International, (2003), Volume 43, N° 4, pp 527-533.
- [32] **Acevedo Reyes D.**, « Evolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation d'aciers microalliés au vanadium et au niobium », (2007), Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [33] **Tarui T.**, Kubota M., « Approaches for fundamental principles 1: Evaluation method of hydrogen embrittlement and improvement techniques of delayed fracture », (2012), Nippon Steel Technical Report, N° 101, UDC 620. 192. 49 : 669 . 788.
- [34] **Thelning K.E.**, Kubota M., « Steel and its Heat Treatment », (1984), Butterworths, 2<sup>nd</sup> Edition, London, 14-24 / 284-305., in **Figuerora Gordon D.J.**, « Hydrogen re-embrittlement susceptibility of ultra high strength steels », (2005), PhD Thesis of Cranfield University.
- [35] **Gonzalez J.**, Gutierrez-Solana F., Varona J.M., « The Effects of Microstructure, Strength Level, and Crack Propagation Mode on Stress Corrosion Cracking Behavior of 4135 Steel », (1996), Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 27A, pp 281-290.
- [36] **Pottelette J.P.**, « Calibrage à froid des barres d'acier », Techniques de l'ingénieur, Paris, M3 100.
- [37] **Sabih A.**, Nemes J.A., « Internal ductile failure mechanisms in steel cold heading process », (2009), Journal of Materials Processing technology, 209, pp 4292-4311.
- [38] **CETIM.**, « Particularités métallurgiques des vis obtenues par écrouissage », (2008), Performances, N° CETIM 9Q85, ISBN 978-2-85400-822-7.
- [39] **Findley K.O.**, O'Brien M.K., Nako H., « critical assessment 19: mechanisms of hydrogen induced cracking in pipeline steels », (2016), Materials Science and Technology, Vol 32, N° 1, pp 1-8.
- [40] **Ryu J.H.**, « Hydrogen Embrittlement in TRP and TWIP Steels », (2012), PhD Thesis of Pohang University of science and technology.
- [41] **Begic Hadzipasic A.**, Malina J., Niznik S. « The influence of microstructure on hydrogen diffusion in dual phase steel », (2011), Vol. 17, N° 2, pp. 129-137.
- [42] **Mohrbacher H.**, « The use of molybdenum and niobium in ultra-high strength multiphase steels », (2011), Fundamentals and applications of Mo and Nb alloying in high performance steels, volume 1, Edited by Hardy Mohrbacher, CBMM, IMO and TMS, 2014, pp. 185-208.
- [43] **Depover T.**, « Evaluation of hydrogen Embrittlement by mechanical testing », (2011), Master of University Gent.
- [44] **Ma J.**, Zhang X., Cheng S., Gao H., « influence of partitioning process on the microstructure and mechanical properties of high deformability oil-gas pipeline », (2014), Advances in Mechanical Engineering, Hindawi Publishing Corporation, article ID 869481, pp 1-11.

- [45] **Lovicu G.**, Paravicini Bagliani E., De Sanctis M., Dimatteo A., Ishak R., Valentini R., Nygren K.E., « Hydrogen Embrittlement of a medium carbon Q&P steel », *Metallurgia fisica memorie, La Metallurgia Italiana*, (2013), N°6.
- [46] **Masol J.**, « Etude des assemblages boulonnés à chargement faiblement excentré soumis à des sollicitations de fatigue », (1994), Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- [47] **Besset B.**, Souvignet R., « Dimensionnement filetages fortement chargés », (1993), rapport d'étude CETIM, N° 187880.
- [48] **Lunarska E.**, Nikiforow K., Sitko E., « Improving the resistance to stress corrosion cracking and to hydrogen embrittlement of bainite high strength steel », (2003), *Advanced in Materials Science*, Vol. 4 , N° 2 (4), pp 35-41.
- [49] **Dabosi F.**, Alain Petit J., « Corrosion par piqures, par crevasses et corrosion intergranulaire », Editions du C.N.R.S. Corrosion et protection des métaux, (1982), Centre régional de publications de Toulouse, ISBN 2-222-03226-1, pp 112-143.
- [50] **Saglam H.**, Kuz R. « Performance of internal thread rolling head and the mechanical properties of rolled thread », 6<sup>th</sup> International Advanced Technologies Symposium (IATS'11, (2011), [web.firat.edu.tr/iats/cd/subject/Manufacturing/MTE-47.pdf](http://web.firat.edu.tr/iats/cd/subject/Manufacturing/MTE-47.pdf), consultation le 23 mars 2016.
- [51] **NF EN ISO 15330**, «Eléments de fixation-Essai de précharge pour la détection de la fragilisation par l'hydrogène-méthode des plaques parallèles », (1999), ISSN 0335-3931.
- [52] **NF EN ISO 15630-3**, «Aciers pour l'armature et la précontrainte du béton, méthodes d'essai », (2002), ISSN 0335-3931.
- [53] **Ichiba M.**, Nidome Y., Nakamura S., Sakai J., Wang S., « Corrosion behavior of prestressing steel in a solution of 20% ammonium thiocyanate », (2013), [www.readcube.com/articles/10.3323%Fjcorr.62.289](http://www.readcube.com/articles/10.3323%Fjcorr.62.289), consulté le 1 octobre 2016.
- [54] **Oudriss A.**, Creus J., Feageas X., Sofronis P., « Développement d'une approche ingénieur de classification des aciers face à leur degré de résistance à la fragilisation par l'hydrogène », (2015), présentation au groupe de travail AFFIX-CETIM et partenaires industriels, Lasie Université La Rochelle.
- [55] **Fleurentin A.**, « Fragilisation hydrogène », Rapport final de l'étude CETIM, (2013), CAA n° 052279, 98 pages.
- [56] **Keough J.R.**, Laird W., Godding A.D., « Austempering of steel », (1995), *ASM Handbook*, vol. 4 Heat Treating, pp 152-163.
- [57] **Perlade A.**, « Rupture par clivage de microstructures d'aciers bainitiques obtenues en conditions de soudage », (2001), Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.



- [58] **Lubin S.**, « Etude des mécanismes de la transformation de phase bainitique dans les aciers bas carbone », (2009), Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [59] **Steele R.K.**, « Steel alloys with lower bainite microstructures for use in railroad cars and track », (2002), US Department of transportation, Final report, DOT-VNTSC-FRA-98-11.
- [60] **Hell J.C.**, « Aciers bainitiques sans carbure : caractérisations microstructurales multi-échelles et in situ de la transformation austénitique – bainite et relations entre microstructure et comportement mécanique. », (2011), Doctorat de l'Université Paul Verlaine de Metz.
- [61] **Habraken L.J.**, Economopoulos M., «Bainitic microstructures in low-carbon alloys steels and their mechanical properties», (1967), Transformation and hardenability in steels, Climax molybdenum, Ann Arbor, USA, pp 69-108.
- [62] **Gourgues A.**, Flower H.M., Lindley T.C., E.« Electron backscattering diffraction study of acicular ferrite, bainite, and martensite steel microstructures » (2000), Materials science and technology, Vol 16, pp 26-40.
- [63] **Zajac S.**, Komenda J., Morris P., Dierickx P., Matera S., Penalba Diaz F., « Quantitative structure-property relationships for complex bainitic microstructures», European Commission, technical steel research, Contract N° 7210-PR/247, 2005.
- [64] **Zajac S.**, Schwinn V., tacke K.-H., «Characterisation and quantification of complex bainitic microstructures in high and ultra-high strength linepipe steels», (2005), Materials Science Forum, vols. 5002-501, pp 387-394.
- [65] **Boucard E.**, « Etude de l'influence de l'état métallurgique de l'austénite sur la microstructure de transformation de phase dans les aciers bas carbone. », (2014), Doctorat de l'Université Paul Verlaine de Metz.
- [66] **Germain L.**, « Apports des reconstructions des microtextures parentes dans l'étude des aciers et des alliages de titane», (2014), Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paul Verlaine de Metz.
- [67] **Morito S.**, Pham A.H., Hayashi T., Ohba, «Block boundary analyses to identify martensite and bainite», International conference on martensitic transformations, ICOMAT-2014, Materials Today : Proceedings 2S, S913-S916.
- [68] **Lawrynowicz Z.**, «Affect of decarburization times of bainitic ferrite laths on the microstructure in Fe-Cr-C steel», (2011), journal of polish CIMAC, Gdansk University of Technology, Vol.6 N° 3, pp. 127-136.
- [69] **Thomas B.**, Schmitt J.H., «Durcissement des aciers, rôle de ma microstructure», Techniques de l'ingénieur, Paris, M4341.
- [70] **Bhadeshia H.K.D.H.**, « Bainite in steel », (2001), Second edition, IOM Communications Ltd, ISBN 1-86125-112-2.

- [71] **Cabalero F.G.**, Santofimia M.J., Garcia-Mateo C., Garcia de Andrés C., « Time-Temperature-Transformation Diagram within the bainitic temperature range in a medium carbon steel », (2004), *Materials Transactions*, vol. 45, N° 12, pp. 3272-3281.
- [72] **Constant A.**, Henry G., Charbonnier, « Principes de base des traitements thermiques thermomécaniques et thermochimiques des aciers », (1992), *PYC Edition*, ISBN 2-85330-110-9.
- [73] **Lévêque R.**, « Aciers à outils », *Techniques de l'ingénieur*, Paris, M330.
- [74] **Mesplont C.**, « Phase transformations and microstructure-mechanical properties relations in complex phase high strength steels », (2002), *Thesis of University Gent*, Belgique.
- [75] **NF EN ISO 10083-3**, « Aciers pour trempe et revenu », (2006), ISSN 0335-3931.
- [76] **Llopsis A.M.**, « Effect of alloying elements in steels on the kinetics of the austenite to bainite transformation », (1977), *Ph.D. Thesis University Columbia*, United-State.
- [77] **Douglas V. D.**, « Application of hardenability concepts in heat treatment of steel », (1979), *J. Heat Treating*, Volume 1, Number 1, pp 5-30.
- [78] **ASTM A 255-07**, « Standard test methods for determining hardenability of steel », (2007).
- [79] **IRSID**, « Courbes de transformation des aciers de fabrication française », (1974).
- [80] **Vander Voort G.F.**, « Atlas of time-temperature diagrams for irons and steels », (1991), *ASM International*.
- [81] **VDA 235-205 Material Specification**, « Ultra high strength fasteners with bainitic heat treatment for the automotive industry – property classes 14.8 to 16.8 », (2011).
- [82] **USCAR – IFI GUIDE**, « Ultra-high Strength Externally Threaded fasteners », (2015), *IFI (Industrial Fasteners Institute)*, GUIDE Number: UHSFG-1416U-2014.
- [83] **NF EN ISO 18265**, « Matériaux métalliques-conversion des valeurs de dureté », (2004), ISSN 0335-3931.
- [84] **Parker E.R.**, « Interrelations of compositions, transformation kinetics, morphology, and mechanical properties of alloy steel », (1977), *AIME meeting*, Atlanta, [scholarship.org/uc/item/0g05j5c0.pdf](http://scholarship.org/uc/item/0g05j5c0.pdf), consultation le 13 février 2016.
- [85] **Pickering F.B.**, « The structure and properties of bainite in steels », (1967), *Transformation and hardenability in steels*, Climax molybdenum, Ann Arbor, USA, pp 109-132.
- [86] **Abbaszadeh K.**, Saghafian H., Kheirandish « Effect of bainite morphology on mechanical properties of the mixed bainite-martensite microstructure in D6AC steel », (2012), *J. Mater. Sci. Technol.*, 28(4), 336-342.
- [87] **Chennarkesava R.**, « Effets of holding temperature and time for austempering on impact toughness of medium carbon and high alloy steel », *International Journal of Computer and security (IJCNS)*, Vol. 3 N°1, pp 1-11, consultation le 7 janvier 2014.
- [88] **Tartaglia J.M.**, Lazzari K.A., Hui G.P., Hayrynen K.L., « A comparison of mechanical properties and hydrogen embrittlement resistance of austempered vs quenched and

- tempered 4340 steel», (2008), Metallurgical and materials transactions A, Vol. 39A, pp 559-576.
- [89] **Hajjaj M.**, «Propagation dynamique et arrêt de fissure de clivage dans un acier bainitique », (2006), Doctorat de l'Ecole Centrale Paris.
- [90] **Smanio-Renaud V.**, « Etude des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène des aciers non alliés en milieu H<sub>2</sub>S humide: contribution de l'émission acoustique», (2008), Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées.
- [91] **Oka M.**, Okamoto H., «Variation of transition temperatures from upper to lower bainites in plain carbon steels», Journal de physique IV, (1995), 05 (C8), pp C8-503-C8-508.
- [92] **Thimont J.**, «Développement d'un outil de calcul pour le refroidissement contrôlé de pièces d'acier », (2009), Nancy-Université ESSTIN, Rapport de stage de 5<sup>e</sup> année.
- [93] **Fisher P.**, « Diagrammes TTT et TRC modélisés avec JMatPro », 2016, ArcelorMittal Maizières Rapport interne.
- [94] **ASM Handbook**, Metals Handbook, Volume 4: Heat Treating of Steel.
- [95] **Marier P.**, « Prévion de la demande », 2012, Consortium de Recherche Forac, Université de Laval, [www.forac.ulaval.ca](http://www.forac.ulaval.ca), Consultation 06 juin 2015.
- [96] **Sourmail T.**, Garcia-Mateo C., «Critical assesment of models for predicting the Ms Temperatures of steels », downloaded from [www.thomas-sourmail.net](http://www.thomas-sourmail.net) le 26 décembre 2012.
- [97] **Murry G.**, « Bainites : quelques remarques, quelques données», (1999), ATTT/AWT Journées franco-allemandes des 22 et 23 avril 1999, Belfort.
- [98] **NF EN ISO 642**, « Essai de trempabilité par trempe en bout (essai Jominy)», (1999), ISSN 0335-3931.
- [99] **Barralis J.**, Maeder G., "Précis de métallurgie" Afnor Nathan, 3<sup>e</sup> édition, 1986.
- [100] **Murry G.**, «Aciers pour traitements thermiques, Mise en œuvre», Techniques de l'ingénieur, Paris, M453
- [101] **Creus J., Berziou C., Cohendoz S., Perez A., Rébéré C., Reffass M., Touzain S., Allely C., Gachon Y., Héau C., Sanchette F., Billard A.**, « Reactivity classification in saline solution of magnetron sputtered or EBPVD pure metallic, nitride and Al-based alloy coatings », Surface and Coatings Technology, 47 (2012), pp 162-173.
- [102] **Perez A., Billard A., Rébéré C., Berziou C., Touzain S., Creus J.**, «Influence of metallurgical states on the corrosion behavior of Al–Zn PVD coatings in saline solution», Corrosion Science, 74 (2013), p 240.



## Liste des figures et des tableaux

Figure 1 : Schéma d'un assemblage : a) avant montage et b) après montage [2].	1
Figure 2 : Localisation des ruptures fragiles les plus courantes : a) sous tête et b) au raccord tige-filetage [4].	2
Figure 3 : propagation des fissures de la surface vers le cœur de la vis en milieu H <sub>2</sub> S [5].	2
Figure 4 : Exemple de pièces produites par le procédé de frappe à froid [6].	5
Figure 5 : Exemple de pièces produites à Lisi Automotive [2].	5
Figure 6 : Chemin thermomécanique du procédé actuel de fabrication des vis.	6
Figure 7 : Description globale de la rupture fragile par l'hydrogène (HE: Hydrogen Embrittlement) en fonction des différentes interactions [10].	7
Figure 8 : Déroulement schématique des événements lors de la corrosion sous contrainte [14].	9
Figure 9 : Evolution des teneurs en hydrogène au cours des différentes phases de transformation [16].	11
Figure 10 : Teneur en hydrogène de l'acier à l'état brut de laminage, après un traitement de cémentation suivi d'une trempe martensitique et après un traitement de revenu [17].	12
Figure 11 : Variation de la solubilité de l'hydrogène dans l'acier associée au changement de phase [9].	13
Figure 12 : Schéma des sites et des pièges à hydrogène dans les aciers [19].	15
Figure 13 : Relation entre le taux de déformation à froid et le coefficient apparent de diffusion de l'hydrogène à 20°C [20].	16
Figure 14 : Relation entre la concentration d'hydrogène et le temps d'exposition dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [21].	16
Figure 15 : Acier mi-dur Mn-Mo brut de laminage. (50 : 1). Alternance de bandes blanches de ferrite et de bandes sombres de perlite [24].	19
Figure 16 : Représentation schématique indiquant le chemin de diffusion de l'hydrogène dans une structure ferrito-perlitique en bande et à l'état recuit [25].	19
Figure 17 : Métallographie en trois dimensions présentant la microstructure par rapport au sens de laminage [26].	19
Figure 18 : Effet de la température de revenu sur la solubilité (a) et la diffusivité (b) de l'hydrogène pour différents aciers au carbone [27].	21
Figure 19 : Effets de la température de revenu sur la solubilité et la diffusivité dans une structure martensitique revenue pour l'acier à 0,7 % de carbone [25].	23
Figure 20 : Effets de la température de revenu sur la solubilité et la diffusivité dans une structure martensitique revenue pour l'acier 30CrMo4 [29].	23

Figure 21 : Evolution de la dureté en fonction de la température de revenu en fonction de la température d'austénitisation [31].	25
Figure 22 : Evolution après chargement en hydrogène du taux de désorption en fonction du temps à la température ambiante : A) revenu à 325°C et B) revenu à 625°C [31].	26
Figure 23 : Influence de la teneur en carbone de l'austénite sur les températures $M_S$ et $M_F$ et sur le type de martensite formée dans les aciers non alliés [34].	27
Figure 24 : Evolution du pourcentage d'austénite résiduelle en fonction de la température du milieu de trempe pour différentes température $M_S$ .	28
Figure 25 : Quantité d'hydrogène désorbé à 700°C en fonction du temps de chargement [22].	30
Figure 26 : Désorption de l'hydrogène en fonction de la température (6,66 °C/min.) et des microstructures [22].	31
Figure 27 : Influence de l'écrouissage sur les caractéristiques mécaniques d'une barre ronde de diamètre 30 mm en acier C40 étiré [36].	34
Figure 28 : Mise en évidence de l'évolution du fibrage et des veines ségréguées de l'acier à 0,4 % de carbone avec la création des microporosités et des fissures après déformation à froid [37].	35
Figure 29 : Cartographie de dureté Vickers sous charge de 300 g sur une coupe longitudinale d'une vis de classe 8.8 [38].	35
Figure 30 : Répartition des contraintes dans la vis [47].	37
Figure 31 : répartition des efforts dans les filets [46].	37
Figure 32 : Nombre et localisation des ruptures en fonction de l'environnement : bord de mer ou intérieur des terres [8].	38
Figure 33 : Micrographie d'un filetage obtenu par : (a) usinage et (b) par roulage [50].	40
Figure 34 : Evolution de la formation du filetage en fonction de l'écrouissage [50].	40
Figure 35 : Perte de masse de l'acier et évolution du PH de la solution pendant son immersion dans la solution à 20% de $NH_4SCN$ chauffée à 50°C [53].	42
Figure 36 : Relation entre la durée de chargement dans une solution à 25% de $NH_4SCN$ portée à 50°C et la teneur massique en hydrogène pour différents aciers [54].	43
Figure 37 : Courbes de traction lente de l'acier 37Cr4 trempé/revenu en fonction du temps de chargement dans une solution à 25 % de thiocyanate d'ammonium portée à 50°C et la quantité massique en hydrogène : (a) 0 h – 1 ppm, (b) 3 h – 6,1 ppm et (c) 5 h – 6,1 ppm [55].	44
Figure 38 : Comparaison des cycles de refroidissement en fonction du temps et de la température entre un traitement de trempe martensitique suivi d'un revenu et la trempe bainitique isotherme [56].	48
Figure 39 : Représentation schématique de la transformation bainitique dans un acier à bas carbone :	49

Figure 40 : Représentation schématique des paquets de bainite formés à haute a) et basse b) température [68].	51
Figure 41 : Microstructures des bainites (clichés IRSID) [69].	51
Figure 42 : Représentation schématique de la morphologie de la bainite supérieure et inférieure [70].	52
Figure 43 : Fe - 0,3C - 4,08Cr pds %. (a) carbures dans la bainite inférieure par transformation isotherme (435°C, 30 min) et (b) carbures dans la martensite revenue (450°C, 50 min) [70].	53
Figure 44 : Microstructure par microscope électronique à balayage des transformations isothermes pendant 900 s à : (a) 500°C, (b) 475 °C, (c) 450°C, (d) 425°C, (e) 400°C et (f) 375°C [71].	54
Figure 45 : EBSD - cartographie des grains cristallographiques et distribution de la désorientation dans les joints de ferrite (a) bainite supérieure et (b) bainite inférieure [64].	55
Figure 46 : Fréquence et densité des joints de blocs en fonction des différentes morphologies [67].	56
Figure 47 : Courbes enregistrées au dilatomètre absolu d'un acier C78 au cours d'un maintien isotherme à 600°C. La courbe du haut est relative à la dilatation et la courbe du bas à la température [72].	57
Figure 48 : Tracé schématique d'un diagramme TTT. [72].	57
Figure 49 : représentation schématique des courbes TTT des aciers à outils [73].	58
Figure 50 : Représentation schématique de l'action du bore sur les courbes TTT [70].	60
Figure 51 : Action du bore sur la trempabilité de l'acier en fonction de la teneur en carbone [77].	60
Figure 52 : Diagramme TTT des aciers 40Cr4 (a) et 45Mn5 (b); isotherme 400°C représentée par la droite horizontale verte et les temps de 15 minutes et 1 heure représentés par les droites verticales bleues [79].	61
Figure 53 : Diagramme TTT des aciers 50CrMo4 (a) et 50NiCrMo6 (b); isotherme 400 °C représentée par la droite horizontale verte et les temps de 15 minutes et 1 heure représentés par les droites verticales bleues [79].	62
Figure 54 : Relation entre les duretés Rockwell (HRC) et Vickers (HV30).	64
Figure 55 : Pour les alliages éligibles, dureté de la bainite en fonction de la température de transformation.	65
Figure 56 : Relation entre la dureté de la bainite et la température de trempe isotherme.	65
Figure 57 : Evolution de la résistance au choc en fonction du pourcentage de bainite inférieure (a) et de bainite supérieure (b) dans l'alliage D6AC [86].	67
Figure 58 : Effet de la température et du temps de transformation isotherme sur la dureté (a) et la résistance au choc (b) d'un acier type 37NiCrMo [87].	67

Figure 59 : Comparaison de la résistance au choc entre une structure trempée suivie d'un revenu et une structure après trempe bainitique isotherme pour l'acier type 40NiCrMo [88].	68
Figure 60 : Température de transition entre la bainite supérieure et la bainite inférieure en fonction de la teneur en carbone [91].	70
Figure 61 : Effet du carbone sur la température de transition entre la bainite supérieure et la bainite inférieure [85].	72
Figure 62 : Evolution de la température de transition entre la bainite supérieure et la bainite inférieure en fonction de la teneur en carbone des alliages du Tableau 17 [76].	73
Figure 63 : Influence de la température de transformation isotherme bainitique du 35Mn5 sur l'épaisseur des aiguilles de ferrite bainitique (a) et sur la dureté HV [71].	73
Figure 64 : Existence de la bainite inférieure pris en compte en fonction du pourcentage en carbone et de la température.	74
Figure 65 : Schéma représentant les effets 1 à 5 à prendre en compte pour réaliser la transformation en bainite inférieure en condition isotherme.	75
Figure 66 : Dimensions des éprouvettes, (a) traction et (b) goujons.	82
Figure 67 : Machine de traction Automatica de capacité 200kN.	82
Figure 68 : Banc de serrage avec la cellule de mesure (a) et montage des 7 goujons testés (b).	83
Figure 69 : lois de refroidissement du C4C de diamètre 15,5 mm dans différents milieux de trempe.	84
Figure 70 : Refroidissement de l'acier C4C de diamètre 15,5 mm lors d'une trempe en bain de sels à 400°C.	85
Figure 71 : Vitesse de refroidissement en peau et à cœur d'une éprouvette en C4C de diamètre 15,5 mm en bain de sels à 400°C.	86
Figure 72 : Loi de refroidissement à cœur d'une éprouvette C4C de diamètre 15,5 et 8,2 mm pour une température de BDS à 400 et 350°C.	86
Figure 73 : Evolution de la vitesse de refroidissement à cœur du C4C Ø 15,5 et 8,2 mm en fonction de la température du BDS 350 et 400°C.	87
Figure 74 : Localisation des températures simulées par SimCo [92].	88
Figure 75 : Comparaison des lois de refroidissement mesurées et simulées pour deux diamètres d'éprouvettes (8,2 et 15,5 mm) et deux températures de bain de sels (350 et 400°C).	88
Figure 76 : Diagramme TRC schématique du 50CrMo4.	89
Figure 77 : Diagramme TTT schématique du 50CrMo4.	90
Figure 78 : Diagramme T.T.T. de l'acier 42CrMo4 [76].	91
Figure 79 : BDS à 400°C, position des points (temps, température) pour les diamètres de 8,2 et 15,5 mm sur le diagramme T.R.C. du 42CrMo4.	92



Figure 80 : BDS à 350°C, position des points (temps, température) pour les diamètres de 8,2 et 15,5 mm sur le diagramme T.R.C. du 42CrMo4.....	92
Figure 81 : Enregistrement des courbes (température et dilatation) en fonction du temps de l'acier 42CrMo4 avec une loi de refroidissement imposée en BDS à 400°C.....	93
Figure 82 : BDS à 350 °C, position des points (temps, température) pour les diamètres de 8,2 et 15,5 mm sur le diagramme T.R.C. du 50CrMo4 [79].....	95
Figure 83 : BDS à 350 °C, position des points (temps, température) pour les diamètres de 8,2 et 15,5 mm sur le diagramme T.T.T. du 50CrMo4 [79]. ....	95
Figure 84 : Diagramme de transformation TTT et TBDS des aciers: 42CrMo4 (a), 38MnB5 (b) et 51CrV4 (c).....	97
Figure 85 : Diagramme de transformation TBDS des aciers: 50CrMo4 (a), 60Cr3 (b) et 34CrNiMo6 (c).....	100
Figure 86 : Définition de MAPE (pourcentage d'erreur absolue moyen) [95]. ....	102
Figure 87 : Définition de MFE (Erreur de prévision moyenne) [95].....	103
Figure 88 : Paramètres régissant la dureté de la bainite [30].....	104
Figure 89 : Schéma présentant la morphologie de la bainite en fonction de la température de transformation [70].....	105
Figure 90 : Définition de l'équation liant la température de transformation bainitique à la dureté HRC.....	106
Figure 91 : Représentation schématique du lien entre la loi de refroidissement définissant la trempabilité de l'acier et celle caractéristique du bain de sels. ....	108
Figure 92 : Schéma de l'essai Jominy [93]. ....	109
Figure 93 : Influence des éléments d'alliage sur la courbe Jominy [30].....	109
Figure 94 : Courbes de refroidissement de différents points d'une éprouvette Jominy après austénitisation à 850°C, (a) obtenue par simulation et (b) Murry [30]. ....	110
Figure 95 : Comparaison entre la dureté HRC en fonction de la distance Jominy entre les valeurs mesurées et calculées selon l'ASTM A 255 pour l'acier 42CrMo4 et l'acier 37MnB5. ....	111
Figure 96 : Relation entre la distance de dureté Jominy et les lois de refroidissement sur le diagramme TRC [88].....	112
Figure 97 : Juxtaposition de la loi de refroidissement à cœur d'un échantillon de diamètre 16 mm en C4C dans un BDS à 350°C avec les lois de refroidissement à différentes distances Jominy. ....	113
Figure 98 : Relation entre la distance Jominy critique et le diamètre de l'acier pour différentes températures de BDS.....	114
Figure 99 : Plan d'expérience visualisant les interactions entre les éléments C, Mn et Cr et les éléments température de transformation et Mo qui sont indépendants.....	115

Figure 100 : Schéma présentant l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure après le recuit globulaire [2].	116
Figure 101 : Présentation des principaux éléments d'OptiCompo.	119
Figure 102 : Courbe Jominy calculée par OptiCompo avec et sans bore dans l'acier.	119
Figure 103 : Microstructure après le traitement de recuit globulaire à 735 °C pendant 2 cycles de 7 heures: (a) 37MnB5 et (b) 34CrNiMo6.	123
Figure 104 : comparaison par MO de la structure bainitique (a) et la structure trempée-revenue (b) dans le cas du 37MnB5.	126
Figure 105 : Observation au microscope optique des structures en bande contenant de la martensite : acier 60Cr3 bainitique à différentes échelles après attaque au nital.	127
Figure 106 : Observation au microscope optique de la structure en bande discontinue dans l'acier 37MnB5 après trempe bainitique.	128
Figure 107 : Observation des microstructures au MEB : respectivement bainitique (B) et martensitique suivie d'un revenu (TR) pour les quatre nuances d'acier : 34CrNiMo6 (a) et (b) ; 37MnB5 (c) et (d) ; 50CrMo4 (e) et (f) et 60Cr3 (g) et (h).	130
Figure 108 : Microstructure au MEB de la précipitation des carbures dans le cas de la bainite inférieure (a) à cœur et de la structure trempée suivie d'un revenu (b) à mi-rayon à partir de la nuance 50CrMo4.	131
Figure 109 : Dureté HV 1 mesurée sur l'axe d'un échantillon de diamètre 12 mm à structure martensitique et à structure bainitique dans le cas de l'acier 37MnB5.	132
Figure 110 : Evolution de la dureté axiale des aciers 34CrNiMo6, 37MnB5, 50CrMo4 et 60Cr3 après un traitement de trempe suivie d'un revenu et après une trempe isotherme bainitique.	133
Figure 111 : Comparaison entre traction normale (vitesse constante 5 mm / min) et traction lente étagée (0.11 mm / toutes les 15 minutes).	135
Figure 112 : Evolution de l'allongement à rupture lors d'une traction étagée lente avec et sans hydrogène pour l'acier 37MnB5 après un traitement bainitique.	136
Figure 113 : Relation entre le nombre de rupture après le chargement en hydrogène lors de l'essai de mise sous tension et le ratio de l'allongement à rupture avec et sans hydrogène lors des tractions lentes étagées : structure trempée suivie d'un revenu TR et structure bainitique B	139
Figure 114 : Relation entre la température de transformation bainitique et la dureté pour les classes de fixation 12-9, 14-8 et 16-8.	141
Figure 115 : vue d'ensemble du réacteur Alcatel SCM 650 équipé de 4 cibles de diamètre 200 mm.	147
Figure 116 : vue d'ensemble du banc de corrosion (a) et détail de la cellule utilisée (b).	148

Figure 117 : Diffractogrammes des rayons X réalisés en configuration $\Theta/2\Theta$ sur les revêtements témoins d'aluminium, de zirconium et de zinc déposés sur tôles d'acier.....	149
Figure 118 : fractographies électroniques des revêtements témoins d'aluminium (a), de zirconium (b) et de zinc (c) déposés sur verre. ....	149
Figure 119 : Diffractogrammes des rayons X réalisés en configuration $\Theta/2\Theta$ sur les revêtements d'alliages binaires Al-Zn. Les références de revêtements d'aluminium et de zinc ainsi que du substrat en acier non revêtu sont également présentées.....	150
Figure 120 : fractographies électroniques réalisées à partir des couches d'alliages binaires Al-Zn titrant 5,5 at.% Zn (a) et 18,4 at.% Zn (b) déposées sur verre.....	151
Figure 121 : Diffractogrammes des rayons X réalisés en configuration $\Theta/2\Theta$ sur les revêtements d'alliages binaires Al-Zr. Les références du revêtement d'aluminium ainsi que du substrat en acier non revêtu sont également présentées. ....	152
Figure 122: fractographies électroniques réalisées à partir des couches d'alliages binaires Al-Zr titrant 4,1 at.% Zr (a), 10,7 at.% Zr (b), 23,4 at.% Zr (c) et 31,7 at.% Zr (d) déposées sur verre.....	153
Figure 123: Diffractogrammes des rayons X réalisés en configuration $\Theta/2\Theta$ sur les revêtements d'alliages ternaires Al-Zr-Zn. Les références des revêtements d'aluminium et de zinc ainsi que du substrat en acier non revêtu sont également présentées. Les ronds blancs correspondent aux raies caractéristique du zinc et le rond noir à la raie (110)Fe du substrat. ....	154
Figure 124 : fractographies électroniques des revêtements ternaires titrant de 7 à 9 at.% Zr et des teneurs en zinc de 3 at.% Zn (a), 6,7 at.% Zn (b) et 15,3 at.% Zn (c).....	155
Figure 125 : fractographies électroniques des revêtements ternaires titrant de 13 à 14 at.% Zr et des teneurs en zinc de 6,4 at.% Zn (a), 11,4 at.% Zn (b) et 15,9 at.% Zn (c).....	155
Figure 126 : évolution du potentiel à l'abandon réalisé sur les différents témoins : tôle d'acier de référence, revêtements d'aluminium, de zinc et de zirconium déposés sur les tôles d'acier de référence et témoin Zn-Ni fourni par Lisi. Solution saline aérée à 30g.l <sup>-1</sup> NaCl. .	156
Figure 127 : courbes de Tafel réalisées sur les différents témoins. Solution saline aérée 30 g.l <sup>-1</sup> NaCl. ....	157
Figure 128 : représentation sur des diagrammes ternaires du potentiel de corrosion (a, b) et du courant de corrosion (c, d) déterminés par la méthode de Tafel à partir de revêtements intègres (a, c) ou rayés de façon à laisser apparaître le substrat en acier (b, d). Solution saline aérée 30 g.l <sup>-1</sup> NaCl.....	158
Figure 129 : diagramme qualitatif du comportement vis-à-vis de la corrosion galvanique des revêtements d'alliages ternaires Al-Zr-Zn rayés après essais de potentiel à l'abandon d'une heure suivi d'un balayage en potentiel de 250 mV de part et d'autre du potentiel à l'abandon au sein d'une solution saline aérée à 30 g.l <sup>-1</sup> NaCl. Le domaine cerclé de gris clair correspond aux	

revêtements sacrificiels et celui cerclé en gris foncé à des couches conduisant au noircissement de la rayure.....	160
Figure 130 : aspects caractéristiques des échantillons rayés après essai de corrosion en solution saline aérée à 30 g.l <sup>-1</sup> NaCl consistant en une mesure du potentiel à l’abandon pendant une heure suivie d’au balayage en potentiel de 250 mV de part et d’autre du potentiel à l’abandon.....	161
Figure 131 : durée de maintien de l’intégrité des revêtements d’alliages binaires Al-Zr lors d’essais normalisés de brouillard salin réalisés par Lisi. ....	162
Figure 132 : Aspect des revêtements d’alliages ternaires Al-Zr-Zn au terme d’essais normalisés de brouillard salin réalisés par Lisi. ....	163
Tableau 1 : Evolution de la solubilité et de la diffusion en fonction du réseau cristallographique à 20°C sous 1 atmosphère d’hydrogène [9].....	13
Tableau 2 : Energie de piégeage avec différents défauts structuraux dans le fer et les aciers [9].....	17
Tableau 3 : Diffusivité de l’hydrogène en fonction de la microstructure à l’état brut de laminage ou à l’état recuit pour un acier 30CrMo4 [25]. ....	20
Tableau 4 : Influence de la température de revenu sur les propriétés mécaniques [31].	25
Tableau 5 : Mesure de l’hydrogène résiduel en fonction de la microstructure et du traitement de désorption à température ambiante (a) et après chauffage à 680°C (b) [25].....	29
Tableau 6 : Propriétés mécaniques de l’acier 30CrMo4 en fonction des traitements thermiques réalisés [29]. ....	32
Tableau 7 : Diffusivité et solubilité de l’hydrogène en fonction des microstructures obtenues après trempe martensitique revenue et bainitique [28]. ....	32
Tableau 8 : Influence du durcissement superficiel sur les propriétés mécaniques, la diffusivité et la concentration de l’hydrogène et résistance à la corrosion par piqures [48]. ...	39
Tableau 9 : Mise sous tension après chargement en hydrogène de goujons M 7 en 37Cr4 trempé/revenu à deux températures [52].....	44
Tableau 10 : synthèse comparative de la trempe martensitique suivie d’un revenu et la trempe bainitique.....	46
Tableau 11 : Effet des éléments d’alliage par ordre décroissant sur la stabilité de l’austénite [60]. ....	59
Tableau 12 : Valeurs cibles HRC, HV et la Rm par classe de fixation .....	64
Tableau 13 : Valeurs minimum et maximum pour chaque élément chimique des 88 aciers retenus. ....	64
Tableau 14 : Composition chimique de l’acier D6AC [82]. ....	66

Tableau 15 : Comparaison des propriétés mécaniques à 22 °C entre une structure trempée suivie d'un revenu et une structure après trempe bainitique isotherme pour l'acier type 40NiCrMo [84].	68
Tableau 16 : Composition chimique des aciers étudiés [81].	71
Tableau 17 : Composition chimique des alliages étudiés avec une teneur en carbone supérieure à 0,25 % et température de transition entre la bainite inférieure et la bainite supérieure [72].	72
Tableau 18 : Synthèse de l'influence des éléments à prendre en compte pour réaliser la transformation en bainite inférieure en condition isotherme.	77
Tableau 19 : Composition chimique des aciers d'origine industrielle employés pour notre étude.	78
Tableau 20 : Points caractéristiques provenant des lois de refroidissement en BDS de C4C à 400°C et 350°C dans un bain de sels non agités pour des diamètres de 8,2 et 15,5 mm.	91
Tableau 21 : Dureté HV30 mesurée sur l'acier 42CrMo4 de diamètre 12 mm trempé dans un BDS à 350 et 380°C.	93
Tableau 22 : Dureté en HV 10 mesurée sur l'acier 42CrMo4 de diamètre 12 mm trempé dans un BDS à 350°C en fonction de différentes températures d'austénitisation (880, 890 et 1000°C).	94
Tableau 23 : Composition chimique des aciers les plus représentatifs utilisés pour l'étude des transformations bainitiques par dilatométrie.	96
Tableau 24 : Température $M_s$ et Dureté HV30 des éprouvettes dilatométriques de la bainite en fonction de la température du bain de sels simulée.	100
Tableau 25 : Domaine d'étude en pourcentage massique de chaque élément pour l'estimation de la dureté en HRC de la bainite en fonction de la température de transformation.	105
Tableau 26: Domaine exploré pour différentes combinaisons ayant toujours $M_s$ inférieure à 350°C.	115
Tableau 27 : Régression linéaire permettant de calculer les temps de transformation à 90 % et 100 % en fonction de la température de transformation bainitique et de la composition chimique de l'alliage.	115
Tableau 28 : Equation de Mathon et de Métaltemple donnant une équation de la $R_m$ après recuit en fonction de la composition chimique.	117
Tableau 29 : Comparaison entre les estimations de $R_m$ selon Mathon et Métaltemple et les résultats mesurés après essais industriels.	117
Tableau 30 : Résultat OptiCompo pour les nuances industrielles sélectionnées : 37MnB5, 34CrNiMo6, 50CrMo4 et 60Cr3.	121
Tableau 31 : Comparaison des duretés prédites par OptiCompo avec celles mesurées sur les échantillons traités industriellement.	121

Tableau 32 : Composition chimique des aciers utilisés.....	122
Tableau 33 : Dureté HV10 mesurée après le recuit globulaire de 7 h à 735°C.....	122
Tableau 34 : Température de trempe isotherme bainitique et température de revenu pour les aciers 34CrNiMo6, 37MnB5, 50CrMo4 et 60Cr3.....	123
Tableau 35 : Caractéristiques mécaniques après la trempe bainitique et la trempe suivie d'un revenu pour les aciers 37MnB5, 34CrNiMo6, 50CrMo4 et 60Cr3.....	125
Tableau 36 : Résultat de l'observation des structures en bande au microscope optique pour toutes les nuances d'acier.....	127
Tableau 37 : Evolution de l'allongement à rupture lors d'une traction étagée lente avec et sans hydrogène pour les 34CrNiMo6, 37MnB5, 50CrMo4 et 60Cr3 après un traitement de trempe suivie d'un revenu et après une trempe isotherme bainitique.....	136
Tableau 38 : Nombre de goujons cassés après chargement en hydrogène lors de la mise sous tension à la limite d'élasticité.....	138
Tableau 39 : Paramètres pris en compte pour l'optimisation des nuances d'acier.....	140
Tableau 40 : Optimisation de la composition chimique de la classe 12-9 avec OptiCompo.....	142
Tableau 41 : Optimisation de la composition chimique de la classe 14-8 avec OptiCompo.....	143
Tableau 42 : Optimisation de la composition chimique de la classe 16-8 avec OptiCompo.....	144
Tableau 43 : Composition chimique d'un acier satisfaisant aux classes de fixation 12-9, 14-8 et 16-8.....	145
Tableau 44 : valeurs de potentiel et de courant de corrosion des différents témoins issus des mesures effectuées régulièrement dans le cadre de cette étude, notamment lors des changements d'électrolytes (solution saline aérée 30 g.l <sup>-1</sup> NaCl).....	157

## Liste des abréviations

Armco	Fer pur à 99,8 %
A (mm)	Allongement à rupture en traction lente étagée
A%	Allongement à rupture en %
A <sub>H</sub> (mm)	Allongement à rupture après chargement H en traction lente étagée
AIDE	Germination et émission de dislocation depuis la surface (Adsorption Induced Dislocation Emission).
B350	Transformation bainitique à 350 °C
BDS	Bain de sels
B <sub>s</sub> (°C)	Bainite start
C cm <sup>3</sup> /100g	Concentration en hydrogène
C <sub>app</sub>	Concentration apparente en hydrogène, ppm massique
CASB	Ecoulement matière central et formation de bandes (Central Adiabatic Shear Band).
D	Coefficient de diffusion de l'hydrogène en cm <sup>2</sup> /s
D <sub>eff</sub>	Diffusion effective
Fe <sub>3</sub> C	Carbure de fer : cémentite
FeCl <sub>3</sub>	Chlorure de fer
H <sub>2</sub> S	Hydrogène sulfuré
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
HE	Rupture fragile par hydrogène (Hydrogen embrittlement)
HELP	Interaction hydrogène et plasticité locale (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity),
HRC	Dureté Rockwell C
HV	Dureté Vickers
kJ.mol <sup>-1</sup>	Energie molaire
LB	Bainite inférieure (Lower Bainite)
MAPE	Pourcentage d'erreur absolue moyen (Mean Absolute Percentage Error)
M <sub>F</sub> (°C)	Température de fin de transformation martensitique (Martensite Finish)
MFE	Erreur de prévision moyenne (Mean Forecast Error)
M <sub>S</sub> (°C)	Température de début de transformation martensitique (Martensite Start)
NaCl	Chlorure de sodium
NH <sub>4</sub> SCN	Thiocyanate d'ammonium
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour Depositions)
QP	Microstructure de martensite revenue et austénite (Quench and Partitioning)
RE (MPa)	Limite d'élasticité
R <sub>m</sub> (MPa)	Résistance maximale à la traction
R <sub>p 0,2</sub> (MPa)	Limite d'élasticité conventionnelle à 0,2 % de déformation plastique.

SCC	Corrosion sous contrainte (en anglais Stress Corrosion Cracking)
T <sub>BDS</sub>	Température du bain de sels
TDS	Spectroscopie de Désorption Thermique (TDS)
Tension F <sub>o</sub>	Force de compression dans les pièces assemblées.
TM350/60	Température de revenu à 350 °C pendant 60 minutes
TRC	Diagramme Transformation en Refroidissement Continu
TRIP	Transformation de l'austénite en martensite sous contrainte (Transformation Induced Plasticity)
TTT	Diagramme Temps, Transformation, Température
UB	Bainite supérieure (Upper Bainite)
wppm	Concentration en ppm massique
wppm/s	Diffusion en ppm massique par seconde
wt %	Masse pondérale en %
$\tau$	Taux d'écrouissage





## Résumé

La fragilité reconnue des fixations mécaniques conduit à limiter leur utilisation à 1000 MPa afin d'éviter les risques de rupture fragile par hydrogène, que celui-ci soit d'origine interne ou externe. Connue sur des produits plats de faible épaisseur (clips), la microstructure bainitique obtenue lors de la trempe dans un bain de sels ne présente pas de fragilité liée à l'hydrogène. Cette étude vise à apporter aux industriels les connaissances nécessaires à l'application de ce procédé à des pièces massives.

Au-delà de sa résistance à l'hydrogène, seule la microstructure constituée de bainite inférieure peut satisfaire aux exigences de propriétés mécaniques attendues dans les fixations. L'outil d'optimisation de la composition chimique de l'acier créé permet d'intégrer les critères propres à la transformation de l'austénite en bainite inférieure par trempe isotherme dans un bain de sels mais aussi de prendre en compte l'aptitude de l'acier à être déformé à froid après un recuit d'adoucissement préalable.

La caractérisation de la sensibilité à l'hydrogène faite sur des goujons après chargement à saturation en hydrogène montre qu'à 1370 MPa, l'acier à structure bainitique ne présente pas de rupture fragile par l'hydrogène comparé au même acier à structure martensitique revenue qui est systématiquement fragile. A 1500 MPa, les aciers utilisés ne permettent pas de satisfaire totalement au critère de sécurité et nécessitent une optimisation. En parallèle, parmi les alliages ternaires Al-Zr-Zn déposés par un procédé de dépôt physique en phase vapeur, il a été possible d'identifier une nuance sacrificielle dont l'effet protecteur vis-à-vis des fixations devra encore faire l'objet d'investigations.

## Summary

In the objective to prevent brittle fracture due to hydrogen (internal or external origins), the usages of mechanical fastening parts is restricted above 1000 MPa. As already experienced on low-thickness flat products (clips), the bainitic microstructure generated by salt bath quenching is not subjected to hydrogen embrittlement. The target of the present study consists in setting up the required knowledge to extend this process to massive parts.

In addition to its resistance to hydrogen, only the lower-bainite microstructure is able to meet the mechanical-property specifications for fasteners. The optimization tool developed in the present framework, has been designed to integrate the particularities of the austenite to lower bainite transformation in salt bath, as well as the ability to sustain cold forming after annealing treatment.

A set of mechanical characterizations has been performed on hydrogen saturated bolts. Under a load of 1370 MPa, the bainitic structure has not shown any sign brittle fracture, while it has systematically been the case for the tempered martensitic structure. Under a load of 1500 MPa, none of the tested grades have not met totally the safety specifications and need some optimization. Furthermore, among the ternary alloys Al-Zr-Zn that can be deposited in vapor phase, a sacrificial grade presenting a protection effect has been identified. However, this effect must be further investigated, in order to determine the interest for fastening applications.

The logo for SPIM (École doctorale SPIM) features the letters 'S', 'P', 'I', and 'M' in a large, white, sans-serif font. The 'S' is stylized with a blue horizontal bar to its left.