



HAL
open science

**Contrôle des propriétés mécaniques de l'acier Ferrium®
M54® par la maîtrise de sa microstructure au cours du
traitement thermique dans l'optique d'applications
aéronautiques**

Aurélien Mondière

► **To cite this version:**

Aurélien Mondière. Contrôle des propriétés mécaniques de l'acier Ferrium® M54® par la maîtrise de sa microstructure au cours du traitement thermique dans l'optique d'applications aéronautiques. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2018. Français. NNT : 2018EMAC0006 . tel-02173338

HAL Id: tel-02173338

<https://theses.hal.science/tel-02173338>

Submitted on 4 Jul 2019

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.



THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par
Aurélien MONDIÈRE
le 07 septembre 2018

Contrôle des propriétés mécaniques de l'acier
Ferrium® M54® par la maîtrise de sa
microstructure au cours du traitement thermique
dans l'optique d'applications aéronautiques

École doctorale et discipline ou spécialité :
MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :
Institut Clément Ader (ICA)-Albi, UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

Directeur de thèse :
Denis DELAGNES, Professeur, IMT Mines Albi

Autres membres du jury :
Christophe DESRAYAUD, Professeur, IMT Mines Saint-Etienne, Rapporteur
Alain HAZOTTE, Professeur, ENI Metz, Rapporteur
Muriel HANTCHERLI, Maître de conférences, CEMES Toulouse, Examinatrice
Anne-Laure ROUFFIÉ, Ingénieur, Safran Tech, Examinatrice
Joël ALEXIS, Professeur, ENI Tarbes, Président
Valentine DÉNEUX, Ingénieur, Safran Landing Systems, Invitée
Nicolas BINOT, Ingénieur, Safran Landing Systems, Invité

Remerciements

Je tiens à remercier Thierry Cutard, directeur de l'Institut Clément Ader (ICA-UMR 5312) au sein de l'Ecole des Mines d'Albi lors de mon arrivée en thèse, pour m'avoir accueilli au laboratoire et permis de mener à bien cette thèse.

Je remercie également Joël Alexis, professeur à l'ENIT, pour l'intérêt porté à ces travaux de thèse et d'avoir présidé le jury de cette thèse. Je souhaite aussi adresser mes remerciements à Christophe Desrayaud, professeur à l'EMSE, et Alain Hazotte, professeur à l'ENIM, pour avoir rapporté ce travail et pour les discussions pertinentes que cela a entraînées.

Ce travail a également été examiné par Muriel Hantcherli, maître de conférences de l'université de Toulouse, Anne-Laure Rouffié, ingénieur chez Safran Tech, Nicolas Binot et Valentine Déneux, ingénieurs chez Safran Landing Systems. Merci à eux pour les discussions lors de ma soutenance et leur vif intérêt porté à celle-ci. Je remercie plus particulièrement Nicolas, pour toutes les réunions qui ont ponctué cette thèse, où ses remarques étaient toujours très justes et ses encouragements appréciés pour avancer dans la bonne direction! Je ne peux pas remercier Nicolas sans remercier Valentine. En effet, si Valentine ne m'avait pas accepté en stage de fin d'études à Oloron-Sainte-Marie il y a 4 ans, je n'aurais pas eu la chance de faire cette thèse. Merci donc, de m'avoir choisi comme stagiaire, mais aussi merci de m'avoir accompagné pendant ces trois années (même à Chicago !), de m'avoir convié à de multiples réunions pour présenter mes travaux et de m'avoir encouragé. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous pendant ces années.

Merci à Denis Delagnes, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait découvrir (entre autre) la DNPA, pour les conseils de lecture et pour les discussions que l'on a pu avoir. Il a veillé à ce que la rigueur scientifique soit bien présente au cours de ces années, avec un côté humain très appréciable.

Lors de ces travaux, j'ai aussi eu la chance de rencontrer les personnes de chez QuesTek, développeur de l'alliage étudié. Je tiens à les remercier de m'avoir accueilli pendant 3 semaines dans leurs locaux, pour la réalisation des essais en sonde atomique et au MET et pour les discussions scientifiques autour de la nuance M54[®]. Je remercie tout particulièrement Chris Kern, à l'origine de mon déplacement aux États-Unis, et avec qui les échanges sur la nuance Ferrium[®] M54[®] ont été très enrichissants.

L'acquisition et le traitement des données présentées dans ce manuscrit n'a été possible qu'avec l'aide de plusieurs personnes : Dieter Isheim, professeur au NUCAPT, pour la sonde atomique ; Pascale Jegou, chercheuse au Laboratoire Léon Brillouin, et Marie-Hélène Mathon, Ingénieur-Chercheur et Chargée de mission Grandes Infrastructures de Recherche pour le Ministère en charge de l'enseignement supérieur et de la recherche, pour la DNPA ; Emeric Brantus, technicien de recherche au laboratoire d'EDF des Renardières, pour les mesures au sigmamètre dont l'apport à ces travaux est immense. Je tiens à tous les remercier chaleureusement, pour leur accueil, leur plaisir à partager leur savoir et pour leur aide.

Je remercie également toutes les personnes de l'ICA Albi, pour les simples bonjours ou les discussions au coin du couloir. Cependant, j'ai pu côtoyer et partager plus de choses avec certaines personnes. Je pense particulièrement à Serge, technicien métallurgiste et « jambe de piat ». Quand il n'est pas là, le laboratoire fait bien vide, je suis parti avant lui... Ouf! Merci pour ton aide en micrographie et en préparation métallurgique, aussi importante que les discussions et rigolades quasi quotidiennes qui font du bien au moral. Merci aussi à Jean-My et Thomas, les Zorro et Bernardo du laboratoire, toujours prêt à aider avec le sourire et à faire vivre l'ICA. Mehdi, je te remercie pour les discussions, plus ou moins sérieuses, sur le boulot ou les à-côtés. Je n'oublie pas non plus les différentes générations de doctorants dont les conseils ont été utiles, pour la rédaction ou les essais, et avec qui l'ambiance au laboratoire évolue mais est toujours agréable.

Je souhaitais aussi remercier mes amis : Corentin et les H.O.P., les Ponots, les « Bouts de bois ». Les retrouvailles sont toujours un plaisir et l'occasion de se ressourcer pour mieux se replonger dans le travail ensuite! Merci à Charline, Céline, Rémi et Théo, avec qui, en plus de partager les quelques galères du thésard, on a pu partager des week-ends et soirées tisanes...

Merci à mes beaux parents, pour le soutien moral les week-ends comme pour le soutien « scolaire ».

Merci à mes parents, de nous avoir donné, à mes frères et sœurs et moi-même, l'éducation qui nous a permis de nous épanouir et de faire les êtres que nous sommes devenus. Vous pouvez être fier de vous.

Sans elle je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui non plus. Elle m'accompagne depuis plus de huit ans, tous les jours, en supportant mon côté perfectionniste et râleur. Merci Ju, pour tout, de m'avoir suivi jusqu'à Albi (entre autre...) et d'avoir toujours été là pour moi.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 L'excellent compromis de propriétés ténacité-résistance à la traction de l'acier Ferrium® M54®, 40 ans de recherche pour une microstructure complexe mais optimisée.	5
I Évolution des aciers à ultra haute résistance à précipitation de carbures.....	5
I.1 La naissance des aciers à fortes teneurs en cobalt et nickel, et précipitation de carbures M_2C	6
I.2 Les voies d'amélioration de la ténacité	10
I.3 La nuance Ferrium® M54® : fruit de 40 ans de progrès dans la métallurgie des aciers ultra haute résistance à précipitation de carbures	23
II Microstructure des aciers Co-Ni à durcissement par précipitation de carbures M_2C	26
II.1 La matrice martensitique.....	26
II.2 Les carbures.....	28
II.3 L'austénite	32
III Synthèse	35
Chapitre 2 Programme expérimental	37
I Matière et traitements thermiques étudiés.....	37
I.1 Matière	37
I.2 Réalisation des traitements thermiques	42
II Caractérisation de la microstructure.....	44
II.1 Dilatométrie et Analyse Thermique Différentielle.....	45
II.2 Microscopie Optique et Microscopie Électronique à Balayage.....	47
II.3 Microscopie Électronique en Transmission	50
II.4 Diffraction de rayons X.....	52
II.5 Aimantation à saturation	55
II.6 Sonde Atomique Tomographique.....	57
II.7 Diffusion de Neutrons aux Petits Angles.....	61

III Simulations thermodynamiques	68
IV Mesure des propriétés mécaniques	69
IV.1 Microdureté.....	69
IV.2 Traction.....	69
IV.3 Résilience.....	70
V Programme expérimental.....	72
VI Synthèse	74
Chapitre 3 Influence des conditions de traitement thermique sur la précipitation de carbures.....	77
I Identification de la séquence de précipitation au revenu.....	77
II Caractérisation de la précipitation après revenu	88
II.1 Composition chimique	89
II.2 Taille	92
II.3 Fraction volumique.....	96
II.4 Structure cristalline.....	110
II.5 Conclusion	114
III Influence des paramètres de la mise en solution et du traitement par le froid sur la précipitation de carbures.....	114
III.1 Influence des conditions d'austénitisation.....	114
III.2 Influence du traitement par le froid	122
III.3 Conclusion.....	126
IV Synthèse	126
Chapitre 4 Évolution du taux d'austénite au cours du traitement thermique et son impact sur les propriétés mécaniques.....	129
I Évolution du taux d'austénite au cours du traitement thermique.....	129
I.1 Formation d'austénite de réversion.....	129
I.2 Transformation martensitique lors du traitement cryogénique.....	135
I.3 Stabilisation de l'austénite résiduelle avant le traitement cryogénique.....	140
I.4 Conclusion	150
II Impact de l'austénite résiduelle sur les propriétés mécaniques.....	150
II.1 Propriétés en traction.....	151
II.2 Résilience	159

<i>II.3 Conclusion</i>	<i>162</i>
III Détermination des conditions de durée et de température critiques lors de l'arrêt entre les étapes de la trempe à l'huile et du traitement par le froid.....	162
<i>III.1 Modèle phénoménologique permettant d'estimer la variation du taux d'austénite en fonction du temps et de la température d'intertraitement entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid.....</i>	<i>162</i>
<i>III.2 Validation du modèle sur traitements thermiques industriels</i>	<i>165</i>
<i>III.3 Proposition d'un traitement thermique amélioré.....</i>	<i>170</i>
<i>III.4 Conclusion.....</i>	<i>172</i>
IV Synthèse	172
Conclusion et perspectives.....	175
Bibliographie.....	179
Annexe	193

Introduction

Lors des quarante dernières années, le nombre de voyageurs aériens a été multiplié par 10 et le fret aérien par 14[1]. Le nombre d'avions a donc augmenté en conséquence, passant d'environ 13 000 appareils en 1996, à plus de 24 000 en 2015[2]. De plus, un doublement supplémentaire du trafic est attendu dans les 20 prochaines années[3]. Dans ce contexte, les avionneurs et les équipementiers aéronautiques doivent sans cesse améliorer leurs produits. Safran Landing Systems, leader mondial dans le domaine des trains d'atterrissage pour l'aéronautique civile, travaille constamment à améliorer leurs performances : augmentation des intervalles de maintenance (« Time Between Overhaul » (TBO) en anglais) et diminution de la masse pour réduire la consommation de carburant. En effet, à l'image des projets européens Clean Sky et Clean Sky 2, l'impact environnemental des avions doit être diminué. Ces projets ont pour objectif la baisse des niveaux de bruit ainsi que des émissions de CO₂ et d'oxyde d'azote (NO_x) (voir Tableau 1).

	Clean Sky 2008-2017	Clean Sky 2 2014-2024	Flightpath 2050
-CO ₂	-26%	-20% à -30%	-75%
-NO _x	-60%	-20% à -30%	-90%
Bruit	-50% à -75%	-20% à -30%	-60%

Tableau 1 – Objectifs des projets européens Clean Sky contribuant aux objectifs environnementaux de l'Europe d'ici 2050[4]

Pour atteindre ces objectifs, la recherche de matériaux qui conduiraient à un allègement de ces pièces mais aussi à une augmentation de leur durée de vie et un espacement des révisions est en conséquence très active.

Cependant, les atterrisseurs sont des pièces extrêmement sollicitées car la vitesse de décollage d'un avion peut dépasser les 360km/h[5] et le poids d'un avion de ligne de type A350 est de 308 tonnes[6]. Les matériaux qui les composent doivent donc être résistants, tenaces mais aussi peu sensibles à la corrosion et corrosion sous contrainte (CSC) puisque ce sont des pièces soumises aux agressions (température, atmosphère corrosive,...) du milieu extérieur.

Depuis de nombreuses années, l'acier 300M est largement utilisé dans les trains d'atterrissage. Sa résistance mécanique élevée ($R_m > 1930 \text{MPa}$) et sa ténacité correcte

($K_{IC} \approx 55 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$), associées à son coût de production modéré, le rendent difficile à remplacer. En revanche, sa faible résistance à la CSC ($K_{ISCC} \approx 15 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) peut s'avérer problématique dans certaines configurations, ce qui laisse la place à des solutions alternatives. La nuance Ferrium® M54® (M54®) semble être un bon candidat : son compromis R_m/K_{IC} (valeurs minimales respectives de 1965MPa et $110 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ d'après la norme AMS6516) est excellent ; sa résistance à la CSC est élevée ($K_{ISCC} \approx 45 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) et son coût d'élaboration est contrôlé par un taux de cobalt moins important que dans les aciers de la même famille. Ces propriétés permettent ainsi d'envisager son utilisation pour alléger les structures d'avions gros porteurs.

Cependant, avant de pouvoir utiliser la nuance M54® dans les atterrisseurs, ses propriétés mécaniques doivent être garanties par une montée en maturité sous forme de niveau TRL (Technology Readiness Level). Safran Landing Systems a ainsi réalisé de nombreux traitements thermiques pour accéder aux propriétés mécaniques requises répondants à leurs besoins spécifiques. Ces essais ont montré une variabilité importante de la limite d'élasticité (jusqu'à 200MPa) en fonction des lots de traitement thermique alors que la résistance à la rupture s'avérait particulièrement stable. Safran Landing Systems cherche donc un traitement thermique réalisable industriellement qui garantisse des propriétés mécaniques stables et satisfaisantes ($R_m > 1960 \text{MPa}$, $K_{IC} > 110 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$). La recherche d'une gamme de traitement thermique optimale semble donc primordiale car à composition donnée, le compromis de propriétés et la performance de la pièce va dépendre de sa microstructure, engendrée par le traitement thermique qu'elle subit (voir Figure 1).

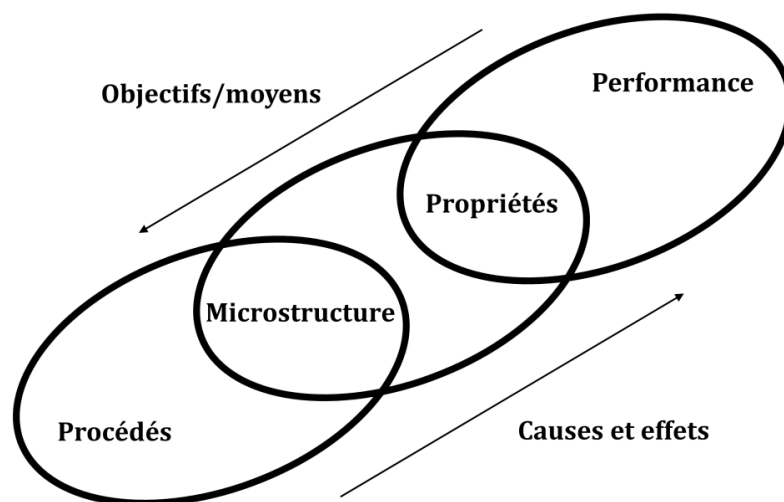


Figure 1 - Modèle de chaîne à trois maillons de la science et de l'ingénierie des matériaux selon Cohen[7]

Pour les aciers à ultra haute résistance à précipitation de carbures M_2C , famille à laquelle appartient la nuance M54®, le traitement thermique de mise en propriétés se divise en trois étapes (voir Figure 2) :

- 1) **La mise en solution.** Cette étape consiste à remettre en solution tous les éléments d'alliages qui ont pu précipiter lors des traitements thermomécaniques antérieurs, et à amener la matrice dans sa phase austénitique.
- 2) **La trempe et le traitement par le froid.** La martensite est obtenue lors de ce traitement composé de deux étapes. Le matériau après traitement par le froid est alors homogène et très résistant mais peu ductile. Une autre étape est donc nécessaire pour amener le matériau dans un état compatible avec l'application.
- 3) **Le revenu.** Certains éléments d'alliages répartis dans la matrice vont précipiter sous forme de carbures nanométriques, permettant d'obtenir une nuance résistante et ductile.

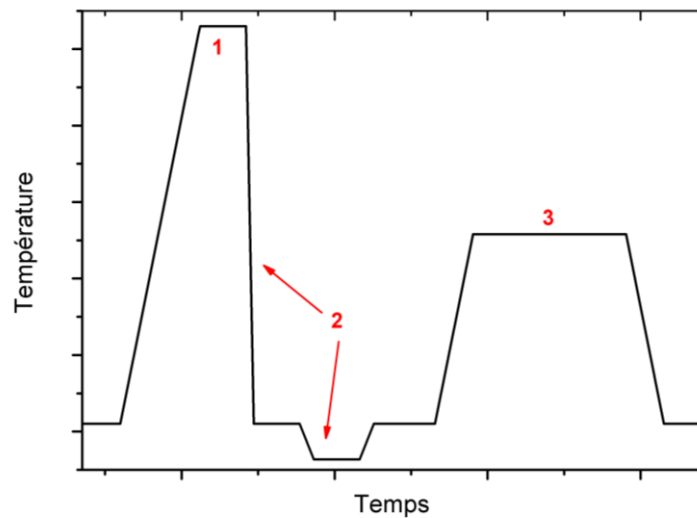


Figure 2 - Schéma d'un traitement thermique de mise en propriétés d'un acier UHR à durcissement par carbures au revenu

La microstructure obtenue en fin de traitement thermique est complexe car elle présente une matrice composée de deux phases (martensite et austénite), des carbures non dissous et des carbures secondaires formés au revenu. **L'objectif de la thèse est donc de réaliser une analyse microstructurale poussée tout au long du traitement thermique pour déterminer le(s) paramètre(s) à l'origine des variabilités de la limite d'élasticité. Dans un deuxième temps, la maîtrise de ces paramètres est recherchée afin de limiter cette variabilité.**

Des traitements thermiques contrôlés de manière précise ont été mis en place au laboratoire afin de faire varier chaque paramètre de la Figure 2 selon les objectifs de l'étude. La précipitation nanométrique a ensuite été caractérisée, notamment à l'aide de grands instruments : DRX synchrotron in-situ, Microscope Electronique en Transmission, Diffusion de Neutron aux Petits Angles et Sonde Atomique Tomographique. La quantification précise du taux d'austénite a été réalisée à l'aide d'un sigmamètre. Les propriétés mécaniques ont quant à elles

été évaluées par des essais de microdureté, de traction et de résilience. L'ensemble des résultats et interprétations est présenté dans ce manuscrit divisé en quatre chapitres :

Afin de comprendre la métallurgie de la nuance Ferrium® M54® et les particularités de sa composition, le Chapitre 1 présente le développement des aciers ultra haute résistance à précipitation de carbures depuis la nuance 300M jusqu'à la nuance M54®. Ces développements successifs de nuances ont permis de proposer un compromis de propriétés mécaniques amélioré pour la nuance M54®. La microstructure complexe de ce type d'acier est ensuite décrite d'après les résultats de la littérature pour les aciers Co-Ni à durcissement par précipitation de carbures M_2C .

Le Chapitre 2 est consacré à la description du programme expérimental mis en place pour répondre aux objectifs de l'étude. Pour cela, la microstructure initiale de la matière de l'étude et la réalisation des traitements thermiques sont présentées dans un premier temps. Les techniques expérimentales de caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques sont ensuite détaillées.

Le Chapitre 3 présente l'influence du traitement thermique sur la précipitation des carbures. Les carbures nanométriques formés au revenu sont en partie à l'origine des excellentes propriétés mécaniques et la séquence de précipitation au revenu pour les obtenir est décrite. La précipitation après un cycle de traitement thermique complet est également caractérisée et comparée avec celle des nuances de composition proche. Les écarts en termes de limite d'élasticité et de résistance mécanique sont reliés aux caractéristiques de la précipitation. Enfin, les influences des conditions de la mise en solution et du traitement par le froid sur cette précipitation sont également exposées.

Les variations du taux d'austénite résiduelle en fonction du traitement thermique sont présentées dans le dernier chapitre. Les paramètres du traitement thermique contrôlant le taux d'austénite sont décrits dans un premier temps. L'influence du taux d'austénite sur différentes propriétés mécaniques usuelles est ensuite exposée. Un modèle de variation du taux d'austénite en fonction des conditions d'intertraitements entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid est également décrit. Pour finir, des préconisations supplémentaires de traitement thermique sont proposées pour mieux contrôler le taux d'austénite et améliorer ainsi la reproductibilité des traitements thermiques et des propriétés mécaniques.

Chapitre 1 L'excellent compromis de propriétés ténacité-résistance à la traction de l'acier Ferrium® M54®, 40 ans de recherche pour une microstructure complexe mais optimisée

Les matériaux utilisés pour les trains d'atterrissage nécessitent un compromis de propriétés résistance mécanique/ténacité élevé que seuls quelques matériaux comme les aciers ultra haute résistance (UHR) possèdent. La nuance 300M est largement utilisée depuis de nombreuses années dans les atterrisseurs, mais sa ténacité limitée et sa faible résistance à la corrosion sous contrainte poussent les concepteurs à vouloir la remplacer pour certaines applications exigeantes. La nuance Ferrium® M54® présente un compromis de propriétés $R_m/K_{Ic}/K_{ISCC}$ exceptionnel qui pourrait permettre son application dans les trains d'atterrissage. Afin de comprendre les évolutions métallurgiques entre la nuance 300M et la nuance M54®, un historique du développement des aciers UHR à précipitation de carbures est présenté. La microstructure des aciers Co-Ni à précipitation de carbures M_2C , famille d'aciers à laquelle la nuance M54® appartient, est ensuite décrite en détails. L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'origine des phases qui composent la nuance M54®.

I Évolution des aciers à ultra haute résistance à précipitation de carbures

La ténacité limitée de la nuance 300M a poussé les élaborateurs à développer de nouvelles nuances. Cette ténacité limitée est notamment due à la précipitation de cémentite aux joints de grains et de lattes[8] (voir Figure 1.1) lors de la trempe martensitique et du revenu à 300°C.

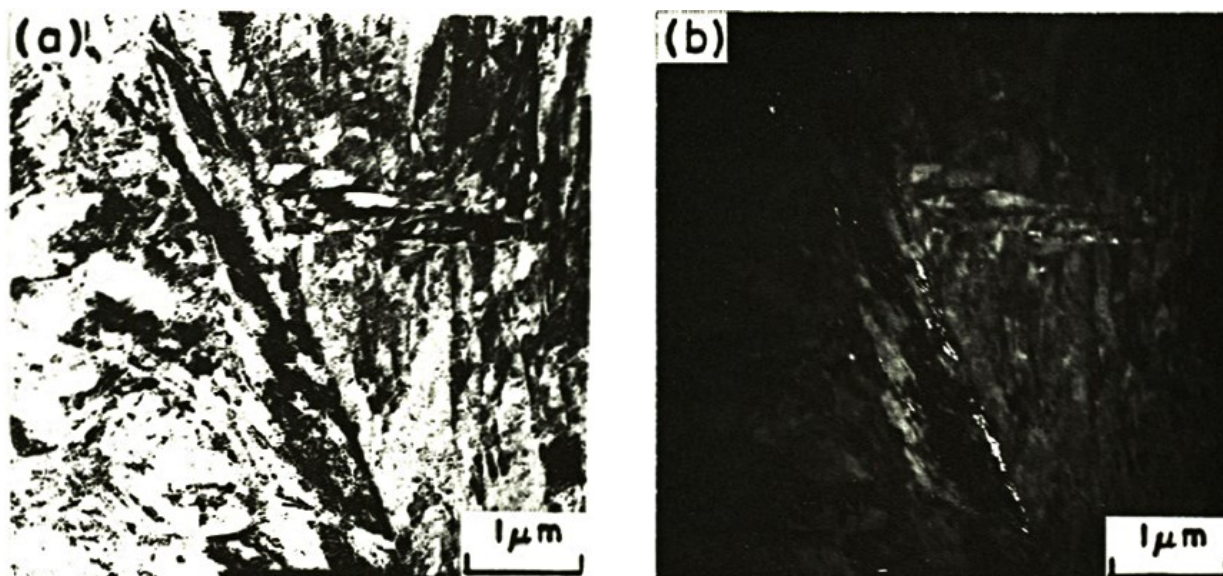


Figure 1.1 - Images MET en champ clair (a) et champ sombre (b) avec une sélection du spot de diffraction (002) de la cémentite[9]

Les compositions chimiques des nouvelles nuances doivent donc permettre de limiter le taux de cémentite tout en gardant un niveau de résistance mécanique élevé nécessaire à l'application.

1.1 La naissance des aciers à fortes teneurs en cobalt et nickel, et précipitation de carbures M_2C

Les recherches pour remplacer l'acier 300M ont débuté dans les années 1960-1970 avec les élaborations des nuances HP9-4-20[10] et HY-180[11]. Ces nuances ont des concentrations élevées en cobalt et en nickel ainsi que des additions importantes de chrome et de molybdène (voir Tableau 1.1).

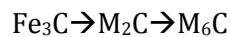
Nuance	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	V	Mn	Si	La	Ti	B
300M	0,42	0,8	1,8	/	0,4	/	0,07	0,75	1,65	/	/	/
HP9-4-20	0,2	0,8	9	4	1	/	0,08	0,1-0,3	>0,2	/	/	/
HY-180	0,13	2	10	8	1	/	/	0,1	0,05	/	/	/
AF1410	0,15	2	10	14	1	/	/	0,1	0,1	/	0,015	/
AerMet® 100	0,23	3,1	11,1	13,4	1,2	/	/	/	/	0,01	0,01	/
Ferrium® M54®	0,3	1	10	7	2	1,3	0,1	/	/	?	0,015	?

Tableau 1.1 - Évolution des compositions des aciers à ultra haute résistance à précipitation de carbures

Le chrome et le molybdène sont utilisés pour précipiter au revenu sous forme de carbures de type M_2C afin de durcir la matrice en dégradant peu la ténacité. La cémentite fragilisante

présente dans la nuance 300M est ainsi partiellement remplacée. Les carbures nanométriques que forment le molybdène et le chrome au revenu sont nécessaires pour obtenir le compromis de propriétés R_m/K_{IC} souhaité ($R_m > 1930 \text{ MPa}$, $K_{IC} > 100 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$).

Le chrome permet d'accélérer les cinétiques de précipitation des carbures $(\text{Mo}, \text{Cr})_2\text{C}$, comparé à des carbures Mo_2C purs, et d'abaisser ainsi leur température de précipitation car sa vitesse de diffusion est plus élevée que celle du molybdène[8,12-14]. Kwon et Lee[15] suggèrent que le chrome pourrait rentrer en solution dans la cémentite lors du revenu, ce qui la stabiliserait et retarderait donc la précipitation des carbures M_2C . En effet, la précipitation des carbures de type M_2C peut être considérée comme un état transitoire entre les carbures Fe_3C et M_6C selon le séquençement suivant[16]:



Si la cémentite est stabilisée, la précipitation des carbures M_2C sera décalée vers les hautes températures de revenu ou les temps de revenu longs.

La teneur en carbone est réduite dans les aciers HY-180 et HP-9-4-20, par rapport à la nuance 300M, pour éviter la précipitation de cémentite fragilisante. Ce taux est compensé par la présence d'autres éléments d'alliages afin d'obtenir une précipitation suffisante et efficace au revenu. Du cobalt et du nickel sont ainsi ajoutés. Ces éléments n'influencent pas directement la précipitation, mais leur rôle est tout de même majeur dans la microstructure de ces nuances (voir Tableau 1.2). L'addition de nickel est cependant limitée par la température de début de transformation martensitique M_s , qui ne doit pas être inférieure à 220°C pour obtenir un taux d'austénite résiduelle minimal[17].

Élément	Effets	Conséquences
Cobalt	-Diminue la solubilité du molybdène et augmente l'activité du carbone dans la ferrite et la martensite[8,16,18-20]	-Favorise la formation de précipités fins et dispersés
	-Retarde la restauration de la structure martensitique par la création d'un ordre à courte distance qui engendre un champ de contrainte et agit ainsi comme une barrière à la diffusion du fer[21-23]	-Favorise une densité élevée de dislocations, qui sont des sites privilégiés de germination de carbures alliés, lors de la montée en température au revenu [8,13,14,19,24,25]
	-Réduit la solubilité du chrome dans la cémentite[14]	-Diminue la stabilité de la cémentite et augmente la fraction de carbone libre pour former des carbures M ₂ C
	-Solution solide[26]	-Durcissement
Nickel	-Diminue la température de transition ductile-fragile[8,26,27]	
	-Déstabilise la cémentite[14,25]	-Favorise la formation des carbures alliés à plus basse température

Tableau 1.2 – Synthèse des effets du cobalt et du nickel sur la microstructure des aciers Co-Ni à précipitation de carbures M₂C

Speich et al.[8] ont étudié les effets des ajouts de cobalt, molybdène et chrome dans l'acier HY-180. La Figure 1.2 ci-dessous résume les effets de chaque élément. Le cobalt décale le survieillissement, visible par la baisse de résistance, vers les hautes températures en décalant le phénomène d'annihilation des dislocations. Le molybdène forme des carbures durcissants M₂C, à l'origine du pic de durcissement secondaire. Speich précise cependant qu'un ajout de molybdène trop important diminue la ténacité. Il en est de même pour le chrome, qui, lorsqu'il est présent en faible quantité, augmente la température de revenu et favorise donc potentiellement la formation d'austénite de réversion. Au contraire, une teneur trop élevée en chrome conduit à une précipitation intensive de carbures qui coalescent rapidement. Ainsi, le pourcentage optimum de chrome et de molybdène est respectivement de 2% et 1% massique d'après Speich[8].

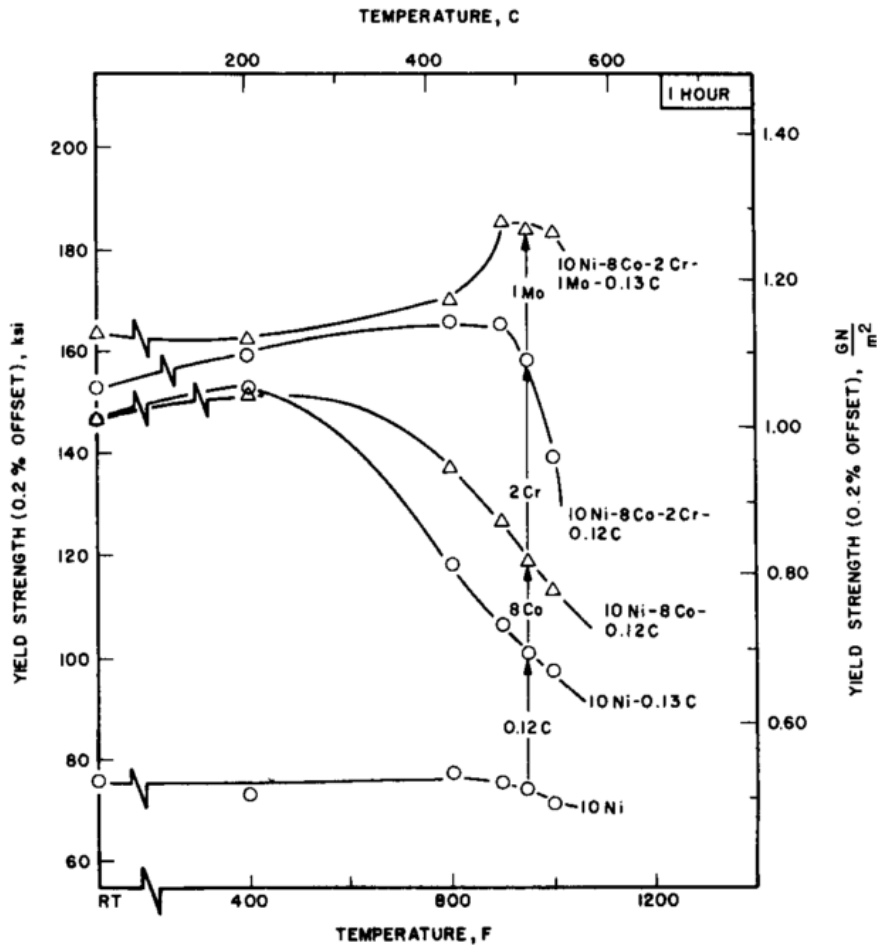


Figure 1.2 - Effets du carbone, cobalt, chrome et molybdène sur le comportement mécanique au revenu d'un acier à 10% de nickel[8]

Grâce à la diminution de la teneur en carbone et l'apport des éléments cobalt, nickel, chrome et molybdène dans les nuances HP9-4-20 et HY-180, la ténacité des aciers à précipitation de carbures a largement augmenté, passant d'environ $60\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ à plus de $190\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Cependant, la résistance mécanique n'est pas assez élevée ($R_m < 1500\text{MPa}$) et à la fin des années 1970, la nuance AF1410[13] est développée. L'élaboration de cette nuance permet de proposer un acier avec une résistance mécanique plus élevée que la nuance HY-180, tout en conservant une ténacité suffisante ($>K_{IC} 300\text{M}$).

La nuance AF1410 a donc la même base de composition chimique que l'acier HY-180 (voir Tableau 1.1). La teneur en cobalt est relevée, pour augmenter l'effet du retard à la restauration des lattes de martensite et la précipitation de carbures. Le taux de carbone est aussi plus important, ce qui a pour effet d'augmenter la fraction volumique de carbures. La résistance mécanique augmente donc entre la nuance HY-180 et la nuance AF1410 (1420MPa à 1670MPa) avec une baisse raisonnable de la propriété de ténacité ($200\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ à $165\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$). Les recherches se focalisent alors sur les voies d'amélioration de la ténacité afin d'optimiser le compromis R_m/K_{IC} .

I.2 Les voies d'amélioration de la ténacité

I.2.a. Ajouts d'éléments pour capter les impuretés

Les valeurs limitées de la ténacité dans les aciers à ultra haute résistance sont principalement associées à la présence d'impuretés et de résiduels, comme les sulfures ou les oxydes[28]. Ces impuretés, telles que S, P, As, Sn et Sb, ou résiduels tels que Mn et Si ségrègent aux joints de grains et fragilisent l'acier. En effet, ils ne forment pas de composés stables et de plus, ils sont peu solubles dans le fer, ce qui entraîne leur ségrégation aux joints de grains lors de la normalisation et/ou austénitisation[17]. Cette ségrégation favorise une rupture intergranulaire lors d'essais de ténacité et de résilience. De plus, le manganèse et le silicium favorisent la ségrégation des impuretés aux joints de grains[29] et leur taux doit donc être réduit au maximum.

Pour réduire le taux d'impuretés, de nouvelles techniques d'élaboration ont été mises au point comme le procédé VAR (Vacuum Arc Remelting) pour désoxyder (%O<4ppm) et l'affinage par refusion sous laitier (procédé ESR, ElectroSlag Remelting) pour désulfurer de manière très poussée (%S<10ppm)[30]. Ces procédés permettent d'obtenir des nuances avec des taux d'impuretés très bas, mais sont relativement coûteux et ils augmentent donc le prix global de la nuance. De plus, même si ces procédés réduisent le taux d'impuretés, les taux atteints sont encore parfois trop élevés par rapport aux exigences du secteur aéronautique. Des éléments d'alliages sont donc ajoutés afin de capter et fixer les impuretés mobiles restantes, pour éviter qu'elles ne ségrègent aux joints de grains. Plusieurs éléments chimiques sont proposés :

Le lanthane a ainsi été testé dans les nuances AF1410 et HY-180 pour capter le soufre. Handerhan et al. font une analyse de l'effet du lanthane sur la ténacité de l'acier AF1410[31][32]. Avec seulement 0,008% massique de lanthane, la ténacité augmente de 128MPa√m à 196MPa√m. Cette augmentation de la ténacité est due à la présence d'inclusions de lanthane plus volumineuses, et donc plus espacées dans l'acier, que les inclusions habituelles de type MnS. Selon Rice et Johnson, l'ouverture critique de la fissure δ_{IC} (voir Figure 1.3), largeur de fissure à laquelle l'éprouvette rompt lors d'un essai de ténacité, est reliée à l'espacement entre inclusion X_0 sur une certaine gamme de distance entre inclusions (voir Figure 1.4), d'où l'intérêt d'avoir des inclusions plus espacées. L'ouverture critique de fissure est calculée à partir de la relation (1-1)[10] :

$$\delta_{IC} = \frac{d_n J_{IC}}{\sigma_0} \quad (1-1)$$

Avec d_n fonction du ratio σ_0/E et du coefficient d'érouissage n [33], et σ_0 la contrainte d'écoulement. J_{IC} , l'intégrale de contour, est relié à K_{IC} par l'équation (1-2) suivante[34] :

$$J_{IC} = \frac{K_{IC}^2 (1 - \nu^2)}{E} \tag{1-2}$$

Avec E le module de Young et ν le coefficient de Poisson de l'acier.

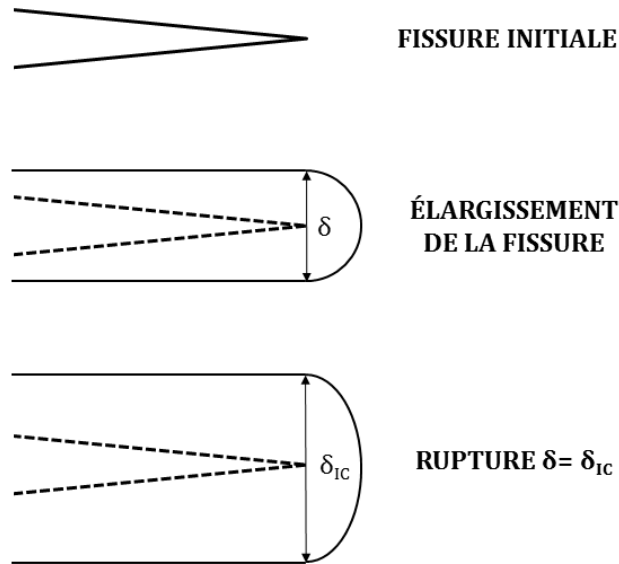


Figure 1.3 – Schéma du mécanisme d'avance d'une fissure lors d'un essai de ténacité (tiré de [10])

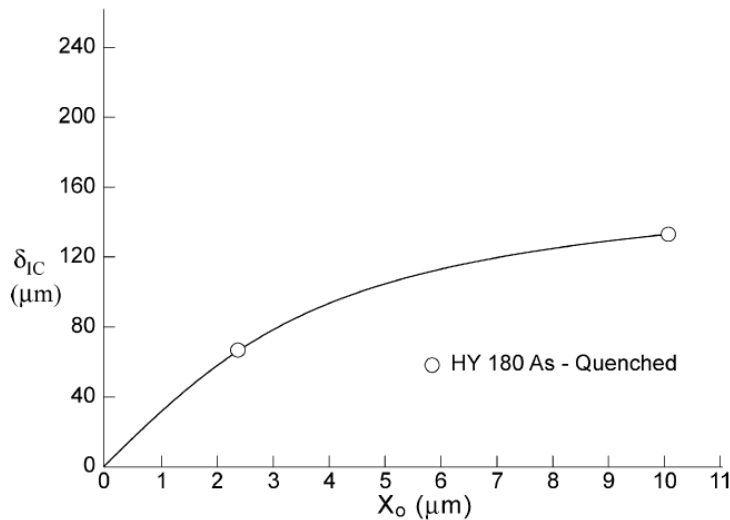


Figure 1.4 – Ouverture critique de fissure δ_{IC} en fonction de l'espacement entre inclusions X_0 [34]

Les études montrent cependant que l'ajout de lanthane doit être contrôlé. Si la teneur n'est pas suffisante pour capter tout le soufre, celui-ci peut s'associer avec d'autres éléments comme le chrome et devenir néfaste pour la ténacité. Au contraire, si la teneur en lanthane est en excès, la fraction volumique d'inclusions peut être trop élevée et diminuer aussi la ténacité dans une

moindre mesure (de $197\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ à $185\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ [10] pour des taux de lanthane respectifs de 0,015% et 0,06% massique dans l'acier HY-180). Les auteurs précisent également que si d'autres terres rares captent le soufre et l'oxygène, comme le cérium, ceux-ci sont moins efficaces[35,36]. En effet, le cérium, contrairement au lanthane, peut s'associer avec le fer pour former des phases de type Fe_3Ce et Fe_5Ce [35].

Du titane peut aussi être ajouté pour s'associer avec le soufre et le carbone et former des composés de type Ti_2CS et avoir ainsi un effet désulfurant. La ténacité augmente significativement avec cet ajout, comme cela a été montré dans la nuance HY-180, avec une hausse du K_{IC} de $233\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ à $549\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, calculé d'après l'épaisseur de l'éprouvette et la longueur de fissure (voir Figure 1.5). L'augmentation de la ténacité n'est pas due à la plus grande distance entre inclusions comme pour le lanthane, mais à la cohérence chimique plus forte des précipités avec la matrice, comparativement aux autres sulfures[37]. La forte cohérence matrice/particule est moins favorable à la formation de défauts autour de l'inclusion lors d'une sollicitation mécanique, ce qui améliore la ténacité.

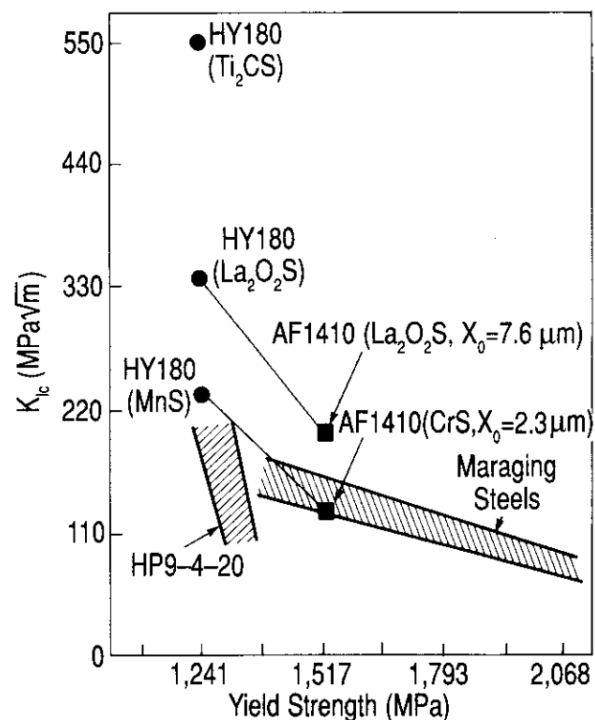


Figure 1.5 - Influence des types de sulfures sur la ténacité et la limite d'élasticité de différents aciers UHR [10]

L'addition de titane est également utile pour former de fins carbures et/ou carbonitrides. En effet, leur bonne stabilité à haute température (mise en solution supérieure à 1050°C) permet d'introduire dans la gamme de traitement thermique des températures d'austénitisation plus élevées. Cette élévation de température a pour conséquence de dissoudre plus efficacement les carbures grossiers ($>100\text{nm}$) issus des traitements antérieurs, et donc d'augmenter la

ténacité[22,38]. La mise en solution élevée de ces carbures TiC permet de décaler vers les hautes températures la croissance exagérée du grain austénitique et son impact néfaste sur les propriétés mécaniques[39–41]. De plus, une faible fraction volumique de particules fines (10nm à 100nm) semble nécessaire pour que l'effet soit optimal d'après Gore[38] (voir Figure 1.6).

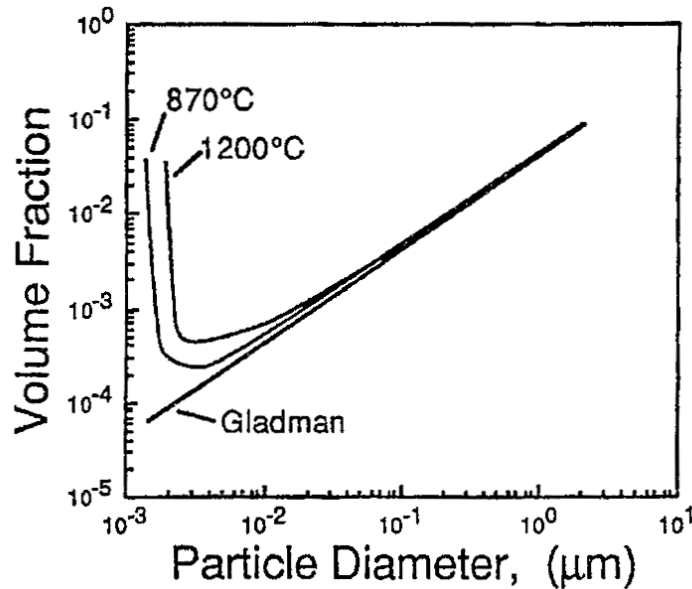


Figure 1.6 – Fraction volumique de particules en fonction de la taille des particules nécessaire pour maintenir une taille de grain constante dans le fer après 1h d'austénitisation à 870°C et 1200°C[38]

Kantner[21] ajoute ainsi 0,04% en masse de titane pour contrôler la taille de grain et dissoudre les carbures grossiers dans les alliages de son étude Fe-15Co-6Ni-3Cr-1,7Mo-2W-0,25C et Fe-15Co-5Ni-3Cr-2,7Re-1,2W-0,18C. Lippard[17] utilise seulement 0,01% à 0,02% en masse de titane dans les alliages AF1410, AerMet® 100, MTL2 et MTL3.

Par ailleurs, Lee et al.[42] montrent à l'aide de calculs ab initio, que la liaison covalente Fe-C entre les carbures de titane et le fer pur est très forte. La résistance à la décohésion de l'interface particule/matrice est sensiblement égale à celle de la ferrite pure (voir Figure 1.7). Les carbures TiC, qui peuvent être considérés comme des inclusions ou carbures non dissous, ne sont donc pas néfastes pour la ténacité dans ces proportions et pour cette gamme de taille (<100nm).

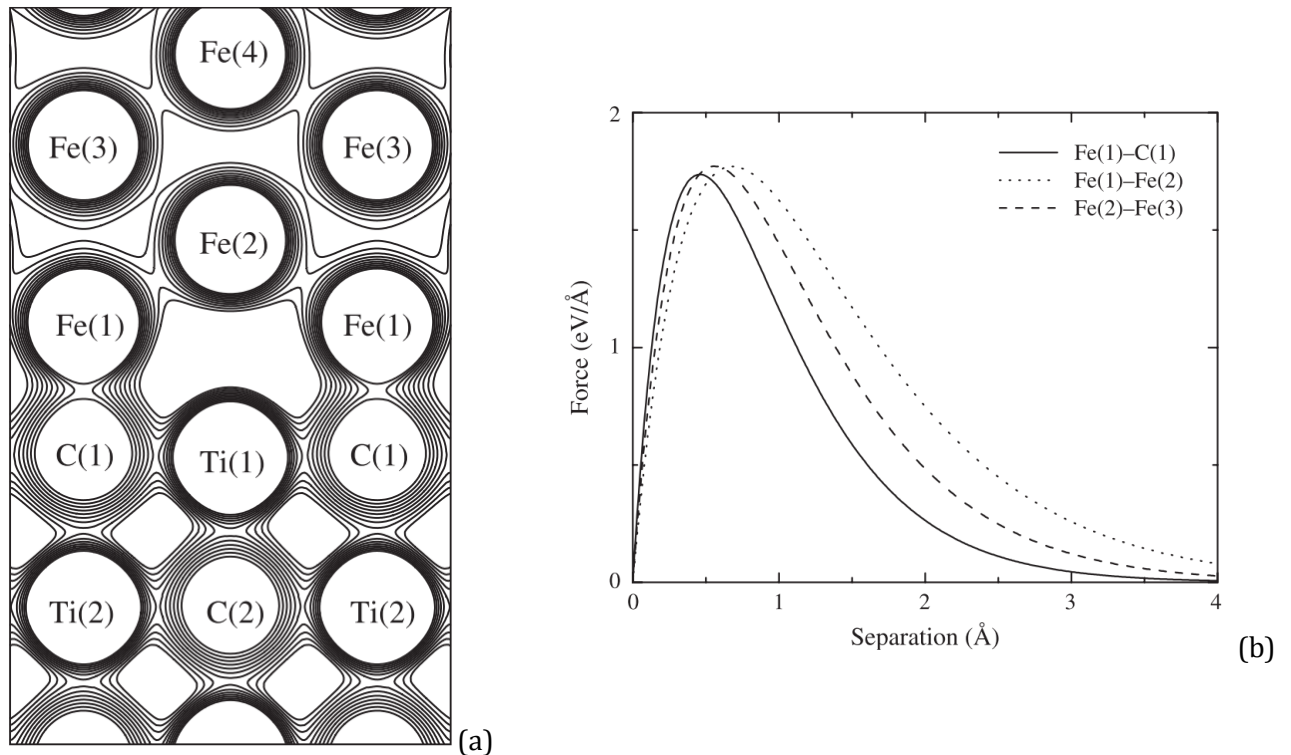


Figure 1.7 - (a) Densité de charge de valence entre la ferrite et les particules TiC et (b) la force de séparation correspondante à cette interface en fonction de la distance de séparation[42]

Les développements récents des aciers UHR ont principalement été réalisés aux États-Unis, notamment sous l'impulsion du professeur G.R. Speich, et par le Steel Research Group créé au MIT en 1985 par le professeur Olson (à la Northwestern University depuis 1988). Le but de cette organisation, qui rassemble des partenaires industriels, académiques et gouvernementaux, est de créer des méthodes, outils et bases de données thermodynamiques pour le design de matériaux hautes performances, basés sur une approche multidisciplinaire et multiéchelle[43]. De nombreuses thèses ont été réalisées sur des aciers Co-Ni à précipitation de carbures[17,21,26,44-46], afin de comprendre les mécanismes microstructuraux à l'origine des propriétés mécaniques, de les améliorer et d'alimenter les bases de données servant à la définition de nouvelles nuances. Certaines études se sont notamment intéressées à la formation d'austénite de réversion stable pour améliorer la ténacité.

1.2.b. Formation d'austénite de réversion stable

Haidemenopoulos[44,47] montre l'effet bénéfique de l'austénite de réversion sur la ténacité (calcul de la grandeur J) dans la nuance AF1410 (voir Figure 1.8).

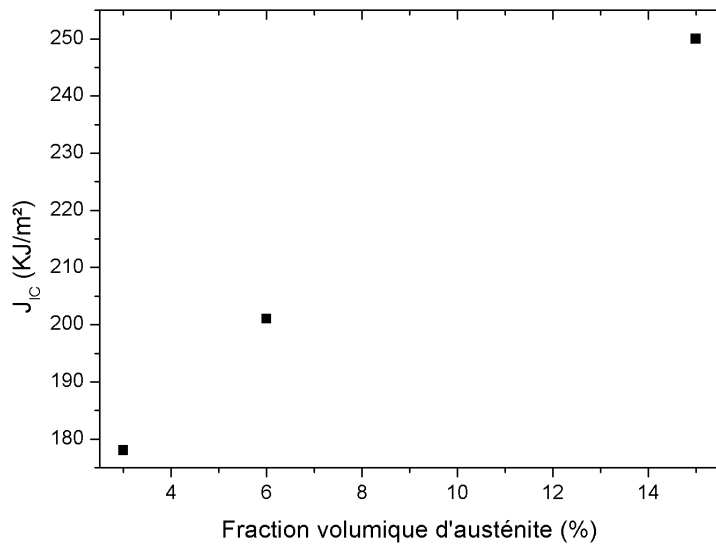


Figure 1.8 - Évolution de la ténacité J en fonction de la fraction volumique d'austénite de réversion dans la nuance AF1410[44]

En effet, dans les aciers UHR avec une très grande propreté inclusionnaire, la rupture est contrôlée par les instabilités de cisaillement en pointe de fissure, avec pour conséquence un chemin de fissuration présentant des zigzags (voir Figure 1.9).

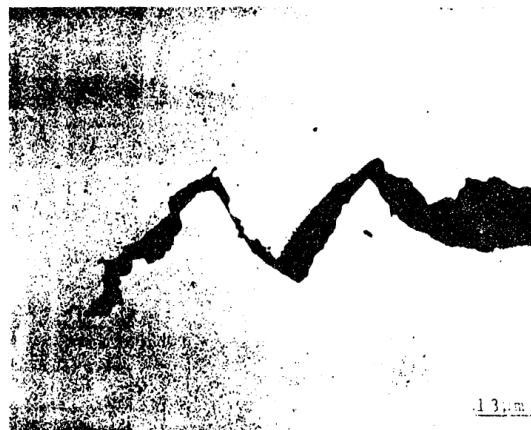


Figure 1.9 - Micrographie d'une fissure dans une éprouvette de ténacité en acier 4340 illustrant le mode de rupture en zig-zag observé dans les aciers UHR[48]

Une amélioration de la ténacité peut être envisagée en contrôlant les mécanismes qui provoquent les instabilités, par exemple avec la mise en solution à haute température des particules responsables de l'amorçage de défauts. Les instabilités de cisaillement peuvent également être retardées en superposant une contribution durcissante en pointe de fissure[44]. La déformation durcissante peut être apportée par la transformation de l'austénite en martensite, dans la matrice martensitique, lors d'une sollicitation. En effet, les cinétiques de transformation de phase solide-solide peuvent être favorisées par une sollicitation, à la fois avec

un effet thermodynamique de la contrainte appliquée, mais aussi avec la création de nouveaux défauts lorsque le domaine d'élastoplasticité est atteint[49]. Dans le cas de la transformation martensitique, la déformation plastique introduit de nouveaux sites de germination ce qui favorise la transformation de l'austénite en martensite. La déformation plastique en pointe de fissure lors de sa propagation peut donc entraîner la transformation de l'austénite et ainsi décaler les instabilités de cisaillement et améliorer la ténacité.

De plus, la dilatation engendrée par la transformation de l'austénite en martensite tend à fermer la fissure (voir Figure 1.10) et diminue la contrainte générale en pointe de fissure. La contrainte locale en compression peut interagir localement avec l'interface des particules et décaler le procédé de formation de défauts autour de celles-ci, ce qui améliore d'autant plus la ténacité[44].

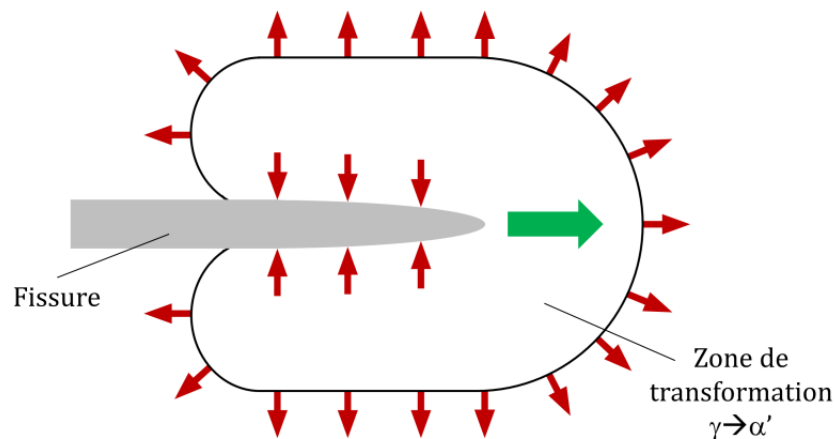


Figure 1.10 - Schéma d'une fissure qui avance (flèche verte) dans une zone de transformation induite par la déformation avec la dilatation engendrée par la transformation représentée par les flèches rouges (tiré de [48])

La fissure qui avance dans l'acier est donc détournée, ramifiée et émoussée[50] lorsqu'elle rencontre de l'austénite de réversion (voir Figure 1.11), ce qui entraîne une augmentation de l'absorption d'énergie et donc de la ténacité[51][52].

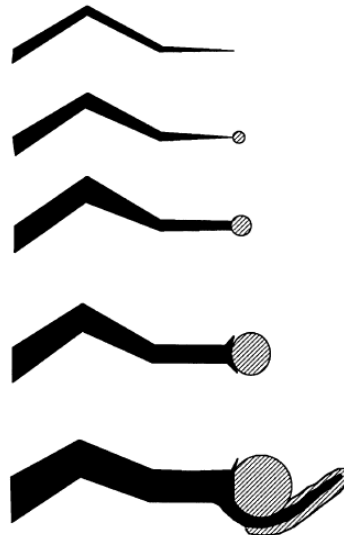


Figure 1.11 – Représentation schématique de la fissure émoussée et ramifiée lors de la transformation de l'austénite en martensite en pointe de fissure [50]

Cependant, pour que l'effet bénéfique sur la ténacité soit maximal, la stabilité de l'austénite doit être optimale et élevée[53]. En effet, l'austénite doit se transformer seulement en pointe de fissure et aux derniers stades de la déformation[44]. Haidemenopoulos[44] démontre pour cela que l'austénite doit se présenter sous la forme de particules fines enrichies en nickel. L'austénite de réversion dans l'acier AF1410 répond à ces critères d'après Haidemenopoulos. En revanche, l'austénite résiduelle n'est pas assez stable et se transformera sous une contrainte trop faible pour améliorer la ténacité[44].

L'acier AerMet® 100 a été développé au début des années 1990[54] à partir des acquis obtenus sur la nuance AF1410. Afin d'augmenter la résistance mécanique, la teneur en éléments carburigènes est augmentée par rapport à la nuance AF1410. De plus, les résiduels manganèse et silicium sont réduits à une teneur minimale pour limiter la fragilisation. Ils sont remplacés par des terres rares pour capter le soufre et améliorer la ténacité. De l'austénite de réversion est également formée au revenu pour améliorer encore la ténacité. Celle-ci se forme grâce à l'augmentation globale de la concentration en éléments gammagènes due à la précipitation de carbures alliés. La nuance AerMet® 100 propose ainsi un niveau de résistance mécanique équivalent à l'acier 300M ($R_m > 1965 \text{ MPa}$) mais avec une ténacité bien plus élevée ($K_{Ic} > 110 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$).

Dans les années 1990-2000, de nouveaux moyens d'améliorer la ténacité sont recherchés. Toujours dans l'optique de diminuer l'effet des résiduels, de nouvelles additions d'éléments sont testées.

I.2.c. Amélioration de la cohésion des joints de grains

Liu et al.[55] montrent que l'ajout de 12,5ppm en masse de bore suffit à supprimer la rupture intergranulaire, lors d'essais de résilience. Cet ajout abaisse également la température de transition ductile/fragile de 170°C dans du fer électrolytique avec 0,01% de carbone et 0,2% de phosphore. Les auteurs suggèrent que ces effets sont dus à la substitution du phosphore par le bore dans les joints de grains et à l'amélioration de la cohésion entre les joints de grains.

Rice et Wang[56] décrivent la cohésion entre les joints de grains à partir de la thermodynamique et des mécanismes de fragilisation des interfaces. Pour séparer deux interfaces, une contrainte doit être appliquée. La Figure 1.12 représente l'évolution schématique de cette contrainte en fonction de la distance de séparation des interfaces, dont l'aire sous la courbe représente le travail, $2\gamma_{int}$, pour les séparer.

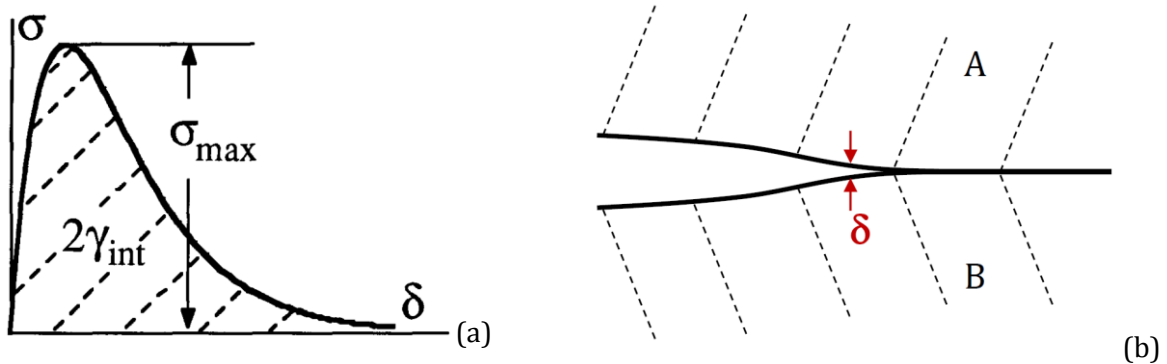


Figure 1.12 - Représentation schématique de la contrainte de traction pour séparer une interface (a) en fonction de la distance de séparation normale à l'interface (b)[56]

Ce travail $2\gamma_{int}$ est fonction des énergies libres de ségrégation initiale Δg_b^0 , où les éléments qui ségrègent sont situés aux joints de grains, et finale Δg_s^0 , où les éléments sont situés sur les surfaces créées par la rupture de l'interface (voir Figure 1.13) :

$$2\gamma_{int} = (2\gamma_{int})_0 - \sum_i (\Delta g_b^{0i} - \Delta g_s^{0i}) \Gamma^i \quad (1-3)$$

Avec $(2\gamma_{int})_0$ le travail de séparation de l'interface sans ségrégation et Γ^i la concentration de l'élément i à l'interface.

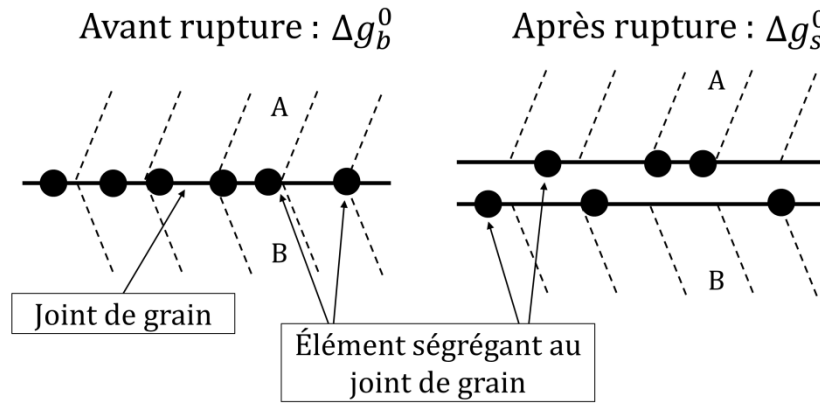


Figure 1.13 - Représentation schématique de la ségrégation à l'état initial (gauche) et final (droite)

Chaque élément possède ses propres énergies libres de ségrégation Δg_b^0 et Δg_s^0 , dépendantes de l'enthalpie et de l'entropie de ségrégation, qui modifient le travail nécessaire à la décohésion de l'interface.

Les énergies libres peuvent être calculées par des calculs ab initio ou estimées à partir de mesures expérimentales par spectrométrie Auger[57]. Les données sont analysées à l'aide de l'équation de Langmuir-McLean[56] :

$$\frac{\Gamma}{(\Gamma^{max} - \Gamma)} = x \exp\left(\frac{-\Delta g^0}{RT}\right) \quad (1-4)$$

Où x est la concentration massive de l'élément étudié, Γ la concentration mesurée, aux joints de grains ou à la surface, et Γ^{max} la concentration maximale de ce même élément aux joints de grains ou à la surface.

Le ratio des hauteurs de pics de spectrométrie Auger permet d'estimer $\frac{\Gamma}{(\Gamma^{max})}$ et donc de remonter à l'énergie libre de ségrégation de l'élément considéré d'après la formule (1-4).

Le pouvoir fragilisant de l'atome qui ségrège à l'interface est ensuite déterminé en soustrayant l'énergie libre finale (à la surface après rupture) à l'énergie initiale (au joint de grain). Par exemple, la différence entre les deux énergies libres pour le carbone est très faible voire négative. Le travail nécessaire à la décohésion de l'interface ne diminue donc pas, voire augmente en présence de cet élément. Le carbone améliore donc la cohésion des interfaces. Au contraire, le soufre présente une différence d'énergie libre très importante, le travail nécessaire à la décohésion de l'interface diminue donc sévèrement. Ce calcul confirme que le soufre est un élément très fragilisant au joint de grain. Le bore améliore la cohésion du joint de grain, plus que le carbone, car sa différence d'énergie libre entre le joint de grain et la surface est négative, et inférieure à celle du carbone (voir Figure 1.14).

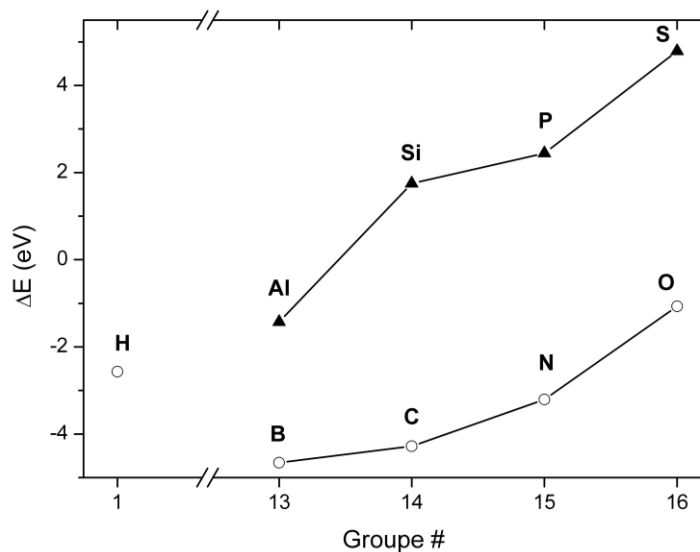


Figure 1.14 - $\Delta E = E_{GB}(\bullet) - E_{GB}(CL)$, la différence d'énergie entre le joint de grain (GB) avec impureté (\bullet) et sans impureté (CL), en fonction du numéro de groupe du tableau périodique[58]

Outre la différence d'énergie libre, la sensibilité à la fragilisation ξ caractérise également l'effet des atomes qui ségrègent aux joints de grains[56]. Ce paramètre peut être obtenu par mesure de la température de transition ductile-fragile suivant différents taux d'éléments aux joints de grains. Il est exprimé en kelvin (K) par concentration en éléments aux joints de grains (%atomique). La sensibilité à la fragilisation est directement proportionnelle à la différence d'énergie libre présentée ci-dessus et permet l'établissement du graphique présenté sur la Figure 1.15. Les données ont été obtenues par des calculs ab initio pour ΔE [59].

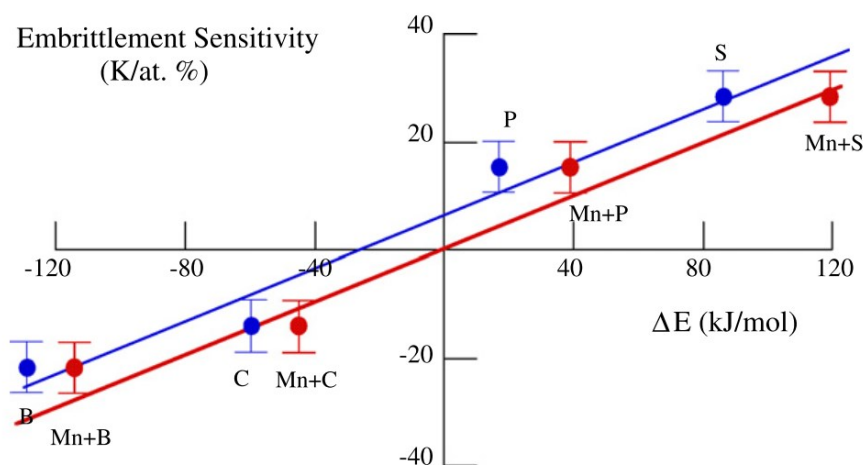


Figure 1.15 - Sensibilité à la fragilisation des joints de grains mesurée pour le bore, carbone, phosphore et soufre dans les aciers en fonction de la différence d'énergie libre de ségrégation entre le joint et la surface après rupture, avec et sans ségrégation de Mn[7]

Les éléments néfastes à la cohésion des joints de grains se situent sur la partie en haut à droite du graphique car ils engendrent une forte sensibilité à la fragilisation et possèdent une

différence d'énergie libre élevée. Au contraire, les éléments entraînant une faible sensibilité à la fragilisation, et avec une faible différence d'énergie libre, améliorent la cohésion entre les joints de grains, comme le carbone et le bore.

Quelques ppm de bore, 10ppm à 50ppm d'après Krasko[60], suffisent à améliorer la cohésion des joints de grains[17,21,22,55] et la ténacité et tenue à la CSC qui en découlent.

Cependant, l'ajout de bore est délicat car cet élément est très peu soluble dans le fer et facilement capté par les impuretés comme l'oxygène ou l'azote[21], sous forme de borates ou de nitrures de bore. Pour éviter qu'il ne soit capté par ces impuretés, des éléments peuvent être ajoutés pour le substituer, comme l'aluminium ou l'azote[55], afin de former de l'alumine ou des nitrures d'aluminium. Kantner[21] estime une concentration nécessaire de bore comprise entre 5ppm et 15ppm pour son étude.

Geng et al.[61] proposent un modèle permettant de définir si un atome des groupes des métaux alcalins, alcalino-terreux et de transition, en insertion est néfaste ou bénéfique pour la cohésion des joints de grains. Le modèle développé par Geng et al.[61] trouve son origine dans les mécanismes de fragilisation décrits par Rice et Wang[56] et mentionnés ci-dessus pour les effets du bore. Les auteurs définissent le potentiel de fragilisation comme la somme des énergies nécessaires à la décohésion de l'interface. À l'image des travaux réalisés par Rice et Wang[56], le potentiel de fragilisation prend en compte les énergies de surface avant et après rupture, mais également d'autres paramètres comme la déformation volumique engendrée par l'insertion en solution solide d'un atome qui ségrège, ou le défaut de structure qu'il entraîne. Le calcul du potentiel de fragilisation est décrit de manière précise dans la référence[61]. Les calculs sont réalisés suivant un joint de grain du fer dans le plan (111) de coïncidence $\Sigma=3$. La coïncidence est utilisée pour décrire les joints de grains. Elle représente l'inverse du rapport de sites atomiques coïncidents sur le nombre total de sites atomiques, quand un réseau subit une rotation par rapport à l'autre[62] (voir Figure 1.16).

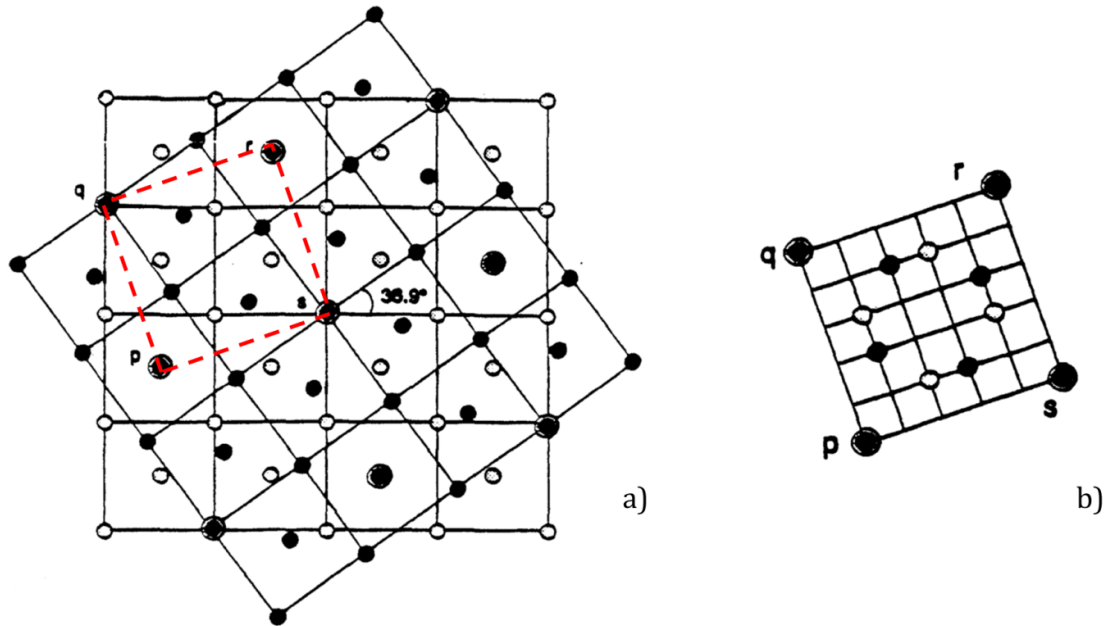


Figure 1.16 - Exemple de désorientation $\Sigma=5$ avec a) le réseau formé par deux cristaux CFC dont l'un a subi une rotation de $36,9^\circ$ par rapport à l'autre autour de l'axe $[001]$ et b) le réseau des sites coïncidents (1 site atomique sur 5 en coïncidence)[62]

Pour $\Sigma=3$, il existe donc 1 site coïncident entre les deux réseaux, pour 3 sites atomiques. Le modèle développé permet de calculer le potentiel de fragilisation de tous les métaux simples et de transition (voir Figure 1.17) avec un écart faible par rapport aux calculs ab initio négligeable. Tous les éléments dont le potentiel de fragilisation est négatif améliorent la cohésion des joints de grains et tous ceux qui possèdent un potentiel positif auront tendance à fragiliser le joint de grain.

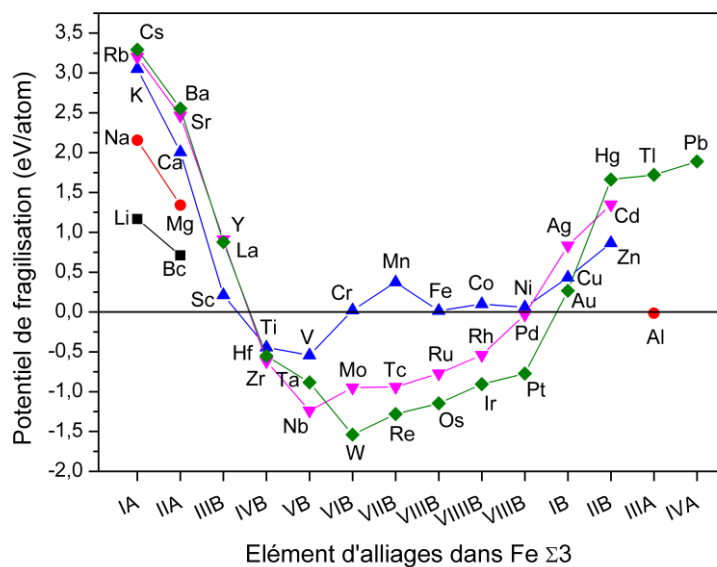


Figure 1.17 - Potentiel de fragilisation des différents éléments d'additions sur le joint de grain du $Fe\Sigma3(111)$ [61]

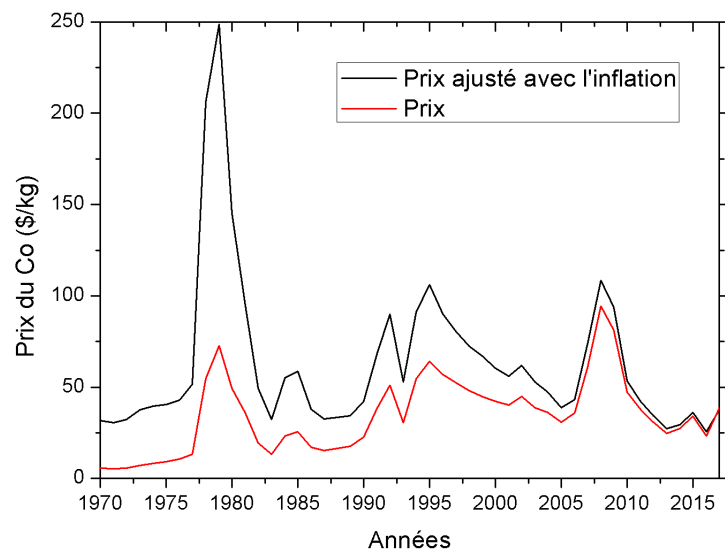
Le modèle de Geng et al.[61] montre que le tungstène améliore fortement la cohésion des joints de grains (voir Figure 1.17), tout comme le molybdène. Kantner[21] montre que le tungstène et le bore ont tendance à ségréger aux joints de grains à la mise en solution alors que le molybdène, lorsqu'il ne forme pas de carbures, a tendance à ségréger entre les lattes lors du revenu.

L'effet sur la cohésion des interfaces, et les propriétés mécaniques qui en dépendent, est donc multiple avec les éléments bore, tungstène et molybdène.

L'ensemble des études menées dans le but d'améliorer la ténacité des aciers UHR tout en gardant un niveau de résistance mécanique élevé ($R_m > 1930 \text{ MPa}$) permet l'élaboration de nouvelles nuances industrielles. La nuance Ferrium® M54®, développée principalement à l'aide de calculs thermodynamiques[43], fait partie des nuances récentes dont la métallurgie est le résultat de l'évolution des aciers UHR.

I.3 La nuance Ferrium® M54® : fruit de 40 ans de progrès dans la métallurgie des aciers ultra haute résistance à précipitation de carbures

La nuance Ferrium® M54® est développée à la fin des années 2000[63] par la société QuesTek afin de proposer une nuance avec un compromis de propriétés mécaniques proche de la nuance AerMet® 100 ($R_m > 1965 \text{ MPa}$, $K_{IC} = 110 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) mais avec un coût d'élaboration plus faible. En effet, le taux de cobalt dans l'acier AerMet® 100 est important et le prix de cet élément fluctue beaucoup en étant parfois très élevé (voir Figure 1.18). La baisse de la teneur en cobalt dans la nuance M54® diminue donc son prix et lui garantit une meilleure stabilité.



(a)



(b)

Figure 1.18 – Évolution du prix du cobalt depuis 1970 (a)[64] et au cours des 12 dernières années (b)[65]

Par ailleurs, le cobalt est aussi chassé de la composition pour des raisons stratégiques et écologiques. En effet, le cobalt est utilisé dans les batteries des appareils et voitures électriques dont la consommation explose et l'extraction de ce minerai, principalement en République du Congo, est peu respectueuse de l'environnement et des conditions de travail des mineurs[66].

Cependant, la baisse du taux de cobalt dans la nuance M54® devrait engendrer une restauration de la structure martensitique au revenu plus rapide et une baisse de la force motrice de germination des carbures en comparaison de celle de la nuance AerMer® 100. Afin de conserver une précipitation intensive de carbures au revenu suffisante, le taux de carbone dans la nuance M54® est relevé. Cette hausse de la teneur en carbone n'entraîne pas de baisse de la ténacité, comme dans la nuance 300M, grâce à l'ajout de tungstène et de bore qui améliorent la cohésion des joints de grains d'après Olson[43].

Comparativement aux autres nuances d'aciers « ultra haute résistance », le compromis $R_m/K_{IC}/K_{ISCC}$ de la nuance M54® se détache clairement (voir Figure 1.19). En effet, la nuance 300M, référence à remplacer, possède une résistance mécanique équivalente mais sa ténacité et sa résistance à la CSC sont bien moindres. Les autres nuances Co-Ni à durcissement par carbures M_2C développées pour remplacer l'acier 300M présentent toutes un compromis R_m/K_{IC} moins intéressant avec une résistance mécanique trop basse ou un coût d'élaboration trop élevé. D'autres types d'acier comme les maragings inoxydables, avec les nuances Custom 465 et MLX 17, ont également été développés pour remplacer le 300M. Cependant, leur résistance mécanique reste trop basse pour pouvoir le concurrencer.

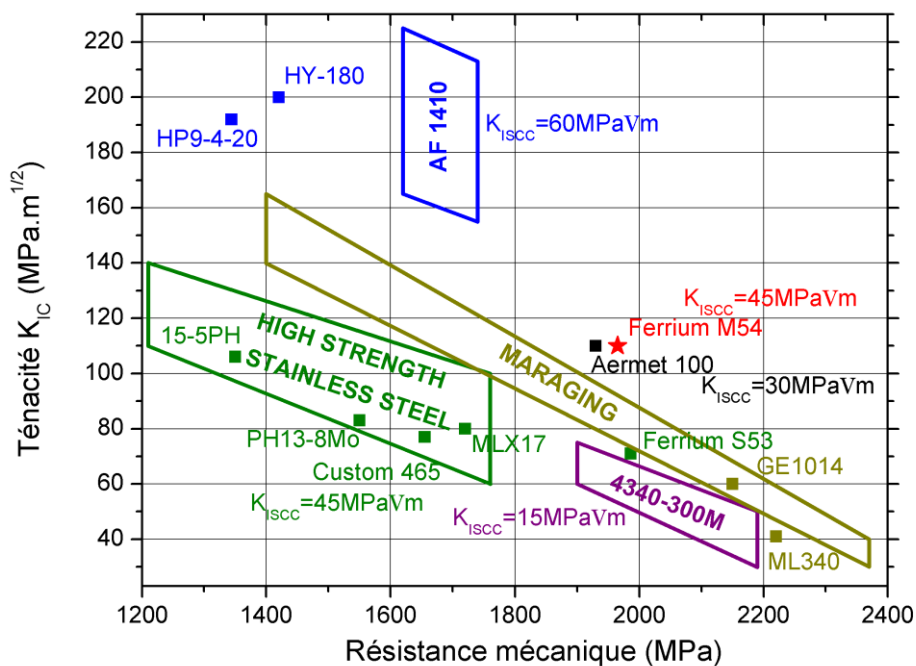


Figure 1.19 - Comparaison des différentes classes et nuances d'aciers haute résistance en fonction de leur ténacité, de leur résistance mécanique et de leur résistance à la corrosion sous contrainte (tirée de [7])

Le développement des aciers à forte teneur en cobalt et nickel à durcissement secondaire par précipitation de carbures M_2C a entraîné la genèse et la mise en œuvre d'aciers avec des compositions chimiques très précises et complexes avec de multiples éléments d'alliages. Le résultat est une amélioration très significative du compromis R_m/K_{IC} . La partie suivante est destinée à définir la microstructure à l'origine de ce compromis de propriétés en synthétisant les résultats de la littérature.

II Microstructure des aciers Co-Ni à durcissement par précipitation de carbures M₂C

Du fait de sa récente conception et élaboration, seuls quelques rares travaux sur la microstructure de la nuance M54® ont été publiés. En revanche, les aciers AF1410 et AerMet® 100, qui présentent une précipitation de carbures de type M₂C et avec une composition relativement proche de la nuance M54® (voir Tableau 1.1), sont décrits plus précisément dans la littérature. Une étude détaillée de leur microstructure s'avère donc pertinente. Les données exposées sont issues de nuances ayant subi les traitements thermiques conventionnels appliqués à ces aciers (voir Tableau 1.3).

Nuance	Mise en solution	Revenu
AF1410	830°C/1h	510°C/5h
AerMet® 100	885°C/1h	482°C/5h
Ferrium® M54®	1060°C/1h	516°C/10h

Tableau 1.3 - Traitements thermiques standards des aciers Co-Ni à durcissement par précipitation de carbures M₂C

II.1 La matrice martensitique

La structure martensitique des aciers UHR peut être décrite à plusieurs niveaux : les lattes, les blocs et les paquets (voir Figure 1.20). Les lattes sont généralement regroupées en blocs, eux-mêmes regroupés en paquets. Les orientations cristallographiques des lattes de martensite obéissent aux relations d'orientations de Kurdjumov-Sachs, qui définissent l'orientation cristallographique de la martensite par rapport à l'austénite[29]. D'après Kurdjumov-Sachs[67], les plans cristallins de la martensite et de l'austénite sont orientés suivant la relation : $(011)_{\alpha'} // (111)_{\gamma}$; et les axes suivant la relation : $[1\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'} // [0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$. D'autres auteurs comme Bain ou Nishiyama et Wasserman[68] ont décrit des relations proches mais légèrement différentes. Les blocs se composent de lattes avec des orientations cristallographiques très proches (désorientations inférieures à 5°)[69]. Un paquet de lattes est constitué d'un groupe de blocs parallèles partageant un plan d'habitat commun avec la phase mère austénitique. Dans chaque ancien grain austénitique, plusieurs paquets peuvent être observés. La taille de ces paquets dépend de la taille initiale des anciens grains austénitiques[70].

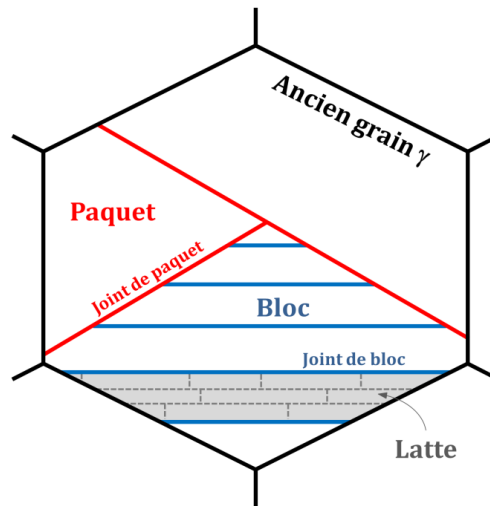


Figure 1.20 - Décomposition de la structure martensitique en éléments de différentes échelles (tiré de [29])

La précipitation de carbures de taille nanométrique au revenu aura lieu au sein des lattes de martensite où sont également présentes les dislocations issues de la trempe.

Pour la nuance AF1410, Machmeier et al.[71] font la description d'une structure martensitique en lattes fortement disloquée avec peu de macles.

Pioszak[29] a réalisé des analyses de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) sur plusieurs aciers UHR, notamment les aciers AerMet® 100 et M54®. La microstructure martensitique est très fine pour les deux nuances avec des tailles de lattes comprises entre 50nm et 250nm[29,72] même si le grain austénitique est 2 à 5 fois plus gros pour la nuance M54® que pour la nuance AerMet® 100 (environ 11 μ m)[29](voir Figure 1.21). Toutefois, l'effet de la taille de grain sur la limite d'élasticité (décrit par Hall-Petch[73]) semble limité dans ces aciers puisque les deux ont une limite d'élasticité équivalente d'environ 1730 MPa.

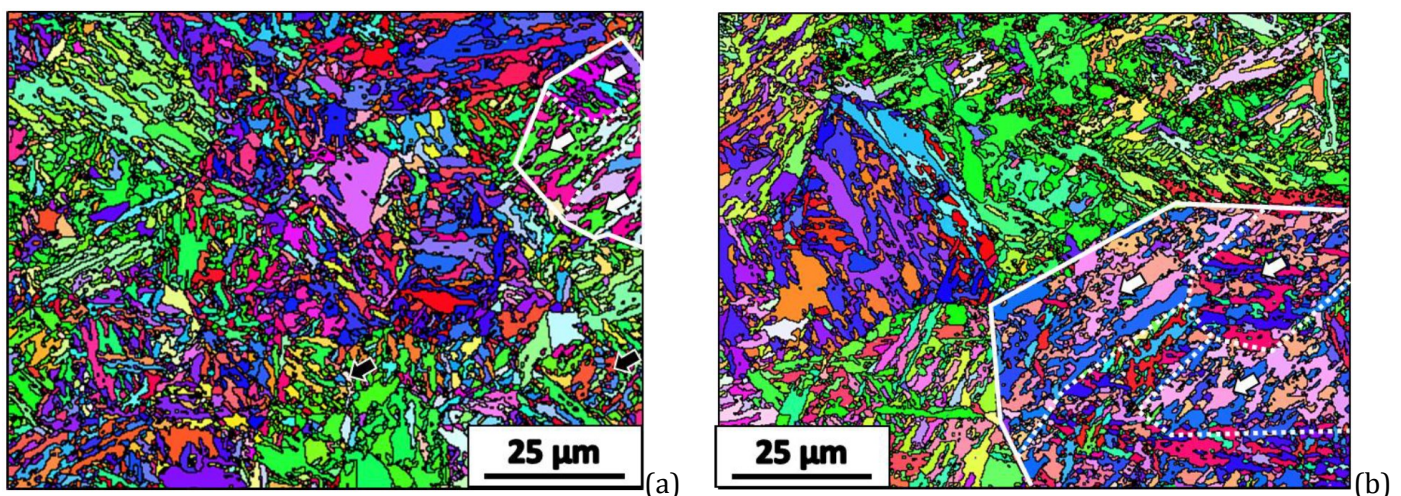


Figure 1.21 - Cartographie EBSD des nuances AerMet® 100 (a) et M54® (b). Les traits pleins blancs représentent le joint de grain de la structure austénitique initiale et les flèches blanches les paquets de lattes séparés par les pointillés[29]

Ces aciers présentent donc une structure martensitique fine en lattes, synonyme de résistance élevée à l'état brut de trempe et traité par le froid. Un revenu est réalisé par la suite avec pour effet la précipitation de carbures alliés.

II.2 Les carbures

Les carbures recherchés pour les propriétés mécaniques finales sont les carbures secondaires. Cependant, une faible quantité de carbures non remis en solution à l'austénitisation demeure après revenu.

II.2.a. Carbures non dissous

Gore et al.[38] ont étudié les carbures non dissous dans la nuance AF1410. Une augmentation de la température de mise en solution de 830°C à 885°C permet de réduire significativement la fraction de carbures non dissous et d'améliorer la résilience[22,38]. Seuls les carbures Ti(C,N) demeurent pour éviter la croissance du grain austénitique. La volonté de conserver des carbures de type MC dans cet alliage est confirmée par Olson[22] (cf. p.13). Pour la température conventionnelle d'austénitisation (830°C), des carbures de type $M_{23}C_6$ globulaires de 200nm environ sont observés[22,38].

Ayer et Machmeier[74], et Lippard[17] observent également des carbures non dissous de type MC et $M_{23}C_6$ dans l'acier AerMet® 100. Les carbures MC sont des carbures fins de 5nm à 12nm de type $(Cr_{0,3}Ti_{0,3}Mo_{0,3}Fe_{0,1})C$ d'après les paramètres de maille issus des analyses de diffraction au MET sur des carbures extraits de la matrice[74]. Ces carbures ont pour fonction de limiter la croissance du grain lors de l'austénitisation. Les carbures $M_{23}C_6$ ne contiennent pas de titane avec une composition chimique $(Cr_{0,58}Fe_{0,36}Mo_{0,06})_{23}C_6$ également déterminée au MET par diffraction électronique. Ces carbures sont plus volumineux que ceux de type MC avec une taille de 20nm à 100nm[74]. Ayer et Machmeier[74] suggèrent qu'un affinement de la taille de ces carbures permettrait une amélioration de la propriété de ténacité. Ces carbures sont en effet à l'origine de la formation de défauts lors d'une sollicitation mécanique. Kuehmann[45] confirme que la mise en solution optimale pour la nuance AerMet® 100 consiste à dissoudre les carbures grossiers (>80nm) de types $M_{23}C_6$, M_6C et M_7C_3 riches en chrome et à maintenir une fine dispersion de carbures de type MC riches en titane pour limiter la croissance du grain austénitique.

Les quelques publications[72,75,76] sur la nuance M54® ne font pas état de l'éventuelle présence de carbures non dissous.

Les aciers alliés au cobalt et nickel à durcissement par précipitation de carbures M_2C au revenu présentent des taux de carbures non dissous très faibles (voir Tableau 1.4), ce qui contribue à l'atteinte d'un compromis de propriétés optimal.

Nuance	Type de carbure non dissous	Composition chimique	Gamme de taille (nm)	Fraction volumique (%)
AF1410	$M(C,N)^a$	$(Ti,Mo)_xC,N^a$	17-70 ^a	0,05 ^b
	$M_{23}C_6^a$	$(Fe, Cr, Mo)_{23}C_6^a$	40-430 ^a	0,4 ^b
AerMet® 100	MC^a	$(Cr_{0,3}Ti_{0,3}Mo_{0,3}Fe_{0,1})C^a$	5-12 ^a	/
	$M_{23}C_6^a$	$(Cr_{0,58}Fe_{0,36}Mo_{0,06})_{23}C_6^a$	20-100 ^a	/
Ferrium® M54®	/	/	/	/

Tableau 1.4 - Comparaison des carbures non dissous dans les nuances à précipitation de carbures M_2C selon leur type, composition chimique, taille et fraction volumique (a : MET ; b : tirée d'une fraction surfacique au MEB)

II.2.b. Carbures secondaires

La précipitation de carbures au revenu dans l'acier AF1410 a été caractérisée par Ayer et Machmeier[77] ainsi que par Olson[22,78]. La composition des carbures M_2C après un revenu standard de 5h à 510°C par mesure EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) et sonde atomique (SAT) est légèrement sous-stoechiométrique en carbone. Ils sont composés de molybdène, de fer et avec un fort taux de chrome, $(Cr_{0,58}Mo_{0,36}Fe_{0,06})_2C_{0,8}$ [77,78]. Une fraction volumique de 2% de carbures est mesurée, par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA), pour ce revenu avec des carbures allongés de diamètre équivalent (volume assimilé à une sphère) d'environ 7nm[78], et un facteur de forme de 2,8 obtenu au MET[78]. Ayer et Machmeier font la description de carbures plus long d'environ 25nm sans indiquer leur facteur de forme[77]. Ces carbures présentent une cohérence cristalline avec la matrice et deviennent incohérents quand le revenu dépasse 10h de traitement[77,78]. D'après Ayer et Machmeier[77], ces carbures ne seraient que des « zones » enrichies en éléments d'alliages et n'auraient pas d'ordre cristallin à longue distance, ce qui ne permet pas de les extraire par la méthode des répliques extractives par exemple. Ceci pourrait être dû au fait que la composition chimique des carbures est éloignée de celle obtenue à l'équilibre thermodynamique et que l'écart avec la composition de la matrice n'est pas suffisant pour pouvoir les extraire correctement (interface diffuse).

Les carbures dans la nuance AerMet® 100 sont décrits par Lee et al.[79] comme étant des carbures allongés d'environ 9,5nm par 3nm (observations au MET après un revenu de 5h à 482°C). D'autres auteurs mesurent des carbures de taille similaire sur la même nuance[74,80-

82]. En revanche, les avis des différents auteurs divergent sur la structure cristalline des carbures et leur cohérence avec la matrice. D'après Ayer et Machmeier[74,83], ces carbures seraient majoritairement non cristallins et seraient caractérisés par des zones riches en éléments d'alliages, sans ordre à longue distance, de façon identique aux conclusions relevées pour la nuance AF1410. Cependant, d'après Lee et al.[79], Yoo et al.[80] et Zhengfei et al.[81], ces carbures seraient de structure cristalline hexagonale et de type M_2C . Après un revenu de 5h à 482°C, les carbures seraient cohérents avec la matrice[81]. Les auteurs déduisent la cohérence des carbures du contraste blanc/noir visible à la base des carbures sur les clichés MET (voir Figure 1.22).

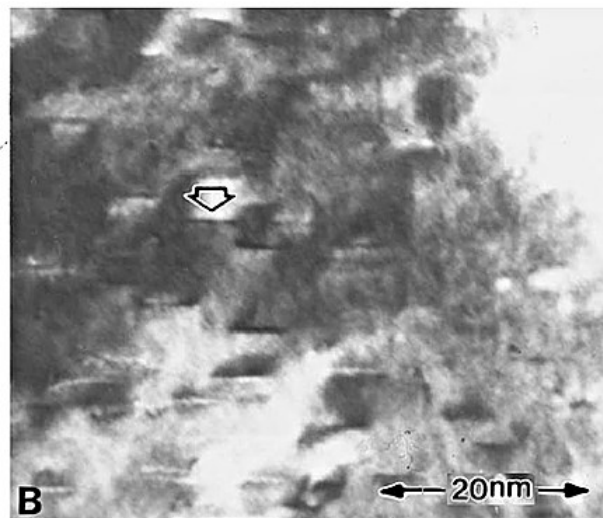


Figure 1.22 - Image MET en champ clair d'un échantillon de la nuance AerMet® 100 revenu 482°C/5h[83]

Par ailleurs, Lee et al.[79] déduisent la composition chimique des carbures dans la nuance AerMet® 100 à partir de leurs paramètres de maille mesurés au MET. En effet, les paramètres de maille des carbures M_2C sont dépendants de leur composition d'après Montgomery[26], suivant les formules décrites ci-après :

$$a_c = (2,904X_V + 2,835X_{Cr} + 2,771X_{Fe} + 3,103X_{Nb} + 3,012X_{Mo} + 3,103X_{Ta} + 2,997X_W - 0,1Y_{Va})\text{Å} \quad (1-5)$$

$$c_c = (4,579X_V + 4,460X_{Cr} + 4,345X_{Fe} + 4,938X_{Nb} + 4,735X_{Mo} + 4,973X_{Ta} + 4,728X_W - 0,1Y_{Va})\text{Å} \quad (1-6)$$

Avec X_i la fraction de site occupé par l'élément carburigène i et Y_{Va} est la fraction de site vacant sur le réseau du carbone.

Lorsque le paramètre « a » est considéré, la composition chimique des carbures est $(Cr_{0,165}Mo_{0,835})_2C$ et quand le paramètre « c » est considéré, leur composition est $(Cr_{0,019}Mo_{0,981})_2C$. Selon le paramètre de maille choisi, la composition diverge légèrement mais les carbures sont très riches en molybdène dans tous les cas. Au contraire, toujours pour la

nuance AerMet® 100, Ayer et al.[77] mesurent par EDX une composition des carbures, formés pendant le traitement thermique à 482°C, très riche en chrome avec du molybdène et du fer, proche de $(Cr_{0,75}Mo_{0,125}Fe_{0,125})_2C$ et donc bien différente de celle proposée par Lee et al.. La composition des carbures M_2C mesurée par Ayer et al. est voisine de celle estimée dans l'acier AF1410 et semble donc plus pertinente étant donnée la composition voisine des deux aciers. La fraction volumique de carbures après 5h à 482°C est de 3,9% d'après des mesures de DNPA présentées par Lippard[17].

Les précipités dans la nuance M54® sont observés par Wang et al.[72] au MET (voir Figure 1.23) après un revenu standard à 516°C pendant 10h, sans que leur taille, leur fraction volumique, leur structure cristalline (s'ils en possèdent une) ou leur composition chimique ne puissent être déterminées.

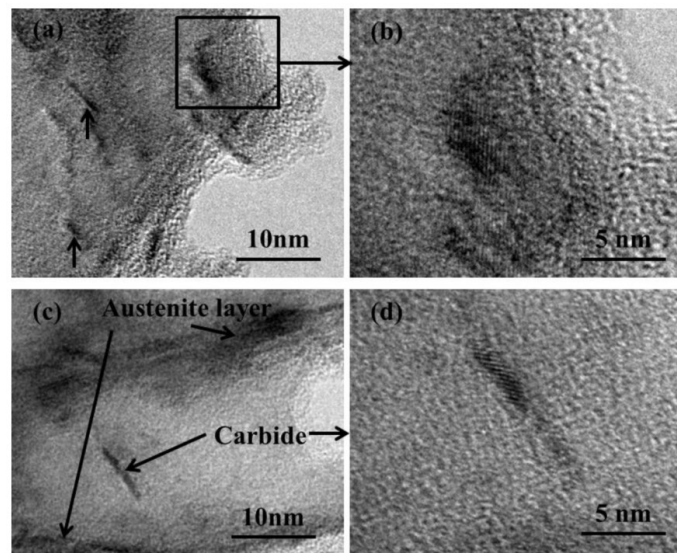


Figure 1.23 - Observations au MET d'une lame mince de la nuance M54® après revenu[72]

La précipitation de carbures au revenu pour les aciers AF1410 et AerMet® 100 est de type M_2C avec une composition riche en chrome et molybdène. La taille nanométrique de ces carbures, associée à une fraction volumique importante (voir Tableau 1.5), permet d'assurer une résistance mécanique très élevée, compatible avec l'application visée.

Nuance	Type de carbure secondaire	Composition chimique	Taille (nm)	Fraction volumique (%)
AF1410	M_2C^a	$(Cr_{0,58}Mo_{0,36}Fe_{0,06})_2C_{0,8}^a$	7^b-25^c	2^b
AerMet® 100	M_2C^c	$(Cr_{0,75}Mo_{0,125}Fe_{0,125})_2C^c$	$9,5 \times 3^c$	$3,9^b$
Ferrium® M54®	/	/	/	/

Tableau 1.5 - Comparaison des carbures secondaires dans les nuances à précipitation de carbures M_2C selon leur type, composition chimique, taille et fraction volumique (a : SAT ; b : DNPA ; c : MET)

En revanche, l'évolution de la composition de la nuance M54®, par rapport aux nuances AF1410 et AerMet® 100, ainsi que les écarts importants sur les conditions de revenu (voir Tableau 1.3) pourraient avoir des conséquences sur la séquence de précipitation qui sera donc identifiée au Chapitre 3.

II.3 L'austénite

Peu d'austénite est observée dans l'acier AF1410 d'après Machmeier et al.[71] qui estiment une fraction volumique inférieure à 1% à 482°C ou 510°C jusqu'à 12h de revenu par DRX. Haidemenopoulos[44] estime plutôt la fraction volumique d'austénite à 3% après 5h à 510°C et 6% après 8h par mesure magnétique. L'austénite de réversion se forme aux joints de lattes avec une quantité qui augmente quand la température de revenu augmente[77] (voir Figure 1.24).

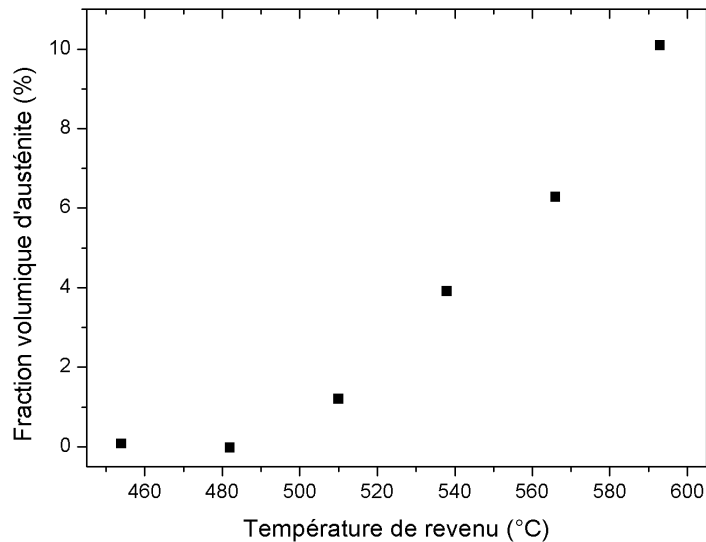


Figure 1.24 - Évolution de la fraction volumique d'austénite déterminée par DRX en fonction de la température de revenu dans la nuance AF1410[77]

Gruber et al.[84,85] ont étudié précisément l'austénite dans la nuance AerMet® 100. De l'austénite résiduelle est présente aux joints de lattes (voir Figure 1.25). De l'austénite de réversion est également détectée[51,85,86]. D'après ces auteurs, l'austénite de réversion se formerait également aux joints de lattes, où l'austénite résiduelle est déjà présente. Le mécanisme de formation de l'austénite serait lié à la précipitation de carbures au revenu qui crée des zones localement enrichies en nickel[82].

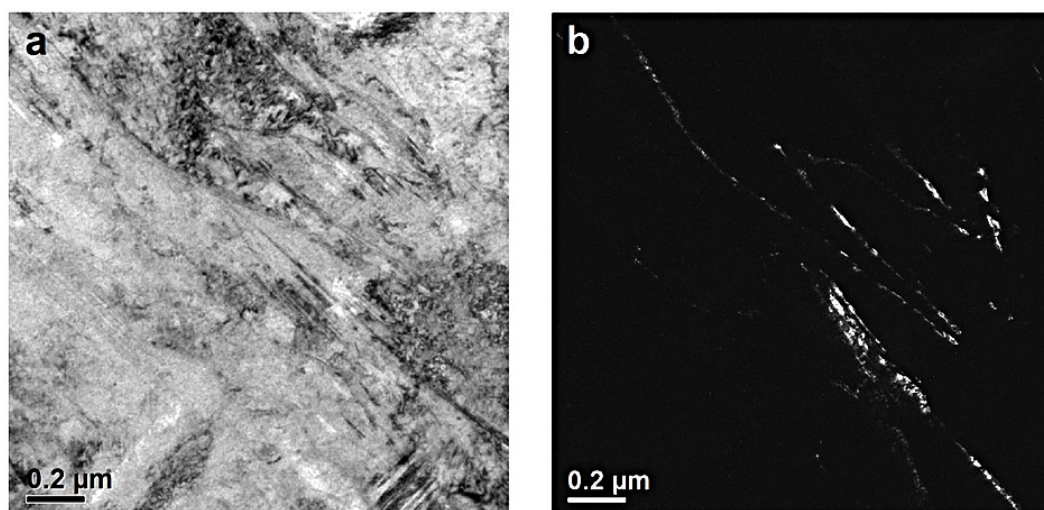


Figure 1.25 –Analyse MET de la matrice martensitique et l'austénite résiduelle dans la nuance AerMet® 100 à l'état brut de trempe. L'image en champ clair (a) et l'image correspondante en champ sombre (b) montre de l'austénite résiduelle aux joints de lattes[87]

Les mesures de taux d'austénite de réversion dans la nuance AerMet® 100, après un revenu de 5h à 482°C, présentes dans la littérature divergent selon les auteurs et les techniques de mesures utilisées (voir Tableau 1.6).

Auteurs	Ayer et Machmeier[74]	Novotny et Yoo et al.[80,82]	Wang et al.[51]	Kuehmann[45]
Technique de mesure	DRX	DRX	DRX	Magnétique (SQUID)
$\gamma_{\text{réversion}}$ (%)	<1%	4%	4,8%	15%

Tableau 1.6 - Taux d'austénite de réversion dans la nuance AerMet® 100 après un revenu classique de 5h à 482°C selon plusieurs auteurs et techniques de mesure

Lippard[17] présente également des mesures de taux d'austénite par magnétométrie avec des fractions élevées qui augmentent en fonction du temps de revenu à 455°C (voir Figure 1.26).

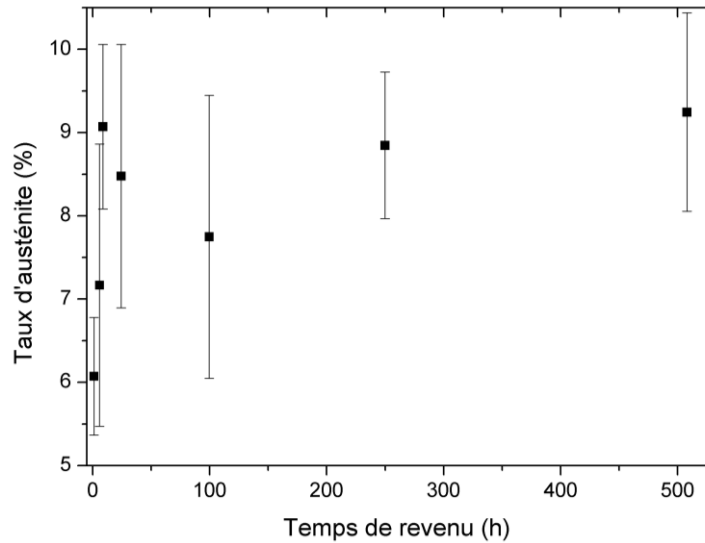


Figure 1.26 – Évolution du taux d'austénite en fonction du temps de revenu à 455°C après un premier revenu de 15min à 507°C dans la nuance AerMet® 100[17]

Wang et al.[72,76] étudient l'austénite dans l'acier M54® avec moins de résultats quantitatifs. D'après ces auteurs, la phase austénitique serait également présente entre les lattes de martensite (voir Figure 1.27) sans préciser si elle est de réversion ou résiduelle. Ces lamelles d'austénite (très fines et difficilement détectables) sont d'une épaisseur comparable à celle mesurée pour la nuance AerMet® 100 avec une largeur d'environ 5nm à 10nm et de 3nm à 10nm dans l'acier AerMet® 100[76].

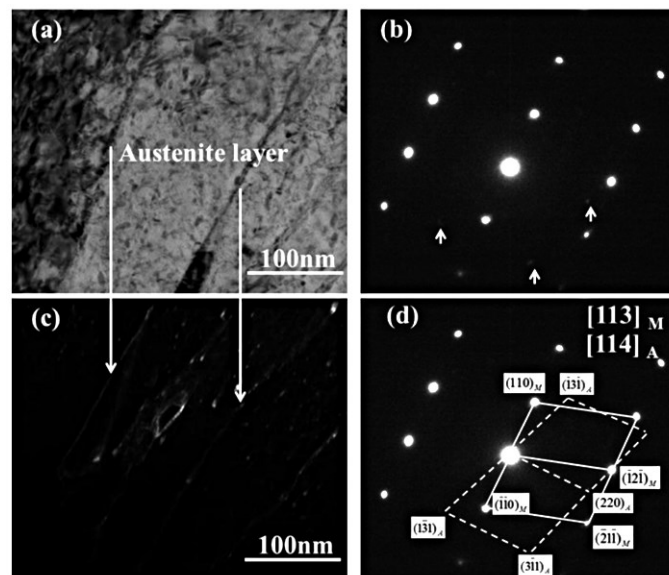


Figure 1.27 – Analyses MET de bandes d'austénite aux joints de lattes dans la nuance M54®[72]

La formation d'austénite de réversion est clairement observée dans les nuances AerMet® 100 et AF1410, même si les fractions volumiques déterminées par les différents auteurs sont

très différentes (voir Tableau 1.7). Ce phénomène n'a pas été clairement établi dans l'acier M54® avec un manque de données sur l'éventuelle formation d'austénite de réversion.

Nuance	Taille (nm)	Fraction volumique (%)
AF1410	/	1 à 3 ^{a+c}
AerMet® 100	3 à 10 ^b	1 à 15 ^{a+c}
Ferrium® M54®	5 à 10 ^b	/

Tableau 1.7 – Comparaison de l'austénite dans les nuances à précipitation de carbures M₂C selon sa taille et sa fraction volumique (a : DRX ; b : MET ; c : mesures magnétiques)

III Synthèse

L'excellent compromis de propriétés R_m/K_{IC}/K_{ISCC} de la nuance M54® est obtenu grâce à une composition optimisée qui découle de plus de 40ans de recherche et d'évolution des aciers UHR à précipitation de carbures. Des éléments nouveaux, dans les aciers à forte teneur en Co-Ni et précipitation de carbures M₂C, comme le tungstène et le bore sont introduits dans la composition de la nuance M54®. D'après la littérature, ces éléments d'alliages améliorent la cohésion des joints de grains ainsi que la ténacité et tenue à la CSC qui en découlent.

Néanmoins, des variations de propriétés mécaniques, avec notamment une baisse significative de la limite d'élasticité, ont été observées par Safran Landing Systems entre différents lots de traitements thermiques. Le traitement thermique semble donc pouvoir être amélioré. Chacune des étapes du traitement thermique impactent une ou plusieurs parties des éléments de la microstructure avec à la clé des variations importantes d'une ou plusieurs propriétés mécaniques.

Cette étude a donc pour objectif une description précise de la microstructure de la nuance M54® en fonction du traitement thermique. De plus, les données présentes dans la littérature sur cet alliage sont rares et confirment le besoin d'investigations à une échelle peu étudiée, les éléments de la microstructure qui contrôlent le compromis de propriétés. Par ailleurs, l'étude de l'influence du traitement thermique sur la microstructure doit permettre d'identifier l'origine de la variabilité des propriétés mécaniques en fonction du traitement thermique mise en évidence par Safran Landing Systems. L'objectif sera de proposer des évolutions ou encadrements de la gamme de traitement thermique actuelle sur la base d'analyses microstructurales poussées. Les travaux de recherche se focaliseront tout d'abord sur l'influence des conditions de traitement thermique sur la précipitation des carbures avant d'étudier les variations de taux d'austénite ainsi que les effets respectifs sur les propriétés mécaniques.

Chapitre 2 Programme expérimental

Afin d'étudier à différentes échelles la microstructure de la nuance M54®, l'impact du traitement thermique sur celle-ci ainsi que le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques, un programme expérimental est établi. Il comprend tout d'abord la réalisation de traitements thermiques contrôlés afin de modifier la microstructure selon les objectifs de l'étude. Celle-ci est alors analysée à l'aide d'outils conventionnels mais également de grands instruments, de manière à la caractériser précisément. Pour une sélection de traitements thermiques, les propriétés mécaniques en traction et résilience sont déterminées. Dans une première partie, la matière ayant servi à l'étude ainsi que la réalisation des traitements thermiques seront présentées. Les techniques expérimentales pour caractériser la microstructure et les propriétés mécaniques seront ensuite exposées.

I Matière et traitements thermiques étudiés

La matière utilisée pour l'étude a été élaborée par la société Carpenter (aciériste américain) et fournie par Safran Landing Systems avant d'être traitée thermiquement au sein du laboratoire de l'Institut Clément Ader (ICA-A).

I.1 Matière

La matière est réceptionnée à l'état normalisé recuit (voir Figure 2.1), après les traitements thermomécaniques et avant le traitement thermique de mise en propriétés. La microstructure de l'état de réception doit donc être connue afin de pouvoir décrire son évolution au cours des étapes du traitement thermique de mise en propriétés ultérieur.

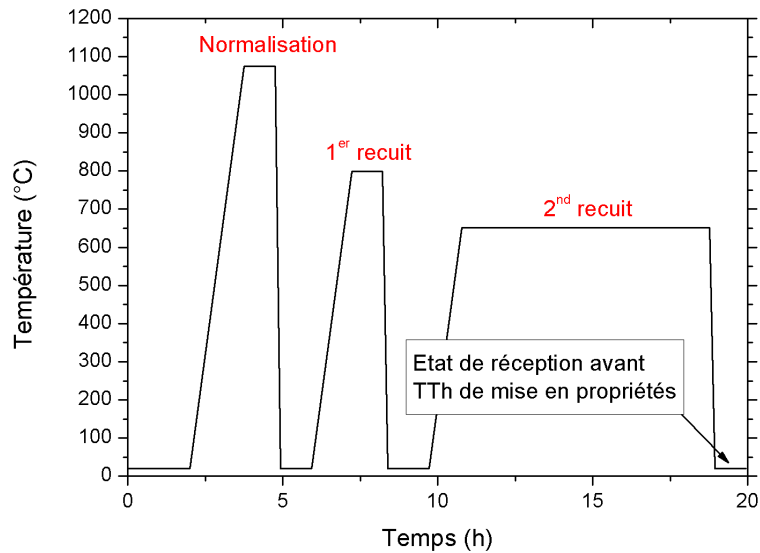


Figure 2.1 – Étapes du traitement thermique après transformations thermomécaniques (état de livraison), avant la mise en propriétés de l'acier

Les éprouvettes d'essais pour les propriétés mécaniques testées par l'ICA-A sont prélevées à mi-rayon dans le sens longitudinal du lopin (voir Figure 2.2). Les analyses de microstructure se font donc également dans le sens long et à mi-rayon pour être en accord avec les prélèvements pour l'usinage des éprouvettes d'essais mécaniques.

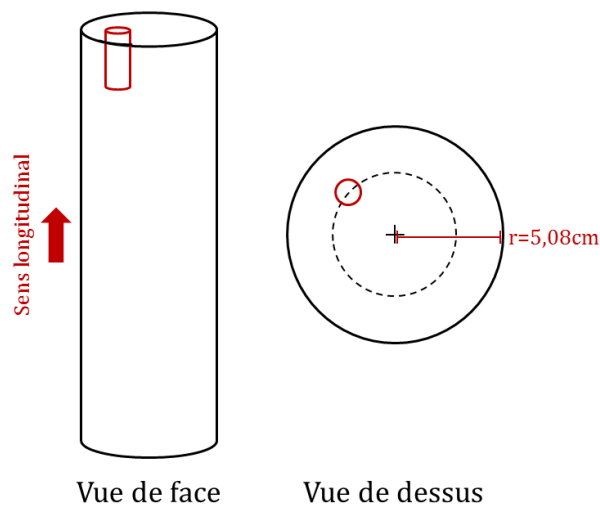


Figure 2.2 – Sens et localisation du prélèvement des éprouvettes dans les lopins pour les analyses de la microstructure et des propriétés mécaniques

Par ailleurs, trois lots de matière issus de différentes coulées sont utilisés au cours de cette étude étant donnée la quantité de matière utilisée : 2 lots pour les essais propres à ces travaux et 1 lot pour des essais mécaniques antérieurs réalisés par Safran Landing Systems (traction, fatigue, ténacité et corrosion sous contrainte) (voir Figure 2.3). La composition des lots est donc comparée une à une afin de s'assurer de sa stabilité et donc du fait que le changement de lot n'influence pas les résultats de l'étude.

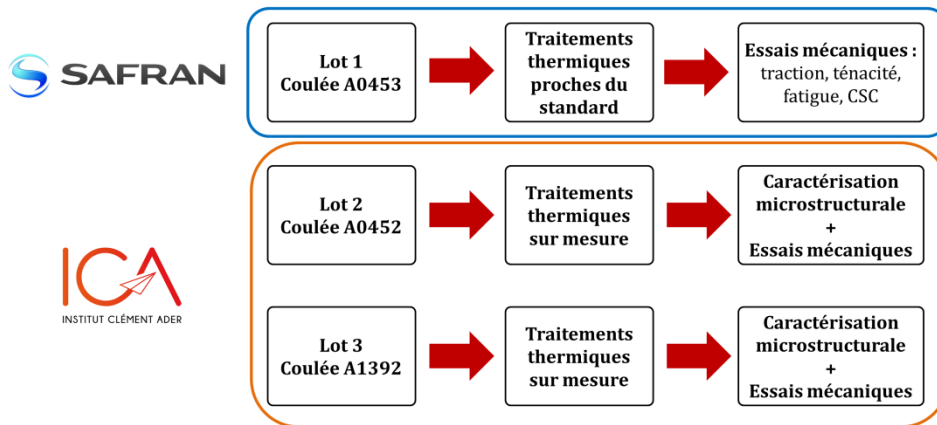


Figure 2.3 - Devenir des différents lots de la nuance M54® étudiés

I.1.a. État microstructural

Une fois les traitements thermomécaniques réalisés, la microstructure de l'acier est dans un état microstructural peu contrôlé en termes de nature et fractions des phases. Afin de conditionner la microstructure pour la suite du cycle de la pièce (usinage et traitement thermique de mise en propriétés), une normalisation à $1074 \pm 14^\circ\text{C}$ pendant 1h est réalisée, suivi d'un premier recuit à $799 \pm 14^\circ\text{C}$ pendant 1h, puis un second recuit à $652 \pm 28^\circ\text{C}$ pendant 8h[88] (voir Figure 2.4). L'acier est réceptionné une fois ces traitements réalisés.

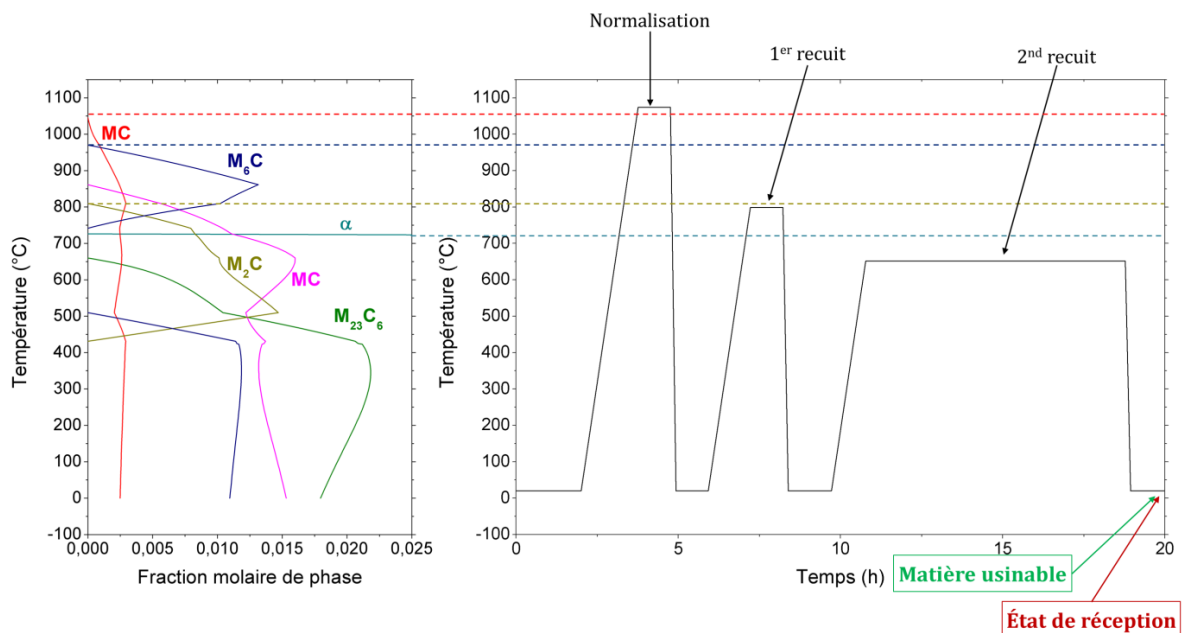


Figure 2.4 - Diagramme de la gamme de traitement thermique avant traitement thermique de mise en propriétés pour la nuance M54® avec les fractions de phase calculées à l'équilibre par ThermoCalc®

L'état microstructural de réception correspond à une structure de type martensite avec des aiguilles martensitiques d'une taille importante qui peuvent traverser l'ancien grain austénitique (voir Figure 2.5).

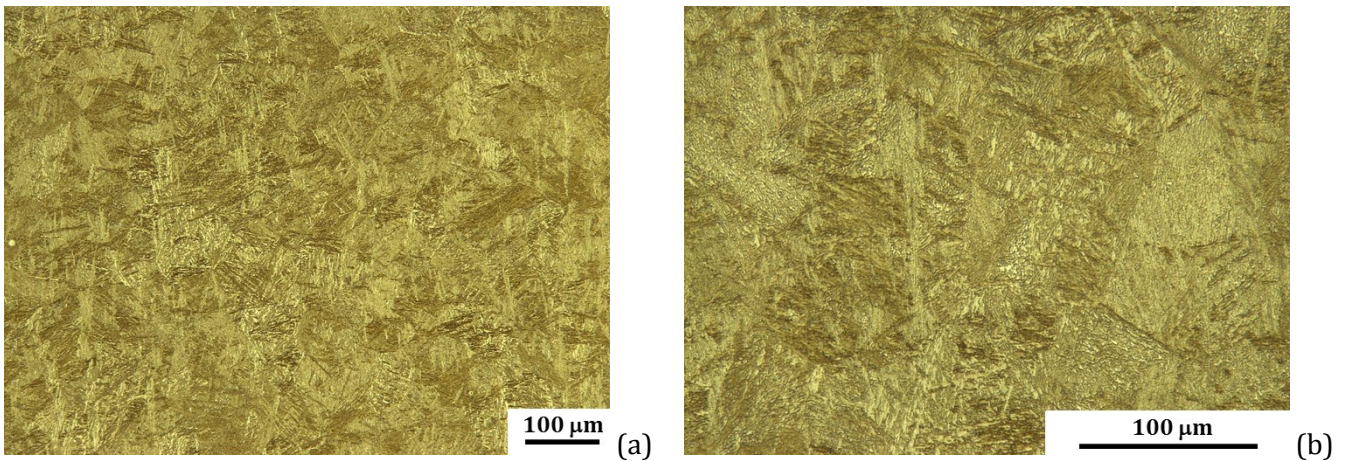


Figure 2.5 - Clichés au microscope optique de la nuance M54® à l'état livré après attaque Nital 2%

Le taux d'austénite est assez élevé avec des pics intenses de la phase austénitique en DRX (voir Figure 2.6) confirmé par des mesures au sigmamètre indiquant une fraction volumique d'austénite d'environ 15%. Des carbures de type M_2C sont également présents d'après le diffractogramme de rayons X (voir Figure 2.6). En accord avec le diagramme ThermoCalc® (voir Figure 2.4), la précipitation des carbures M_2C a lieu lors du premier recuit. Les conditions de temps et de températures du second recuit peuvent ensuite permettre la coalescence de ces carbures.

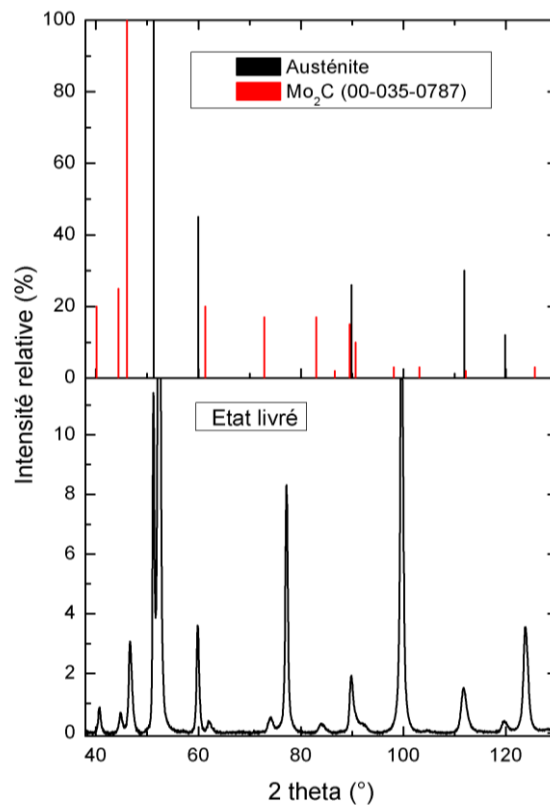


Figure 2.6 - Comparaison des diffractogrammes de rayons X de l'austénite et des carbures Mo_2C avec le diffractogramme de rayons X de la nuance M54® à l'état livré

Les carbures, de plusieurs dizaines de nm, sont visibles au MEB et présentent une morphologie globulaire ou allongée (voir Figure 2.7).

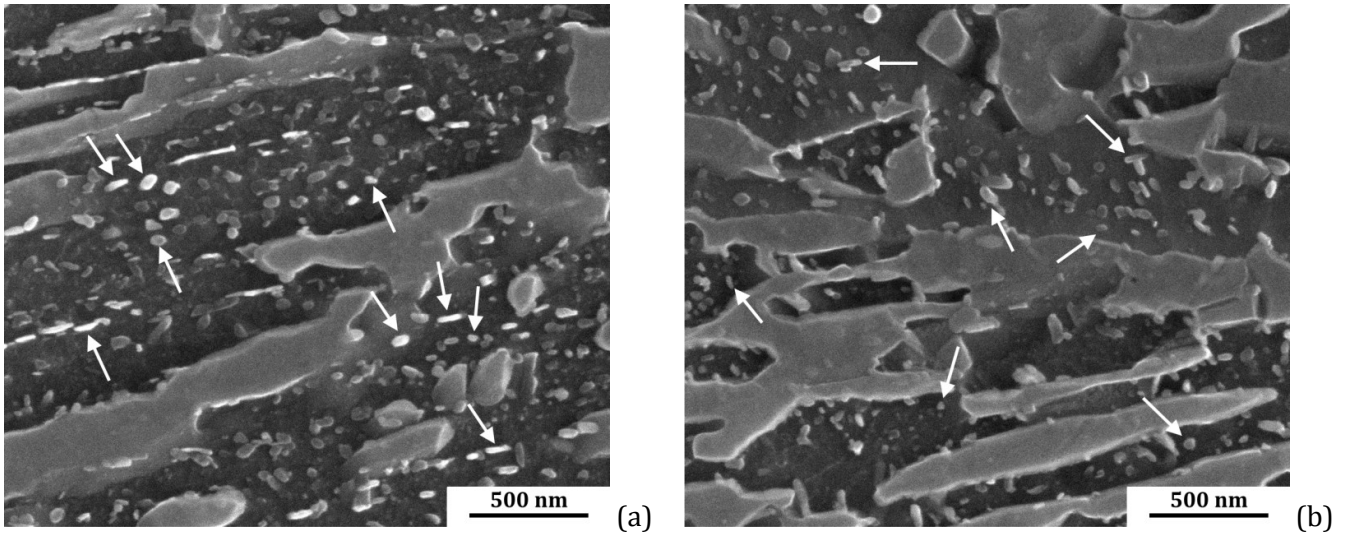


Figure 2.7 – Observations MEB de carbures dans l'échantillon normalisé recuit après attaque Nital 2%

La microdureté suivant les lots étudiés est de l'ordre de 370HV (voir Tableau 2.1), en accord avec les valeurs issues des préconisations de QuesTek[88] pour cet état thermique (<450Hv).

Lot	A0453	A0452	A1392
Dureté (HV _{0,3})	371±5	374±5	370±8

Tableau 2.1 – Microdureté de la nuance M54® à l'état livré (normalisé+double recuit) pour les trois lots de l'étude

1.1.b. Composition chimique

La composition chimique est déterminée par spectrométrie d'émission optique à source étincelle, sur une zone d'environ 7mm de diamètre, et complétée avec des mesures EDS au MEB pour les concentrations en cobalt. La composition des différents lots est moyennée selon plusieurs mesures réalisées à cœur, mi-rayon et au bord du lingot.

Des écarts de composition sont présents entre les coulées mais ceux-ci restent raisonnables et sont conformes à la norme AMS6516A concernant la nuance M54® (voir Tableau 2.2).

Lot	%C	%Cr	%Ni	%Co	%Mo	%W	%V	%Ti	%La	%B
A1392	0,314	0,98	10,4	7,31	2,1	1,42	0,099	0,013	0,0098	0,0023
A0452	0,31	0,99	9,96	7,49	2,2	1,35	0,104	0,0095	0,0094	0,0016
A0453	0,314	0,98	10,7	7,37	2,12	1,43	0,106	0,0098	0,0077	0,0024
AMS6516A	[0,28 ; 0,32]	[0,7 ; 1,3]	[9,5 ; 10,5]	[6,6 ; 7,4]	[1,8 ; 2,2]	[1,1 ; 1,5]	[0,04 ; 0,16]	<0,045	/	/

Tableau 2.2 – Comparaison des compositions chimiques des différentes coulées étudiées dans le projet

Synthèse :

L'état de réception de l'alliage M54®, après normalisation et double recuit, est homogène en composition chimique selon les lots et les résultats seront donc comparés sans distinction de coulée. La microstructure martensitique initiale est « adoucie », notamment en raison d'une faible densité de carbures M_2C de taille importante et par une densité limitée de dislocations. À partir de cette base métallurgique, le traitement thermique de mise en propriétés est réalisé en plusieurs étapes pour modifier la microstructure et les propriétés qui en découlent.

I.2 Réalisation des traitements thermiques

Les traitements thermiques sont réalisés en interne au laboratoire afin de modifier la microstructure de manière contrôlée. Ainsi, les évolutions microstructurales de la nuance M54® peuvent être décrites à chaque étape. La mise au point technique de la gamme de traitement thermique représente donc une première étape importante du travail expérimental de cette étude.

Les traitements thermiques sont réalisés à l'échelle du laboratoire dans différents fours et enceintes climatiques permettant de faire des traitements thermiques sur-mesure. Le traitement thermique de mise en propriétés est constitué de quatre étapes représentées sur le schéma Figure 2.8 et correspondant à :

- La mise en solution, ou austénitisation, (1) qui permet de remettre en solution les carbures formés aux recuits;
- La trempe (2) qui permet la transformation de la phase austénitique en martensite;
- Le traitement par le froid (3) qui a pour objectif de compléter la transformation martensitique;
- Le revenu (4) au cours duquel les carbures M_2C précipitent[19].

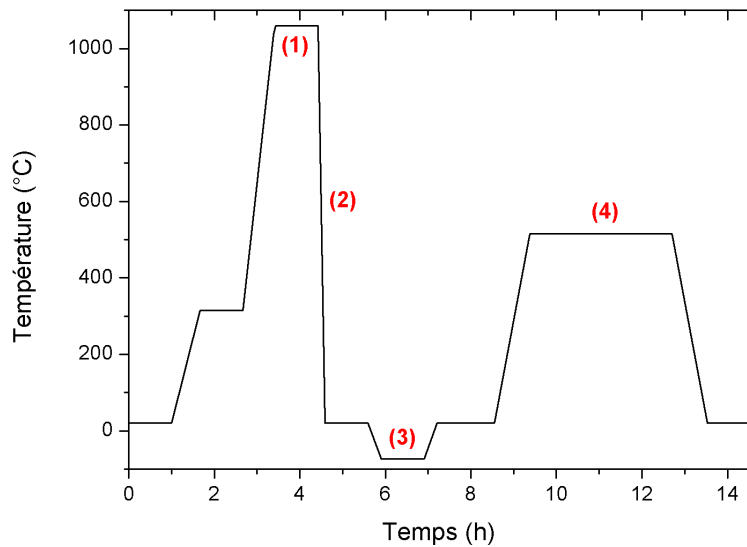


Figure 2.8 – Schéma des étapes du traitement thermique de mise en propriétés de la nuance M54®

Les éprouvettes sont austénitisées en conditions atmosphériques dans un four RWF de marque Carbolite pouvant chauffer jusqu'à 1200°C à 100°C/min. Un palier d'une heure à 315°C est réalisé avant la montée à 30°C/min jusqu'à la température d'austénitisation, conformément aux préconisations de QuesTek[88]. Deux thermocouples de type K suivent la température au cours du cycle thermique de chaque côté de la charge. Les éprouvettes sont ensuite trempées dans un bain de 10L d'huile de trempé à température ambiante. Le traitement cryogénique est alors réalisé principalement à l'aide d'un bain, mélange de carboglace et d'éthanol, qui atteint une température d'environ -75°C[89]. Pour les essais à différentes températures de traitement par le froid, une enceinte cryogénique régulée par de l'azote liquide, ou de l'azote liquide pur pour les traitements à -196°C, sont utilisés. Pour finir le traitement thermique, les éprouvettes sont revenues, avec enfournement à chaud, dans une étuve permettant un meilleur contrôle de la température que le four. Le refroidissement des éprouvettes à la fin du revenu est un refroidissement à l'air.

Le traitement thermique standard est représenté Figure 2.8 dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

Étape	Vitesse de chauffe jusqu'à T (°C/min)	T (°C)	Maintien à T (min)
Palier	7	315	60
Austénitisation	30	1060	60
Arrêt trempe/cryo	/	20	120
Traitement cryogénique	-7	-75	120
Arrêt cryo/revenu	/	20	960
Revenu	25	516	600

Tableau 2.3 - Description du traitement thermique standard

Les différents traitements thermiques étudiés au cours du programme expérimental sont réalisés séparément mais le strict contrôle des conditions de réalisation garantit une répétabilité du traitement thermique qui n'influencera pas les résultats (voir Tableau 2.4).

Étape	Palier	Vitesse de chauffage	Mise en solution	Traitement cryogénique	Revenu
Écart entre les traitements thermiques	±20°C	±2°C/min	±6°C	±2°C	±2°C
Préconisation QuesTek	<500°C	/	±15°C	<-73°C	±7°C

Tableau 2.4 - Écarts de température entre les traitements thermiques réalisés pour les différentes étapes du traitement thermique de mise en propriétés

Les différentes étapes du traitement thermique standard (voir Tableau 2.3) sont modifiées pour étudier les évolutions microstructurales entre chacune d'entre elles. Afin d'éviter la superposition d'effets, un seul paramètre est modifié à la fois et les autres restent conformes au traitement thermique standard.

II Caractérisation de la microstructure

La microstructure des aciers Co-Ni à durcissement par précipitation de carbures secondaires M_2C au revenu est complexe (cf. p.26). En particulier, l'étude de la précipitation de carbures nécessite l'emploi de techniques conventionnelles et de grands instruments du fait de leur faible fraction volumique et de leur taille nanométrique. Certaines techniques vont permettre de déterminer la plage de température pour laquelle les précipités se forment, d'autres leur structure cristalline, leur composition chimique ou encore leur fraction volumique.

L'utilisation de toutes ces techniques permet donc d'avoir une vue d'ensemble des phénomènes mis en jeu lors de la précipitation.

II.1 Dilatométrie et Analyse Thermique Différentielle

Ces techniques sont des méthodes d'analyses indirectes très utiles pour identifier les plages de température des éventuelles transformations de phase. En revanche, elles ne permettent pas d'identifier les phases transformées sans analyses complémentaires.

II.1.a. Dilatométrie

Le principe de la dilatométrie consiste à mesurer les variations de longueur d'un échantillon de dimension connue au cours d'un cycle thermique à l'aide d'un capteur de déplacement linéaire LVDT (Linear Variable Differential Transformer). Afin de ne mesurer que la dilatation de l'échantillon (donc retrancher celle du système), un blanc est réalisé avant chaque essai avec un barreau en alumine dont le signal sera retiré à celui de l'échantillon. Toute étape entraînant une variation du coefficient de dilatation et de longueur de l'échantillon est détectée par cette technique, même des phénomènes avec de faibles variations de volume comme la précipitation. L'interprétation des courbes permet l'identification des différentes étapes de transformation. Cette étude peut se faire par lecture directe des courbes obtenues (voir Figure 2.9 (a)), ou en travaillant avec la courbe dérivée (voir Figure 2.9 (b)).

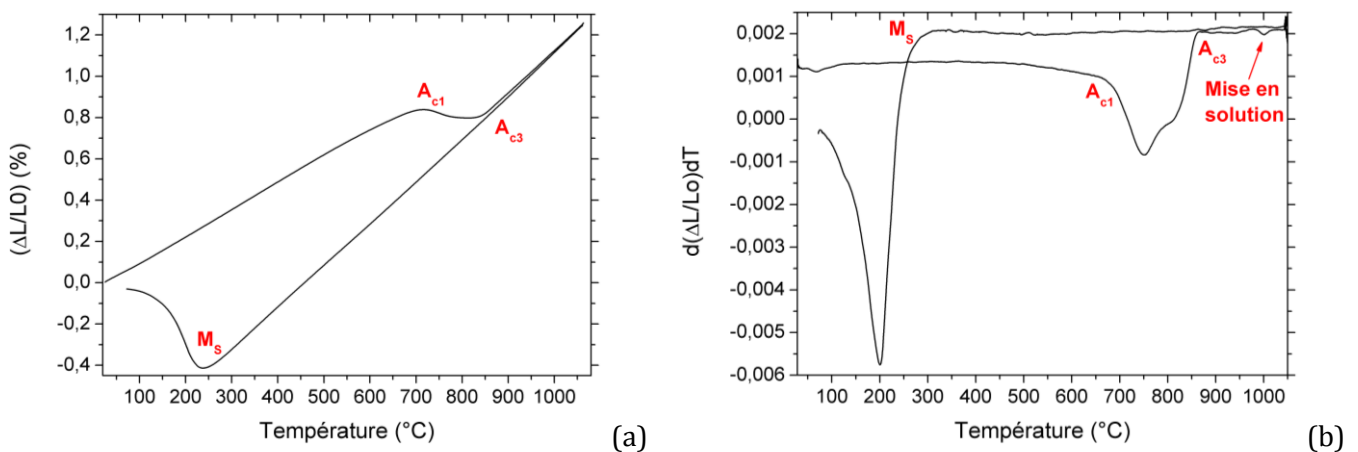


Figure 2.9 - Courbe de dilatométrie absolue (a) et courbe dérivée du signal dilatométrique (b) de la nuance M54®, pour une chauffe de 7°C/min jusqu'à 1060°C, suivi d'un maintien de 1h et d'un refroidissement de 5°C/min

Les mesures ont été réalisées avec un dilatomètre Netzsch de type DIL402C (voir Figure 2.10). Pour des raisons de reproductibilité et de fiabilité de la mesure, les échantillons ont été refroidis à 5°C/min et chauffés de 5°C/min à 30°C/min maximum. Les essais ont été réalisés sous argon pour éviter l'oxydation des éprouvettes et donc la pollution du signal dilatométrique.

Les échantillons ont un diamètre de 3,7mm et une longueur de 25mm. Tous les essais ont été doublés afin de confirmer les variations de longueurs mesurées.

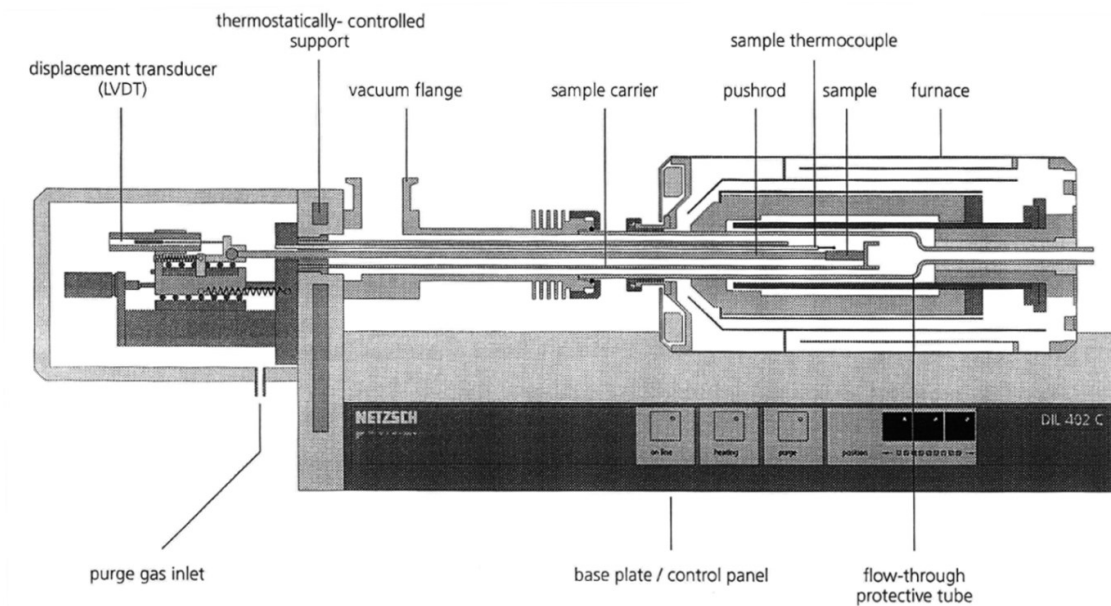


Figure 2.10 – Plan du dilatomètre DIL402C utilisé pour l'étude

Cependant, toutes les transformations de phase n'entraînent pas de variation de volume, ou bien les variations sont trop faibles pour être mesurées. Un couplage des mesures de dilatométrie avec des mesures d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) permet de confirmer certaines transformations ou de révéler des transformations complémentaires.

II.1.b. Analyse Thermique Différentielle

L'essai en ATD consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon et un témoin au cours d'un cycle thermique. Cette différence est mesurée par des thermocouples placés sous les portes échantillons, contenant l'échantillon et l'étalon (voir Figure 2.11).

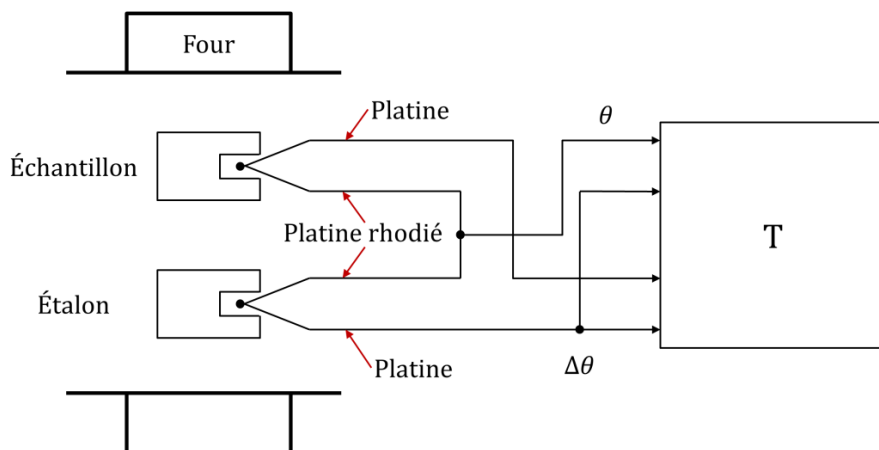


Figure 2.11 – Analyse Thermique Différentielle[90]

Les essais d'ATD ont été réalisés à l'aide d'un équipement Setaram de type Setsys 16/18. Le système de chauffage permet d'atteindre 1600°C avec une vitesse maximale de 99°C/min. Pour comparer les résultats avec ceux obtenus en dilatométrie, les mêmes vitesses de chauffe et de refroidissement ont été appliquées. Les essais ont également été menés sous argon avec des éprouvettes de diamètre de 3,7mm. Comme pour la dilatométrie, un blanc est réalisé pour soustraire le signal machine. Deux à trois échantillons ont été testés pour chaque essai. L'interprétation des courbes permet l'identification des différentes étapes de transformations endothermiques ou exothermiques (voir Figure 2.12).

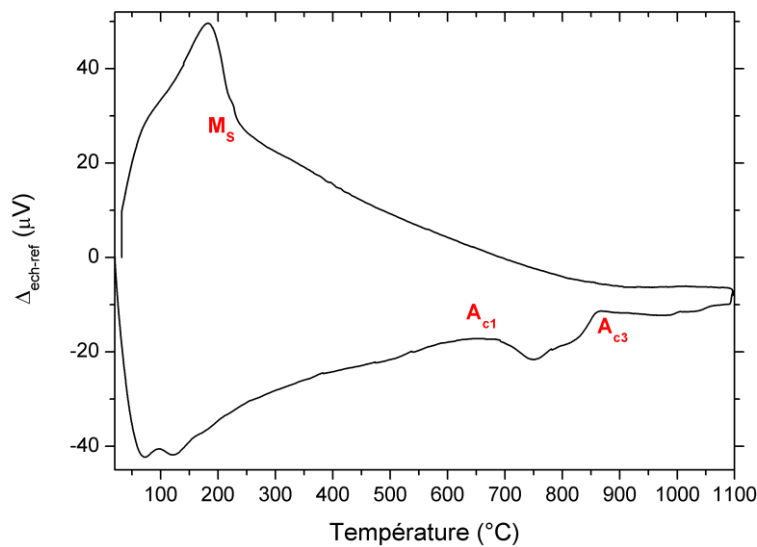


Figure 2.12 - Courbe ATD absolue d'un échantillon chauffé à 5°C/min jusqu'à 1100°C suivi d'un maintien de 1h et d'un refroidissement à 5°C/min

II.2 Microscopie Optique et Microscopie Électronique à Balayage

L'observation de la microstructure en microscopie nécessite des échantillons présentant un état de surface dit « poli-miroir ». Celui-ci est obtenu suivant le protocole décrit dans le Tableau 2.5.

Étape	Support	Liquide	Vitesse de rotation (base/tête)	Pression (Lbs)	Temps (min)	Nettoyage
1 à 4	Papier SiC 180 à 1200	Eau	150/60	6	3	Eau
5	Feutre 6 micron	Suspension diamantée 6 μ m	150/60	6	3	Ethanol
6	Feutre 3 micron	Suspension diamantée 3 μ m	150/60	6	3	Ethanol
7	Feutre 1 micron	Suspension diamantée 1 μ m	150/60	6	1'30	Ethanol
8	Feutre 1 micron	Silice colloïdale non cristallisée 0,03 μ m	150/60	3	2	Eau+Ethanol

Tableau 2.5- Protocole de polissage « poli-miroir » mis en place pour la nuance M54®

La microstructure peut ensuite être révélée à l'aide d'une attaque chimique de quelques secondes dans une solution Nital à 2% (2mL d'acide nitrique mélangés avec 98mL d'éthanol).

Les joints de grains austénitiques ainsi que la microstructure à l'échelle millimétrique de l'alliage sont observés par microscopie optique. Le taux d'impuretés très bas dans la nuance M54® rend difficile l'observation des joints de grains. Afin de les révéler, une attaque oxydante a été réalisée (voir Figure 2.13). Un échantillon recuit est poli jusqu'à l'obtention d'une surface poli-miroir, il est placé dans un four où il est austénitisé dans les conditions pour lesquelles la taille de grain doit être mesurée, puis est trempé à l'eau. Une fois la trempe réalisée, l'échantillon est poli pour retirer l'oxyde présent sur la matrice, tout en conservant l'oxyde présent aux joints de grains. L'étape de polissage après oxydation doit donc se faire progressivement afin de ne pas retirer la totalité de la couche d'oxyde (voir Figure 2.14).

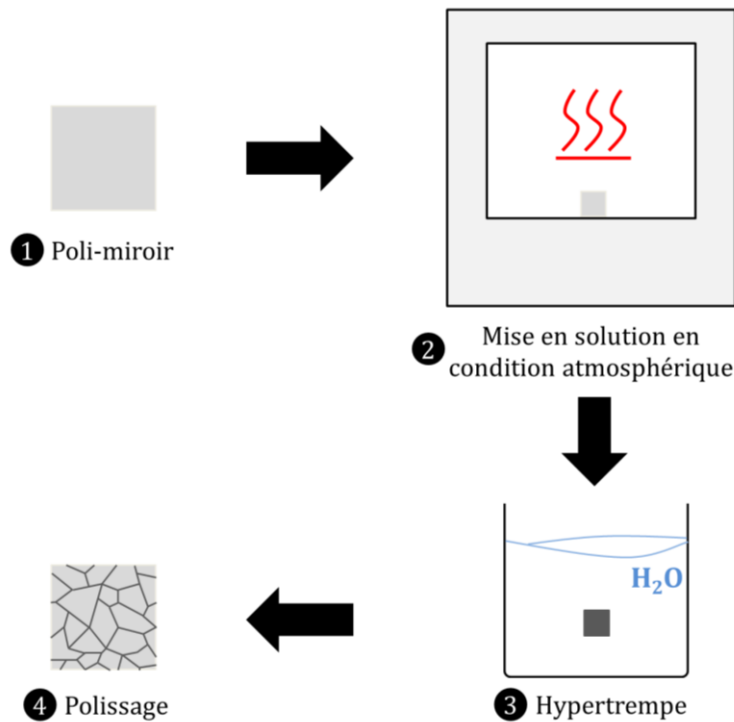


Figure 2.13 - Étapes pour révéler les joints de grains par la méthode de l'attaque oxydante

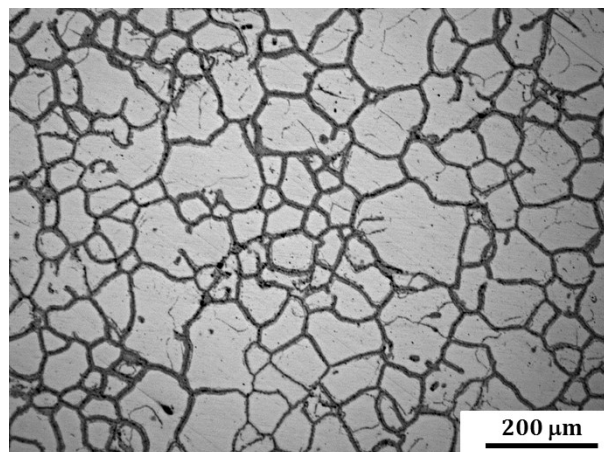


Figure 2.14 - Ancien grain austénitique obtenu par la méthode de l'attaque oxydante après une mise en solution à 900°C

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) permet l'observation de la microstructure à l'échelle micrométrique. L'atout de la microscopie électronique à balayage est notamment lié aux deux modes d'observation proposés : le mode en « électrons secondaires », qui révèle le contraste topographique, et le mode en « électrons rétrodiffusés », qui révèle le contraste chimique. Les observations des carbures non dissous, de la cémentite, des carbures après revenu long ou après recuit, ainsi que les faciès de rupture sont ainsi réalisées par MEB. Le microscope utilisé pour cette étude est équipé d'un canon à émission de champ (Field Electron Gun ou FEG en anglais[91]). Des clichés jusqu'à un grossissement de x50 000 avec une résolution de 170

pixels par pouce (ppp) ont été réalisés. Le MEB FEG utilisé est un MEB FEI de type Nova Nanosem 450.

II.3 Microscopie Électronique en Transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet l'observation des échantillons suivant différents types d'imagerie, à des échelles pouvant différer de plusieurs ordres de grandeurs. Les échelles atteintes par cette technique permettent de caractériser la précipitation durcissante qui possède une taille minimale supérieure à quelques nanomètres.

Les observations, comme la préparation des échantillons, ont été réalisées par le Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing (CNRS-Unité Mixte de Service, UMS 3623) à Toulouse. Le microscope utilisé pour cette étude est un MET JEOL JEM-2100F. Les observations en microscopie électronique en transmission nécessitent une préparation particulière permettant à l'échantillon d'être transparent aux électrons.

Préparation des échantillons :

Les échantillons sont découpés sous forme de lamelles de 1mm d'épaisseur puis polis mécaniquement jusqu'à 150 μ m. Des rondelles sont ensuite découpées à l'emporte-pièce et polies jusqu'à environ 60 μ m. Les échantillons sont enfin amincis par polissage électrolytique afin de percer la lame mince en son centre à l'aide d'un appareil TenuPol et d'une solution commerciale de marque Struers de type A3 (mélange acide perchlorique et méthanol) à environ -15°C (voir Figure 2.15). L'amincissement est alors localisé et le diamètre de la zone amincie (trou et parties minces transparentes aux électrons) est compris entre 100 μ m et 500 μ m.

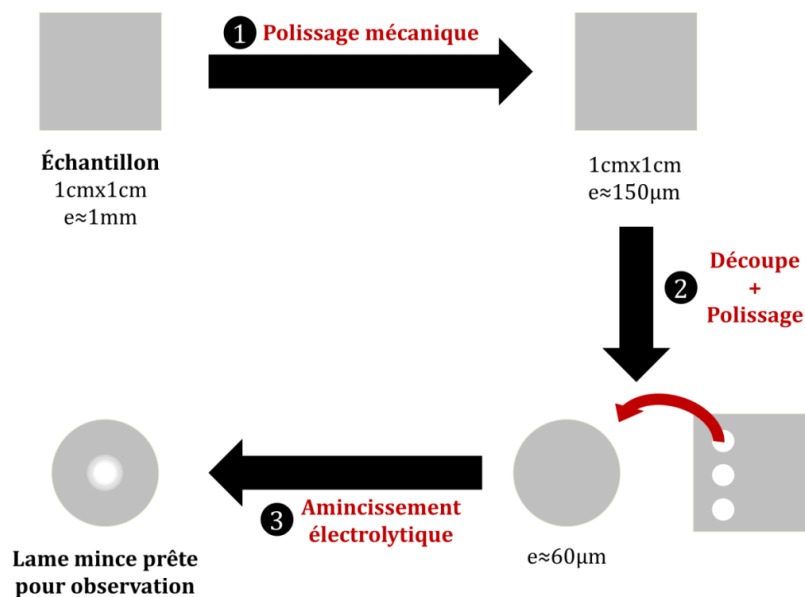


Figure 2.15 - Schéma du protocole de préparation des lames minces pour observation au MET

Principe de la mesure :

L'échantillon à observer est bombardé d'électrons. L'interaction du faisceau d'électrons incident avec la matière conduit à la formation de plusieurs faisceaux diffractés. Ces faisceaux sont focalisés par la lentille objectif du microscope, pour former un cliché de diffraction dans son plan focal image (voir Figure 2.16). Ce cliché de diffraction est fonction de l'orientation cristallographique locale de la microstructure. Une image contrastée est obtenue en sélectionnant le faisceau transmis ou un faisceau diffracté[92]. Lorsque le faisceau transmis est sélectionné, les informations contenues dans celui-ci apparaissent en clair sur l'image alors que les informations contenues dans les faisceaux diffractés apparaissent en sombre (voir Figure 2.16 et Figure 2.17). Ce mode d'imagerie est appelé Champ Clair, c'est le mode d'imagerie « classique ». Dans le cas où un faisceau diffracté est sélectionné, par exemple celui correspondant aux précipités, ceux-ci apparaîtront en clair alors que le reste de l'image restera sombre. Ce mode d'imagerie est appelé Champ Sombre.

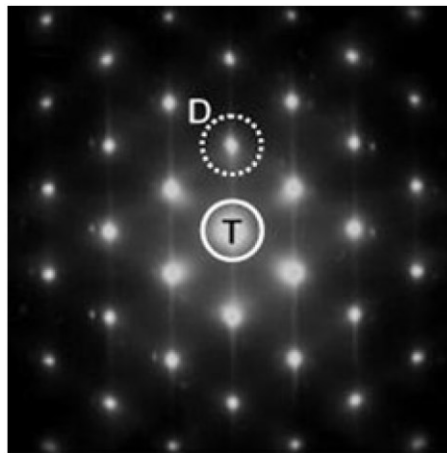


Figure 2.16 - Cliché de diffraction obtenu par Microscopie Électronique en Transmission. T représente le faisceau transmis et D un faisceau diffracté[92]

Les faisceaux d'électrons transmis ou diffractés sont sélectionnés à l'aide du diaphragme de contraste, situé dans le plan focal image (voir Figure 2.17). Le caractère fortement magnétique des échantillons rend le faisceau électronique instable et l'observation des lames minces reste relativement difficile. Cependant, les carbures alliés précipitant au revenu avec une taille de quelques nanomètres ont pu être observés grâce à cette technique.

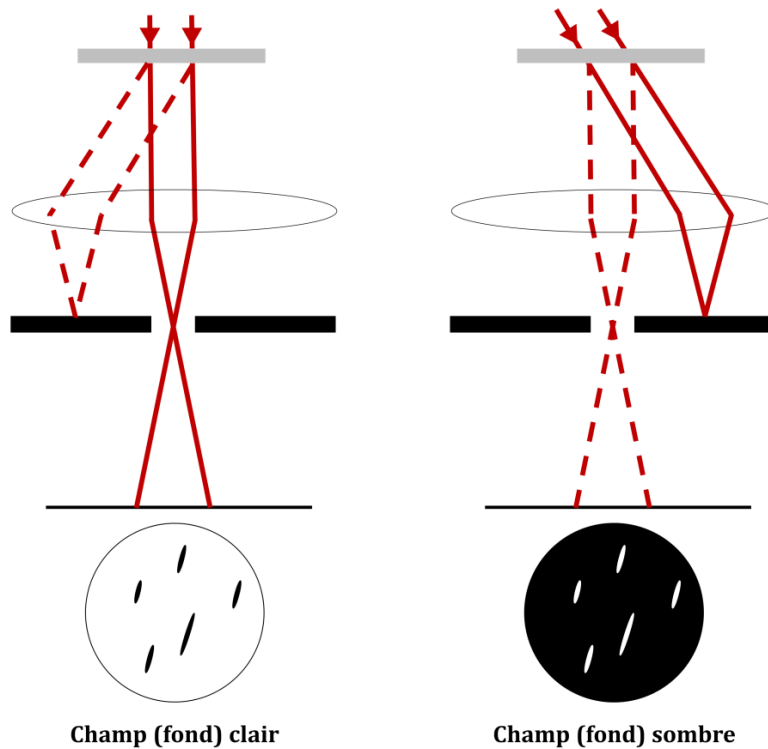


Figure 2.17 – Schéma de formation de l'image en champ clair ou champ sombre (tiré de [92])

II.4 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive des matériaux cristallins. Elle permet une analyse qualitative de la nature cristalline des phases contenues dans un échantillon. Si les phases sont bien identifiées, une analyse quantitative de leur fraction volumique peut être réalisée.

Les mesures de DRX reposent sur le principe d'interaction des rayons X avec la matière. Selon la loi de Bragg, le rayon est diffracté si la relation suivante est satisfaite :

$$2 d_{(h,k,l)} \sin \theta = n\lambda \quad (2-1)$$

Avec $d_{(h,k,l)}$ la distance interréticulaire, distance entre deux plans de diffraction ; θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde du rayon incident.

La longueur d'onde λ et l'angle d'incidence θ sont les deux seuls paramètres qui peuvent être fixés, et qui amènent chacun à une technique d'analyse différente :

- La méthode de Laue est utilisée si θ est fixe et que λ varie,

- La méthode du cristal tournant ou des poudres est mise en œuvre si λ est fixe et que θ varie.

II.4.a. DRX Conventionnelle

La méthode des poudres a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines dans les échantillons massifs et de mesurer leur paramètre de maille. Les rayons X ont été générés par une anticathode en cobalt ($\lambda_{Co}=1,78897\text{\AA}$).

L'échantillon fixe est irradié par un faisceau de rayons X émis par un tube en mouvement radial (voir Figure 2.18). Chaque fois que la loi de Bragg est satisfaite, le faisceau diffracté est récupéré et analysé (voir Figure 2.18). Les intensités des rayons X sont ensuite classées en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Chaque phase cristalline possède une structure propre, soit des distances interréticulaires et donc des angles de diffractions propres, ce qui permet leur identification sur le diffractogramme de rayons X. Les raies de diffractions sont indexées et comparées à des diffractogrammes contenus dans les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ou calculées à partir des paramètres de mailles et systèmes des phases analysées.

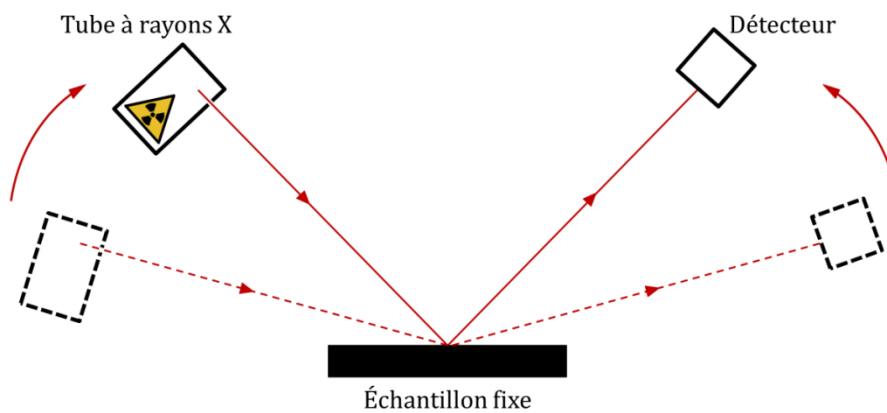


Figure 2.18 – Schéma de l'analyse par DRX en montage θ/θ

Les essais ont été réalisés avec un diffractomètre Bragg-Brentano (θ/θ) Philips X'Pert-Panalytical, d'une précision angulaire de $0,001^\circ$, avec un détecteur X'celerator de Panalytical.

Cependant, ces analyses ne permettent pas l'identification des carbures si ceux-ci possèdent des fractions volumiques et/ou des tailles trop faibles. Dans ce cas, une source synchrotron peut aider à leur identification.

II.4.b. DRX synchrotron

Le principe de la DRX synchrotron est le même que la DRX conventionnelle, mais avec une longueur d'onde du faisceau incident plus faible (et donc un rayonnement plus énergétique). En effet, le rayonnement provient d'électrons qui sont accélérés dans un booster, appelé le synchrotron, où leur énergie passe d'une centaine de MeV à plusieurs milliers de MeV (voir Figure 2.19). Une fois cette énergie atteinte, les électrons sont envoyés dans un anneau de stockage où ils vont tourner et perdre leur énergie sous forme de rayonnements très intenses. Ces rayonnements sont alors dirigés dans différentes lignes de lumière autour de l'anneau (voir Figure 2.19).

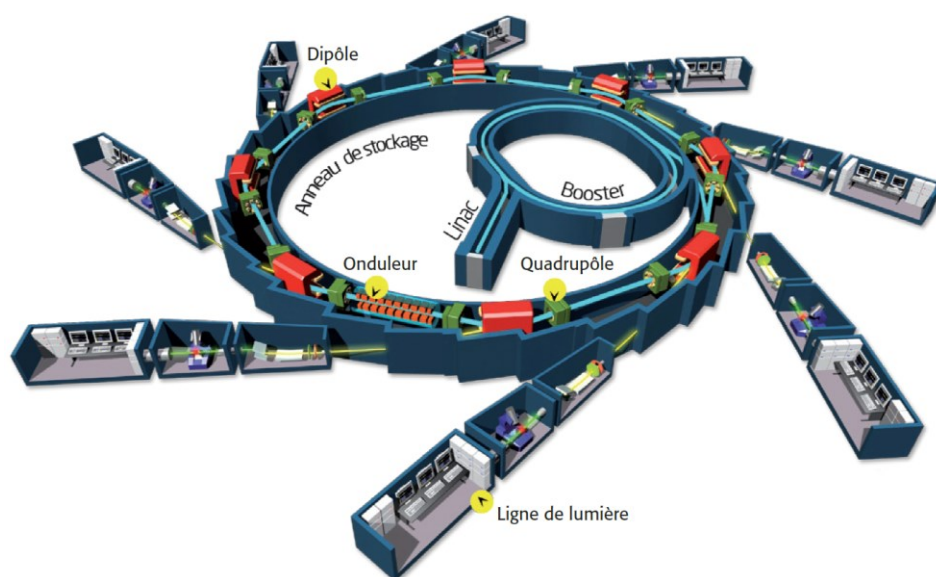


Figure 2.19 – Schéma général des rayonnements synchrotron[93]

Les analyses en DRX synchrotron ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble, en partie par la société ACRDM et par l'ICA. L'ESRF est spécialisé dans la production de rayons X très durs, dont l'énergie varie de 10keV à 100keV. La longueur d'onde associée est de l'ordre du dixième de nanomètre, ce qui correspond aux distances interréticulaires. Les analyses s'effectuent en transmission sur des échantillons d'épaisseur inférieure à 1,5mm. Ainsi, tous les angles sont étudiés en même temps et l'ensemble du faisceau diffracté constitue donc un cône de diffraction. Après intégration radiale, un diffractogramme classique de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ , comparable à ceux acquis en DRX standard, est obtenu.

Des analyses en DRX synchrotron in-situ, de la température ambiante à 1100°C, ont également été réalisées sur la ligne ID22 de l'ESRF. L'énergie du faisceau incident a été fixée à 70keV, soit une longueur d'onde d'environ 0,17706Å. Une distance échantillon-détecteur de 900mm environ a été adoptée.

La mise en température de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un four à lampe. Le contrôle de la température se fait alors de manière indirecte par ajustement de la tension délivrée au four pour obtenir une puissance contrôlée. Cependant, l'intensité n'est pas constante entre les différents essais, ce qui entraîne une variation de la puissance par rapport au calibrage réalisé avant la campagne d'essais. La température n'est donc connue que de manière approximative. Cette température peut toutefois être recalée par comparaison du point de transformation A_{c1} mesuré à l'aide du dilatomètre du laboratoire.

II.4.c. DRX en dispersion d'énergie

Le principe de la DRX en dispersion d'énergie repose toujours sur la loi de Bragg, mais en opérant cette fois avec un angle θ constant et en mesurant la longueur d'onde ou l'énergie correspondante E [94]. À chaque distance interréticulaire d , correspond une énergie E .

Une anode en tungstène est utilisée pour les essais avec un angle fixé à $18,25^\circ$. Le diffractogramme enregistré présente un très grand nombre de raies de diffraction (16 à 18 raies pour chacune des phases du fer), ce qui réduit l'impact des effets de texture sur le dosage de l'austénite résiduelle par exemple. En effet, comparativement à la DRX conventionnelle où seulement 4 raies sont identifiées pour chacune des phases, l'effet de texture sera pondéré sur un nombre de raies de diffraction plus important et donc son impact sur le dosage de l'austénite sera réduit[95]. Des raies avec des facteurs de multiplicité élevés, moins sensibles à la texture, sont également analysées[95]. De plus, les essais sont réalisés sur des échantillons ayant subi un polissage électrolytique pour diminuer l'effet des contraintes résiduelles.

La méthode de dosage de l'austénite résiduelle par la DRX en dispersion d'énergie a été développée au CETIM[95] et les essais pour cette étude ont été réalisés par leur laboratoire de Senlis. La précision absolue annoncée du dosage est de l'ordre de 1%.

II.5 Aimantation à saturation

L'austénite a été dosée par des mesures d'aimantation à saturation à l'aide d'un sigmamètre. Le protocole expérimental, le principe et l'appareil utilisé sont décrits ci-après.

Préparation des échantillons :

Les échantillons sont découpés pour préparer des cubes d'environ 1cm^3 et sont polis mécaniquement au papier SiC 600 afin de retirer la couche d'oxyde éventuelle.

Principe de la mesure :

L'échantillon ferromagnétique est placé entre deux aimants (voir Figure 2.20) suffisamment puissants pour que la saturation magnétique soit atteinte. L'échantillon est ensuite retiré rapidement, ce qui engendre une variation de flux magnétique détectée par les bobines. Selon l'aimantation de l'échantillon, la variation de flux magnétique sera plus ou moins importante.

Les mesures d'aimantation à saturation ont été réalisées à l'aide d'un sigmamètre de marque Setaram, sur le site d'EDF des Renardières.

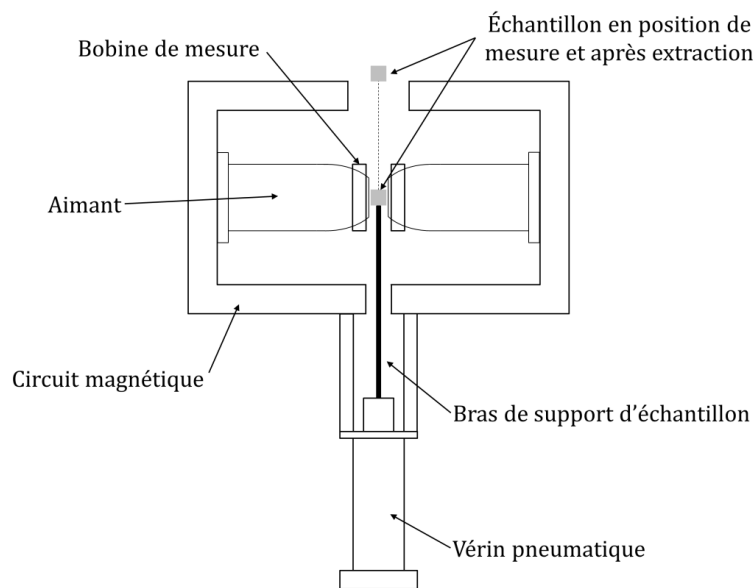


Figure 2.20 – Schéma d'un sigmamètre[90]

Les mesures d'aimantation à saturation se basent sur le ferromagnétisme de la martensite et de la ferrite et du paramagnétisme de l'austénite[96]. L'aimantation à saturation sera donc directement proportionnelle au taux de phase ferromagnétique (et par voie de conséquence au taux d'austénite) que contient l'acier.

Le résultat donné par le sigmamètre est une valeur d'aimantation à saturation. Afin de convertir cette valeur en fraction volumique d'austénite, une référence dont le taux d'austénite a été mesuré par une autre technique doit être utilisée. Pour obtenir le taux d'austénite dans les échantillons, la relation suivante est ensuite appliquée :

$$f_{V\gamma}^{éch} = 1 - \left(\frac{M_{sat}^{éch} \times f_{V\alpha'}^{ref}}{M_{sat}^{ref}} \right) \quad (2-2)$$

Avec $f_{V\gamma}^{éch}$, la fraction volumique d'austénite dans l'échantillon, $M_{sat}^{éch}$ et M_{sat}^{ref} l'aimantation à saturation dans l'échantillon et la référence et $f_{V\alpha'}^{ref}$ la fraction de martensite dans la référence.

Les variations mesurées par aimantation à saturation entre les échantillons sont donc indépendantes de la référence choisie pour le calcul du taux d'austénite. Cependant, il convient de prendre une référence obtenue par une technique la plus précise possible, pour que les mesures de taux d'austénite soient justes. La DRX en dispersion d'énergie est choisie comme référence car cette méthode est la moins sensible aux effets de texture pour le dosage de l'austénite[95] (cf. p.55).

L'incertitude sur la mesure d'aimantation est indépendante de la référence et est prise comme la moyenne des écarts types des différentes mesures réalisées, soit $\pm 0,3\%$ absolu en taux d'austénite.

II.6 Sonde Atomique Tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) est un instrument qui permet d'explorer et d'analyser la matière à l'échelle de l'atome. Une préparation spécifique des échantillons doit être réalisée pour pouvoir les analyser. La préparation et l'observation des échantillons ont été réalisées au Northwestern University Center for Atom-Probe Tomography (NUCAPT) à Evanston, États-Unis.

Préparation des échantillons :

Des pointes extrêmement fines (rayons de courbure $< 50\text{nm}$) doivent être formées pour les échantillons destinés aux analyses en SAT. Ils peuvent être préparés via la méthode FIB (Focused Ion Beam) ou par la voie électrolytique. La voie électrolytique a été mise en œuvre ici.

Les pointes sont préparées par amincissement électrolytique de parallélépipèdes de $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{cm}^3$ avec des solutions d'acide perchlorique/acide acétique (10%/90%) puis d'acide perchlorique/butoxy-éthanol (2%/98%)[97,98]. L'échantillon joue le rôle d'anode d'un montage d'électrolyse avec une contre électrode en acier inoxydable[97] (voir Figure 2.21). L'immersion successive de l'échantillon, avec contrôle du courant appliqué, permet de réduire l'échantillon jusqu'à l'obtention d'une pointe dont le rayon de courbure est de quelques nanomètres.

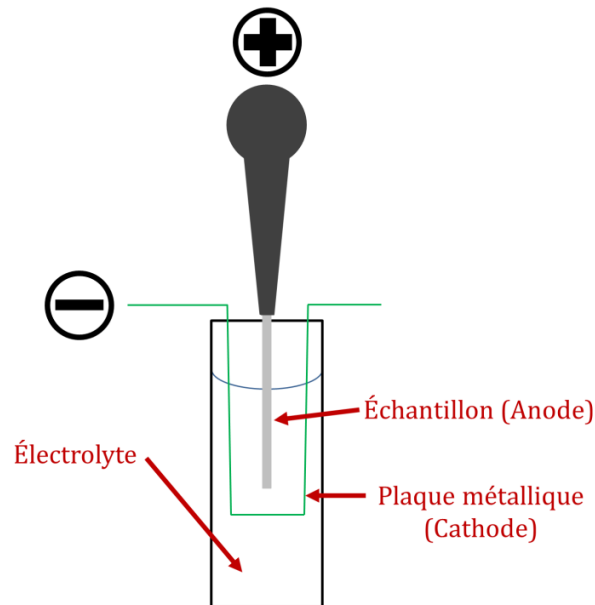


Figure 2.21 - Schéma du montage d'amincissement électrolytique des pointes pour analyse en SAT

Principe de la mesure :

L'analyse par Sonde Atomique Tomographique (SAT) consiste à ioniser et évaporer par effet de champ les atomes à la surface d'un échantillon. Pour cela, l'échantillon en forme de pointe est porté à un potentiel élevé de plusieurs kilovolts (voir Figure 2.22) qui polarise les atomes en surface et conduit à leur évaporation sous forme d'ions positifs chargés.

Les atomes évaporés sont ensuite analysés par spectrométrie de masse en temps de vol. L'angle θ' selon lequel est émis l'ion étant proportionnel à l'angle θ (voir Figure 2.22), le grandissement G est connu et la position (X,Y) des atomes sur le détecteur permet de remonter à la position $(X/G, Y/G)$ des atomes dans l'échantillon. Le temps de vol pour arriver au détecteur (voir Figure 2.22) est fonction de la nature chimique des ions et de leur masse M . Les ions légers auront un temps de vol court et les ions lourds un temps de vol plus long. Pour connaître le temps de vol, le départ est donné par une impulsion électrique ou laser (laser pour l'appareil utilisé au NUCAPT) répétée périodiquement, et l'arrêt est donné par l'impact des ions sur le détecteur. En dehors de ces impulsions, le champ électrique appliqué à l'échantillon est plus faible que le champ électrique d'évaporation, de manière à contrôler l'évaporation des atomes.

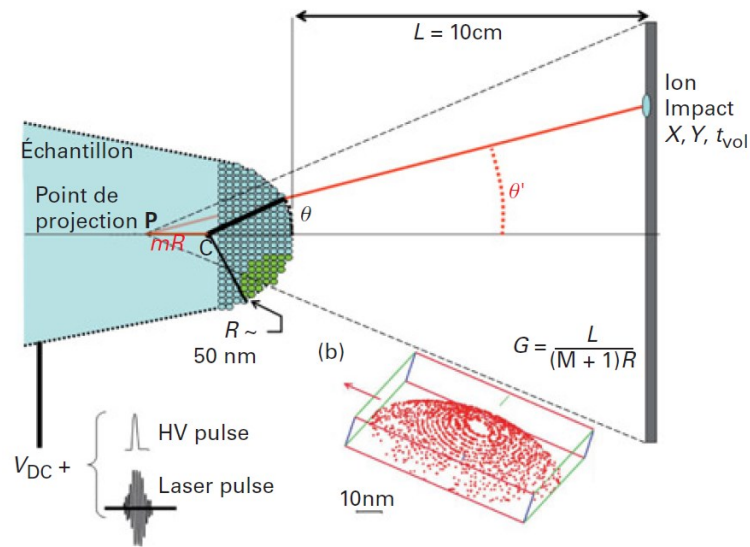


Figure 2.22 – Principe de fonctionnement d'une sonde atomique tomographique[99]

La position de l'impact de l'ion sur le détecteur 2D permet, par une projection inverse, de remonter à la position qu'occupait l'atome à la surface de l'échantillon. Enfin, combinée à une analyse en profondeur, il est possible d'obtenir une reconstruction en 3D du volume analysé.

Conditions expérimentales :

Les mesures en SAT ont été réalisées sur un appareil LEAP4000X Si, de la marque CAMECA à une température de -220°C avec une énergie d'impulsion de 30pJ et une fréquence d'impulsion de 250kHz. Cet instrument utilise une électrode locale et des impulsions lasers avec une longueur d'onde de 355nm laser UV pour minimiser les risques de rupture de la pointe[100]. Les données obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel dédié IVAS 3.6.18.

Exploitation des données :

Les données de SAT peuvent notamment servir à déterminer la composition chimique des particules à partir d'un histogramme de proximité (ou proxigramme). Cette méthode permet de mesurer un profil de composition moyen perpendiculaire à une interface. Pour ce faire, un seuil de composition doit être établi au préalable. Celui-ci permet alors d'obtenir une surface d'iso-concentration. À chacun des points de cette surface est associée une normale, selon laquelle un profil de composition est déterminé. La moyenne des informations obtenues (somme sur tout le volume analysé), pour chacun des points de la surface et pour l'ensemble des surfaces déterminées, donne ainsi accès au profil de concentration à travers l'interface qu'elles définissent (voir Figure 2.23).

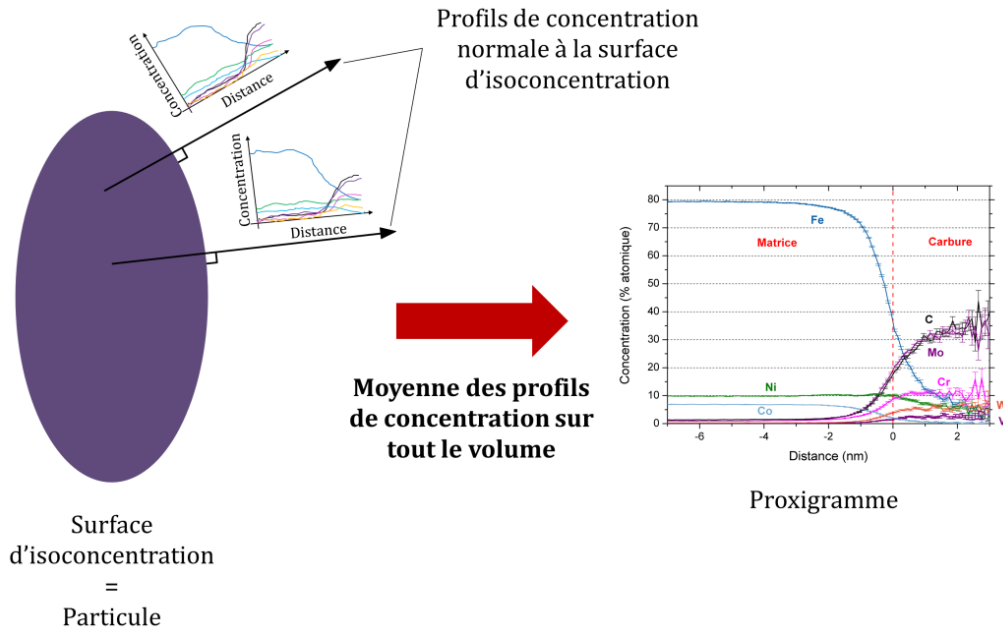


Figure 2.23 – Réalisation d'un proxigramme en SAT

Cependant, une des limites de l'analyse en sonde atomique est le champ d'évaporation différent des particules et de la matrice[101]. Les directions d'évaporation ne sont donc pas les mêmes pour les deux phases et vont conduire à des aberrations de trajectoires. Des atomes de la matrice peuvent ainsi être inclus dans les particules (voir Figure 2.24). La prise en compte de ces aberrations ne modifie que peu la concentration des particules, moins de 5% relatif pour des particules dans des aciers ODS d'après Thual[102]. La technique de la sonde atomique reste une technique très précise avec une erreur d'environ 0,01% sur la concentration atomique en élément[103].

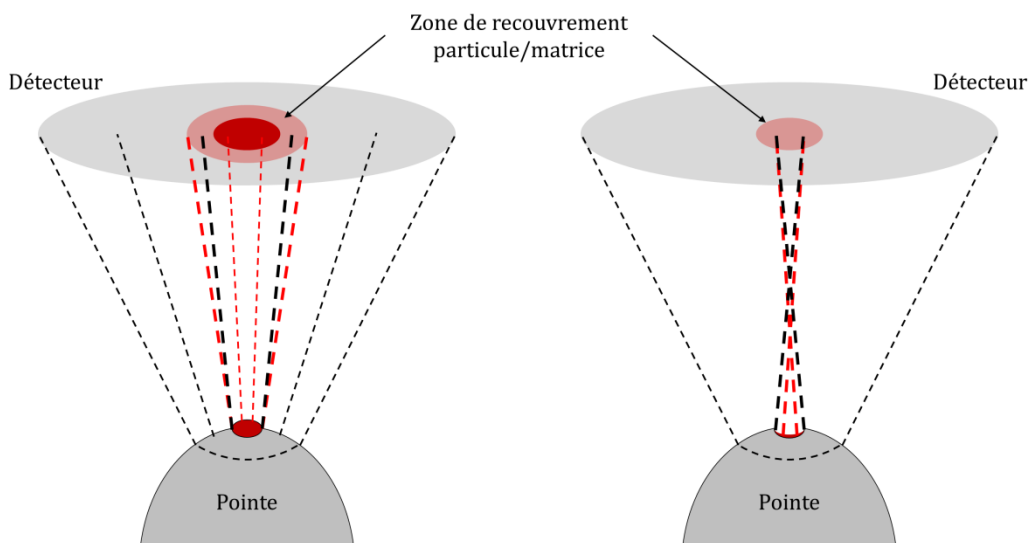


Figure 2.24 – Représentation schématique des zones de recouvrement particule/matrice sur le détecteur en sonde atomique pour un précipité ayant un champ d'évaporation plus élevé que la matrice (gauche) et pour un précipité avec un champ d'évaporation plus faible que la matrice (droite)[101]

II.7 Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est une technique particulièrement bien adaptée à la caractérisation des particules à l'échelle nanométrique. L'utilisation de neutrons comme rayonnement diffusant présente plusieurs avantages. Cette technique est non destructive, et permet une analyse quantitative moyennée sur un volume de matière de quelques mm³. Le volume d'analyse est donc bien plus conséquent comparativement à une analyse en MET ou en SAT. De plus, les neutrons interagissent avec les moments magnétiques portés par les atomes ce qui permet, lorsque l'expérience est réalisée sous champ magnétique, une analyse séparée des inhomogénéités magnétiques et chimiques pour les matériaux ferromagnétiques. Les expériences de DNPA ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA-CNRS à Saclay.

Préparation des échantillons :

Les échantillons doivent être assez fins pour recueillir un faisceau de neutrons diffusés intense. Typiquement, les échantillons ont des dimensions d'environ 1,2cm x 1,2cm avec une épaisseur comprise entre 0,7mm et 1mm. Les faces avec les plus grandes dimensions doivent être parallèles entre elles afin d'estimer avec précision le volume traversé par les neutrons.

Principe :

La diffusion de neutrons aux petits angles consiste à envoyer un faisceau monochromatique et collimaté de neutrons sur un échantillon. La distribution du faisceau diffusé est mesurée dans un domaine de petite ouverture (environ 5°), comme schématisée dans la Figure 2.25. La direction de diffusion est caractérisée par le vecteur de diffusion q , défini par l'équation :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2-3)$$

Avec 2θ l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde.

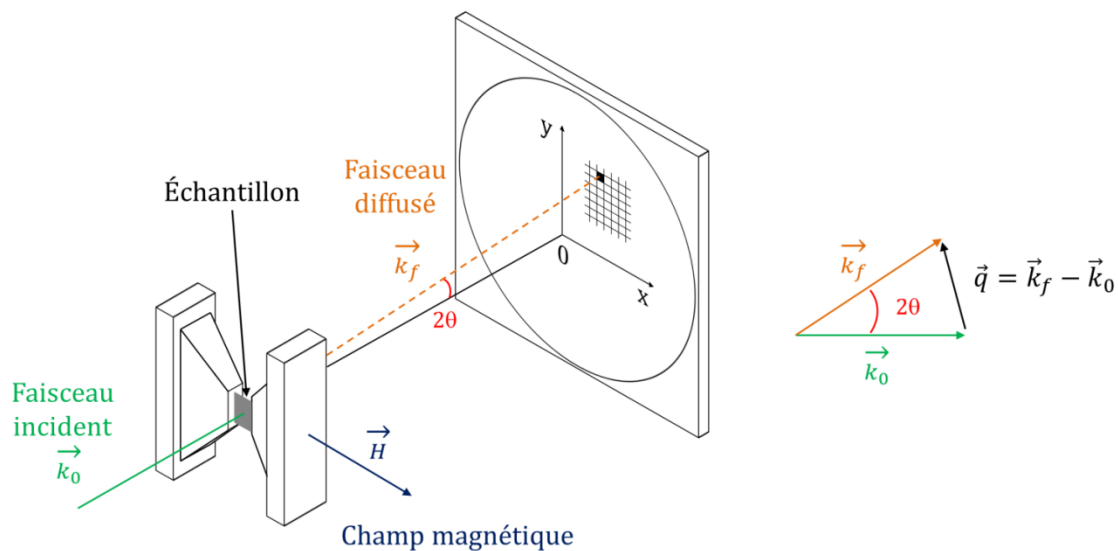


Figure 2.25 - Schéma de principe de la technique de DNPA sous champ magnétique

La diffusion des neutrons par la matière résulte de deux interactions distinctes, liées aux caractéristiques du neutron :

- Une interaction nucléaire entre le neutron et le noyau des atomes. Cette interaction est caractérisée par un paramètre b , appelé longueur de diffusion. Il varie d'un élément à l'autre, mais le caractère quasi-ponctuel de l'interaction le rend indépendant du vecteur de diffusion q .
- Une interaction magnétique entre le moment magnétique du neutron et celui de l'atome, qui dépend du spin des électrons des couches non totalement remplies. Du fait de la nature électronique de cette interaction, elle se traduit par un facteur de forme magnétique, qui varie en fonction de q , à la différence des longueurs de diffusion nucléaire.

L'acier étudié étant constitué d'une matrice ferromagnétique, les deux contributions (nucléaire et magnétique) sont observées pour la matrice. A contrario, la majorité des précipités (si les éléments fer et nickel ne sont pas en proportion trop importante) ne contribuent qu'à l'interaction nucléaire.

Afin de séparer les contributions nucléaires et magnétiques, l'échantillon étudié est placé sous un champ magnétique saturant afin d'orienter tous les moments magnétiques dans la même direction (voir Figure 2.25). Ainsi, la contribution magnétique est nulle lorsque le vecteur de diffusion est parallèle au champ magnétique alors qu'elle est maximale dans la direction perpendiculaire.

Procédure expérimentale :

Les expériences de DNPA ont été réalisées sur l'instrument « PAXY » (voir Figure 2.26). Afin de couvrir une gamme étendue du vecteur d'onde, deux configurations ont été utilisées : distances détecteur échantillon de 2m et 5m, pour des longueurs d'onde respectives de 6Å et 9,6Å. Avec ces configurations, la limite de détection correspond à $q_{\max}=1,6\text{nm}^{-1}$, soit un rayon minimal de particule analysé de l'ordre du nanomètre pour des particules sphériques. Un multi-détecteur de type BF₃, avec 128 x 128 cellules de 5 x 5mm² permet de mesurer l'intensité diffusée. Un champ magnétique de 1,4T a été appliqué perpendiculairement au faisceau de neutrons incident. La durée des acquisitions s'étend de quelques min à 1h, selon la configuration utilisée et le traitement thermique des échantillons analysés.

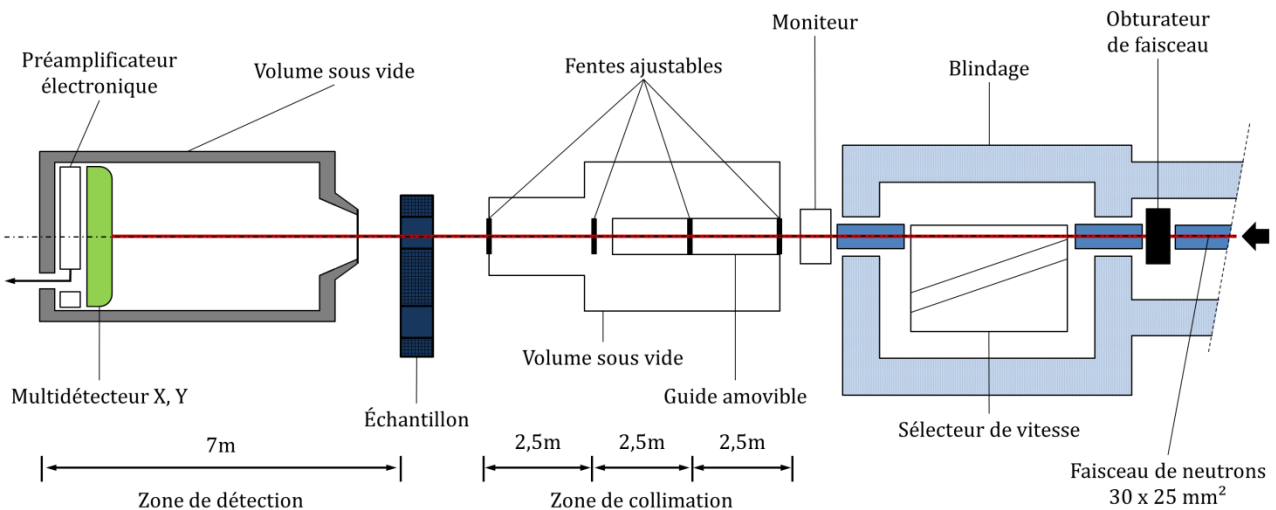


Figure 2.26 - Schéma de principe du spectromètre PAXY du LLB utilisé pour les expériences de DNPA[104]

L'intensité de diffusion mesurée correspond à un nombre d'impulsions reçues par chacune des cellules du détecteur, rapporté au nombre de neutrons incidents. Les cellules sont repérées par leur couple (x,y) auquel correspond un vecteur de diffusion q . La première étape du traitement consiste à regrouper les cellules, en fonction de l'angle de diffusion θ ou de q . Dans le cas de spectres anisotropes (cas de l'étude), le regroupement est effectué seulement sur une partie des cellules, appartenant à des secteurs angulaires précis. Afin de séparer les contributions magnétique et nucléaire, tout en gardant une bonne statistique, un premier regroupement est réalisé suivant la direction parallèle au champ magnétique et un autre suivant la direction perpendiculaire, sur des secteurs angulaires d'environ 20°. La Figure 2.27 illustre un exemple de spectre brut obtenu par DNPA, ainsi que la sectorisation effectuée.

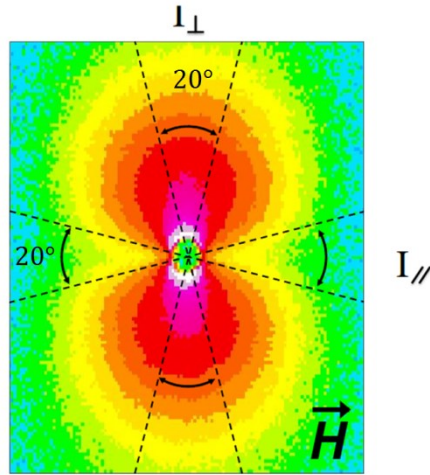


Figure 2.27 – Spectre brut de DNPA obtenu sur un échantillon sous champ magnétique saturant

Le signal brut comprend la contribution du porte-échantillon, ainsi que toutes les contributions cohérentes et incohérentes, affectées d'un coefficient $C(\lambda)$ propre à l'appareillage et aux conditions expérimentales. L'intensité mesurée s'exprime alors de la façon suivante :

$$I_{mesurée} = C(\lambda)e_{éch}Tr_{éch} \left[\frac{1}{V_s} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{coh} + \frac{1}{V_s} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{incoh} \right] + I_{p.éch} \quad (2-4)$$

$$\text{Avec } C(\lambda) = \Phi(\lambda)E(\lambda)S\Delta\Omega$$

Où $Tr_{éch}$ et $e_{éch}$ correspondent respectivement au facteur de transmission et à l'épaisseur de l'échantillon. $\Delta\Omega$ est l'angle solide lié à la position de la cellule, $E(\lambda)$ l'efficacité des cellules du détecteur, $\Phi(\lambda)$ le flux de neutrons incidents, S la section irradiée et $I_{p.éch}$ la contribution du porte échantillon. Enfin, les sections efficaces de diffusion cohérente (coh) et incohérente (incoh) par unité de volume de l'échantillon sont données par $\frac{1}{V_s} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)$ où V_s est le volume irradié de l'échantillon.

La détermination de la section efficace de diffusion en barn et non plus en nombre de coups, tout en minimisant les erreurs dues à l'appareillage, s'effectue en trois étapes : la contribution du porte échantillon est supprimée, le signal incohérent et les contributions autres que celles des précipités sont éliminées et l'intensité est calibrée. Le traitement des données brutes permet d'accéder à l'intensité calibrée I_{cal} telle que :

$$I_{cal} = \frac{\frac{I_{éch}}{Tr_{éch} \times e_{éch}} - \frac{I_{témoin}}{Tr_{témoin} \times e_{témoin}}}{\frac{I_{plexi}}{Tr_{plexi} \times e_{plexi}} - \frac{I_{vide}}{Tr_{vide}}} \quad (2-5)$$

Avec e_{plexi} l'épaisseur de plexiglass et Tr_{plexi} son facteur de transmission, le vide est pris comme témoin[105].

Pour chaque échantillon, la courbe $I_{cal} = f(q)$ est obtenue. Cette courbe est modélisée par la suite pour accéder aux grandeurs liées à la distribution des tailles de particules ainsi qu'au nombre de particules par unité de volume.

Exploitation des données :

La première hypothèse concerne la distribution des tailles de précipités qui est supposée de type gaussien autour de la valeur moyenne. Pour les matériaux ferromagnétiques, l'intensité diffusée est la somme des deux contributions, nucléaire et magnétique. Cette dernière est anisotrope, puisqu'elle dépend de l'angle (α) entre les directions du vecteur de diffusion considéré et des moments magnétiques des atomes. Lorsqu'une distribution gaussienne $h(R)$ est considérée, l'intensité diffusée s'écrit :

$$I(q, \alpha) = f_p (\Delta\rho_{Nucl}^2 + \Delta\rho_{Mag}^2 \sin^2 \alpha) \frac{\int_0^\infty h(R) V_p^2 F(q, R) dR}{\int_0^\infty h(R) V_p dR} \quad (2-6)$$

Avec :

- $h(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(R-R_m)^2}{2\sigma^2}\right]$ (2-7)
- V_p le volume de la particule,
- f_p la fraction volumique de particules diffusantes,
- $F(q, R)$ est le facteur de forme qui dépend de la taille et de la forme des précipités,
- $\Delta\rho_{Nucl}$ et $\Delta\rho_{Mag}$ les contrastes nucléaires et magnétiques.

Les contrastes nucléaires et magnétiques sont définis par la relation suivante :

$$\Delta\rho_{Nucl, Mag} = \frac{b_{Nucl, Mag}^p}{v_{at}^p} - \frac{b_{Nucl, Mag}^m}{v_{at}^m} \quad (2-8)$$

Où $b^{p,m}$ est la longueur de diffusion moyenne nucléaire (les valeurs sont tabulées) dans la littérature[106]) ou magnétique et $v_{at}^{p,m}$ le volume atomique moyen des précipités (p) ou de la matrice (m).

En l'absence de champ magnétique extérieur, la diffusion magnétique sera isotrope. En revanche, l'application d'un champ magnétique suffisamment fort, pour orienter tous les

moments magnétiques dans la même direction, permet de fixer l'angle α . Ainsi, lorsque le vecteur de diffusion est quasi-parallèle au champ magnétique appliqué ($\alpha=0$), la contribution magnétique est nulle, tandis qu'elle est maximale dans la direction perpendiculaire. Les intensités diffusées dans chacune de ces directions peuvent alors s'écrire :

$$I_{\perp\vec{H}} = f_p [\Delta\rho_{Nucl}^2 + \Delta\rho_{Mag}^2 \sin^2 \alpha] F(q) \quad (2-9)$$

$$I_{\parallel\vec{H}} = f_p \Delta\rho_{Nucl}^2 F(q) \quad (2-10)$$

La contribution magnétique est donnée par l'intensité magnétique, calculée en retranchant le signal parallèle ($\alpha=0$) au signal perpendiculaire ($\alpha=\pi/2$), ce qui donne :

$$I_{Mag} = I_{\perp\vec{H}} - I_{\parallel\vec{H}} = f_p \Delta\rho_{Mag}^2 F(q) \quad (2-11)$$

Pour cette étude, le traitement des données est focalisé sur la modélisation de l'intensité d'origine magnétique, suivant l'hypothèse des « trous magnétiques ». Les précipités sont supposés non magnétiques et agissent donc comme des « trous magnétiques » dans la matrice ferromagnétique. Dans ce cas, le contraste magnétique entre la matrice et les précipités est égal à la densité de longueur de diffusion magnétique des éléments chimiques constitutifs de la matrice (relation (2-12)). Autrement dit, la fraction volumique de « trous » peut être estimée sans avoir besoin de la composition chimique des précipités en entrée (détermination expérimentale toujours délicate).

$$\Delta\rho_{Mag}^2 = \left(- \sum \frac{b_{i,Mag}^m c_i}{V_{at}^m} \right)^2 \quad (2-12)$$

La longueur de diffusion b_{Mag} est définie par :

$$b_{Mag}^m = \frac{\gamma}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2} \mu \quad (2-13)$$

Avec γ le moment magnétique du neutron, $e^2/(4\pi\epsilon_0 m_0 c^2)$ le rayon classique de l'électron [105,107] et μ le moment magnétique moyen des atomes. Par ailleurs, il est important de prendre en compte l'environnement atomique, puisqu'il entraîne des variations du moment magnétique résultant de la matrice. Ainsi, dans la relation suivante, le moment magnétique moyen est calculé tel que [108]:

$$\bar{\mu} = \mu_{Fe}^0 + \left. \frac{d\mu}{dC} \right|_i C_i \quad (2-14)$$

Et :

$$C_i = \frac{x_i}{x_i + x_{Fe}} \quad (2-15)$$

Où x correspond à la composition atomique de l'élément i dans la matrice. Dans le cas de la nuance étudiée, la relation devient :

$$\bar{\mu} = \mu_{Fe}^0 + \Delta\mu_{Fe-Ni} C_{Ni} + \Delta\mu_{Fe-Co} C_{Co} + \left. \frac{d\mu}{dC} \right|_W C_W + \left. \frac{d\mu}{dC} \right|_V C_V + \left. \frac{d\mu}{dC} \right|_{Cr} C_{Cr} + \left. \frac{d\mu}{dC} \right|_{Mo} C_{Mo} \quad (2-16)$$

Dans cette relation, les effets du nickel et du cobalt, qui sont des éléments ferromagnétiques sont considérés à l'aide des variations ($\Delta\mu_{Fe-Ni}$ et $\Delta\mu_{Fe-Co}$)[108] du moment magnétique moyen dans un système Fe-Ni et Fe-Co, ce qui permet de corriger la résultante du moment magnétique (initialement du fer pur). Puis, l'environnement atomique des éléments ne présentant pas de propriété ferromagnétique est également pris en compte, en considérant leurs contributions individuelles sur l'évolution du moment magnétique du fer. Les coefficients $\left. \frac{d\mu}{dC} \right|_i$ sont issus de divers travaux réalisés sur des alliages binaires pour le molybdène[109], le chrome[110], le vanadium[111] et le tungstène[109].

Le traitement des données de DNPA consiste en l'ajustement des relations (2-9), (2-10) et (2-11) avec les données expérimentales, au moyen d'une minimisation de type Levenberg-Marquardt à l'aide du logiciel Image J et d'un Plugin développé par le Laboratoire Léon Brillouin. Les paramètres ajustables du modèle sont alors :

- Le rayon moyen R_m et la forme des particules (sphérique ou elliptique),
- La demi-largeur à mi-hauteur dR de la distribution gaussienne,
- Un terme indépendant de la taille des particules, noté C .

La fraction volumique de particules est ensuite estimée, à partir du facteur C :

- Pour le signal perpendiculaire au champ magnétique :

$$C_{\perp \vec{H}} = f_p (\Delta\rho_{Nucl}^2 + \Delta\rho_{Mag}^2) \quad (2-17)$$

- Pour le signal parallèle au champ magnétique :

$$C_{\parallel \vec{H}} = f_p \Delta\rho_{Nucl}^2 \quad (2-18)$$

- Pour le signal d'ordre magnétique :

$$C_{Mag} = f_p \Delta \rho_{Mag}^2 \quad (2-19)$$

D'après Thual[102], l'incertitude est estimée à $\pm 15\%$ sur la fraction volumique et $\pm 10\%$ sur le rayon moyen.

III Simulations thermodynamiques

Des calculs de l'équilibre thermodynamique ont été réalisés avec le logiciel ThermoCalc® afin de comparer les données expérimentales avec les prédictions thermodynamiques. Ce logiciel a été développé à l'Institut Royal de Technologie (KTH) de Stockholm[112] et permet le calcul des diagrammes de phases de nuances de composition complexe. Il est ainsi particulièrement utile pour décrire la précipitation dans les aciers et le type de carbures présents en fonction de la température. Une des limites de ces simulations vient cependant du fait que les calculs issus de ThermoCalc® ne prévoient que les phases présentes à l'équilibre thermodynamique. En effet, même après revenu, à la fin du traitement thermique, les phases déterminées expérimentalement ne sont pas toujours celles correspondant à l'équilibre thermodynamique qui n'est pas encore atteint.

De nombreuses bases de données sont disponibles en fonction du matériau étudié et des phases qui le constituent. La base de données TCFE3 a été utilisée pour cette étude. Les bases de données TCFE sont bien adaptées pour l'analyse de la thermodynamique des aciers avec des compositions d'alliages limites correspondantes aux aciers (voir Tableau 2.6).

Élément	Max	Élément	Max	Élément	Max	Élément	Max
Al	5,0	Cu	1,0	Nb	5,0	Si	5,0
B	Traces	Mg	Traces	Ni	20,0	Ti	2,0
C	5,0	Mn	20,0	O	Traces	V	5,0
Co	15,0	Mo	10,0	P	Traces	W	15,0
Cr	30,0	N	1,0	S	Traces	Fe	>50

Tableau 2.6 - Concentrations massiques maximales en éléments d'alliages recommandées pour l'utilisation de la base de donnée TCFE3[113]

Pour les calculs thermodynamiques concernant la mise en solution, aucune contrainte n'est imposée, c'est-à-dire que toutes les phases (austénite, ferrite et carbures M_xC_y) sont susceptibles de se former. En revanche, pour les calculs concernant le revenu, seules les phases déterminées expérimentalement au revenu sont conservées : martensite, austénite, carbures M_2C et

cémentite. Ainsi, les calculs ne sont pas affectés par des phases qui seraient présentes à l'équilibre mais qui ne se forment pas pour les temps de revenu investigués.

IV Mesure des propriétés mécaniques

Les essais mécaniques réalisés sont des essais de microdureté, traction et résilience.

IV.1 Microdureté

Les essais de microdureté consistent à faire pénétrer un indenteur de forme pyramidale, pour la dureté Vickers, dans l'échantillon sous une certaine force pendant un temps donné. La dureté Vickers (HV) est donnée par la relation suivante[114] :

$$HV = 1,8544 \times 0,102 \frac{F}{d^2} \quad (2-20)$$

Avec F la force appliquée et d la diagonale de l'empreinte pyramidale.

La microdureté de chaque échantillon a été moyennée sur 40 mesures, afin d'avoir une statistique suffisante. Les essais ont été réalisés en utilisant une charge de 300g et la grandeur mesurée est notée $HV_{0,3}$.

Un microduromètre Buehler Micromet 5104 a été utilisé pour les mesures.

IV.2 Traction

Les essais de traction ont été réalisés suivant l'ASTM E8-M par l'entreprise SolsiTec sur des éprouvettes cylindriques. Deux géométries ont été utilisées :

- Longueur utile 56mm et diamètre 11,25mm,
- Longueur utile 40mm et diamètre 7,98mm.

L'essai est réalisé à température ambiante avec un pilotage de la déformation totale avec une vitesse de déformation de $0,005\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1,3% de déformation, puis de $0,05\text{min}^{-1}$ jusqu'à rupture. Pour chaque condition testée, trois essais sont réalisés.

Ces essais permettent de déterminer les grandeurs suivantes (voir Figure 2.28):

- La résistance maximale à la traction, R_m , et la limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique, $R_{p0,2\%}$;

- Le module d'Young apparent, mesuré par la pente des courbes de traction entre des contraintes de 100MPa et 1350MPa. Le module d'Young « conventionnel » est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$E = \frac{Rp0,2\%}{\epsilon_{el}(Rp0,2\%)} \quad (2-21)$$

- La déformation à Rm, correspondant à la déformation au maximum de contrainte.

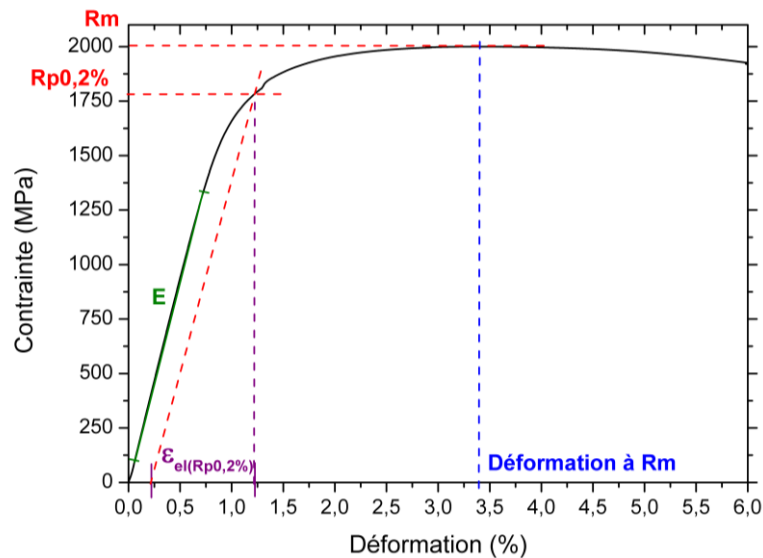


Figure 2.28 – Détermination des grandeurs caractéristiques d'un essai de traction à partir de la courbe expérimentale

IV.3 Résilience

Les essais sur mouton Charpy ont été réalisés dans le but de comparer les énergies de rupture par choc du matériau. La quantité de matière nécessaire pour des essais de ténacité a conduit à la réalisation d'essais de résilience en fonction des traitements thermiques pour cette étude.

L'essai de résilience est assimilable à un essai de flexion trois points dynamique. Le pendule, de masse connue, est lâché d'une hauteur h_0 . L'énergie nécessaire à la rupture de l'éprouvette est obtenue en mesurant la hauteur h à laquelle le pendule remonte après la rupture de l'échantillon (voir Figure 2.29). La résilience du matériau est ensuite déterminée en rapportant l'énergie absorbée par la déformation et la rupture de l'éprouvette au cours de l'essai, sur la surface rompue. Trois éprouvettes sont testées par condition.

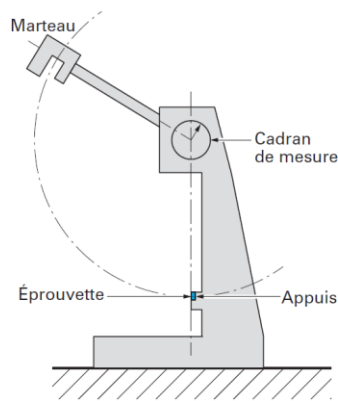


Figure 2.29 – Principe et géométrie de l'essai de résilience[115]

Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes normalisées de type A (voir Figure 2.30) décrite dans l'ASTM E23.

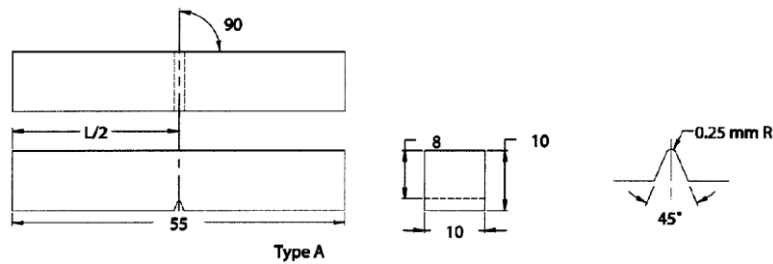


Figure 2.30 – Géométrie de l'éprouvette Charpy A pour des essais Charpy V

Les essais ont été réalisés à température ambiante avec un pendule de 300 J, de la marque Amsler. Une partie des essais a été réalisée avec un marteau instrumenté. Ces essais permettent de déterminer les énergies élastiques, plastiques, de rupture et totales (voir Figure 2.31).

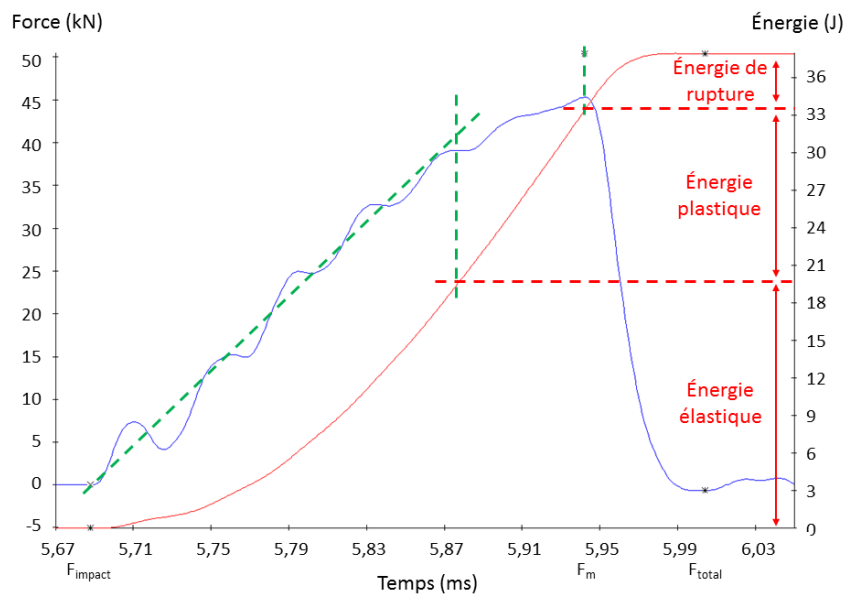


Figure 2.31 – Courbe d'un essai Charpy instrumenté et la détermination des différentes énergies

V Programme expérimental

Pour répondre aux objectifs de l'étude, des traitements thermiques sur mesure sont réalisés, couplés à une analyse microstructurale et des essais de propriétés mécaniques.

La caractérisation de la microstructure se fait en fin de traitement thermique, après revenu. Dans le cas contraire, cela sera précisé dans le texte. Les paramètres modifiés pour étudier l'influence du traitement thermique sur la microstructure sont représentés sur la Figure 2.32 et les objectifs et essais associés sont décrits dans le Tableau 2.7.

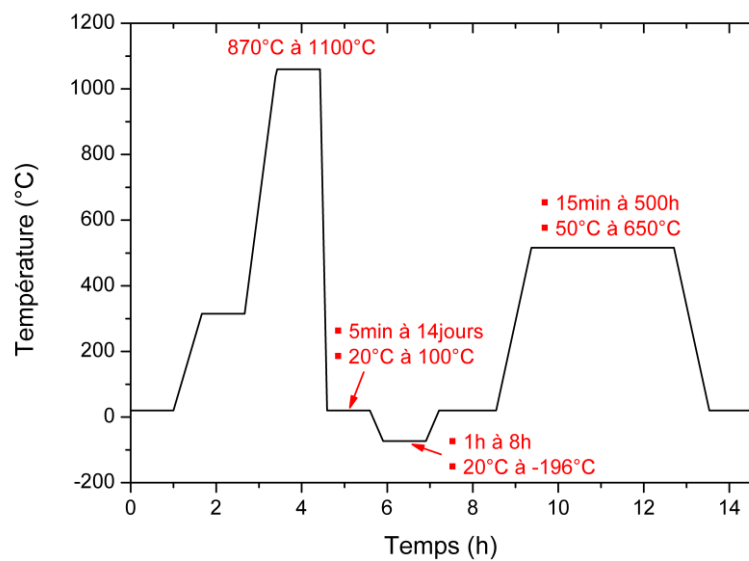


Figure 2.32 - Modifications des paramètres du traitement thermique standard pour étudier l'impact sur la microstructure

Les paramètres de la mise en solution sont modifiés pour étudier les effets sur la fraction et le type de carbure non dissous ainsi que sur la taille de grains (voir Tableau 2.7). Les caractérisations microstructurales se font donc jusqu'à l'échelle du nanomètre. Le temps et la température d'intertraitement entre la trempe et le traitement par le froid sont modifiés pour caractériser la transformation martensitique et une éventuelle stabilisation de l'austénite (voir Tableau 2.7). Les techniques de mesure de l'austénite sont donc très importantes à ce stade du traitement thermique. Enfin, plusieurs temps et température de revenu sont réalisés pour décrire la séquence de précipitation au revenu (voir Tableau 2.7). Celle-ci est caractérisée avec précision par des grands instruments étant donnée la taille nanométrique des précipités.

Étapes	Gamme étudiée	Nombre de traitements	Essais associés	Objectifs
Recuit (livré)	/	1	MEB ; DRX ; DRX synchrotron	Caractériser l'état initial de la microstructure
Austénitisation	870°C-1100°C	5	Dilatométrie ; ATD ; Dissolution ; Taille de grains ; MEB	Étudier l'influence sur les carbures non dissous et la taille de grain
Arrêt trempe/traitement par le froid	5min-14jours et 20°C-100°C	6 et 5	Sigmamètre ; MEB ; DRX	Étudier la stabilisation de l'austénite
Traitement par le froid	1h-8h et 20°C- -196°C	6 et 6	Dilatométrie ; ATD ; Sigmamètre ; MEB ; DNPA	Décrire la transformation martensitique
Revenu	15min-500h et 50°C-650°C	11 et 15	Dilatométrie ; Sigmamètre ; MEB ; MET ; DRX ; DRX synchrotron ; DRX synchrotron in-situ ; SAT ; DNPA	Étudier la séquence de précipitation au revenu et la précipitation finale obtenue

Tableau 2.7 – Plan d'essais de l'étude des évolutions microstructurales au cours du traitement thermique de la nuance M54®

Les essais de caractérisation mécanique se font également après revenu selon différents traitements thermiques schématisés sur la Figure 2.33 et présentés dans le Tableau 2.8.

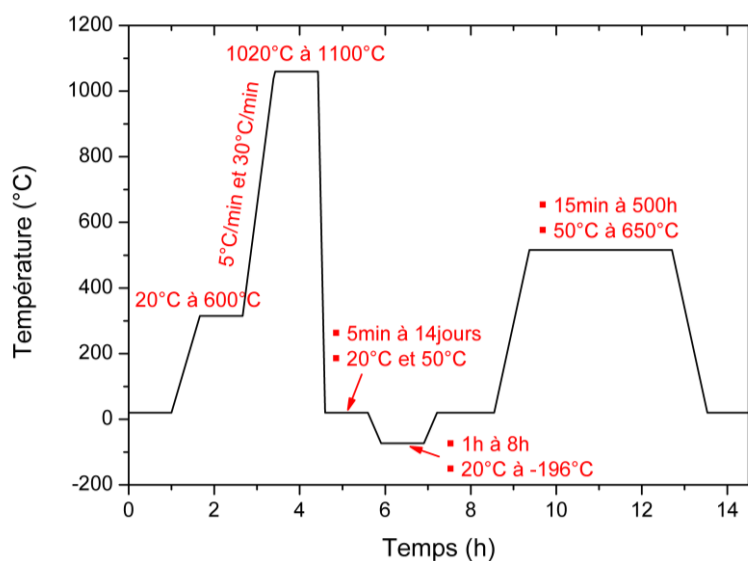


Figure 2.33 – Modifications des paramètres du traitement thermique standard pour étudier l'impact sur les propriétés mécaniques

Ces essais permettent de caractériser la nuance M54® et seront reliés aux résultats de caractérisation microstructurale.

Étapes	Gamme étudiée	Nombre de traitements	Essais associés	Objectifs
Palier	20°C-600°C	2	Traction	Étudier l'influence des carbures non dissous et de la taille de grain sur les propriétés en traction
Vitesse de chauffage	5°C/min-30°C/min	2	Traction	
Austénitisation	1020°C-1100°C	4	Traction	
Arrêt trempe/traitement par le froid	5min-14jours et 20°C-50°C	5 et 3	Traction ; Résilience	Caractériser l'influence du taux d'austénite sur les propriétés en traction et résilience
Traitement par le froid	1h-8h et 20°C- -196°C	6 et 6	Traction ; Résilience ; Fatigue	
Revenu	50°C-650°C et 15min-500h	19 et 11	Microdureté ; Traction ; Résilience	Identifier les étapes de précipitation au revenu et la stabilité des propriétés mécaniques

Tableau 2.8 - Plan d'essais des propriétés mécaniques suivant différents traitements thermiques dans la nuance M54®

Les plans d'essais détaillés pour chaque partie du traitement thermique sont présentés en Annexe.

VI Synthèse

La caractérisation de la microstructure de la nuance M54® est réalisée par le couplage de techniques classiques et de grands instruments. Toutes les techniques décrites permettent de couvrir l'ensemble des investigations nécessaires, de l'échelle macroscopique à la répartition des atomes au cœur de l'acier (voir Figure 2.34).

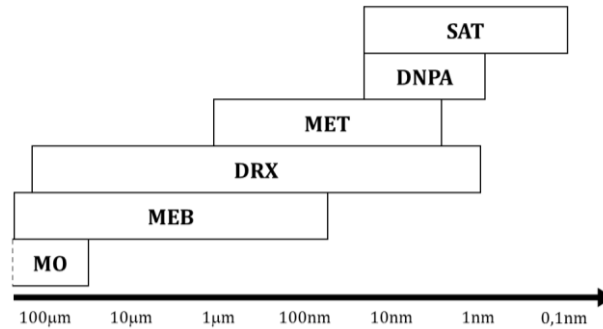


Figure 2.34 - Échelle d'investigation des différentes techniques expérimentales mises en place

Afin de quantifier finement le taux d'austénite, des mesures d'aimantation à saturation sont également effectuées. En effet, les mesures par DRX ne donnent pas des résultats suffisamment précis et fiables pour le dosage de l'austénite dans les aciers de cette famille.

Les propriétés mécaniques de l'acier M54® sont caractérisées quasi systématiquement en traction et complétées par des essais de résilience pour certains traitements thermiques.

Des traitements thermiques sur mesure ont donc été mis au point afin de contrôler les variations de microstructure introduites et mesurer les effets sur les caractéristiques mécaniques. L'objectif final est de contrôler les paramètres microstructuraux à différentes échelles et l'impact de leur variation sur les propriétés mécaniques afin de proposer des préconisations complémentaires de traitement thermique améliorant la stabilité des propriétés mécaniques (voir Figure 2.35).

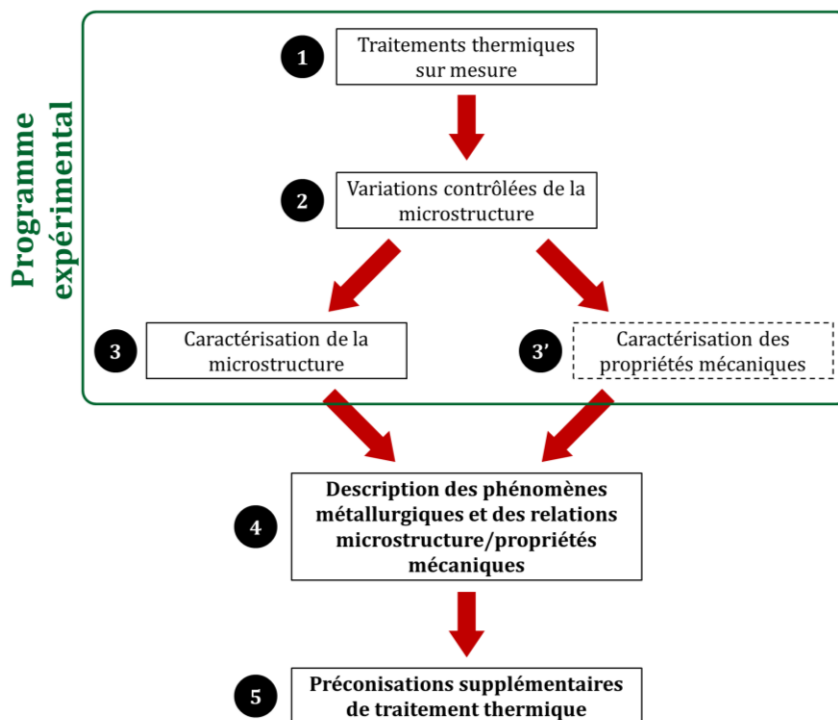


Figure 2.35 - Schéma de l'étude de la nuance M54®

Chapitre 3 Influence des conditions de traitement thermique sur la précipitation de carbures

La séquence de précipitation des carbures nanométriques, en partie à l'origine du compromis de propriétés, est décrite dans un premier temps. Les particules durcissantes seront ensuite étudiées plus en détails, après un cycle complet de traitement thermique, et comparées à celles présentes dans les nuances de la même famille. Enfin, l'influence des conditions de la mise en solution et du traitement par le froid sur les carbures de la nuance M54® est présentée. L'objectif de ce chapitre est de décrire l'influence du cycle de traitement thermique sur la précipitation de carbures afin de contrôler et de maîtriser les propriétés qui en découlent.

I Identification de la séquence de précipitation au revenu

Le revenu est décomposé en plusieurs étapes qui sont bien identifiées dans la littérature pour d'autres nuances d'aciers martensitiques. Afin d'accéder aux mécanismes mis en jeu pour former la précipitation responsable des propriétés mécaniques souhaitées et ainsi mieux la contrôler, cette séquence de précipitation nécessite d'être investiguée en détails pour la nuance M54®, notamment en raison de la présence de plusieurs éléments carburigènes dans la composition chimique. En effet, en fonction des éléments d'alliages, les températures des étapes de précipitation au revenu peuvent être modifiées de façon très significative ou des étapes peuvent être supprimées. Delagnes et al.[20] ont ainsi mis en évidence que l'addition d'aluminium dans un acier 0,2%C-2,5%Cr-1,4%Mo-11%Ni décale la précipitation des carbures de fer, voire la supprime, au profit d'une double précipitation M_2C -NiFeAl. Cette modification de la précipitation améliore la ténacité car la cémentite fragilisante n'est plus présente.

Plusieurs techniques sont couplées pour mettre en évidence les changements de phases, et la nature de ces changements, au cours du revenu (voir Tableau 3.1).

Analyses	Dilatométrie	DRX synchrotron	MEB	Dureté	Résilience
$T_{\text{revenu}} \text{ (}^\circ\text{C)}$ pendant 1h	In-situ	In-situ	Brut de trempe, 150, 350, 550, 650	Brut de trempe, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 480, 490, 500, 510, 516, 520, 530, 550, 600, 650	Brut de trempe, 150, 350, 516, 600

Tableau 3.1 – Analyses mises en place pour caractériser la précipitation au cours du revenu de la nuance M54®

Le premier outil utilisé est la dilatométrie. Les carbures, la martensite et l'austénite, qui constituent les différentes phases d'un acier UHR, ont tous des volumes atomiques différents. La formation d'une de ces phases engendrera donc une contraction ou une dilatation. Quatre zones sont ainsi identifiables par dilatométrie sur la Figure 3.1 lors d'un revenu à 5°C/min d'un échantillon ayant subi une mise en solution à 1060°C/1h, une trempe à l'huile et un traitement par le froid à -75°C/2h.

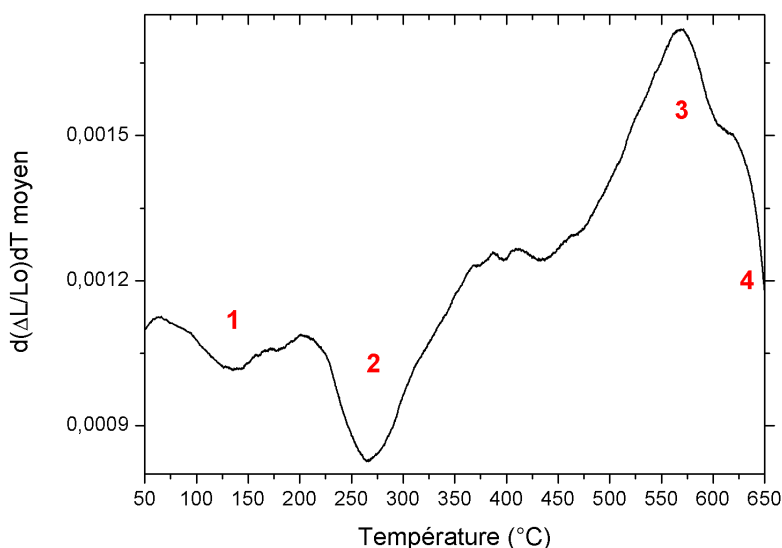


Figure 3.1 – Dérivée en fonction de la température du signal de dilatométrie au revenu à 5°C/min d'un échantillon de la nuance M54® trempé standard

Afin d'attribuer les contractions et dilatations observées en dilatométrie à la formation ou dissolution d'une phase, les volumes atomiques des différentes phases sont calculés à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{at} = \frac{V_{maille}}{M \times A} \quad (3-1)$$

Avec M le nombre de motifs par maille et A le nombre d'atomes dans l'espèce considérée.

Les paramètres de maille, nécessaires au calcul du volume de la maille, sont mesurés par DRX conventionnelle pour la martensite, la ferrite et l'austénite et par DRX synchrotron pour les carbures. Les paramètres de maille des carbures M_2C sont mesurés sur un échantillon normalisé et recuit et ceux des carbures Fe_3C sur un échantillon revenu.

Phase	Martensite	Ferrite	Carbures de transition (ϵ - $Fe_{2,4}C$)	Cémentite (Fe_3C)	Mo_2C	Austénite
Volume atomique théorique (\AA^3)	11,81 ^a	11,71 ^b	10,71 ^c	9,64 ^c	12,40 ^d	11,29 ^b
Volume atomique expérimental (\AA^3)	11,89	11,84	/	9,56	11,94	11,49
Coefficient de dilatation (C^{-1})	$10,8 \cdot 10^{-6}$ [116]	$12,4 \cdot 10^{-6}$ [117]	/	$8,6 \cdot 10^{-6}$ [118]	$7,8 \cdot 10^{-6}$ [119]	$18,4 \cdot 10^{-6}$ [116]

Tableau 3.2 - Volumes atomiques théoriques et expérimentaux et coefficients de dilatation des différentes phases présentes dans la nuance M54®

Les variations de dureté et de résilience présentent également plusieurs zones en fonction de la température de revenu (voir Figure 3.2). L'influence des différentes phases sur les propriétés mécaniques a déjà été traitée sur certaines nuances proches et peut ainsi corroborer les analyses en dilatométrie.

^a : $a=2,861-0,015 \times \%C$ et $c=2,861^b+0,115 \times \%C$ [160]

^b : Paramètres de maille tirés de [160]

^c : Paramètres de maille tirés du Smithells Metals Reference Book, Eight edition

^d : Paramètres de maille tirés de la fiche JCPDS n°00-035-0787 pour un carbure Mo_2C hexagonal

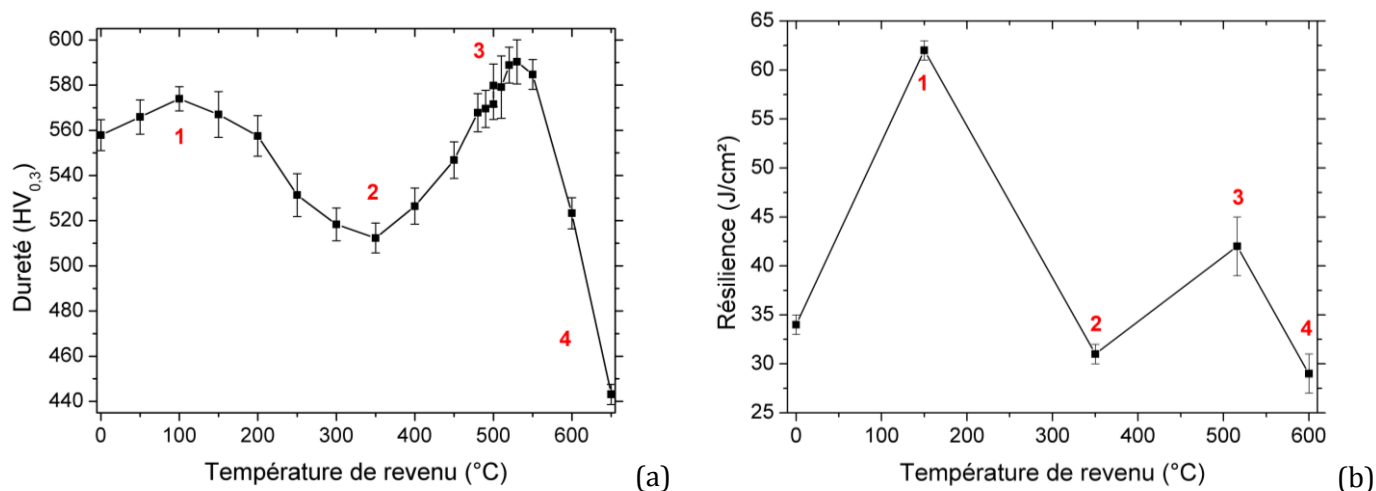


Figure 3.2 - Évolutions du niveau de dureté (a) et de la résilience (b) de la nuance M54® en fonction de la température de revenu

A partir des différentes analyses, les étapes du revenu de la nuance M54® sont décrites ci-dessous :

Étape 1, entre 50°C et 200°C :

La contraction observée en dilatométrie dans cette zone (voir Figure 3.1) peut être attribuée à la formation des carbures de transition ϵ -Fe_{2,4}C puisque leur volume atomique est inférieur à celui de la martensite (voir Tableau 3.2), qui est la phase très majoritaire initiale (après trempe et traitement par le froid). La précipitation de ces carbures entraîne tout ou partie de la perte de quadraticité de la martensite car le niveau de sursaturation en carbone est diminué. Les contraintes résiduelles dans l'acier sont donc également réduites comparativement à l'état brut de trempe et la résilience augmente (voir Figure 3.2). En revanche, la dureté ne chute pas car la précipitation de carbures de transition, ou la formation de clusters de carbone, peuvent contrebalancer l'effet d'un adoucissement lié à la baisse de la sursaturation en carbone de la martensite. De plus, l'essai de dureté qui provoque des déformations irréversibles importantes n'est pas idéal pour identifier un phénomène de restauration de la martensite (réduction modérée de la densité de dislocation initialement très élevée).

Les carbures de transition ne sont pas visibles au MEB ou en DRX et la microstructure évolue assez peu par rapport à l'état trempé aux échelles d'observation conventionnelles (voir Figure 3.3). En effet, la microstructure est constituée de lattes de martensite sans aucun carbures visibles dans les deux échantillons.

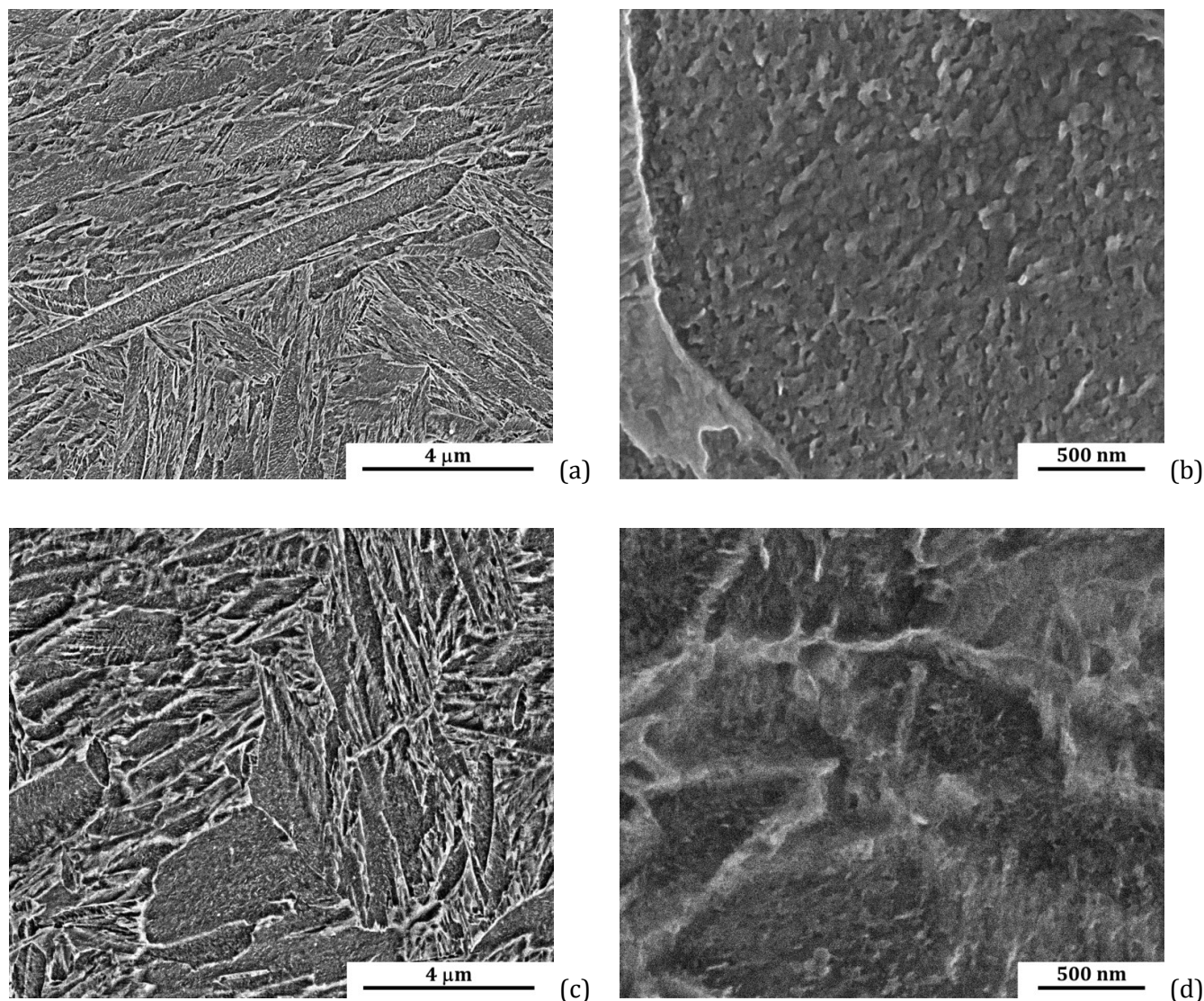


Figure 3.3 - Microstructure MEB d'un échantillon brut de trempé (a)(b) et revenu à 150°C/1h (c)(d)

Étape 2, entre 200°C et 400°C :

La contraction observée en dilatométrie (voir Figure 3.1) pourrait être due à la précipitation de la cémentite car son volume atomique est inférieur à ceux de la martensite et des carbures de transition (voir Tableau 3.2).

Le diffractogramme de rayons X synchrotron in-situ confirme la formation de la cémentite (voir Figure 3.4) dans cette plage de température avec la présence de pics de diffraction caractéristiques des carbures de fer.

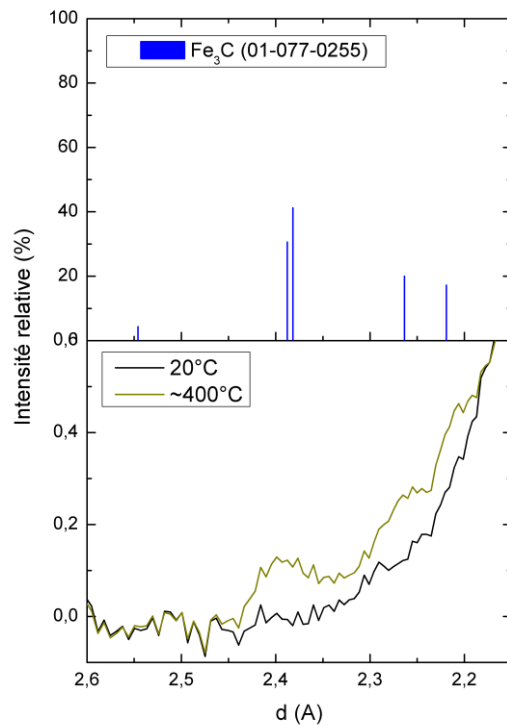


Figure 3.4 - Comparaison de la fiche JCPDS de la cémentite avec les diffractogrammes obtenus en DRX synchrotron in-situ au cours du chauffage d'un échantillon brut de trempe standard de la nuance M54®

Par ailleurs, des carbures allongés, typiques de la cémentite, sont visibles au MEB après un revenu de 1h à 350°C (voir Figure 3.5).

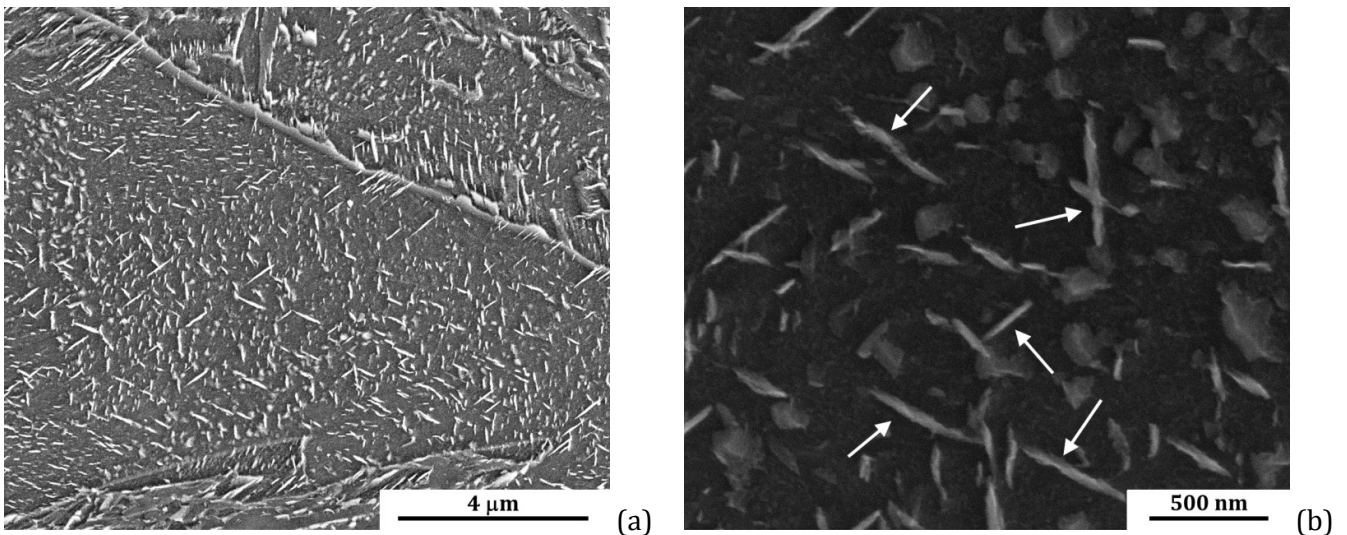


Figure 3.5 - Microstructure MEB d'un échantillon revenu à 350°C/1h montrant la présence de cémentite (flèches blanches sur la figure (b))

La baisse de dureté, d'environ 60HV, et de résilience, d'environ 40J/cm², est en accord avec la précipitation de la cémentite dans cette zone[28,71] (voir Figure 3.2). En effet, la cémentite

présente une croissance et coalescence rapides avec une réduction de la densité de particules et une restauration associée de la structure martensitique (réduction de la densité de dislocations).

La formation de cémentite au revenu des aciers au carbone[120–124] décrite dans la littérature est donc également constatée dans la nuance M54®.

Étape 3, entre 450°C et 550°C :

À la fin de l'étape 2, l'acier est constitué en majorité de ferrite, due à la désursaturation en carbone de la martensite lors de la formation des carbures de fer, et de cémentite en fraction volumique réduite. Au fur et à mesure de la montée en température, les carbures alliés précipitent au détriment de la cémentite[14]. Le volume atomique des carbures alliés M_2C est bien supérieur à celui de la cémentite, et même supérieur à celui de la ferrite (voir Tableau 3.2). La précipitation des carbures M_2C entraîne donc la dilatation observée à 550°C (voir Figure 3.1).

Le phénomène de dissolution de la cémentite/précipitation des carbures M_2C est bien détectable en DRX synchrotron in-situ (voir Figure 3.6). En effet, la hauteur des pics de diffraction de la cémentite diminue en faveur des pics de diffraction des carbures alliés, qui se forment lors du chauffage et maintien en température.

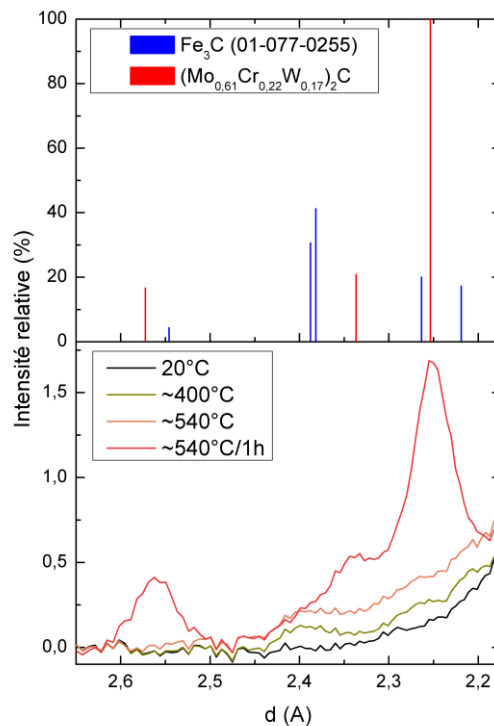


Figure 3.6 - Comparaison de la fiche JCPDS de la cémentite et du diffractogramme calculé de carbures $(Mo_{0,61}Cr_{0,22}W_{0,17})_2C$ avec les diffractogrammes de rayons X synchrotron in-situ obtenus au cours du chauffage d'un échantillon brut de trempe standard

Les carbures alliés présentent une taille trop faible pour être observés au MEB. En revanche, la dissolution de la cémentite est visible avec une nette diminution du nombre de carbures allongés après un revenu de 1h à 550°C (voir Figure 3.7). Ceux-ci ne disparaissent cependant pas totalement (voir photo de droite Figure 3.7).

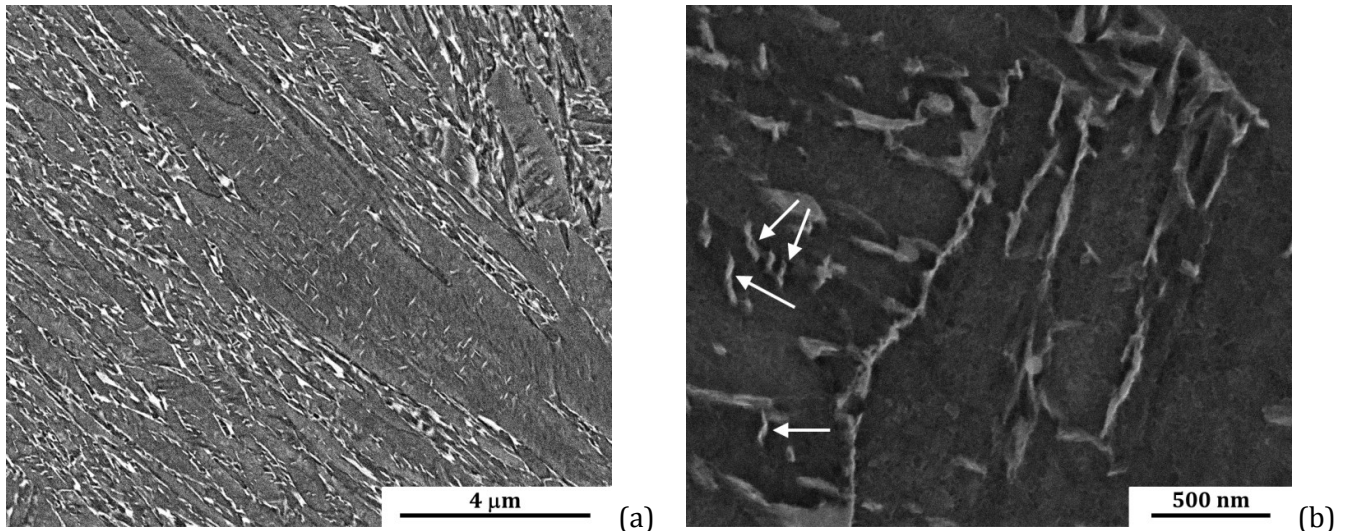


Figure 3.7 - Microstructure MEB d'un échantillon revenu à 550°C/1h montrant la présence de cémentite résiduelle (flèches blanches sur la figure (b))

La dissolution de la cémentite au profit de la précipitation des carbures alliés M_2C conduit à la présence du pic de dureté[28] et à l'augmentation de la résilience[71] (voir Figure 3.2).

Étape 4. au-dessus de 550°C :

Une forte contraction caractérise cette zone en dilatométrie (voir Figure 3.1). La précipitation d'austénite de réversion, identifiée par différents auteurs au revenu[120–124], est donc probablement présente dans la nuance M54® lorsque la température de revenu dépasse 550°C. En effet, le volume atomique de l'austénite, inférieur à celui de la ferrite, entraîne la contraction de l'échantillon. Cette zone correspond également aux conditions de températures qui entraînent une coalescence des carbures. Le niveau de dureté diminue alors nettement au-delà de 550°C (voir Figure 3.2)[28]. En effet, la diminution de la densité de précipités facilite la mobilité des dislocations. Les carbures deviennent observables au MEB lorsque la température du revenu augmente (voir Figure 3.8).

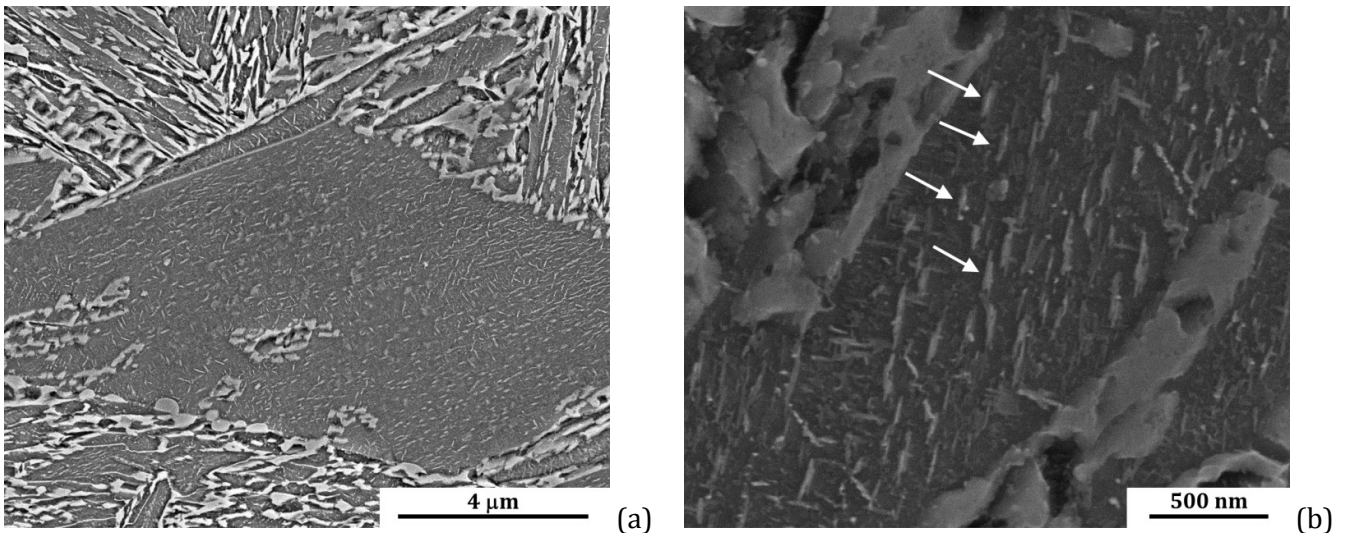


Figure 3.8 - Microstructure MEB d'un échantillon revenu à 650°C/1h montrant la présence de carbures de grande taille

La baisse de résilience, observée à 600°C (voir Figure 3.2), peut aussi être reliée à la coalescence des carbures ou la formation de martensite fraîche fragile lors du refroidissement après revenu[125].

Les étapes classiques du revenu dans les aciers alliés à précipitation de carbures se retrouvent donc dans la nuance M54® et semblent similaires à celles déterminées pour la nuance AF1410[28] à savoir : la précipitation de Fe_3C , la dissolution de la cémentite et précipitation des carbures alliés puis la coalescence des carbures alliés.

D'après les résultats de dilatométrie, microdureté et résilience issus de la littérature, les transformations de phases au cours du revenu sont également similaires à celles dans la nuance AerMet® 100 (voir Figure 3.9, Figure 3.10 et Figure 3.11). L'évolution de la composition chimique par rapport à la nuance AerMet® 100, notamment la diminution du taux de cobalt et l'apport de tungstène et de vanadium, ne semble pas modifier la séquence de précipitation au revenu. En revanche, les carbures alliés précipitent à une température plus élevée dans l'acier M54® par rapport à l'acier AerMet® 100. Ce phénomène est davantage visible sur les courbes dérivées du signal de dilatométrie que sur les mesures de dureté. Les données de dureté pour la nuance AerMet® 100 ont été obtenues sans maintien en température une fois la consigne atteinte[84], alors que celles pour la nuance M54® sont obtenues après 1h de maintien (ce qui provoque probablement le décalage de la courbe vers les basses températures par rapport à la nuance AerMet® 100).

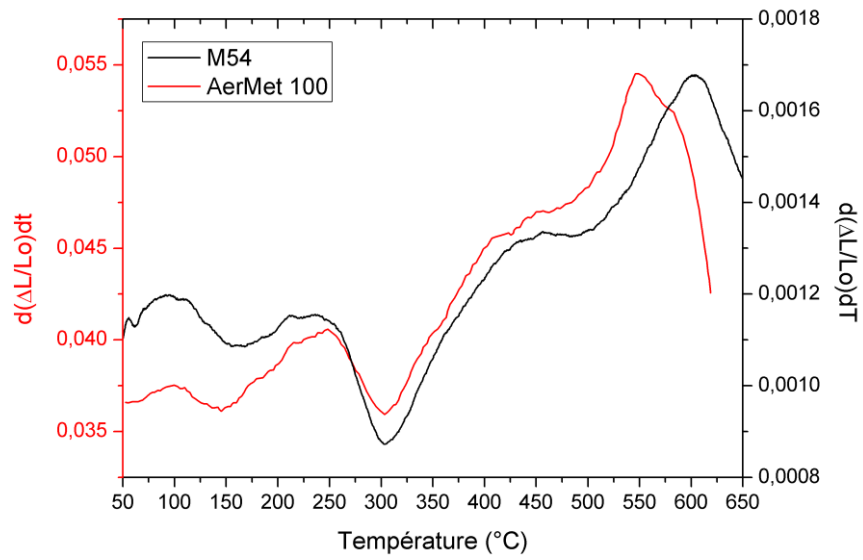


Figure 3.9 - Dérivées des courbes de dilatométrie au revenu à 20°C/min pour les nuances M54® et AerMet® 100[84]

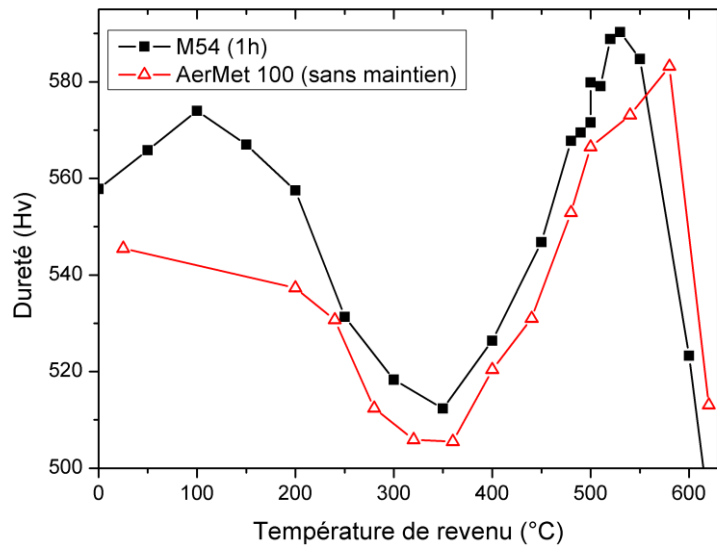


Figure 3.10 - Évolution du niveau de dureté en fonction de la température de revenu pour les nuances M54® et AerMet® 100[84]

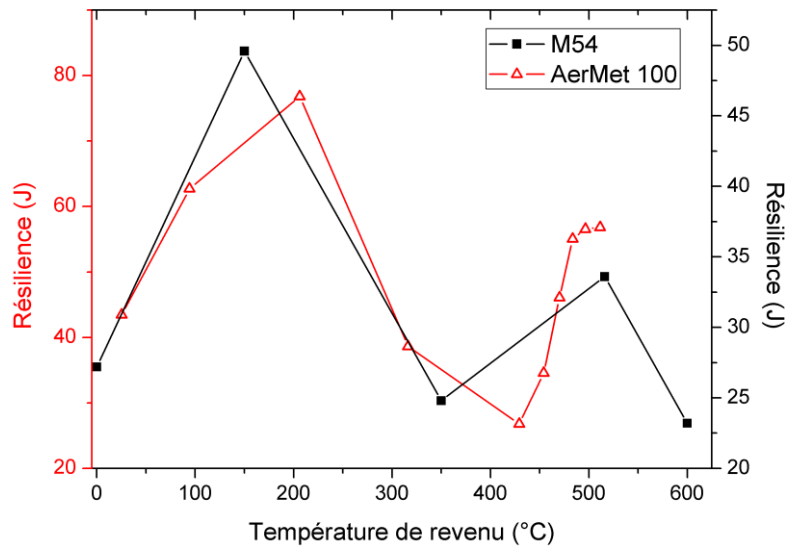


Figure 3.11 - Évolution de la résilience en fonction de la température de revenu pour les nuances M54® (1h de maintien) et AerMet® 100[82] (5h de maintien)

Synthèse

L'un des objectifs de ce chapitre est de clarifier les mécanismes de formation des carbures alliés au revenu. La séquence de précipitation identifiée dans la nuance M54® met en évidence les mêmes étapes de précipitation que dans les autres aciers de la même famille : formation de la cémentite puis sa dissolution dans la matrice au profit d'une formation de carbures alliés. Les carbures alliés sont responsables du pic de résistance vers 550°C et la fin de la dissolution de la cémentite engendre le pic de résilience vers 550°C également. Les paramètres physiques (densité, nature chimique, fraction volumique, morphologie,...) liés aux carbures alliés sont primordiaux pour les propriétés finales de l'acier car ils peuvent notamment modifier la nature de l'interaction avec les dislocations[78,126,127]. En ce sens, une caractérisation fine des carbures est pertinente, notamment pour éclaircir la différence des cinétiques de précipitation entre les nuances. En revanche, la température de 550°C, pour laquelle la précipitation de carbures alliés et le pic de propriétés sont constatés, est plus élevée que celle recommandée pour le revenu de la nuance M54® (516°C). Cet écart est dû à la mesure dynamique (5°C/min) réalisée en dilatométrie. Si l'échantillon est revenu à 516°C pendant 10h, la dilatation caractéristique de la précipitation des carbures M₂C est bien visible en dilatométrie, ce qui confirme leur présence dans les conditions de ce revenu standard (voir Figure 3.12).

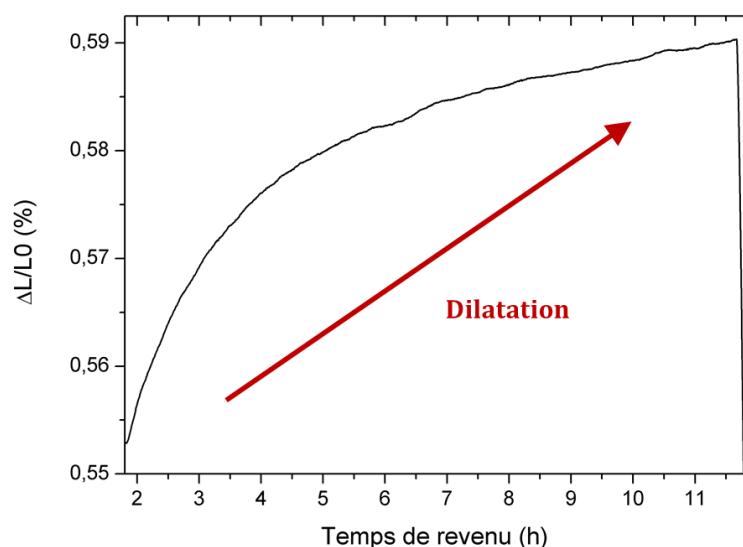


Figure 3.12 – Courbe de dilatométrie du maintien à 516°C pendant 10h d'un échantillon revenu

II Caractérisation de la précipitation après revenu

La séquence de précipitation dans la nuance M54® est similaire à celle des aciers de la même famille. Toutefois, la présence de nouveaux éléments carburigènes, la diminution du taux de cobalt et le temps de revenu deux fois plus long pour la nuance M54®, sont susceptibles d'influencer la nature des carbures formés, leur taille et leur répartition dans la matrice. La précipitation est donc étudiée en détail pour la nuance M54® après un cycle complet standard de traitement thermique afin de caractériser la composition chimique, la statistique de taille, la fraction volumique et la structure cristalline qui sont des paramètres impactant les propriétés mécaniques. Les résultats sont comparés avec ceux présents dans la littérature pour les nuances AerMet® 100 et AF1410 (voir Tableau 3.3) après des traitements thermiques standards.

Nuance	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	V	Mn	Si	La	Ti	B
Ferrium® M54®	0,3	1	10	7	2	1,3	0,1	/	/	X	0,015	X
AerMet® 100	0,23	3,1	11,1	13,4	1,2	/	/	/	/	0,01	0,01	/
AF1410	0,15	2	10	14	1	/	/	0,1	0,1	/	0,015	/

Tableau 3.3 – Composition nominale des aciers UHR à durcissement secondaire par précipitation de carbures de type M₂C

Le plan d'essais pour caractériser la précipitation et son influence sur les propriétés mécaniques après un cycle de traitement thermique est le suivant :

Analyses	SAT	DNPA	MET	MEB	Traction	Résilience
Temps de revenu à 516°C (h)	10	0,25-1-2-4-6-8-10-24-48	10	1-10	5-6-7-10 à 516°C et 10 à 511°C et 521°C	0-1-10

Tableau 3.4 - Plan d'essais de la caractérisation de la précipitation après revenu et essais mécaniques associés

II.1 Composition chimique

La composition chimique des carbures après un revenu à 516°C/10h est déterminée expérimentalement à partir de mesures en sonde atomique tomographique (SAT). De plus, un calcul thermodynamique à l'équilibre est réalisé à l'aide du code ThermoCalc®. Ces résultats sont comparés avec les compositions des carbures dans les aciers de la même famille, obtenues par SAT pour la nuance AF1410 et par EDX pour la nuance AerMet® 100. Les compositions expérimentales et celles obtenues par calculs thermodynamiques sont relativement proches pour les différents aciers (voir Tableau 3.5).

Nuance (T_{revenu})	AF1410 (510°C)	AerMet® 100 (482°C)	M54® (516°C)
Composition issue d'un calcul ThermoCalc®	(Cr _{0,63} Mo _{0,37}) ₂ C	(Cr _{0,71} Mo _{0,29}) ₂ C	(Mo _{0,45} Cr _{0,36} W _{0,155} Fe _{0,027} V _{0,008}) ₂ C
Composition expérimentale	(Cr _{0,58} Mo _{0,36} Fe _{0,06}) ₂ C _{0,8} [78]	(Cr _{0,75} Mo _{0,125} Fe _{0,125}) ₂ C[74]	(Mo _{0,5} Cr _{0,175} W _{0,1} Fe _{0,1} Ni _{0,09} V _{0,03}) ₂ C

Tableau 3.5 - Compositions chimique des carbures M₂C calculées et mesurées pour les nuances AF1410, AerMet® 100 et M54®

Pour la nuance M54®, la composition est obtenue à partir d'un histogramme de proximité (ou proxigramme) en SAT. Le profil de concentration est réalisé sur l'ensemble des iso-surfaces de composition en Mo+C de 36% atomique. Ce critère est défini selon l'équation suivante :

$$\%(Mo + C) = \frac{(\%Mo + \%C)_{carbure} + (\%Mo + \%C)_{matrice}}{2} \quad (3-2)$$

Cela signifie qu'une surface d'isoconcentration est considérée comme appartenant à une particule lorsque la somme des concentrations en molybdène et carbone est supérieure à la moitié de la somme des concentrations au cœur de la particule en prenant pour référence la concentration en élément dans la matrice.

Le profil de concentration est réalisé sur 98 interfaces (voir Figure 3.13).

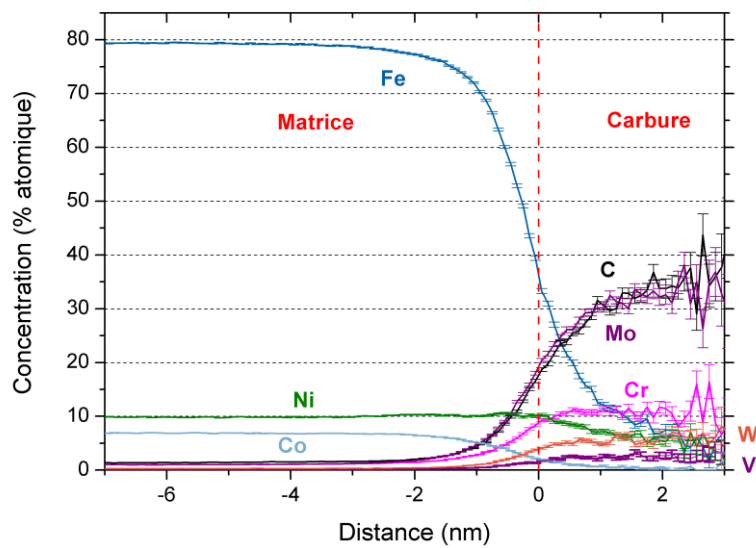


Figure 3.13 – Profil de concentration (proxigramme) des 98 iso-surfaces de concentration en Mo+C=36%atomique

Les carbures dans la nuance M54® présentent ainsi une composition chimique de type M_2C : $(Mo_{0,5}Cr_{0,175}W_{0,1}Fe_{0,1}Ni_{0,09}V_{0,03})_2C$. Ces carbures sont riches en molybdène et complétés par du chrome, du tungstène et du vanadium. Les taux de fer et de nickel sont cependant plus élevés dans les mesures expérimentales comparativement au résultat donné par le calcul thermodynamique (voir Tableau 3.5). Les calculs thermodynamiques donnent une composition chimique de carbures à l'équilibre, donc pour un temps de revenu infiniment long et en conséquence, les carbures étudiés après un revenu standard sont probablement encore dans un état éloigné de l'équilibre. Ce constat est appuyé par les travaux de Olson[78] dans la nuance AF1410. Ces auteurs constatent en effet que les germes de carbures présentent une composition riche en fer, puis la concentration en fer diminue au profit d'autres éléments carburigènes pour des revenus de longue durée (cinétique lente qui conduit à la composition d'équilibre) (voir Figure 3.14).

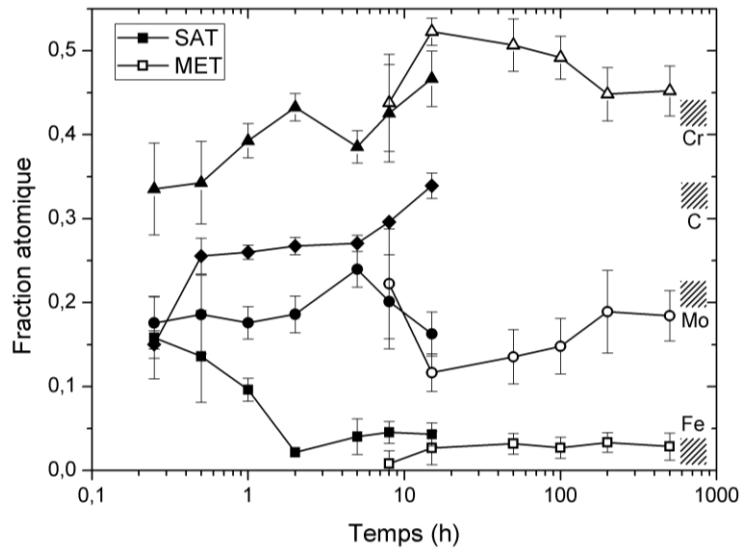


Figure 3.14 - Composition des carbures M_2C selon les fractions de site des atomes de carbone et des atomes de métal en fonction du temps de revenu à 510°C pour la nuance AF1410 (tirée de [78])

Pour la nuance M54®, l'évolution de la composition des précipités au cours du revenu peut être estimée à l'aide des mesures de DNPA et du calcul du rapport A :

$$A = 1 + \frac{\Delta\rho_{Mag}^2}{\Delta\rho_{Nucl}^2} \quad (3-3)$$

$\Delta\rho_{Nucl}$ et $\Delta\rho_{Mag}$ sont les contrastes nucléaires et magnétiques (cf. p.65).

Le rapport A diminue au cours du revenu (voir Figure 3.15). Les éléments qui portent le moment magnétique, comme le fer et le nickel, sont donc en concentration plus faible dans les précipités quand le temps de revenu augmente, de manière similaire à la nuance AF1410.

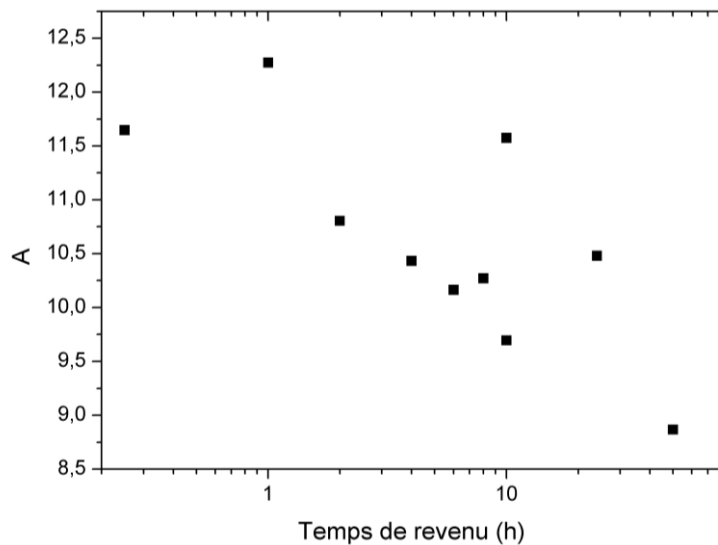


Figure 3.15 - Évolution du rapport A obtenu par DNPA en fonction du temps de revenu à 516°C

À 10h de revenu, les précipités contiennent donc encore du fer et du nickel qui pourraient être substitués par des éléments non magnétiques si le temps de revenu augmente.

Comparaison avec les nuances AerMet® 100 et AF1410 :

A l'inverse de la nuance M54®, les carbures dans les nuances AerMet® 100 et AF1410 sont riches en chrome et complétés par du molybdène. Cette différence peut être attribuée au taux de chrome moins important que le taux de molybdène dans la nuance M54®. Les éléments carburigènes tungstène et vanadium n'étant pas présents dans les aciers AerMet® 100 et AF1410, ils ne sont pas retrouvés dans la composition chimique des carbures. En revanche, comme dans la nuance M54®, les carbures contiennent un taux élevé de fer et sont donc hors équilibre thermodynamique après un revenu standard.

Synthèse :

Les carbures dans la nuance M54® après un revenu standard ont une composition de type M_2C et sont très riches en molybdène avec du chrome, du tungstène, du fer, du nickel et du vanadium. Le taux de fer important indique que les carbures ont une composition chimique éloignée de celle de l'équilibre thermodynamique.

II.2 Taille

La taille des carbures est déterminée expérimentalement par deux techniques : la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) et le MET.

La forme des particules est assimilée à un ellipsoïde pour le calcul de leur taille en DNPA. Cette hypothèse est déduite des observations au MET (voir Figure 3.16). Les précipités, après un revenu à 516°C/10h sont de taille environ 10,2nm x 1nm d'après les mesures en DNPA. Cette taille est comparable à celle obtenue par les analyses MET sur 130 carbures avec une taille moyenne de 9,6nm x 1,2nm (voir Figure 3.16).

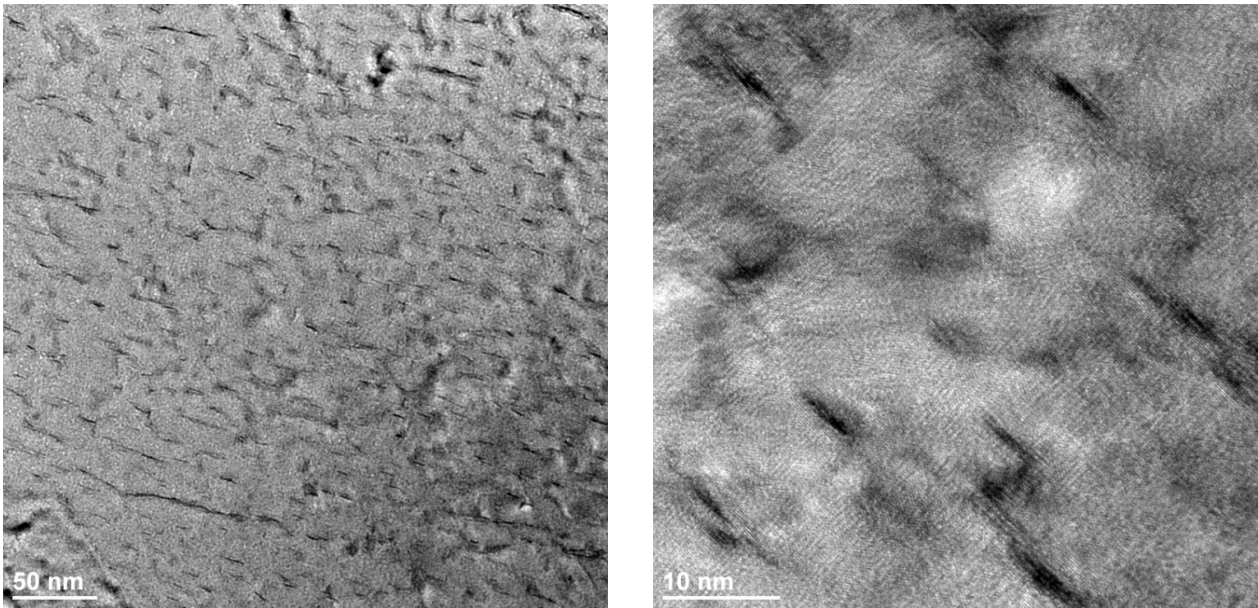


Figure 3.16 – Clichés MET en champs clairs des carbures après revenu 516°C/10h

La surface équivalente des carbures, déterminée en multipliant la longueur des précipités par leur largeur en DNPA, croît au cours du revenu à 516°C mais reste toujours de taille nanométrique, même après 24h de traitement (voir Figure 3.17). Une résistance à la croissance rapide des carbures est donc constatée dans ces conditions de revenu. Passé 24h de revenu, la taille des particules diminue. Une partie de la statistique pourrait en effet sortir de la fenêtre de mesure de la DNPA (croissance ou coalescence des carbures) et seules les particules les plus petites sont donc mesurées. Cette baisse pourrait également être due à une nouvelle précipitation de carbures plus stables de petite taille.

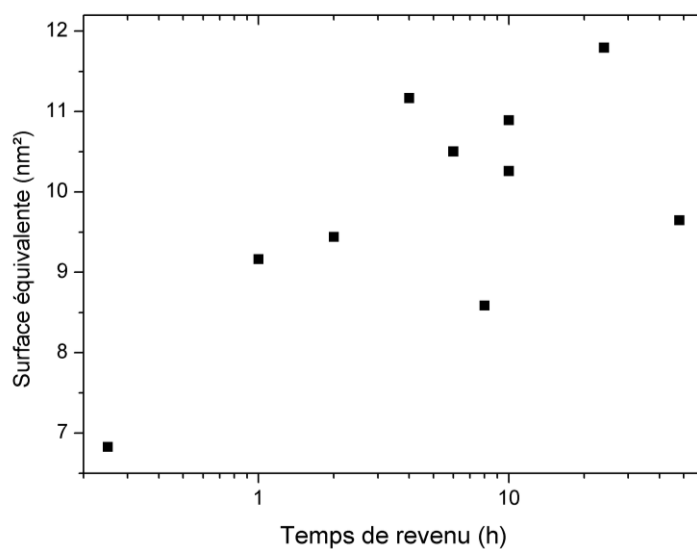


Figure 3.17 – Surface équivalente des précipités en fonction du temps de revenu à 516°C

La résistance à la croissance-maturation des particules est principalement due à leur composition chimique. En effet, la cinétique de précipitation des carbures M_2C est contrôlée par l'élément M diffusant le plus lentement[26]. Dans la nuance M54®, la teneur importante en tungstène dans les carbures M_2C ralentit leur cinétique de croissance car le tungstène diffuse plus lentement que le molybdène et le chrome (voir Tableau 3.6).

Élément	Coefficient de diffusion dans la ferrite pure (m^2/s)	Distance de diffusion à 516°C/10h (nm)
Mo	$1,3\exp(-314000/RT)$ [79]	~12
Cr	$8,52.10^{-4}\exp(-250620/RT)$ [128]	~40
W	$25.10^{-4}\exp(-298000/RT)$ [129]	~2

Tableau 3.6 - Diffusivité et distance de diffusion dans la ferrite des différents éléments qui composent les M_2C , avec R la constante des gaz parfaits

A l'aide de la relation proposée par Lee[129] à partir des travaux de Lifshitz-Slyosov et Wagner (LSW), la vitesse de coalescence K , exprimée en cm^3/s , des carbures dans la nuance M54® peut être calculée et comparée avec celle des aciers AF1410 et AerMet® 100 :

$$K = \frac{2\sigma_s V_M^\beta}{RT \ln(2A_s)} \left[\sum_M (k_M - k_{Fe}) - (k_M - 1) \frac{X_M^\alpha}{D_M^\alpha} \right]^{-1} \quad (3-4)$$

Avec σ_s l'énergie interfaciale entre la particule et la matrice prise comme $700erg/cm^2$ [129], V_M^β le volume molaire des carbures M_2C , R la constante des gaz parfaits, T la température, A_s le facteur de forme des particules, k_M le coefficient de partage de l'élément carburigène M défini par X_M^β/X_M^α ; k_{Fe} le coefficient de partage du fer défini par $X_{Fe}^\beta/X_{Fe}^\alpha$; β la phase M_2C ; α la matrice ferritique; X_i^β la fraction molaire de l'élément i dans les carbures M_2C ; X_i^α la fraction molaire de l'élément i dans la matrice ferritique et D_M^α la diffusivité de l'élément M dans la ferrite.

D'après la composition expérimentale des précipités (voir Tableau 3.5), leur taille et les compositions nominales des nuances, les carbures dans la nuance M54® ont une vitesse de coalescence environ 2 à 5 fois plus faible que dans les nuances AerMet® 100 et AF1410 (voir Tableau 3.7).

Nuance	Ferrium® M54®	AF1410	AerMet® 100
K (cm^3/s)	$2,36 \times 10^{-26}$	$1,33 \times 10^{-25}$	$5,19 \times 10^{-26}$

Tableau 3.7 - Vitesse de coalescence des carbures estimée pour différentes nuances à précipitation de carbures M_2C selon l'équation (3-4)

La présence de vanadium dans les carbures influence également leur taille après revenu en augmentant la force motrice de germination[45,130,131] (voir Figure 3.18). En effet, la taille critique de particule peut être décrite selon l'équation suivante :

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G} \quad (3-5)$$

Avec γ l'énergie interfaciale et $-\Delta G$ la force motrice de germination de la précipitation.

Si la force motrice augmente, la taille critique de particule diminue, les germes de carbures formés sont donc plus petits et les carbures après traitement thermique également[43].

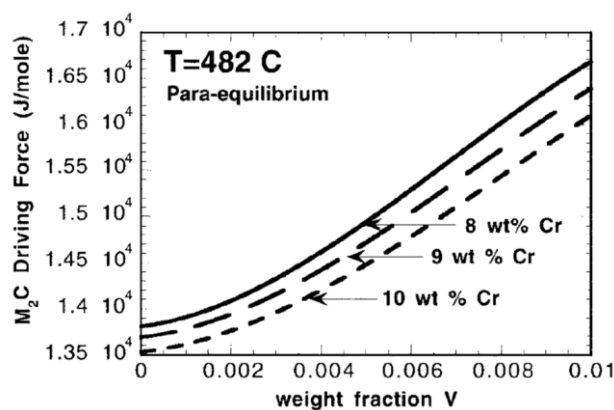


Figure 3.18 – Force motrice de précipitation des carbures M_2C en fonction de la concentration en vanadium à 482°C dans un acier Fe-15Co-1.5Ni-Cr-0.5Mo-V-0.5C[130]

Comparaison avec les nuances AerMet® 100 et AF1410 :

Dans les aciers AF1410 et AerMet® 100, les carbures ont des dimensions du même ordre de grandeur que dans la nuance M54® (voir Figure 3.19). Lee[79] décrit cependant des précipités de 9,5nm x 3nm dans la nuance AerMet® 100, soit 3 fois plus larges que les carbures dans l'acier M54®.

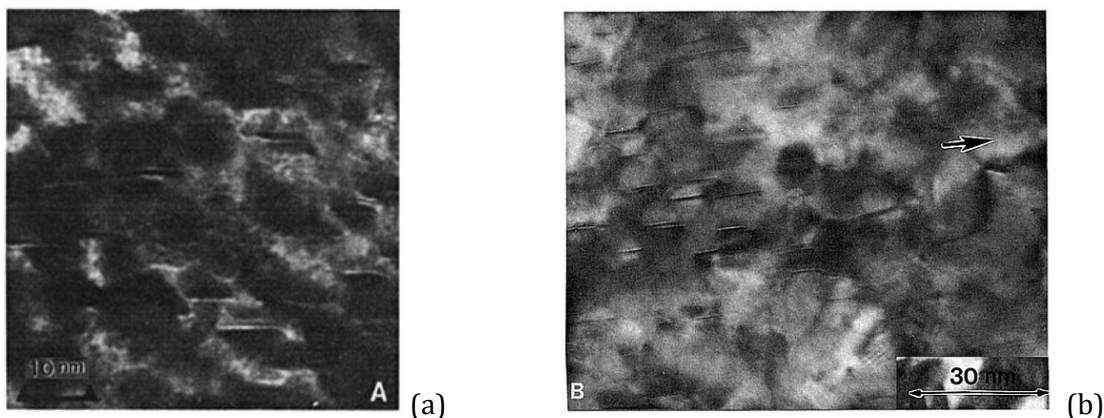


Figure 3.19 – Clichés MET en champ clair des carbures dans les nuances AF1410[77] (a) et AerMet® 100[74] (b)

Synthèse :

La nuance M54[®] présente des carbures de taille nanométrique, plus fins que dans les nuances AF1410 et AerMet[®] 100. D'après Montgomery[26], l'excellente ténacité des alliages est principalement due à la finesse de la précipitation qui subsiste tout au long du revenu. La prochaine partie est consacrée à la détermination de la fraction volumique des particules.

II.3 Fraction volumique

La détermination de la fraction volumique de précipités est d'abord présentée après un cycle de traitement thermique complet, puis son évolution au cours du revenu est discutée pour les différents stades de la précipitation.

II.3.a. Détermination de la fraction volumique

La fraction volumique expérimentale de particules après un traitement thermique standard est comparée pour les différentes nuances (voir Tableau 3.8). La fraction volumique est obtenue par DNPA pour tous les aciers présentés. La fraction volumique maximale de carbures est quant à elle estimée à partir de la composition nominale des nuances et en faisant l'hypothèse que la totalité du carbone forme des carbures de type M_2C , avec des paramètres de maille de carbures calculés selon la composition chimique des carbures pour les nuances AF1410 et AerMet[®] 100 et selon les paramètres de maille après 500h de revenu pour la nuance M54[®].

Nuance	AF1410	AerMet[®] 100	M54[®]
f_v expérimentale (%)	1,9[132]	3,9[17]	2,9
f_v max (%)	1,8	2,6	4

Tableau 3.8 – Fractions volumiques de M_2C expérimentales et calculées dans les nuances AF1410, AerMet[®] 100 et M54[®]

Afin de comparer les valeurs issues de la DNPA avec une autre technique, des calculs de fraction volumique de précipités sont réalisés avec les données de sonde atomique, en isolant les volumes de composition chimique correspondant aux carbures. Une concentration en éléments chimiques doit donc être définie afin de les isoler. Le critère d'une concentration atomique de $Mo+C=36\%$ a été adopté pour définir l'interface (voir équation (3-2)).

Si ce critère, basé sur les compositions chimiques, est modifié, la fraction volumique de carbures varie très sensiblement. Plusieurs calculs de fraction volumique sont donc réalisés en diminuant la concentration atomique de l'interface $Mo+C$. Plus la concentration diminue, plus la

fraction volumique de particules augmente car les isoconcentrations englobent de plus en plus de particules (voir Figure 3.20).

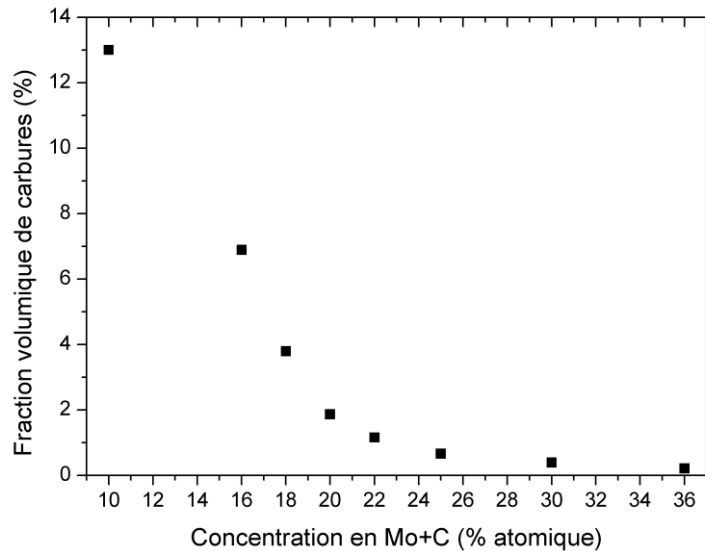


Figure 3.20 – Fraction volumique de carbures déterminée par SAT en fonction de la concentration en Mo+C pour le calcul des isosurfaces

Une difficulté majeure est liée au fait qu'un critère de concentration unique basé sur des considérations pertinentes est difficile à définir. De plus, une variation assez faible de ce critère peut avoir une conséquence très importante sur la fraction volumique estimée. Un profil de concentration est donc réalisé au milieu de la pointe afin de mettre en évidence d'éventuelles fluctuations de composition qui pourraient modifier la fraction volumique de carbures obtenue par cette méthode. Le profil de concentration révèle effectivement de nombreuses fluctuations de concentrations, notamment en Mo+C (voir Figure 3.21).

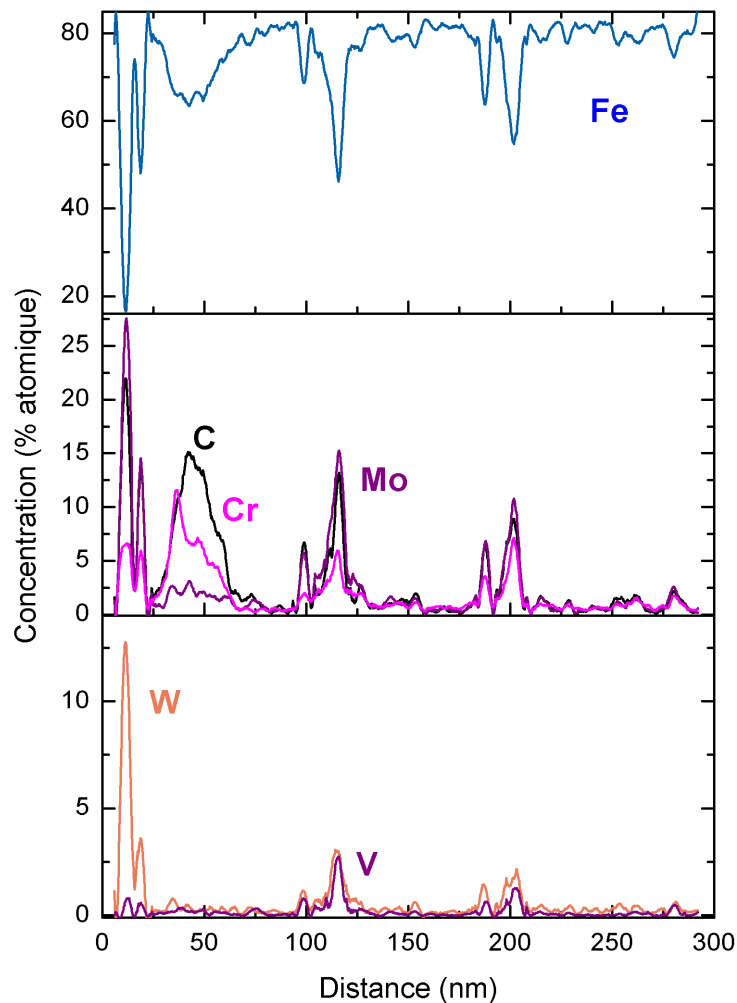


Figure 3.21 – Profil de concentration par analyse d'un cylindre de 5nm de rayon par SAT au milieu de la pointe

Ce résultat montre que le choix d'une isoconcentration en $\text{Mo}+\text{C}=36\%$ atomique pour le calcul de la fraction volumique de carbures par sonde atomique n'est pas très judicieux car très peu de particules satisfont à ce critère ($\% \text{C}+\text{Mo} \geq 36\%$). En effet, sur le profil de concentration affiché, une seule particule satisfait cette condition (la première traversée située à gauche sur la Figure 3.21), ce qui signifie que toutes les variations de composition chimique ne sont pas comptabilisées dans la fraction volumique de particules. Tout autre variation ($\% \text{Mo}+\text{C} < 36\%$) n'est pas considérée comme étant le signe de la formation d'une particule, mais comme étant une fluctuation locale de la concentration chimique de la matrice. Autrement dit, afin de mieux prendre en compte ces variations locales de concentration atomique, le critère doit être modifié. Une mesure de la fraction volumique par sonde atomique doit donc être analysée avec précaution et comparée si possible avec une valeur obtenue par une autre technique.

Les différences de fractions volumiques entre les techniques peuvent s'expliquer par le contraste utilisé pour détecter les particules. En effet, une particule peut être définie selon plusieurs contrastes par rapport à la matrice :

- Un **contraste cristallin**. La matrice est organisée selon une structure cristalline, cubique centrée dans le cas présent, et les particules possèdent une autre structure cristalline qui les distingue de la matrice. Grâce à ce contraste, les carbures peuvent être détectés, par diffraction électronique dans un microscope électronique en transmission.
- Un **contraste chimique**. La matrice a une composition chimique proche de la composition nominale, les éléments ayant précipités en moins. Les particules ont une composition chimique significativement différente, principalement constituée d'éléments carburigènes par exemple. Cette différence de composition chimique permet de détecter les particules par Sonde Atomique Tomographique.
- Un **contraste magnétique**. La matrice est magnétique, due à son taux de fer et sa structure cristalline. En revanche, les carbures ne sont pas ferromagnétiques pour les teneurs en fer, nickel et cobalt usuelles. La DNPA permet de détecter les particules grâce à la méthode des « trous magnétiques ».

Si l'interface entre les particules et la matrice présente un gradient de composition chimique, le contraste chimique entre les deux phases sera faible et le résultat en SAT difficile à exploiter, mais le contraste magnétique avec la matrice sera suffisant pour être pris en compte en DNPA. Cependant, la DNPA ne prend en compte les particules que dans une fenêtre de taille restreinte, jusqu'à une quinzaine de nanomètres environ, ce qui élimine les carbures trop volumineux. De plus, la mesure peut être altérée en raison d'une éventuelle présence d'austénite si cette phase présente une taille dans la fenêtre de mesure de la DNPA. Le couplage de plusieurs techniques est donc indispensable afin de confirmer les différentes informations obtenues. L'utilisation de divers contrastes peut aussi donner des informations sur la dispersion de composition chimique par exemple.

En effet, l'analyse en sonde atomique met clairement en évidence la présence de zones de fluctuation chimique avec une composition éloignée de la composition d'équilibre des carbures et avec un taux de fer très élevé.

La dispersion de la composition chimique des carbures pour la nuance M54® pourrait être due à l'hétérogénéité de la concentration en tungstène. En effet, les carbures M_2C contiennent du tungstène et cet élément contrôle les cinétiques de précipitation des carbures M_2C (cf. p.94). L'hétérogénéité de concentration en tungstène pourrait être liée aux traitements d'homogénéisation qui ne permettent pas d'obtenir une teneur en tungstène constante entre le

cœur et le bord des dendrites d'après les résultats issus d'une simulation DICTRA (voir Figure 3.22). Dans la nuance AerMet® 100[133], les résultats de cette simulation sont proches des résultats expérimentaux et peuvent donc être considérés comme étant pertinents pour la nuance M54®. En conséquence, les carbures M_2C se formeront préférentiellement sur les zones enrichies en tungstène.

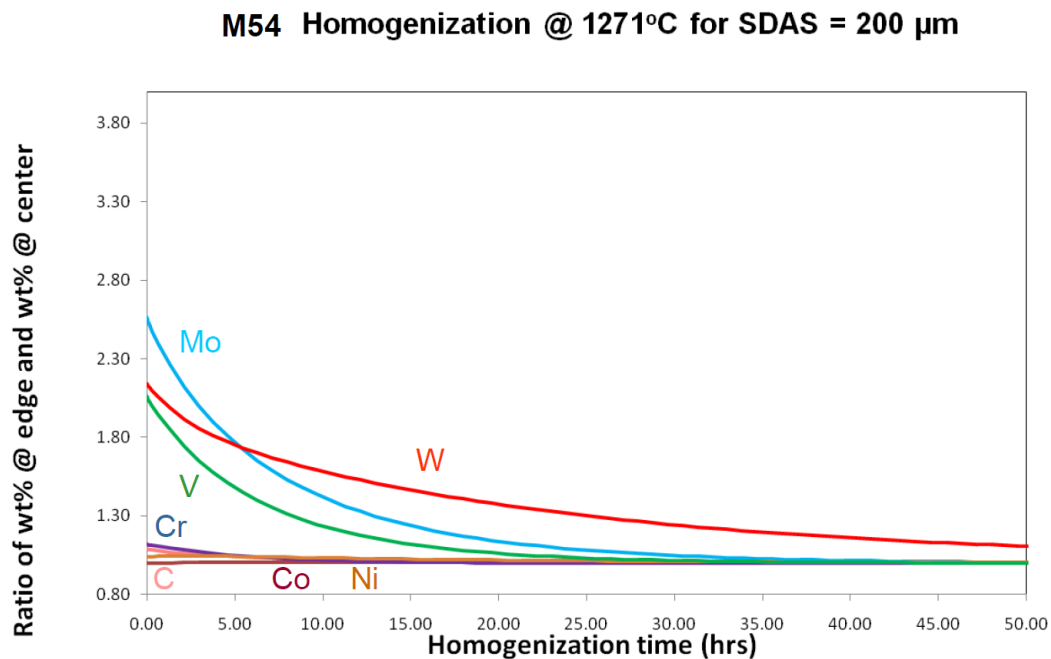


Figure 3.22 – Différence de concentration entre le cœur et le bord d'une dendrite pour les différents éléments d'alliages de la nuance M54® en fonction du temps d'homogénéisation à 1271°C^e

Comparaison avec les nuances AerMet® 100 et AF1410 :

La fraction volumique expérimentale de carbures dans les nuances AerMet® 100 et AF1410 est quasiment équivalente à celle dans la nuance M54®, malgré un taux de carbone plus faible qui devrait engendrer une fraction de carbures plus faible **si le carbone est considéré comme l'élément limitant** (voir Tableau 3.8). La fraction volumique de carbures est même plus élevée dans la nuance AerMet® 100. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette différence :

- Les données de DNPA peuvent être soumises à des fluctuations dues à la présence d'austénite de taille nanométrique ou de carbures de grande taille (hors de la fenêtre de mesure de la DNPA) ;

- Le taux de cobalt qui augmente la solubilité du carbone dans la matrice est plus bas dans la nuance M54®. En conséquence, la précipitation de carbures au revenu est moins intense. La fraction volumique finale est donc proche de celle dans la nuance AerMet® 100, malgré un taux de carbone supérieur.

^e : Courtesy from QuesTek

- Les écarts de composition des carbures M_2C dans les différentes nuances entraînent des écarts de fraction volumique de second ordre.

Les évolutions de la précipitation au revenu peuvent également donner des repères par rapport au durcissement maximum. Les étapes au cours d'un revenu à 516°C doivent donc être déterminées.

II.3.b. Évolution de la fraction volumique au revenu

La précipitation des carbures M_2C , à partir d'une solution solide sursaturée, peut être décrite en 3 étapes[26,132] :

1) **La germination.** D'après les auteurs[21,26,45], les germes de carbures M_2C dans les alliages de la même famille se forment sur les sites privilégiés des dislocations. La fraction volumique et la densité de particules augmentent rapidement pendant cette phase[132].

2) **La croissance.** Les particules déjà formées présentent une croissance liée à la diffusion des éléments de la matrice environnante, sans compétition avec la croissance des autres particules car la sursaturation en élément d'alliage est suffisante. La taille critique de germe à partir de laquelle les particules croissent peut être calculée à l'aide de la relation (3-5). Montgomery[26] estime ainsi la taille critique de carbure M_2C à un rayon de 10,8Å dans la nuance AF1410. La fraction de particules continue d'augmenter au cours de cette étape, mais moins rapidement que dans l'étape 1) alors que la densité de particules se stabilise ou diminue suivant les variations de taille par rapport à la fraction volumique.

3) **La coalescence ou maturation d'Ostwald.** Les particules issues des deux premières étapes coalescent. Les particules les plus volumineuses continuent de croître au détriment des particules les plus fines qui se dissolvent pour minimiser le ratio de leur surface sur leur volume[120] (voir Figure 3.23). La fraction volumique de particules se stabilise ou diminue et la densité de particules diminue.

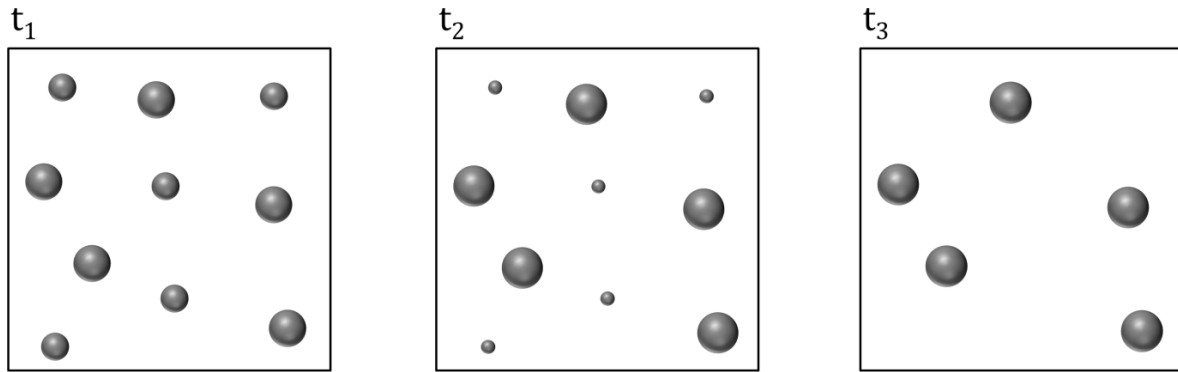


Figure 3.23 - Représentation schématique de la maturation d'Ostwald d'une seconde phase dans une matrice. Le rayon des particules augmente avec le temps ($t_1 < t_2 < t_3$) sans changement de la fraction volumique de particule (tiré de [134])

La transition entre les étapes de croissance et de coalescence doit être estimée pour repérer la gamme de durée de revenu pour laquelle la tenue mécanique reste relativement stable.

L'évolution de la fraction volumique de particules en fonction du temps de revenu confirme une bonne résistance au vieillissement due au tungstène. En effet, la fraction volumique de particules mesurée par DNPA augmente jusqu'à 24h de revenu, puis diminue pour des durées plus longues (voir Figure 3.24). La taille des particules augmente jusqu'à 24h de revenu et diminue à 48h également (voir Figure 3.17). L'origine de cette diminution pourrait être liée à la coalescence des particules et en conséquence, au fait qu'elles sortent de la fenêtre de mesure.

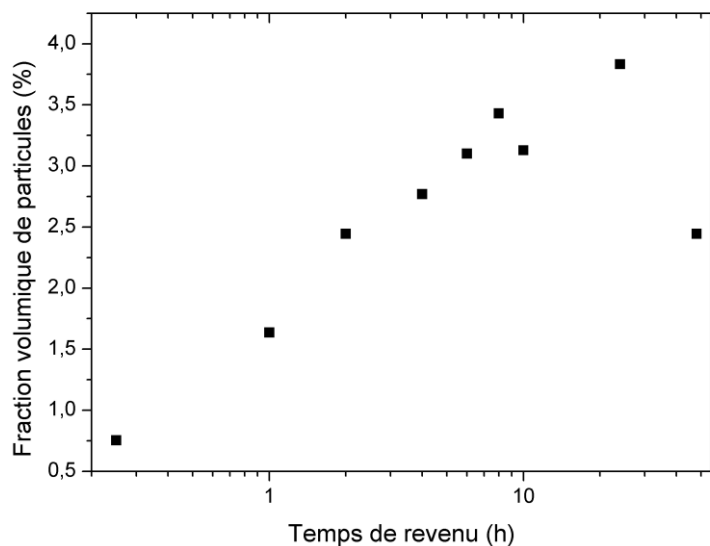


Figure 3.24 - Évolution de la fraction volumique de particules obtenue par la méthode des « trous magnétiques » en DNPA en fonction du temps de revenu à 516°C

Toujours à partir des données de DNPA, la densité de particules (N_p)[108] ainsi que la distance moyenne entre particules (L_p)[135] sont estimées grâce aux relations suivantes :

$$N_p = \frac{3f_p}{4\pi(r_p^2 + 3\sigma_p^2)r_p} \quad (3-6)$$

$$\sigma_p = \frac{dr_p}{1.177} \quad (3-7)$$

$$L_p = r_p \sqrt{\frac{2\pi}{3f_p}} \quad (3-8)$$

Avec f_p la fraction volumique de particules, r_p la taille des particules et dr_p les demi-largeurs à mi-hauteur des distributions de taille.

La densité de particules augmente et la distance entre particules diminue jusqu'à 24h de revenu. Ces données semblent indiquer que les précipités ne sont toujours pas dans un stade de coalescence avant 24h de revenu (voir Figure 3.25). Des mesures de composition chimique de la matrice en fonction du temps de revenu permettraient de mettre en évidence l'appauvrissement de la matrice en élément d'alliage qui intervient lors de la croissance et s'arrête lors de la coalescence afin d'estimer la transition entre les deux phénomènes.

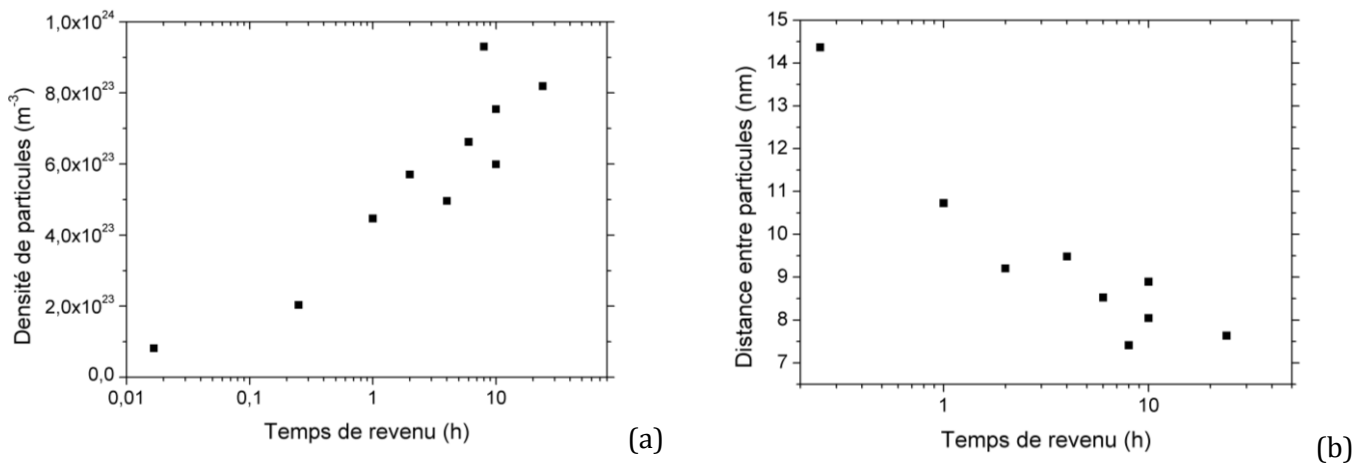
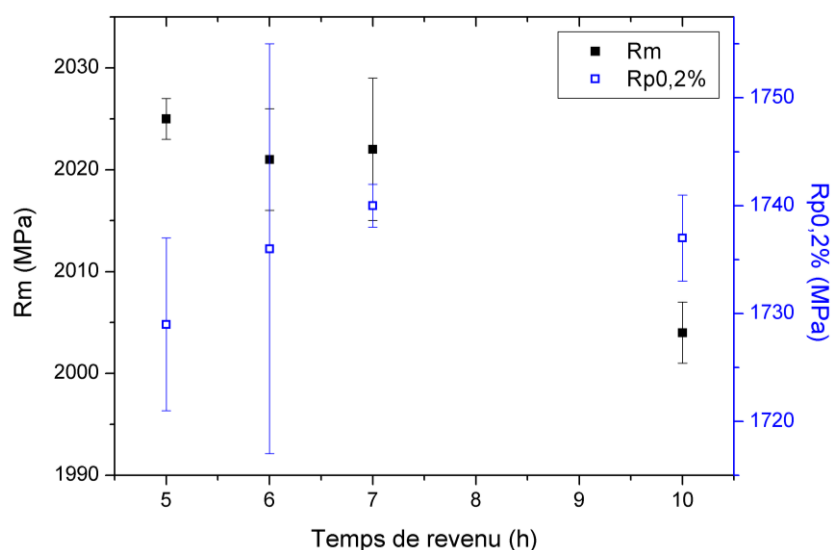


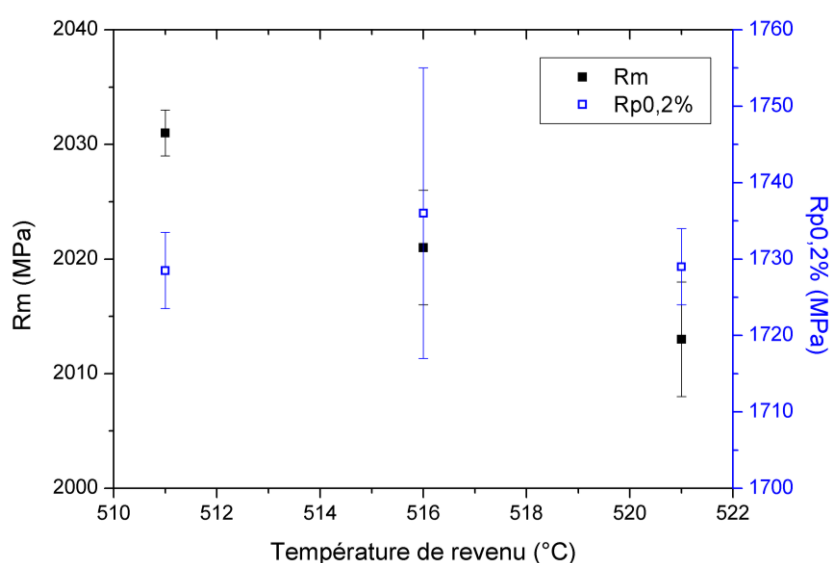
Figure 3.25 - Évolution de la densité de particules (a) et de la distance entre particules (b) estimées à partir des mesures de DNPA en fonction du temps de revenu à 516°C

Les cinétiques de précipitation lentes dans la nuance M54® se traduisent par une faible variabilité des propriétés mécaniques au revenu. En effet, la résistance mécanique reste stable entre des durées de revenu de 5h à 10h à 516°C et entre des températures de revenu de 511°C à 521°C pendant 10h (voir Figure 3.26). Par conséquent, le revenu semble plus facile à contrôler pour la nuance M54® que pour les nuances concurrentes. Il s'agit d'une particularité de cette nuance car Sankaran[28] explique que la précipitation de carbures alliés dans les aciers UHR à

durcissement secondaire ne conduit généralement à des propriétés optimales que dans une gamme de temps et de température étroite.



(a)



(b)

Figure 3.26 - Évolution du Rm et du Rp0,2% en fonction du temps de revenu à 516°C (a) et de la température de revenu pendant 10h (b)

De plus, le temps de revenu long permet une dissolution quasi-totale de la cémentite. En effet, la formation de cémentite après 15min de revenu est détectée par DRX avec la présence de pics de diffraction, puis la hauteur des pics de la cémentite diminue fortement après 10h de revenu (voir Figure 3.27). Les observations MEB montrent également une baisse de la quantité de carbures allongés et grossiers, typiques de la cémentite, entre 1h et 10h de revenu (voir Figure 3.28).

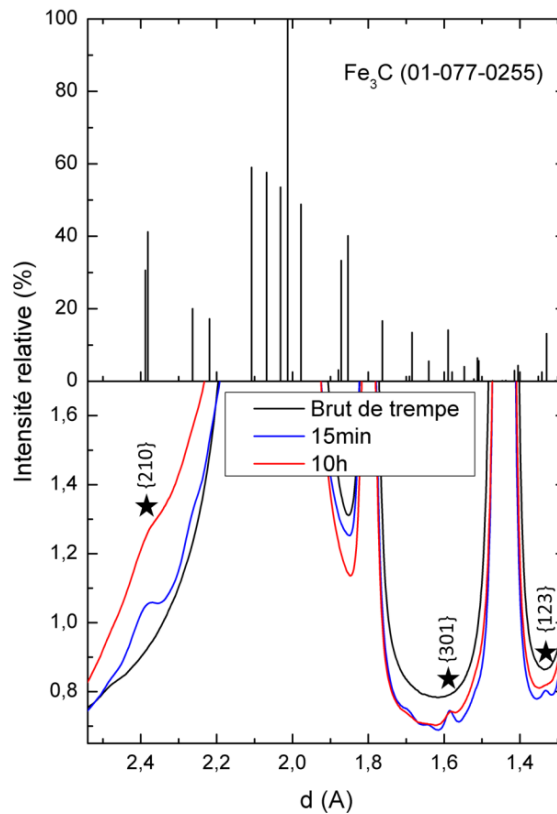


Figure 3.27 – Comparaison de la fiche JCDPS de la cémentite avec les diffractogrammes de rayons X synchrotron en fonction du temps de revenu à 516°C

La cémentite se forme en début de revenu avant de céder son carbone pour la formation de carbures alliés (cf. p.81). La dissolution de la cémentite et la formation des carbures alliés ne sont pas instantanées (mécanisme de diffusion lent pour cette température modérée). La résistance au vieillissement dans la nuance M54® permet donc de remettre en solution de manière plus complète la cémentite tout en évitant la chute de résistance mécanique due à la coalescence des carbures. Cette dissolution de la cémentite augmente la résilience de l'acier quand le temps de revenu augmente (voir Figure 3.29), d'où l'importance d'un temps de revenu long. En effet, de nombreuses études ont montré que la cémentite est grossière et distribuée de manière hétérogène, ce qui réduit la ténacité des aciers à haute résistance[8,26,31,136], particulièrement si les carbures de fer sont localisés en position interlatte.

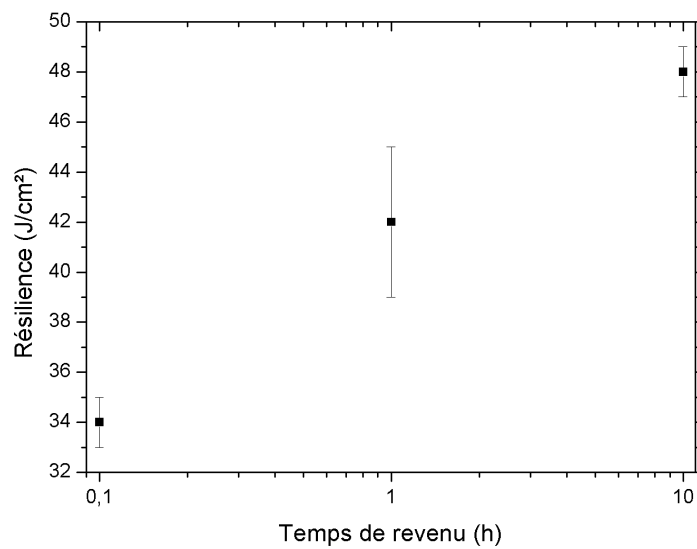
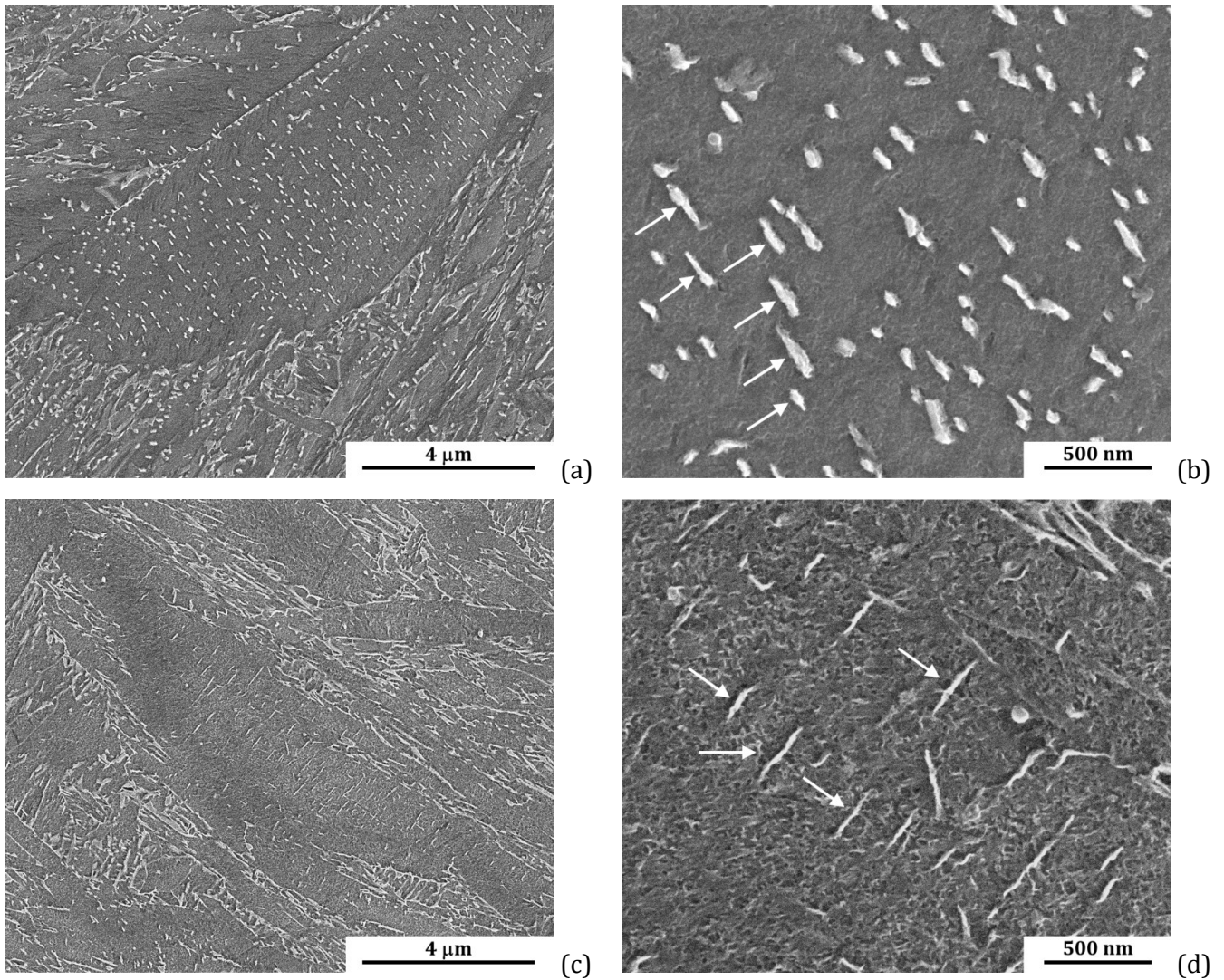


Figure 3.29 - Résilience en fonction du temps de revenu à 516°C dans la nuance M54®

Comparaison avec les nuances AerMet® 100 et AF1410 :

Dans le cas des nuances AF1410 et AerMet® 100, les carbures M_2C sont composés principalement de chrome et de molybdène (voir Tableau 3.5). L'élément qui diffuse le plus lentement et qui contrôle la vitesse de précipitation des carbures M_2C est donc le molybdène[137] (voir Tableau 3.6). Comparativement à la nuance M54®, les cinétiques de précipitation des carbures M_2C sont donc décalées vers les temps courts (pour toute autre condition équivalente). Ceci explique le décalage en température du pic de précipitation des carbures alliés observé entre l'acier AerMet® 100 et l'acier M54® en dilatométrie. Les cinétiques de précipitation plus rapides dans la nuance AF1410 engendrent une coalescence des carbures plus précoce comparativement à la nuance M54®. Ce phénomène est mis en évidence par une baisse de la densité de particules et une augmentation de la distance entre particules entre 2h et 5h de revenu dans l'acier AF1410, malgré une fraction volumique qui augmente (voir Figure 3.30).

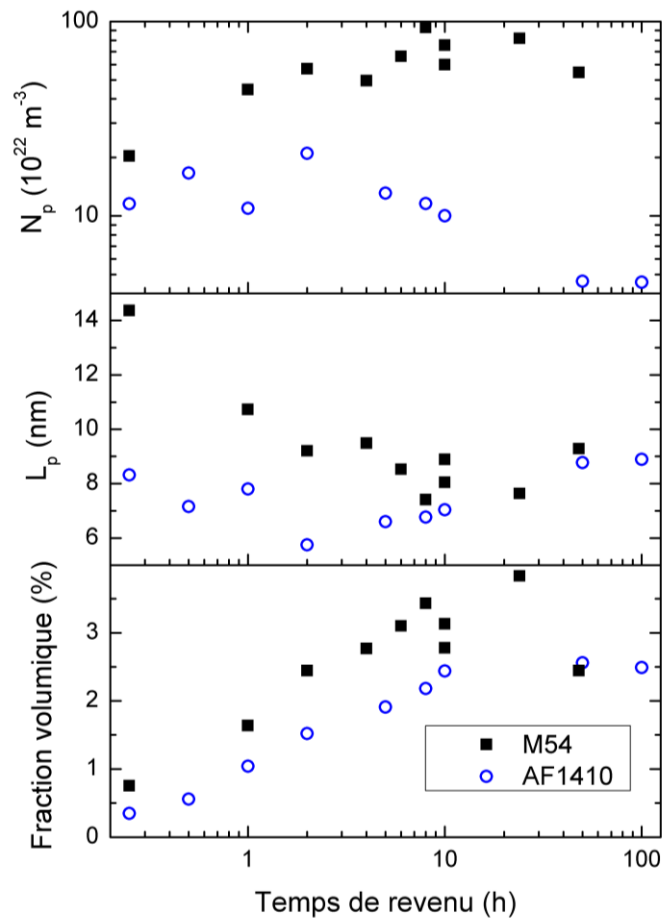


Figure 3.30 – Comparaison des évolutions de la fraction volumique de particules, de la distance entre particules et de la densité de particules en fonction du temps de revenu dans les nuances M54® et AF1410 (données issues de [132] pour la nuance AF1410)

La Figure 3.31 présente l'effet de la baisse de la densité de particules après 2h de revenu dans la nuance AF1410 sur la résistance mécanique. La courbe est décalée vers les temps de revenu long pour la nuance M54® (voir Figure 3.31). Cet effet est très sensible car un rapport d'un facteur environ 10 pour les temps de revenu est constaté entre les nuances AF1410 et AerMet® 100 d'une part et la nuance M54® d'autre part.

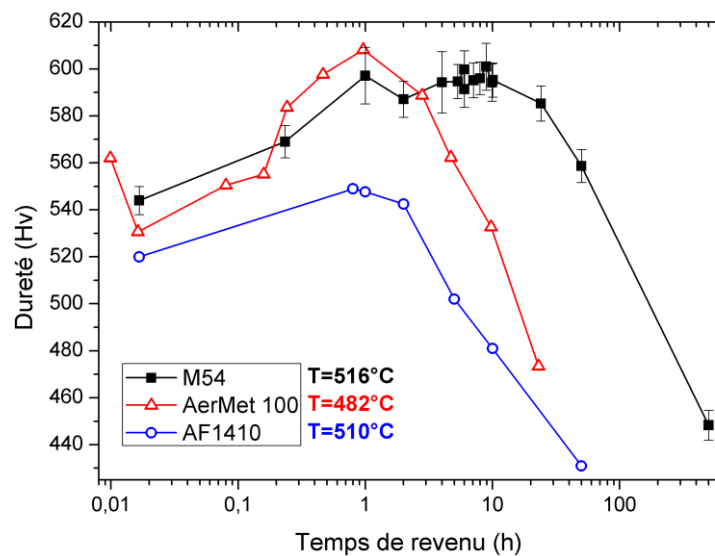


Figure 3.31 – Évolution du niveau de dureté en fonction du temps de revenu pour les nuances M54®, AerMet® 100[138] et AF1410[139]

Dans les nuances AF1410 et AerMet® 100, un temps de revenu long doit également être réalisé pour dissoudre la cémentite. Dix heures sont ainsi nécessaires dans l'acier AF1410 pour obtenir une fraction de cémentite minimale (voir Figure 3.32). Or après dix heures de revenu, le niveau de dureté de la nuance AF1410 a chuté d'environ 20Hv (voir Figure 3.31) et, contrairement à la nuance M54®, un compromis doit être établi entre la dissolution de la cémentite et la précipitation fine de carbures M_2C . Pour faire le lien avec les caractéristiques mécaniques, un véritable compromis entre ténacité et résistance doit être établi.

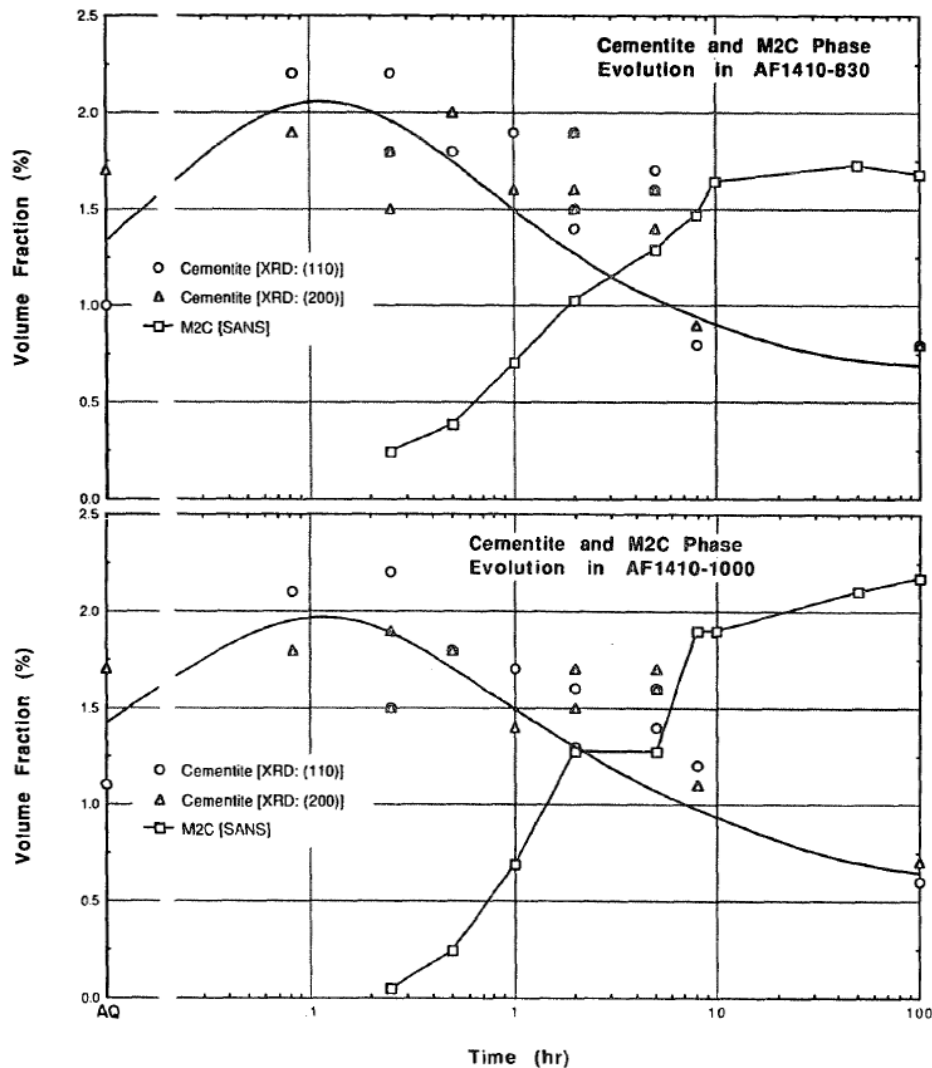


Figure 3.32 - Fractions volumiques de cémentite et de carbures M₂C en fonction du temps de revenu dans la nuance AF1410 austénisée à 830°C et 1000°C[26]

Synthèse :

La fraction volumique de carbures secondaires M₂C dans la nuance M54® est de l'ordre de 3% d'après la mesure en DNPA. La taille nanométrique des précipités associée à cette forte fraction volumique contribue à une forte densité de particules et donc à une résistance mécanique de la nuance très élevée. La précipitation est constituée de particules avec une composition chimique dispersée éloignée de la composition d'équilibre, ce qui peut entraîner des écarts dans la mesure de la fraction volumique selon la technique utilisée. De plus, il est démontré que les carbures résistent au vieillissement rapide à 516°C grâce à leur teneur en tungstène qui ralentit les cinétiques de précipitation. La résistance à la coalescence des carbures permet des temps de revenu plus longs que dans les nuances de la même famille ce qui permet de remettre en solution au maximum la cémentite sans diminuer la résistance mécanique.

II.4 Structure cristalline

Après un revenu à 516°C pendant 10h, les particules ne sont pas détectées par DRX, que ce soit avec une source conventionnelle ou synchrotron, et seules des traces de cémentite sont visibles (voir Figure 3.33).

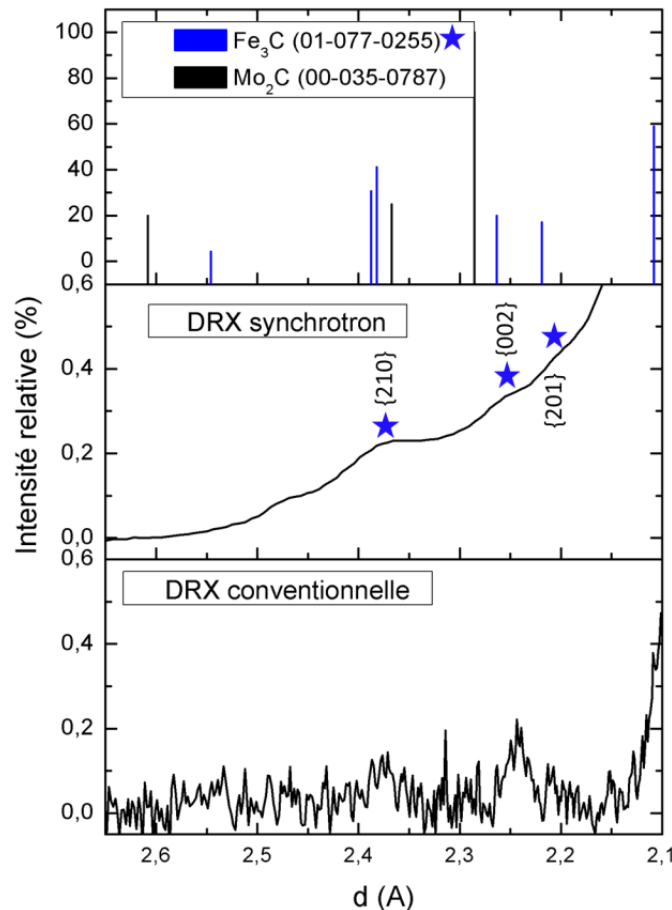


Figure 3.33 – Diffractogrammes de rayons X avec source conventionnelle et synchrotron comparés aux fiches JCPDS des carbures Fe₃C et Mo₂C

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la non détection des particules en DRX :

- Les particules n'ont pas d'ordre cristallin à longue distance et se présentent sous forme de clusters amorphes,
- Les particules sont trop fines et présentent un nombre de plans de diffraction insuffisant pour que l'intensité diffractée sorte du bruit de fond. En effet, les largeurs à mi-hauteurs et au pied de pic sont inversement proportionnelles à la taille du domaine cohérent dans une direction considérée. Plus le nombre de mailles est faible et plus les pics seront

larges avec une intensité faible, moins ils sortiront du bruit de fond. D'un point de vue quantitatif (reliant l'intensité diffractée à la quantité de matière diffractante), le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de Gravereau[140].

Les observations au MET en haute résolution montrent des carbures qui possèdent une symétrie cristalline. En effet, les observations en champ sombre de ces précipités ne laissent aucun doute quant à l'origine du spot de diffraction sélectionné (voir Figure 3.34). La non détection des carbures en DRX ne semble donc pas liée au fait que les carbures ne soient pas cristallins.

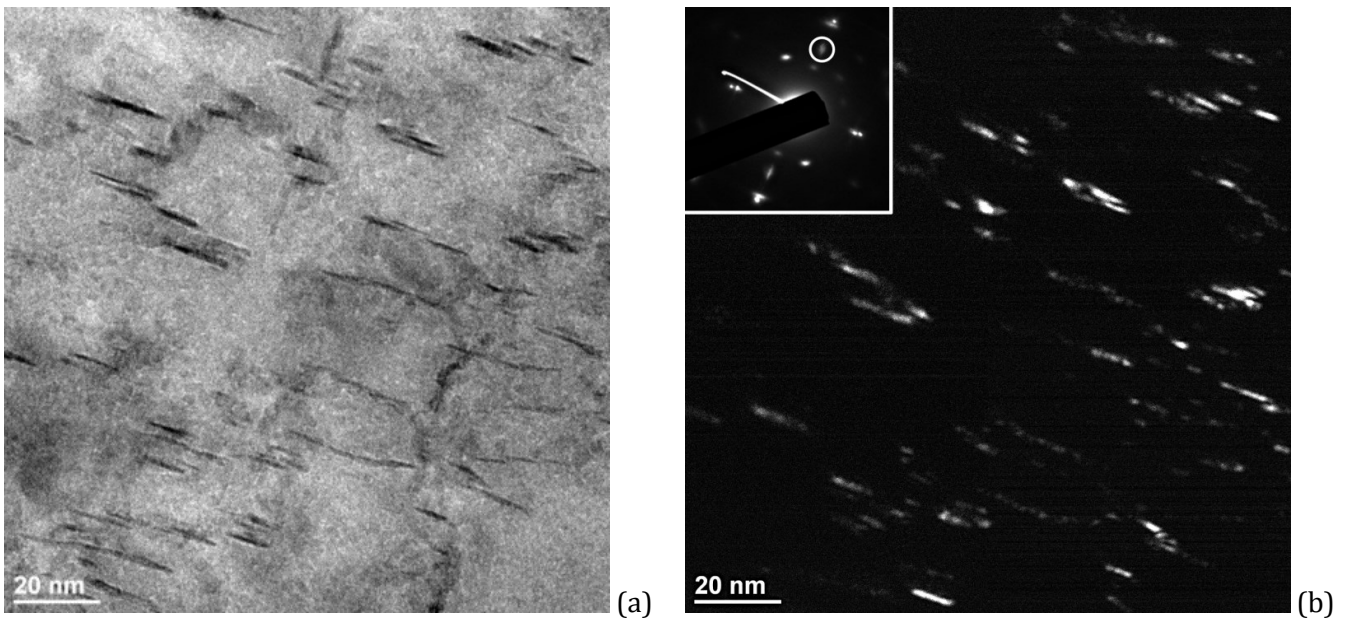


Figure 3.34 - Micrographie MET montrant la présence de carbures en champs clair (a) et sombre (b) pour la nuance M54® revenue à 516°C/10h

En revanche, tous les carbures ne sont pas identifiables par diffraction électronique. Ceux-ci présentent des plans cristallins d'après les clichés MET en haute résolution, mais leur transformée de Fourier ne permet pas de caractériser leur symétrie, malgré les écarts dans la position des spots comparativement à la matrice (voir Figure 3.35).

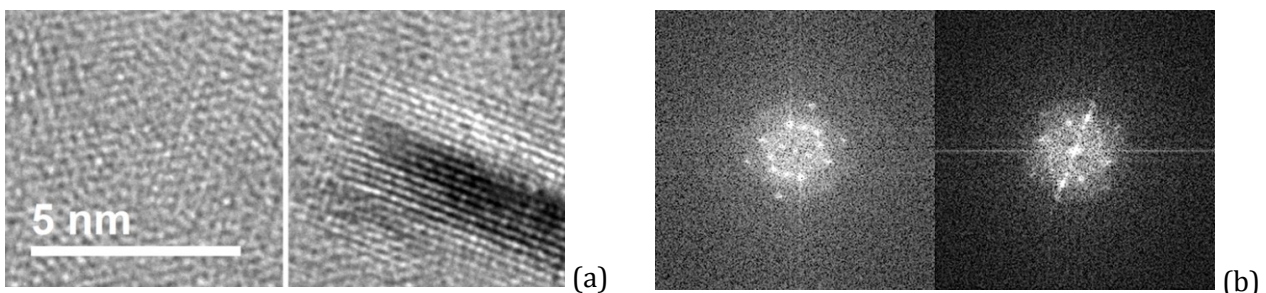


Figure 3.35 - Cliché MET haute résolution de carbures (a) et FFT associées (b)

Par ailleurs, lorsque le temps ou la température de revenu augmente, les carbures sont détectés par DRX (voir Figure 3.36).

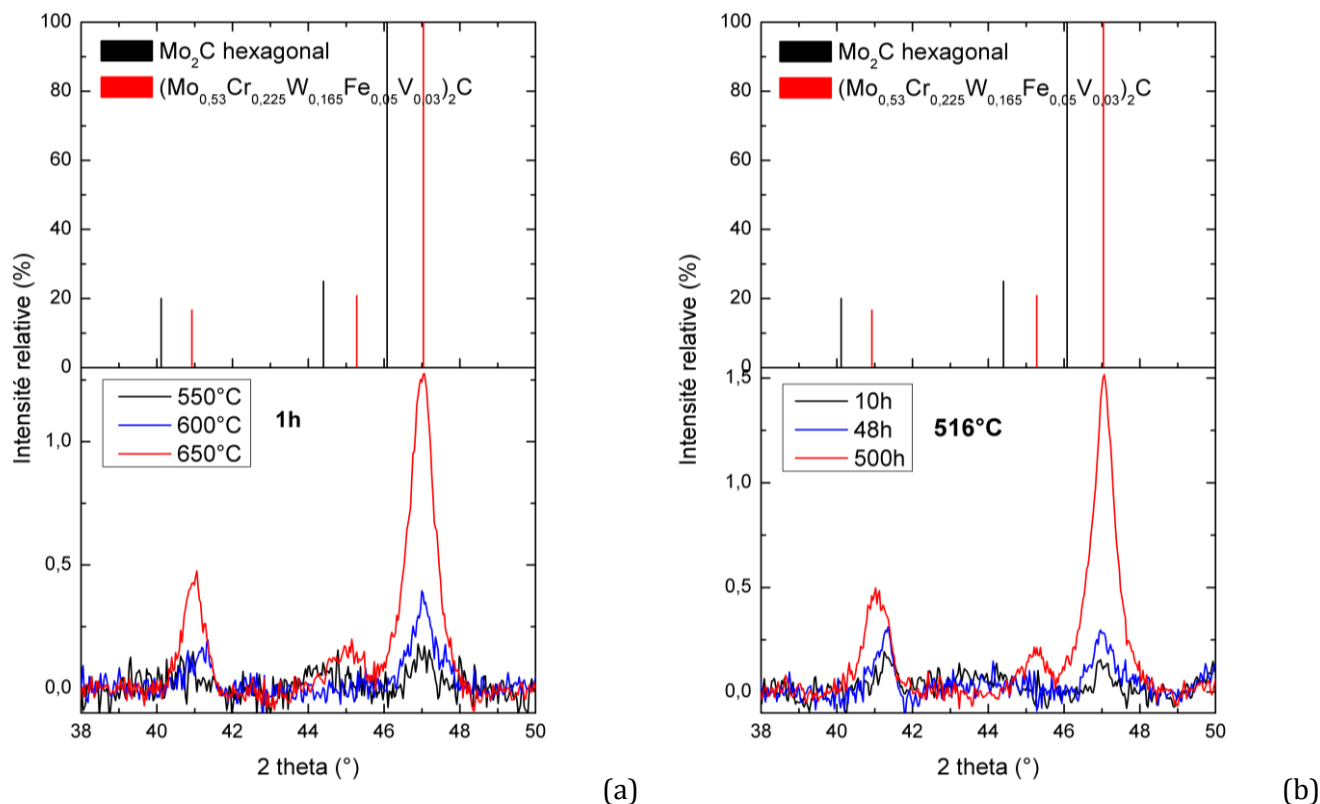


Figure 3.36 – Comparaison des diffractogrammes des carbures Mo_2C (JCPDS) et $(\text{Mo}_{0.53}\text{Cr}_{0.225}\text{W}_{0.165}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{0.03})_2\text{C}$ (calculé) avec les diffractogrammes de rayons X expérimentaux pour différentes températures de revenu pendant 1h (a) et différents temps de revenu à 516°C (b)

Après 500h de revenu à 516°C, les carbures ont coalescé et sont de taille moyenne d'environ 180nm x 30nm. La largeur à mi-hauteur expérimentale peut alors être comparée à celle calculée à l'aide de la formule de Scherrer[140], reliant la taille des cristallites à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction :

$$H = \frac{0,9 \times \lambda}{L \times \cos \theta} \quad (3-9)$$

Avec H la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, λ la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, L la taille de cristallite et θ la moitié de l'angle de diffraction 2θ .

Ainsi, pour le revenu à 500h, la largeur à mi-hauteur expérimentale de $0,66^\circ$ est du même ordre de grandeur que la largeur à mi-hauteur de $0,34^\circ$ calculée par la relation de Scherrer.

À partir de la taille des carbures de 10nm x 1nm mesurée expérimentalement après un revenu de 10h à 516°C, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des carbures M₂C est donc estimée à l'aide de cette relation.

La fraction volumique étant supposée égale (étapes de germination et croissance terminées) entre les deux revenus, la surface intégrée des pics en DRX, calculée en première approximation en multipliant la largeur à mi-hauteur par l'intensité du pic, est supposée égale également. À partir de la surface du pic après un revenu de 500h, et de la largeur à mi-hauteur calculée par la relation de Scherrer, l'intensité du pic de diffraction des carbures M₂C après 10h de revenu à 516°C peut être estimée selon la relation :

$$I_{10h} = \frac{I_{500h} \times H_{500h}^{exp}}{H_{10h}^{calc}} \quad (3-10)$$

L'intensité du pic de diffraction des carbures après 10h de revenu est donc seulement de 1100 coups environ, ce qui est bien trop faible pour sortir du bruit de fond et être détecté (voir Figure 3.37).

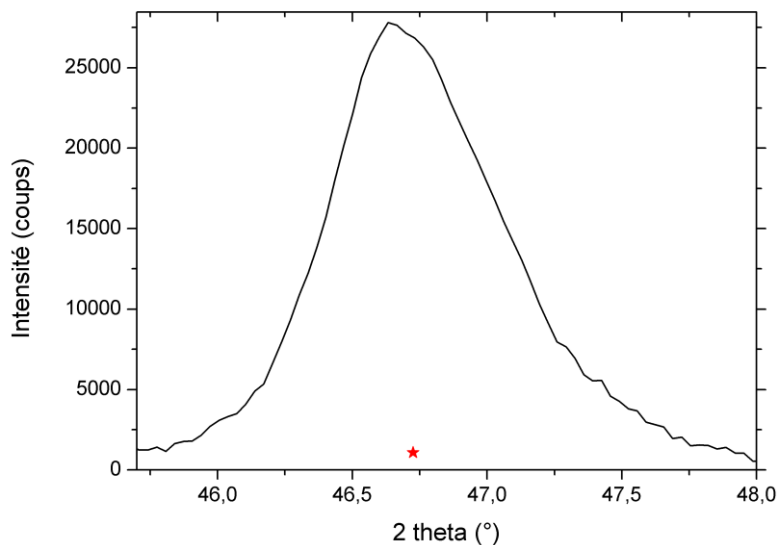


Figure 3.37 – Pic de diffraction {101} des carbures M₂C pour un échantillon revenu 500h à 516°C, l'étoile représente l'intensité calculée du même pic de diffraction pour un échantillon revenu 10h à 516°C

Comparaison avec les nuances AerMet® 100 et AF1410 :

Les carbures dans les nuances AerMet® 100 et AF1410 n'ont pas été identifiés par DRX (aucune référence bibliographique). Par MET, certains auteurs présentent des diagrammes de diffraction électronique ainsi que les observations associées en champs sombres[132,141]. Cependant, Machmeier met également en évidence une structure cristalline des carbures mal

définie dans les nuances AerMet® 100[74,83] et AF1410[77]. En effet, l'analyse en diffraction électronique ne montre aucun spot lié à la présence de carbures.

Synthèse :

La précipitation d'une fraction volumique de 3% de particules durcissantes n'est pas détectée par DRX après un revenu standard. Les carbures sont trop fins pour que l'intensité diffractée sorte du bruit de fond et soit mesurable.

II.5 Conclusion

Après l'identification de la séquence de précipitation au revenu, les précipités ont été caractérisés précisément à la fin d'un cycle de traitement thermique complet. La présence de tungstène dans les carbures M_2C , mesurée par SAT, stabilise la précipitation au revenu grâce à sa diffusion lente. La baisse de résistance mécanique lors d'un sur-revenu est ainsi moins rapide que dans les autres alliages du même type. La précipitation après 10h de revenu à 516°C est donc constituée d'une fraction volumique de 3% de carbures allongés M_2C de taille nanométrique à laquelle il faut ajouter un taux de cémentite faible. Par ailleurs, les étapes précédant le revenu, bien qu'ayant d'autres objectifs, peuvent avoir une influence significative sur cette précipitation. Les effets des conditions d'austénitisation et de traitement par le froid sur la microstructure sont donc étudiés dans la partie suivante.

III Influence des paramètres de la mise en solution et du traitement par le froid sur la précipitation de carbures

Les influences des conditions d'austénitisation et de traitement par le froid sur la précipitation des carbures au revenu sont étudiées successivement.

III.1 Influence des conditions d'austénitisation

Des paramètres d'austénitisation très spécifiques sont conseillés par QuesTek pour réaliser le traitement thermique de la nuance M54®. En effet, un palier à 315°C est préconisé pour éviter la formation de carbures indésirables difficiles à remettre en solution, ainsi qu'une vitesse de chauffe la plus rapide possible pour éviter la coalescence de ces carbures[88]. Cependant, ces préconisations sont difficiles à réaliser industriellement et leur intérêt métallurgique reste également à préciser. Ces différents paramètres sont donc testés afin de déterminer leur influence sur la précipitation et les propriétés mécaniques après revenu.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.9. En fonction de la température de palier, la résistance mécanique et la limite d'élasticité après revenu restent stables.

Température de palier (°C)	20°C	315°C	600°C
Rm (MPa)	1989±2	1997±10	1991±4
Rp0,2% (MPa)	1737±8	1741±7	1734±6

Tableau 3.9 - Évolution du Rm et du Rp0,2% après revenu en fonction de la température de palier à la mise en solution

De même lorsque la vitesse de chauffage à l'austénitisation diminue par rapport aux préconisations QuesTek, la résistance mécanique et la limite d'élasticité ne varient pas (voir Tableau 3.10).

Vitesse de chauffage (°C/min)	7	30
Rm (MPa)	1996±7	1997±10
Rp0,2% (MPa)	1740±9	1741±7

Tableau 3.10 - Évolution du Rm et du Rp0,2% après revenu en fonction de la vitesse de chauffage à la mise en solution

En revanche, les modifications de la température d'austénitisation entraînent de légères variations de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité, notamment lors d'une mise en solution à 1020°C (voir Figure 3.38).

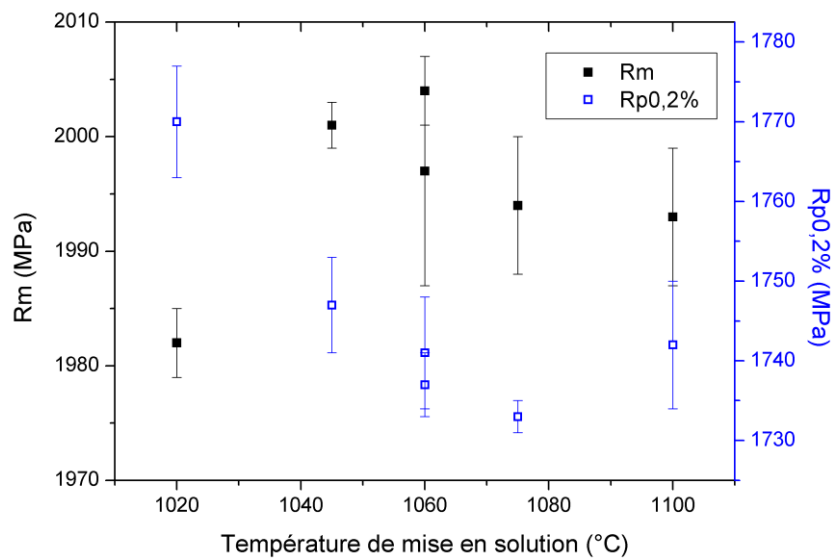


Figure 3.38 - Évolutions du Rm et du Rp0,2% en fonction de la température de mise en solution

Les paramètres de la mise en solution affectent donc peu les propriétés en traction (voir Tableau 3.11). En effet, seule la température de mise en solution à 1020°C diminue légèrement la résistance mécanique d'environ 15MPa et la ténacité après revenu d'environ 20MPa \sqrt{m} ^f.

Paramètres	Essais	Influence sur la traction	Influence sur la ténacité
Palier	Sans, 315°C*, 600°C	Aucune	/
Vitesse de chauffe	7°C/min, 30°C/min*	Aucune	/
Température de maintien	1020°C, 1045°C, 1060°C*, 1075°C, 1100°C	Diminution Rm et augmentation Rp0,2% à 1020°C	Baisse de la ténacité à 1020°C

Tableau 3.11 - Influence des paramètres de l'austénitisation sur les propriétés en traction et ténacité après revenu (*=traitement thermique recommandé)

D'après les observations des faciès de rupture, la baisse de ténacité peut être associée à la présence marquée de carbures non dissous (voir Figure 3.39). L'hypothèse selon laquelle ces carbures influencent le chemin de la fissure lors de la traction finale semble très réaliste bien que la littérature ne soit pas abondante à ce sujet. Ces carbures conservent également une partie des éléments carburigènes nécessaires à la précipitation nanométrique au revenu, d'où une baisse de la résistance, toutefois très limitée.

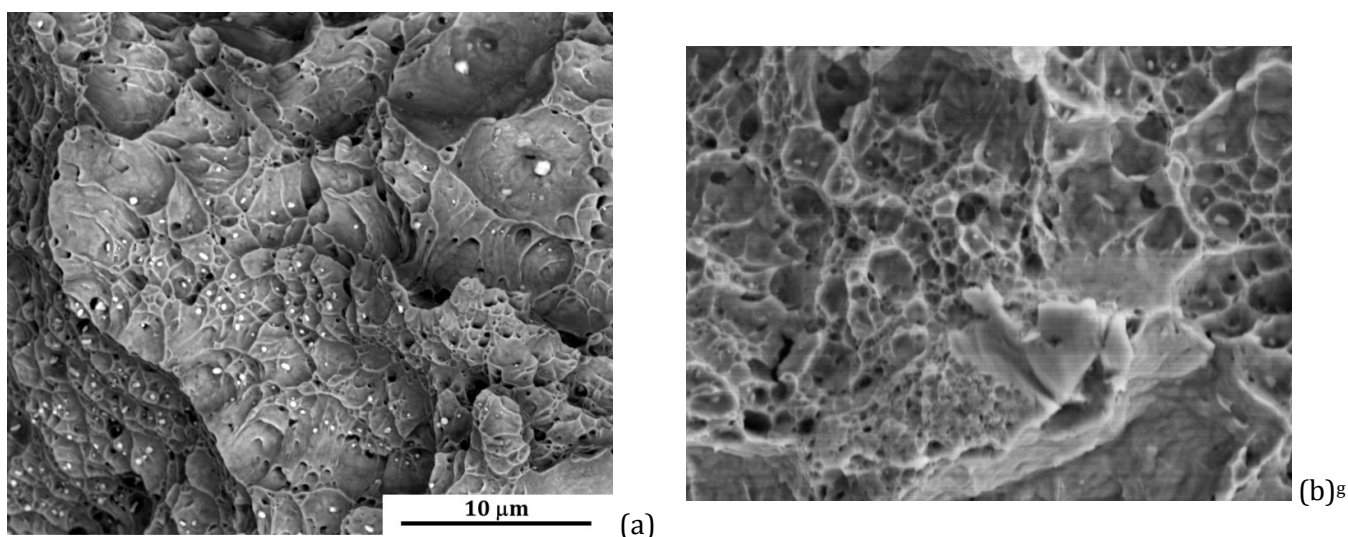


Figure 3.39 – Faciès de rupture au MEB d'éprouvettes de traction (a) et de ténacité (b) austénitisées à 1020°C

^f : Données QuesTek

^g : Courtesy from QuesTek

Le signal dérivé de l'analyse en dilatométrie confirme une mise en solution dans une gamme de température comprise entre 980°C et 1020°C (voir Figure 3.40) et l'intérêt d'une mise en solution à plus haute température.

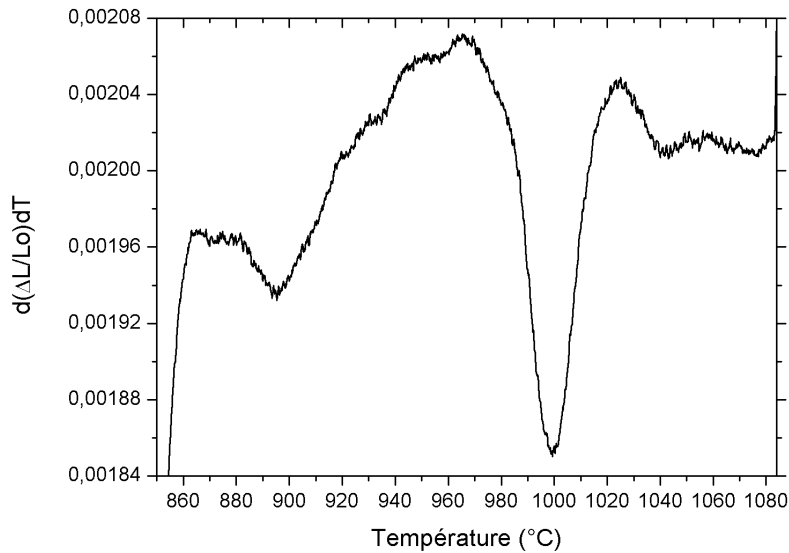


Figure 3.40 – Signal dérivé en fonction de la température lors d'un traitement de mise en solution de la nuance M54® à 7°C/min

Cette mise en solution pourrait correspondre au solvus des carbures de type M_6C d'après le résultat issu d'un calcul ThermoCalc® (voir Figure 3.41).

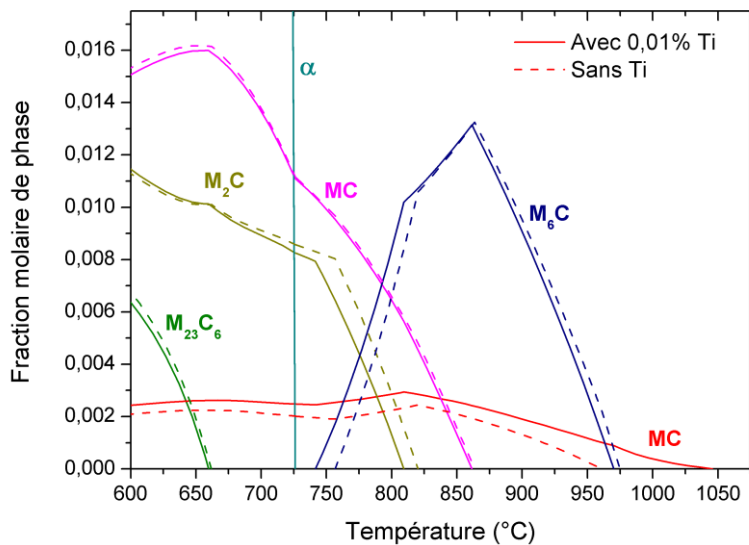


Figure 3.41 – Fraction molaire de phase en fonction de la température dans la nuance Ferrium® M54® avec 0,01% de titane et sans titane calculée avec la base TCFE3 de ThermoCalc®

Toujours d'après les résultats issus de la simulation ThermoCalc®, seuls des carbures de type MC pourraient subsister au-delà de 1050°C. Des carbures non dissous riches en titane sont justement observés après une mise en solution à 1060°C (voir Figure 3.42). Ces carbures possèdent une taille moyenne d'environ 70nm.

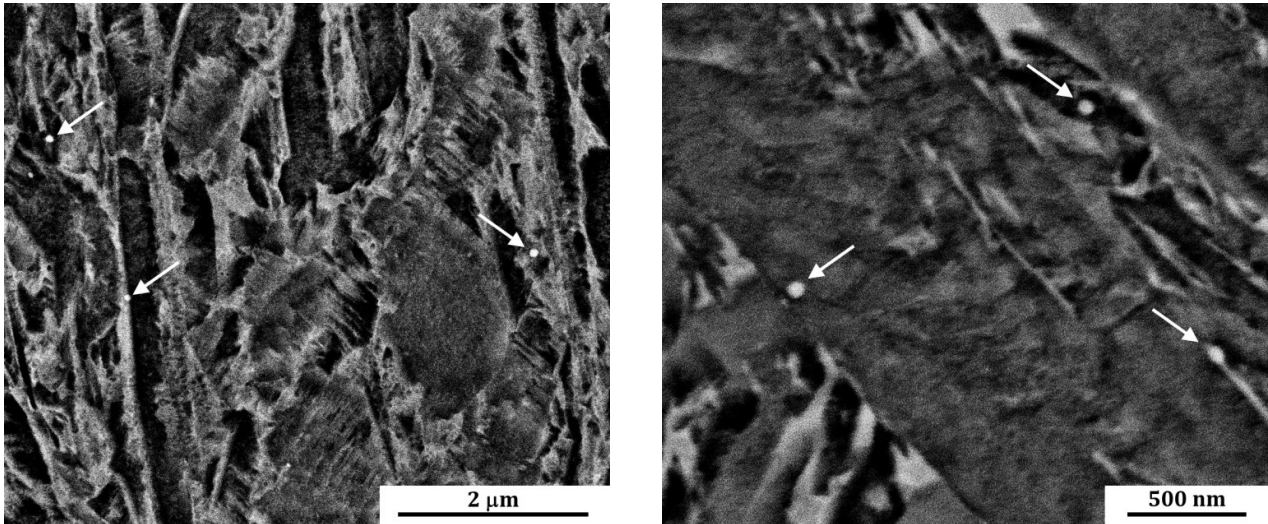


Figure 3.42 - Carbures non dissous observés au MEB sur des échantillons bruts de trempe après une mise en solution à 1060°C

Dans une seconde étape, ces carbures sont extraits par dissolution chimique de la matrice à l'état trempé[142,143]. Le diffractogramme de rayons X de la poudre révèle des carbures MC cubiques à faces centrées (voir Figure 3.43). Le décalage des pics par rapport à la référence (différence significative du paramètre de maille) montre que ces carbures ne contiennent pas exclusivement du titane.

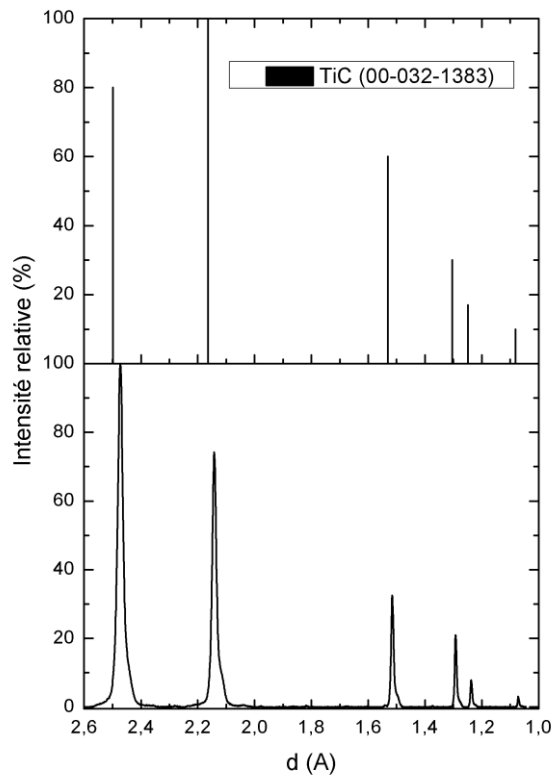


Figure 3.43 - Diffractogramme de rayons X de la poudre extraite par dissolution sélective d'un échantillon trempé comparé avec la fiche JCPDS des carbures TiC

La composition expérimentale des carbures est calculée à l'aide du diffractogramme de rayons X de la poudre de carbures extraits (voir Figure 3.44) et de la composition chimique approximative mesurée par EDS. En effet, la composition chimique est ajustée pour que l'écart entre le diffractogramme théorique (calculé par une loi de mélange entre les paramètres de mailles des différents carbures de structure cubique à faces centrées contenant du titane, vanadium, molybdène et tungstène) et expérimental soit minimal à l'aide de la méthode des moindres carrés et en utilisant comme composition de départ la composition chimique des carbures mesurée par EDS.

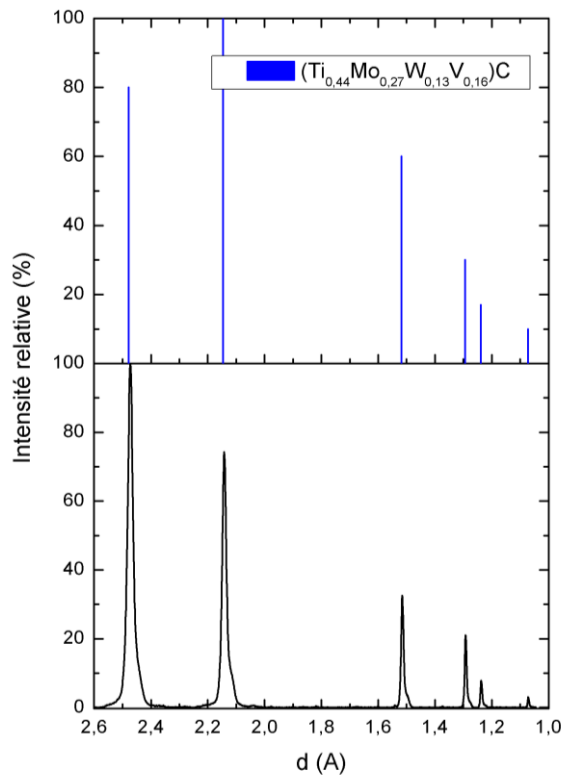


Figure 3.44 – Diffractogramme de rayons X de la poudre extraite par dissolution sélective d'un échantillon trempé comparé avec le diffractogramme de rayons X calculé des carbures MC d'après la composition mesurée par EDS

La composition expérimentale des carbures MC obtenue est ainsi proche de celle donnée par ThermoCalc® : $(\text{Ti}_{0.44}\text{V}_{0.16}\text{Mo}_{0.27}\text{W}_{0.13})\text{C}$ au lieu de $(\text{Ti}_{0.55}\text{V}_{0.24}\text{Mo}_{0.16}\text{W}_{0.05})\text{C}$ pour celle calculée.

Ces carbures MC présents dans la nuance M54® sont très efficaces pour contrôler et limiter la taille de grain puisque cette dernière n'évolue pas entre une mise en solution pendant une heure à 900°C et 1100°C (voir Figure 3.45). La taille de grain est cependant assez dispersée dans les deux cas avec une taille moyenne de $81\pm 39\mu\text{m}$ à 900°C et de $79\pm 38\mu\text{m}$ à 1100°C.

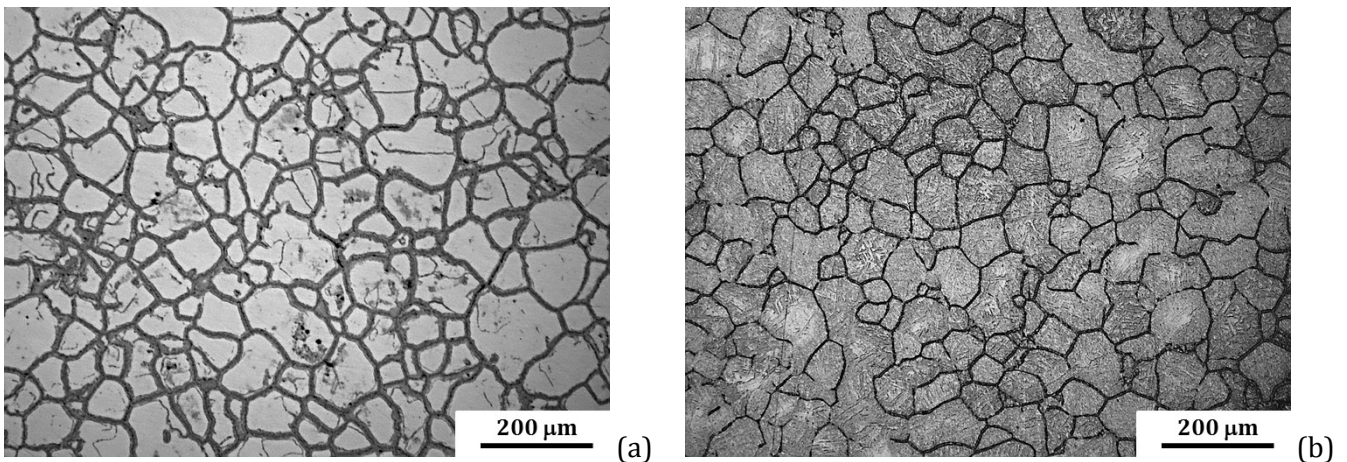


Figure 3.45 – Taille de grain austénitique après une mise en solution d'une heure à 900°C (a) et 1100°C (b)

Dans le cas des aciers à outils, Bate[144] propose une relation reliant la fraction volumique de précipités F_v nécessaire à la tenue du grain austénitique, le rayon moyen de ces précipités r et la taille de grain D :

$$D = \frac{4r}{3F_v} \quad (3-11)$$

D'après cette relation, une fraction volumique de 0,06% de carbures MC est nécessaire pour que la taille de grain reste stable à la mise en solution. En accord avec la composition chimique des carbures MC déterminée expérimentalement, et en admettant que tout le titane forme des carbures MC, un ajout de 0,013% massique de titane doit être réalisé pour que les carbures de type MC soient efficaces. Ce taux théorique est en accord avec le taux de titane de 0,01% mesuré par spectrométrie à étincelle dans la nuance M54® (cf. p.41).

D'après un calcul avec le logiciel ThermoCalc®, l'addition d'une très faible quantité de titane (0,01% massique) décale la température de solvus des carbures MC d'environ 100°C (voir Figure 3.41), ce qui est bien cohérent avec le fait que des carbures MC riches en titane soient retrouvés à l'état trempé.

La précipitation qui contrôle la taille de grain est différente de celle qui précipite au revenu et qui est donc responsable des tenues mécaniques requises pour l'application. Cette « double » précipitation est nécessaire, car dans le cas où les carbures qui tiennent le grain à l'austénitisation et ceux qui permettent d'accéder à la résistance mécanique requise au revenu consomment les mêmes éléments d'alliages contenus dans la matrice, la précipitation sera dispersée de manière hétérogène dans la matrice martensitique. En effet, la précipitation au revenu aura lieu préférentiellement sur les carbures non complètement dissous à la mise en solution ou dans les zones enrichies en éléments d'alliages[145]. Cette répartition hétérogène de la précipitation est à éviter aussi bien pour la tenue mécanique que pour la ténacité.

L'idée d'une fine précipitation de carbures MC qui contrôle la taille de grain à la mise en solution a été émise par Olson[22] et Gore et al.[38] dans la nuance AF1410 (cf. p.13). Des particules nanométriques de type (Ti,Mo)(C,N) contrôlent la taille de grain austénitique dans cet acier et permettent d'éviter sa croissance exagérée de façon à remettre en solution les carbures de plus grandes tailles en fraction volumique importante et d'augmenter ainsi la ténacité[41].

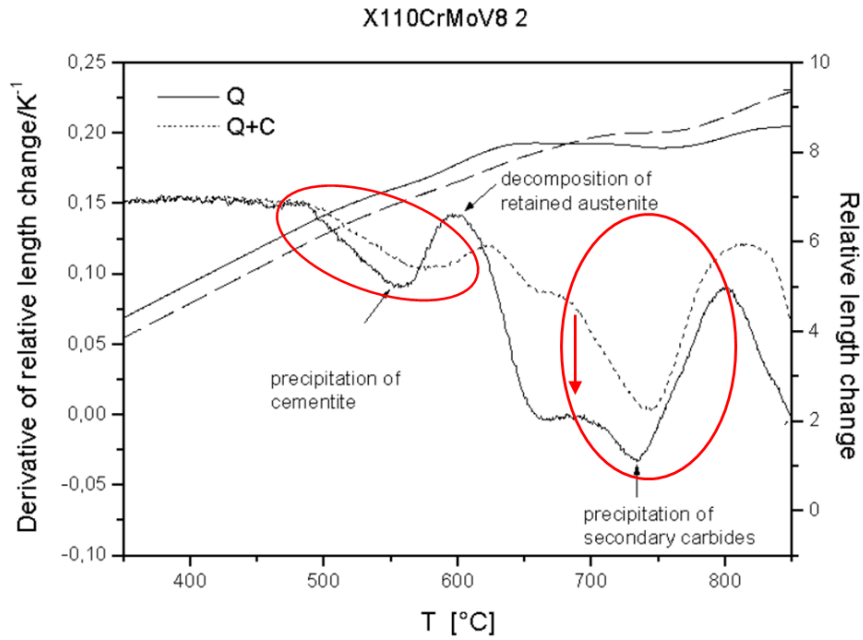
Synthèse :

Les propriétés mécaniques après revenu sont très stables en fonction des paramètres de la mise en solution. La présence de précipités nanométriques MC riches en titane qui contrôlent la taille de grain améliore cette stabilité, à l'image des mécanismes décrits par Kantner[21]. Une mise en solution totale des carbures de nature chimique différente que ceux précipitant au revenu, de taille plus importante et en fraction volumique élevée peut ainsi permettre une précipitation fine et dispersée au revenu, une fois le traitement par le froid réalisé.

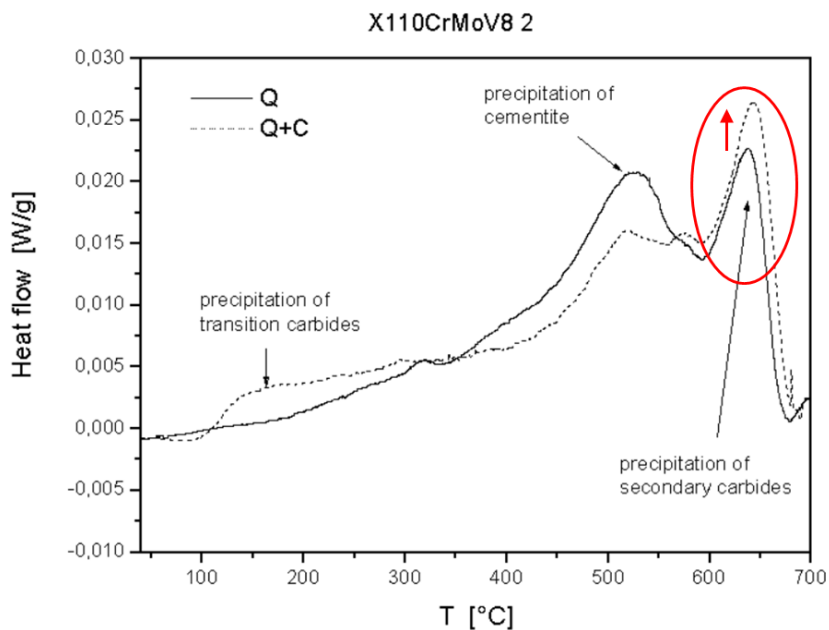
III.2 Influence du traitement par le froid

Le but du traitement par le froid est de réduire au maximum le taux d'austénite résiduelle sans aucun effet direct attendu sur la précipitation au revenu. Cependant, plusieurs auteurs observent une précipitation plus importante de carbures fins au revenu lorsque l'acier subit un traitement cryogénique[146–151].

La transformation martensitique génère des distorsions de réseau importantes et une densité de dislocations très élevée est obtenue. Après le traitement cryogénique, la proportion d'austénite est très réduite et donc quasiment l'ensemble du carbone se retrouve en sursaturation dans la matrice martensitique. Le carbone est notamment piégé par les dislocations issues de la trempe, ce qui entraîne une formation d'amas sur ces sites privilégiés. Ces amas forment des sites de germination préférentiels lors du revenu ultérieur[147]. En effet, Li et al.[148] observent une densité de précipités entre 3 et 5 fois plus élevée après un traitement par le froid à -196°C que sans traitement par le froid dans un acier allié à forte teneur en vanadium. Huang et al.[150] estiment également que la fraction volumique de carbures passe de 5% à 11% volumique quand un acier à outils de type M2 subit un traitement cryogénique. Pellizzari et Molinari[151] mettent en évidence la précipitation plus intense des carbures de fer et des carbures secondaires par dilatométrie et ATD au revenu d'un acier à outils ayant subi un traitement par le froid (voir Figure 3.46).



(a)



(b)

Figure 3.46 - Comparaison des signaux de dilatométrie (a) et d'ATD (b) du revenu d'un acier à outils X110CrMoV82 sans traitement cryogénique (ligne pleine) et avec traitement à -196°C (ligne pointillée)[151]

Pour un acier de composition plus proche de la nuance M54®, un phénomène similaire est observé dans l'acier AerMet® 100 par Gruber et al.[84]. Le pic de précipitation de la cémentite en dilatométrie (2) est beaucoup plus intense pour l'échantillon avec traitement par le froid qu'en son absence (voir Figure 3.47). Cette différence se retrouve ensuite sur la précipitation de carbures alliés (3) qui est également plus intense pour l'échantillon avec traitement par le froid, même si l'écart est moins marqué que pour la cémentite. Les mesures de dureté en fonction de la température de revenu sont également plus élevées pour l'échantillon avec traitement par le

froid, jusqu'à la température de revenu correspondant à la précipitation des carbures alliés. Au-delà, l'écart s'estompe.

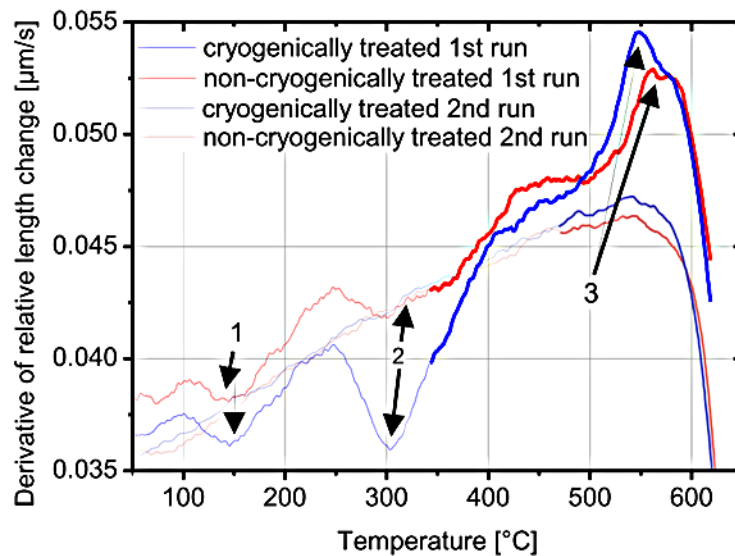


Figure 3.47 – Dérivée du signal de dilatométrie au revenu d'échantillons avec traitement par le froid à -73°C (bleue) et sans traitement par le froid (rouge) chauffés à 20°C/min dans la nuance AerMet® 100[84]

Les auteurs attribuent les écarts entre l'échantillon avec traitement par le froid et sans traitement par le froid à la quantité d'austénite résiduelle. En effet, dans l'échantillon sans traitement par le froid, le taux d'austénite résiduelle est plus important, celle-ci capte une partie du carbone ce qui influence directement la précipitation de carbures au revenu qui devient moins intense. Ce phénomène est bien visible sur la cémentite mais s'estompe à plus haute température, lors de la formation des carbures alliés. Les auteurs n'expliquent pas cette différence qui pourrait toutefois être attribuée à la déstabilisation de l'austénite pour des températures supérieures à 400°C. La précipitation de carbures aux températures élevées serait alors comparable, dans une certaine mesure, indépendamment du traitement par le froid.

Les essais de l'influence du traitement par le froid sur la précipitation de carbures au revenu dans la nuance M54® ne montrent pas les mêmes évolutions. En effet, en fonction du traitement par le froid appliqué, les signaux au revenu en ATD et en dilatométrie sont identiques (voir Figure 3.48).

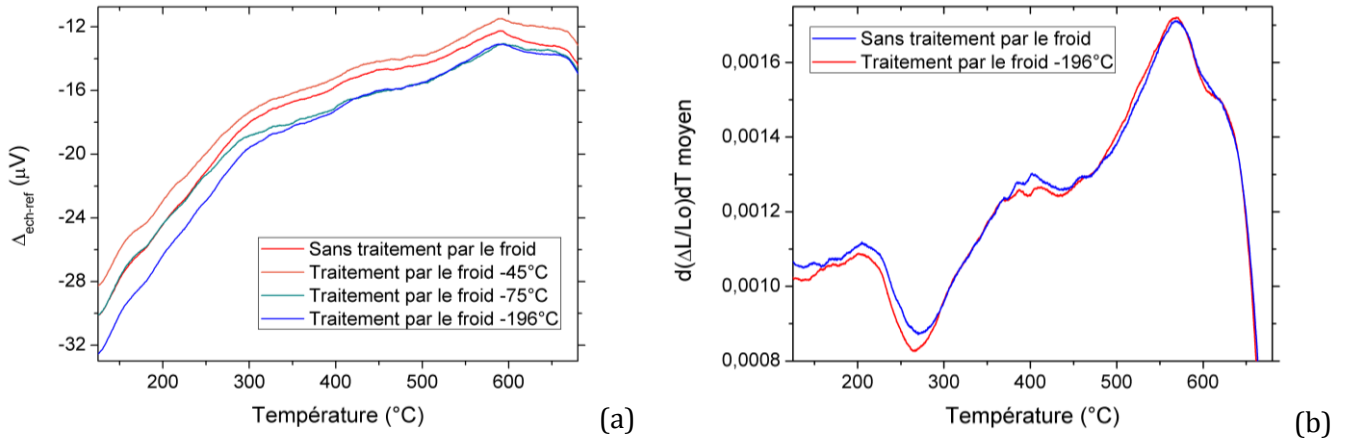


Figure 3.48 – Influence du traitement par le froid sur les signaux au revenu en ATD (a) et dilatométrie (b), chauffés à 5 $^{\circ}C/min$

De plus, la fraction volumique de carbures après un traitement par le froid à -45 $^{\circ}C$ ou -75 $^{\circ}C$, et revenu à 516 $^{\circ}C$ pendant 10h, est similaire d'après les mesures de DNPA (voir Tableau 3.12).

Température de traitement par le froid ($^{\circ}C$)	-45	-75
Fraction volumique de carbures (%)	3,1	2,9

Tableau 3.12 – Fraction volumique de carbures après revenu mesurée par DNPA pour deux températures de traitement par le froid (-45 $^{\circ}C$ et -75 $^{\circ}C$)

Le taux de carbone plus bas dans la nuance M54® comparativement aux aciers à outils pourrait certainement limiter l'effet du traitement par le froid sur les carbures. Le phénomène observé pour la nuance AerMet® 100 reste à étudier de façon plus détaillée. Des mesures en DNPA ou SAT pourraient être réalisées pour obtenir une mesure comparative de la fraction volumique de précipités avec et sans traitement par le froid.

Malgré une précipitation similaire en fonction du traitement par le froid dans la nuance M54® (voir Tableau 3.12), les propriétés en traction après revenu, et notamment la limite d'élasticité, varient de façon très significative en fonction de la température de traitement cryogénique (voir Figure 3.49). Indépendamment d'un paramètre microstructural lié à la précipitation de carbures, le traitement par le froid semble donc influencer cette propriété.

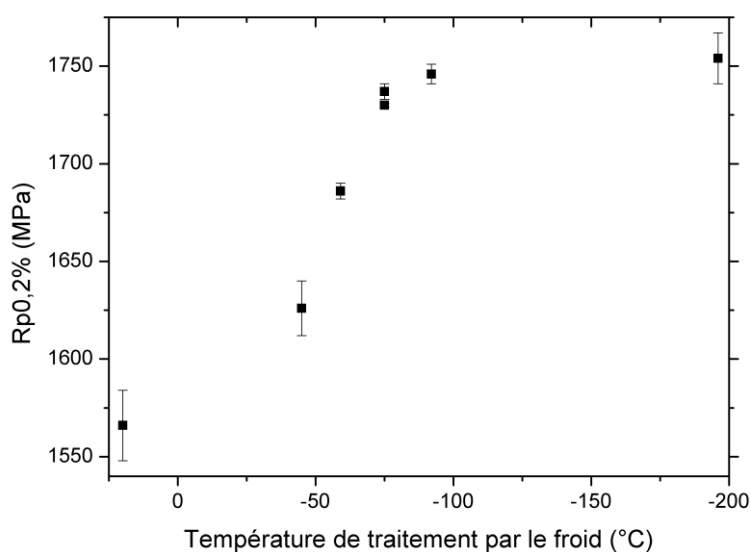


Figure 3.49 – Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température de traitement par le froid

III.3 Conclusion

Pour résumer les apports majeurs de cette troisième partie, l'étude de l'influence des paramètres de traitement thermique avant revenu confirme la stabilité de la précipitation de type M_2C au revenu caractérisée précédemment. En effet, les conditions du traitement de mise en solution ($\pm 15^\circ C$ pour la température de mise en solution, avec ou sans palier, avec une large gamme de vitesse de chauffe), n'influencent pas ou peu les propriétés mécaniques en traction. La présence de carbures MC riches en titane permet de dissoudre efficacement la majorité des carbures « grossiers » lors de l'austénitisation ce qui conduit à l'obtention d'une précipitation fine et dispersée au revenu. Il est constaté également que le traitement par le froid après mise en solution n'impacte pas significativement la précipitation au revenu. Cependant, les variations très importantes de la limite d'élasticité indiquent que le traitement par le froid doit être maîtrisé et que son impact sur la microstructure nécessite une investigation supplémentaire qui fait l'objet du chapitre suivant.

IV Synthèse

L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'influence des conditions de traitement thermique sur la précipitation de carbures afin de contrôler et de maîtriser les propriétés qui en découlent.

Les carbures alliés sont obtenus lors d'un revenu à $516^\circ C$ après des étapes de précipitation et de remise en solution de la cémentite qui se succèdent à des températures inférieures. La composition chimique modifiée de la nuance M54®, par rapport aux nuances de la même famille,

n'a pas pour effet de modifier la séquence de précipitation au revenu. En revanche, la température du pic de propriétés dans la nuance M54® est plus élevée. Ce phénomène peut être associé à la précipitation intensive de carbures alliés de taille nanométrique. L'intensité de la précipitation est elle-même liée à la dissolution quasi complète de la cémentite au cours du revenu.

La composition riche en tungstène des carbures M_2C , déterminée par sonde atomique, dans la nuance M54® permet en effet de réduire le taux de cémentite. Ce mécanisme trouve son origine dans la vitesse de précipitation limitée des carbures alliés en raison du faible coefficient de diffusion du tungstène. Des temps de revenu longs (10h) peuvent ainsi être réalisés afin de dissoudre quasi totalement la cémentite, sans que les carbures alliés présentent une coalescence trop accentuée. Ainsi, même après 10h de revenu à 516°C, ceux-ci mesurent environ 10nm x 1nm avec une fraction volumique importante de l'ordre de 3%, ce qui permet de maintenir une résistance à la traction et une limite d'élasticité élevées. La structure cristalline des carbures n'a toutefois pas été déterminée avec précision après ce revenu. En effet, que ce soit en diffraction électronique ou en DRX conventionnelle et synchrotron, le signal diffracté est trop faible. Même si les carbures présentent un ordre cristallin (analyses MET), la morphologie très allongée avec une largeur très faible (empilement de quelques plans atomiques) associée à une fraction volumique limitée ne semblent donc pas favorables à une détection par DRX. La cinétique de précipitation lente des carbures M_2C au revenu a pour conséquence d'une part d'améliorer la ténacité en raison de la dissolution quasi-totale de la cémentite et d'autre part de conserver une résistance à la traction maximale pour une gamme de conditions de revenu très large. Ces deux aspects constituent les principaux avantages de l'acier M54® par rapport aux nuances de la même famille.

Les conditions de traitement thermique avant revenu ont également très peu d'impact sur la précipitation finale. Les propriétés en traction après revenu semblent très peu dépendantes de la vitesse de chauffage et des températures de palier au cours de la montée en température lors de l'austénitisation ainsi que de la température d'austénitisation dans une gamme relativement large. La présence de carbures MC riches en titane à l'austénitisation, qui évitent la croissance exagérée du grain austénitique tout en permettant une mise en solution efficace des carbures majoritaires, contribue fortement à l'amélioration du compromis R_m/K_{IC} de la nuance M54®.

En revanche, les propriétés mécaniques varient en fonction du traitement par le froid appliqué, sans que des différences de précipitation ne soient mises en évidence. Un autre paramètre microstructural est donc à l'origine de ces variations de propriétés. L'évolution du

taux d'austénite en fonction de la température de traitement par le froid (voir Figure 3.50) laisse suggérer un lien entre les deux et sera étudié en détail dans le prochain chapitre.

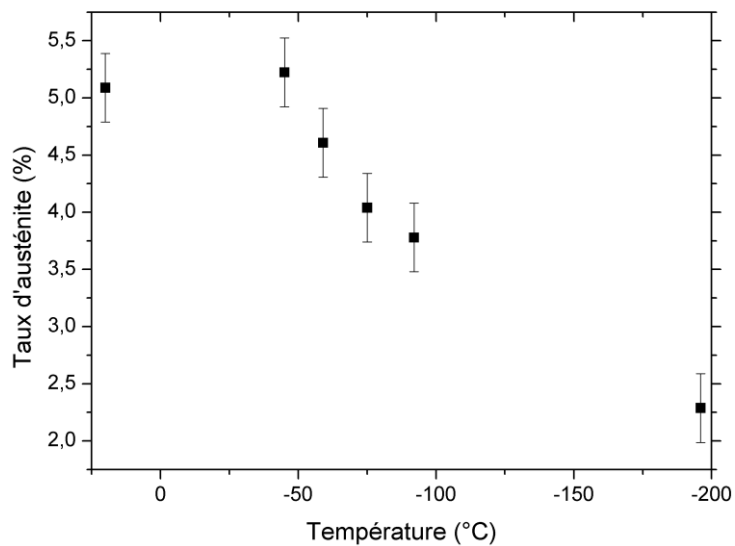


Figure 3.50 - Évolution de la fraction d'austénite après revenu en fonction de la température de traitement par le froid

Chapitre 4 Évolution du taux d'austénite au cours du traitement thermique et son impact sur les propriétés mécaniques

Les propriétés en traction ne présentent pas de variabilité en fonction des conditions de revenu et de mise en solution dans la nuance M54® grâce à la précipitation de carbures M_2C stables. Cependant, la limite d'élasticité varie de manière significative lorsque le traitement par le froid est modifié, sans évolution de la précipitation de carbures. Cette étape du traitement thermique est utilisée pour diminuer le taux d'austénite résiduelle. L'évolution du taux d'austénite au cours du traitement thermique sera donc présentée, puis son impact sur les propriétés mécaniques sera ensuite décrit. Enfin, les conditions critiques de traitement thermique engendrant une chute de la limite d'élasticité seront déterminées. L'objectif est de préconiser un traitement thermique amélioré permettant d'éviter la variabilité de la limite d'élasticité.

I Évolution du taux d'austénite au cours du traitement thermique

Deux types d'austénite peuvent être présents dans les aciers : l'austénite résiduelle et l'austénite de réversion. L'austénite de réversion précipite au revenu avec une composition riche en éléments gammagènes et une morphologie contrôlée. L'austénite de réversion est plus stable que l'austénite résiduelle, qui a une composition proche de la matrice ferritique et dont la morphologie n'est pas maîtrisée. L'impact de ces deux types d'austénite sur les propriétés mécaniques est donc différent. La formation d'austénite de réversion dans la nuance M54® est donc analysée et comparée aux nuances de la même famille. Plus en amont dans les étapes du traitement thermique, les paramètres du traitement par le froid sont étudiés afin de déterminer ceux influençant le taux d'austénite résiduelle dans la nuance M54®. Notamment, le temps et la température entre la trempe et le traitement par le froid sont examinés afin d'identifier si ces paramètres influencent la stabilité de l'austénite résiduelle.

I.1 Formation d'austénite de réversion

La précipitation d'austénite de réversion au revenu dans la nuance M54® est analysée à partir des mesures d'aimantation spécifique à saturation, obtenues au sigmamètre. Les mesures sont réalisées après revenu suivant différents temps et températures. Jusqu'à 550°C pendant 1h de revenu et jusqu'à 10h de revenu à 516°C, l'aimantation spécifique à saturation a tendance à augmenter de façon modérée (voir Figure 4.1).

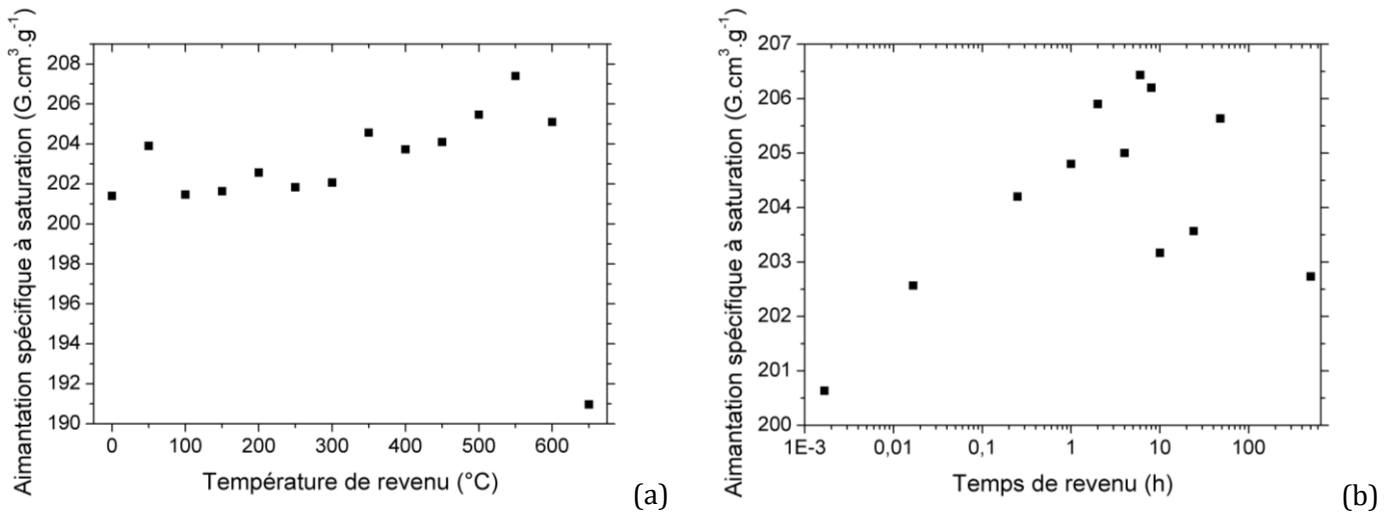


Figure 4.1 - Évolution de l'aimantation spécifique à saturation en fonction de la température de revenu pendant 1h de traitement (a) et du temps de revenu à 516°C (b)

Notamment, l'aimantation à saturation après 10h de revenu à 516°C est plus élevée de 2,3% par rapport au brut de trempe (voir Tableau 4.1).

	Brut de trempe	Revenu 516°C/10h	Écart (%)
Aimantation spécifique à saturation (G.cm ³ .g ⁻¹)	200,6	205,3	2,3

Tableau 4.1 - Évolution de l'aimantation spécifique à saturation au brut de trempe et après 10h de revenu à 516°C

Cette augmentation de l'aimantation à saturation est due à la précipitation des carbures qui captent des éléments non magnétiques de la matrice, tels que le molybdène et le chrome, à l'image des résultats décrits par Haidemenopoulos[44]. La matrice devient ainsi légèrement plus riche en fer et en nickel et l'aimantation augmente quand le taux d'éléments carburigènes dans la matrice diminue (voir Figure 4.2). En effet, le moment magnétique moyen par atome peut être calculé selon l'équation suivante, décrite au Chapitre 2 :

$$\bar{\mu} = \mu_{Fe}^0 + \Delta\mu_{Fe-Ni}C_{Ni} + \Delta\mu_{Fe-Co}C_{Co} + \left. \frac{d\mu}{dC} \right|_W C_W + \left. \frac{d\mu}{dC} \right|_V C_V + \left. \frac{d\mu}{dC} \right|_{Cr} C_{Cr} + \left. \frac{d\mu}{dC} \right|_{Mo} C_{Mo} \quad (4-1)$$

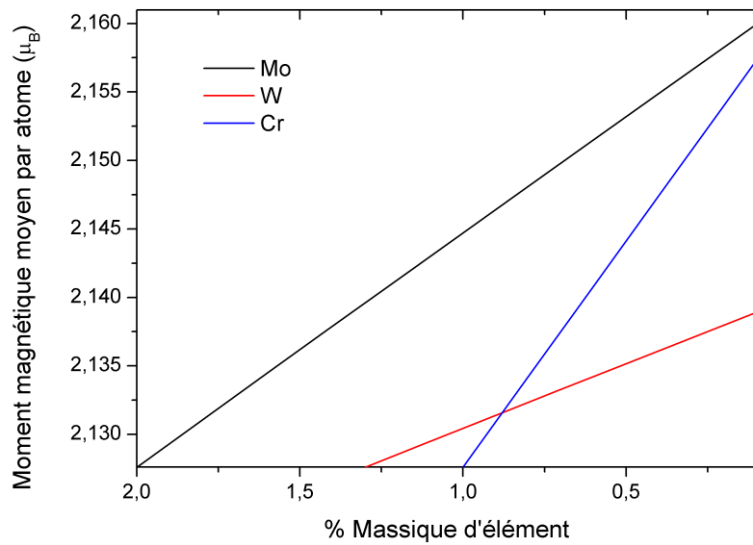


Figure 4.2 – Évolution du moment magnétique moyen par atome calculé à l'aide de l'équation (4-1) en fonction du pourcentage massique d'éléments dans la matrice

En revanche, la précipitation de carbures, qui agissent comme des « trous magnétiques » dans la matrice, devrait conduire à une baisse de l'aimantation à saturation. Cependant, tous les échantillons revenus présentent une aimantation à saturation plus élevée que les échantillons bruts de trempe. Deux phénomènes peuvent expliquer cette hausse :

- 1) La transformation de l'austénite : a) résiduelle par décomposition au cours du revenu[19] ; b) résiduelle et/ou de réversion lors du refroidissement après revenu[125] (peu probable pour la réversion qui est plus stable).
- 2) L'enrichissement relatif de la matrice en éléments magnétiques.

La courbe de dilatométrie lors du refroidissement après un revenu de 10h à 516°C ne montre aucune dilatation synonyme de formation de martensite fraîche (voir Figure 4.3).

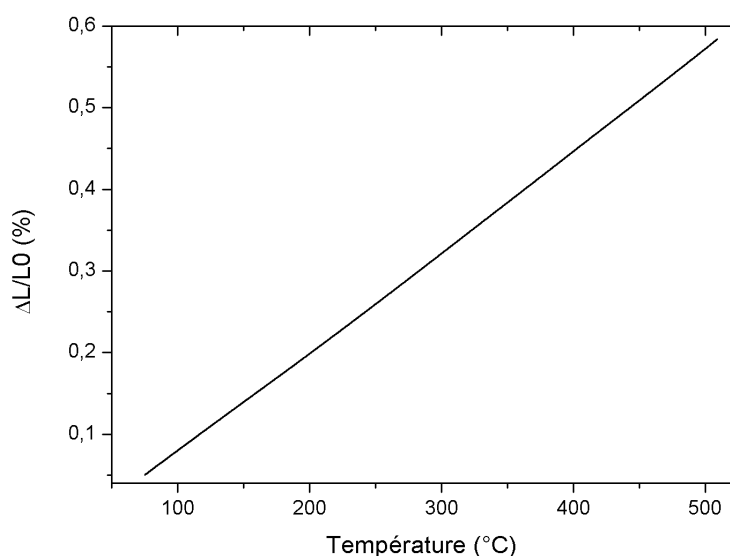


Figure 4.3 – Signal de dilatométrie au refroidissement à 5°C/min après un revenu 10h/516°C d'un échantillon standard

La hausse de l'aimantation à saturation entre l'état brut de trempe et l'état revenu n'est donc pas due à la transformation de l'austénite en martensite fraîche lors du refroidissement. L'éventuelle décomposition de l'austénite résiduelle au revenu ou l'enrichissement relatif de la matrice en éléments magnétiques sont donc à l'origine de la hausse de l'aimantation à saturation. Ces effets sont donc plus importants que la formation de « trous magnétiques ». De plus, l'équation (4-1) est sans doute approximative car l'effet n'est pas linéaire d'après les mesures d'aimantation à saturation réalisées. En revanche, il semble établi que l'austénite de réversion ne se forme pas au cours du revenu à 516°C pendant 10h de la nuance M54®.

Au-delà de 550°C et 10h de revenu à 516°C, l'aimantation à saturation diminue (voir Figure 4.1). La formation d'austénite de réversion, de nature paramagnétique[47], est la cause de cette baisse d'aimantation, également décrite par Haidemenopoulos[44]. Cependant, même après 500h de revenu à 516°C, la baisse d'aimantation est relativement faible, ce qui traduit une très faible formation d'austénite de réversion. En revanche, à 650°C la chute est beaucoup plus nette, ce qui traduit un taux d'austénite formé bien plus important, en accord avec les mesures de dilatométrie (cf. p.84).

Un essai de double revenu est réalisé sur des échantillons traités par Safran Landing Systems pour confirmer l'absence d'austénite de réversion (les traitements thermiques sont décrits en fin de chapitre, au Tableau 4.11). Après un premier revenu à 465°C pendant 124h, censé provoquer la précipitation de carbures (équivalent à un revenu de 4h40min à 516°C d'après l'équation d'Hollomon[152]), les échantillons ont subi un second revenu à 516°C

pendant 10h. Le taux d'austénite n'évolue pas entre les deux revenus (voir Tableau 4.2) et confirme que l'austénite de réversion ne se forme pas au revenu à 516°C pendant 10h.

Revenu	Taux d'austénite après revenu (%)	
	465°C/124h	465°C/124h+516°C/10h
Traitement thermique #6	3,9	3,7
Traitement thermique #3	1,7	1,9

Tableau 4.2 - Évolution du taux d'austénite après un double revenu 465°C/124h-516°C/10h dans deux échantillons avec des taux d'austénite différents (ces taux différents sont dus à des variations de traitement par le froid)

Comparaison avec les nuances AerMet® 100 et AF1410 :

Dans la nuance AF1410, de l'austénite de réversion se forme au revenu d'après les travaux de Montgomery[26]. En effet, le taux d'austénite mesuré par DRX augmente à partir de 510°C (voir Figure 4.4).

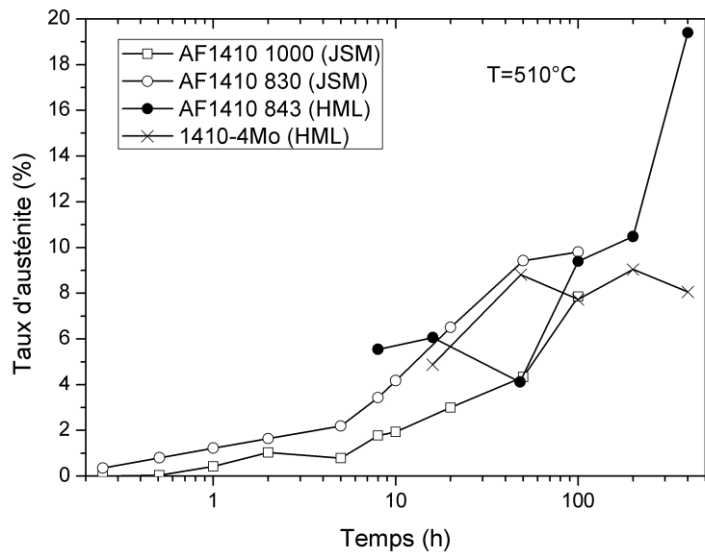


Figure 4.4 - Évolution du taux d'austénite déterminé par DRX en fonction du temps de revenu à 510°C pour la nuance AF1410 austénitisée à 830°C et 1000°C[26]

Gruber[85] et Ayer[74] révèlent également la formation d'austénite au revenu dans la nuance AerMet® 100. La formation débute aux alentours de 450°C d'après la Figure 4.5.

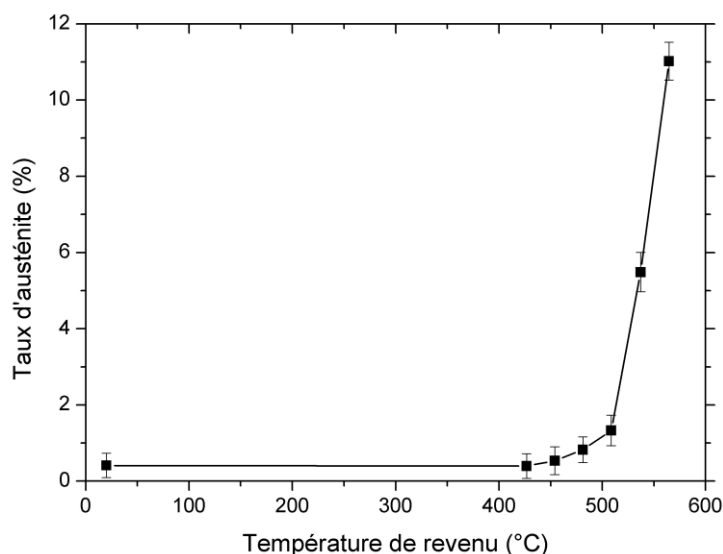


Figure 4.5 - Évolution de la fraction volumique d'austénite de réversion déterminée par DRX en fonction de la température de revenu dans la nuance AerMet® 100[74]

Contrairement à la nuance M54®, de l'austénite de réversion se forme au revenu dans les nuances AerMet® 100 et AF1410 à partir de 450°C et 510°C respectivement. La littérature fait état de deux sites préférentiels de formation de l'austénite de réversion : proche des carbures M_2C due à un enrichissement local en nickel[17,82], ou à partir de l'austénite résiduelle déjà présente[85,87]. Cependant, le point de transformation A_{c1} , à partir duquel l'austénite se forme au chauffage, est beaucoup plus élevé pour la nuance M54® que pour les nuances AerMet® 100 et AF1410 (voir Tableau 4.3). En effet, le taux d'éléments gammagènes est plus bas dans la nuance M54®, notamment en cobalt[16]. Si la précipitation de carbures au revenu modifie localement la composition de l'acier et peut abaisser le point A_{c1} , la différence de température par rapport à celle du revenu standard reste trop élevée dans la nuance M54®, beaucoup plus que dans les nuances AerMet® 100 et AF1410 (voir Tableau 4.3), pour que de l'austénite de réversion puisse se former.

Nuance	M54®	AerMet® 100	AF1410
A_{c1} (°C)	800[153]	574[154]	628[155]
T_{revenu} (°C)	516	482	510
$\Delta A_{c1} - T_{\text{revenu}}$ (°C)	284	92	118

Tableau 4.3 - Comparaison des points de transformation A_{c1} et des températures de revenu des différentes nuances à précipitation de carbures secondaires

Synthèse :

Le revenu dans la nuance M54® ne permet pas la formation d'austénite de réversion en-dessous de 550°C et n'influence donc pas le taux d'austénite global, contrairement aux nuances AerMet® 100 et AF1410. Les taux d'austénite présentés par la suite sont donc des taux d'austénite résiduelle mesurés après revenu. La présence de cette austénite est liée à une transformation incomplète lors de la trempe et du traitement par le froid. Cette étape du traitement thermique est étudiée dans les parties suivantes.

I.2 Transformation martensitique lors du traitement cryogénique

Le traitement cryogénique consiste à refroidir les éprouvettes après la trempe à l'huile afin de réduire le taux d'austénite résiduelle qui s'élève à environ 9% après cette étape. Deux paramètres peuvent être modifiés : la température de traitement et le temps de traitement. Le plan d'essais pour tester l'effet de ces variables sur la transformation martensitique est le suivant (voir Tableau 4.4) :

Paramètres	$t_{\text{cryogénique à } -75^{\circ}\text{C}} \text{ (h)}$	$T_{\text{cryogénique pendant 2h}} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$
Essais	1 ; 1,5 ; 2 ; 3 ; 4 ; 8	sans ; -45 ; -60 ; -75 ; -90 ; -196

Tableau 4.4 - Plan d'essais pour l'étude des effets du temps et de la température de traitement cryogénique sur la transformation martensitique

I.2.a. Influence du temps de traitement par le froid

Le taux d'austénite après revenu varie très peu en fonction du temps de traitement par le froid (voir Figure 4.6).

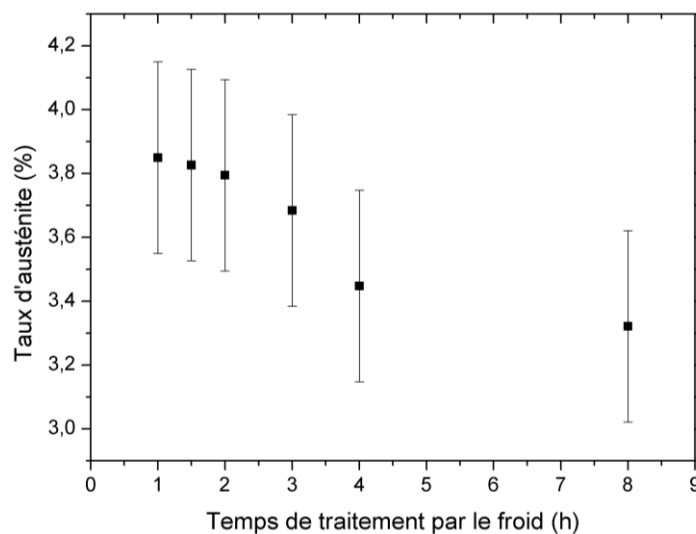


Figure 4.6 - Évolution du taux d'austénite en fonction du temps de traitement par le froid à -75°C

En effet, entre deux traitements cryogéniques, l'un de 1h et l'autre de 8h, le taux d'austénite diminue seulement de 0,5% en valeur absolue. La transformation martensitique est peu influencée par le temps de traitement par le froid pour la nuance M54[®] contrairement aux observations de Villa et al.[156] dans un acier AISI 632 (0,09%C-15,5%Cr-7,1%Ni-0,8%Mn-0,6%Si-2,1%Mo-0,4%Cu-1,2%Al). Des temps de traitement par le froid courts peuvent donc être réalisés sans modifier le taux d'austénite résiduelle. Cela correspond bien à la recommandation donnée par QuesTek[88] avec une durée d'1h minimum.

I.2.b. Influence de la température de traitement par le froid

La température de traitement par le froid a en revanche beaucoup plus d'impact que le temps de traitement par le froid sur la transformation martensitique (voir Figure 4.7).

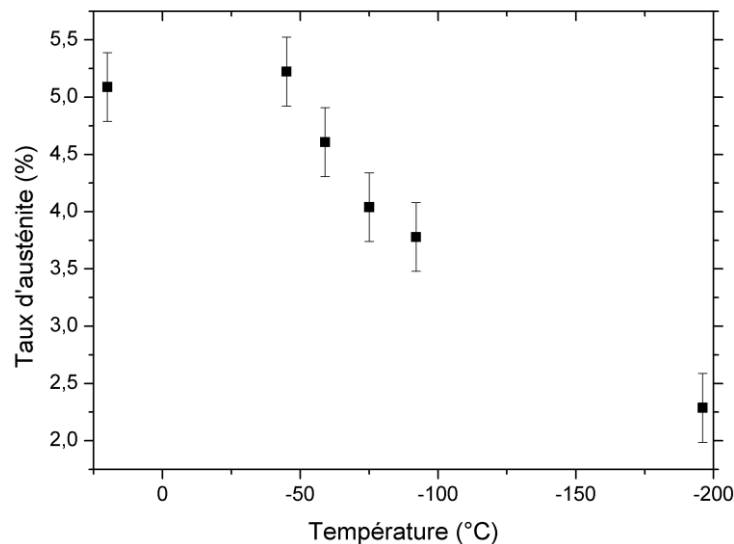


Figure 4.7 - Évolution du taux d'austénite après revenu en fonction de la température de traitement par le froid pendant 2h

En effet, à partir de -45°C, le taux d'austénite décroît de façon quasi exponentielle en fonction de la température de traitement par le froid. La proportion de phase transformée est décrite en fonction de la température de trempe par la relation de Koistinen et Marburger[157] :

$$p = 1 - \exp[-0,011(M_s - T)] \quad (4-2)$$

Afin de vérifier si les points expérimentaux suivent la loi de Koistinen et Marburger, le point de début de transformation martensitique M_s doit être déterminé.

Le point M_s est mesuré expérimentalement par dilatométrie. La méthode des tangentes sur la courbe dérivée du signal de dilatométrie au refroidissement après la mise en solution est utilisée (voir Figure 4.8).

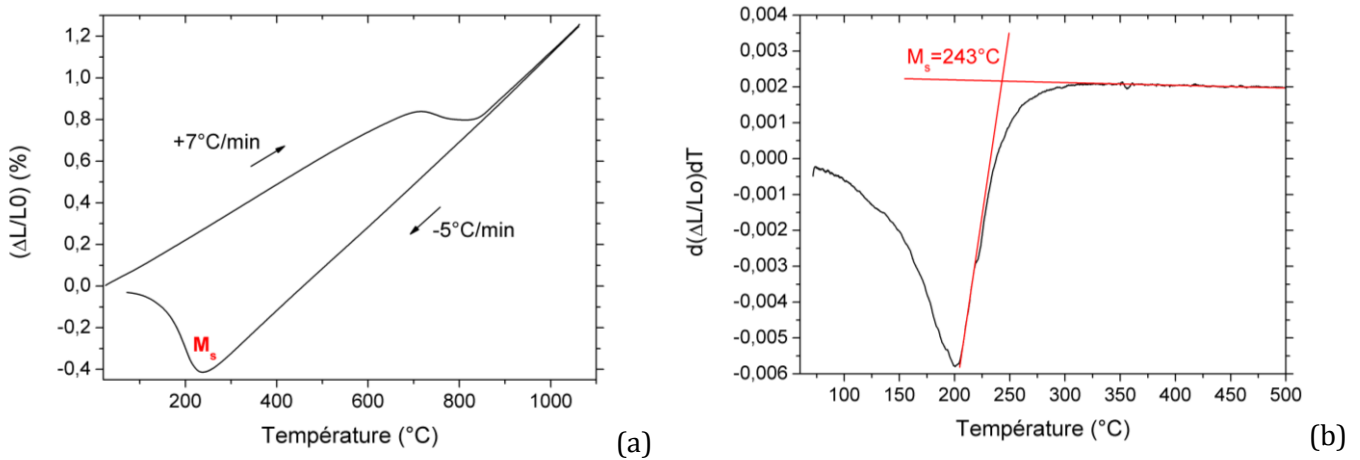


Figure 4.8 - Courbe de dilatométrie d'une mise en solution non dérivée (a) et dérivée en fonction de la température (b) pour la mesure du point de transformation M_s

Le point de transformation M_s peut également être calculé selon l'équation phénoménologique proposée par Barbier[158] :

$$\begin{aligned}
 M_s(^{\circ}C) = & 545 - 601,2 \times (1 - e^{(-0,868 \times (\%C))}) - 34,4(\%Mn) - 13,7(\%Si) - 9,2(\%Cr) \\
 & - 17,3(\%Ni) - 15,4(\%Mo) + 10,8(\%V) + 4,7(\%Co) - 1,4(\%Al) \quad (4-3) \\
 & - 16,3(\%Cu) - 361(\%Nb) - 2,44(\%Ti) - 3448(\%B)
 \end{aligned}$$

La valeur de M_s mesurée expérimentalement est comparable à celle donnée par QuesTek (voir Tableau 4.5). Le calcul du M_s par la formule de Barbier est par ailleurs moins éloigné du résultat expérimental que la valeur obtenue par la formule d'Andrew.

	Dilatométrie	QuesTek	Barbier
M_s (°C)	243	240	225

Tableau 4.5 - Comparaison du point de début de transformation martensitique M_s obtenu expérimentalement, avec les données QuesTek et d'après la relation de Barbier

Les taux de phase austénitique expérimentaux après trempe pour la nuance M54® suivent la même tendance que les taux issus du calcul par l'équation de Koistinen et Marburger dans laquelle le M_s déterminé à l'aide des essais de dilatométrie est introduit (voir Figure 4.9). Cependant, le taux d'austénite dans l'échantillon sans traitement par le froid après revenu diminue largement par rapport à l'état trempé sans traitement par le froid. Le taux d'austénite est beaucoup plus important dans cet échantillon (9,2%) que dans les autres. L'austénite pourrait être moins stable due aux contraintes de compression exercées par la martensite

réparties sur un plus grand volume[159], ce qui entraînerait sa décomposition au revenu et la diminution du taux d'austénite après revenu observée.

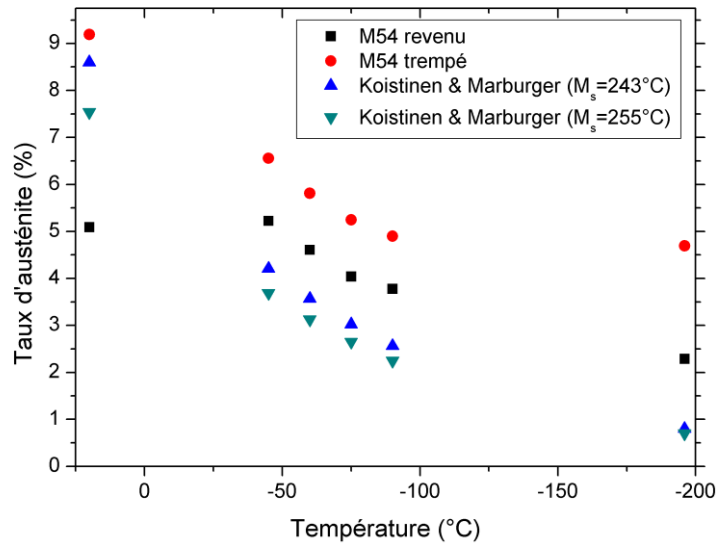


Figure 4.9 – Évolution du taux d'austénite expérimental après trempe et traitement par le froid, après revenu et selon l'équation de Koistinen et Marburger en fonction de la température de traitement par le froid

En revanche, avant ou après revenu, les courbes expérimentales présentent un décalage par rapport à l'équation de Koistinen et Marburger d'environ -1% absolu. Le point M_s , déterminé par la méthode des moindres carrés entre les taux d'austénite calculés par l'équation de Koistinen et Marburger et les points expérimentaux, est de 255°C. Le point M_s expérimental est donc assez proche de la valeur qui minimise l'écart entre l'expérience et le résultat calculé par la loi de Koistinen et Marburger.

Par ailleurs, d'après le diagramme TRC de la nuance M54® calculé par QuesTek à l'aide du logiciel ThermoCalc®, le point de transformation M_s est peu sensible à la vitesse de refroidissement ; il n'augmente que lorsque le temps de refroidissement dépasse 2h45min (voir Figure 4.10).

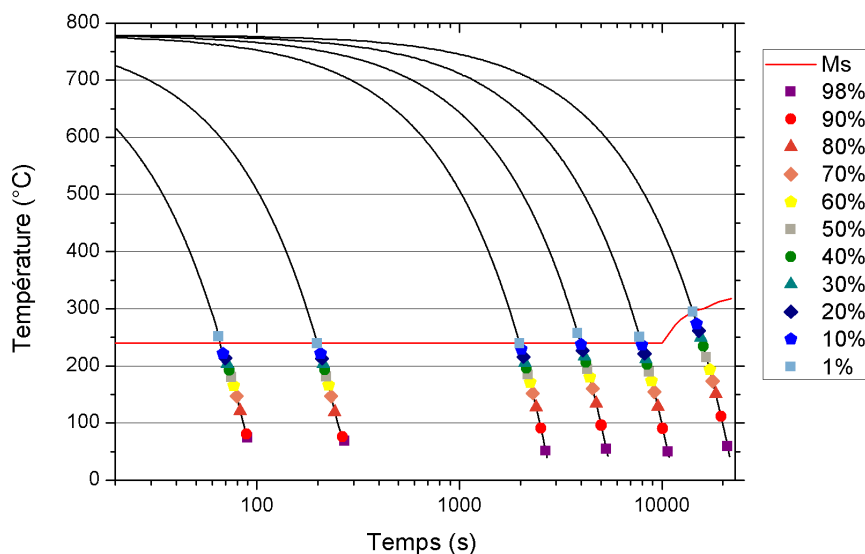


Figure 4.10 - Diagramme TRC calculé de la nuance M54^{®8}

Comparaison avec la nuance AerMet® 100 :

L'influence de la température de traitement par le froid est également étudiée dans la nuance AerMet® 100. Le taux d'austénite décroît de manière similaire à la nuance M54[®] quand la température diminue (voir Figure 4.11).

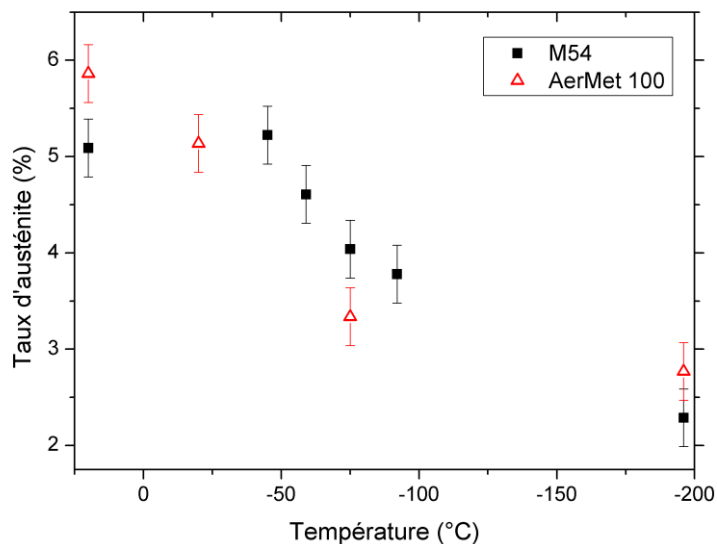


Figure 4.11 - Évolution du taux d'austénite en fonction de la température de traitement par le froid pour les nuances M54[®] et AerMet[®] 100

⁸ : Courtesy from QuesTek

Synthèse :

La transformation martensitique dans la nuance M54® est très majoritairement dépendante de la température de traitement par le froid avec une baisse du taux d'austénite quand la température diminue. Le taux de phase transformée suit de manière correcte la loi proposée par Koistinen et Marburger avec toutefois un pourcentage d'austénite plus élevé d'environ 1% en valeur absolue. Le point de transformation M_s est donc important pour contrôler le taux d'austénite, ce qui confirme la nécessité de maîtriser ce paramètre lors de la définition de l'alliage[21]. En revanche, le temps de traitement par le froid a très peu d'impact sur le taux d'austénite résiduelle et peut être assez court (1h). Cependant, le temps entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid peut varier entre les traitements thermiques et son effet sur la transformation martensitique doit aussi être évalué.

1.3 Stabilisation de l'austénite résiduelle avant le traitement cryogénique

Une fois la nuance M54® trempée à l'huile, le taux d'austénite résiduelle est faible (9,2%). Avant de réaliser le traitement par le froid, qui réduira encore le taux d'austénite résiduelle, un temps d'intertraitement avec la trempe à l'huile de 8h maximum est accordé par les recommandations de QuesTek[88]. La durée et la température entre ces traitements peuvent donc varier. Plusieurs traitements thermiques sont réalisés pour étudier les impacts du temps et de la température entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid (voir Tableau 4.6).

Paramètres	Temps d'intertraitement à 20°C (h)	Température d'intertraitement pendant 2h (°C)
Essais	0,1 ; 2 ; 8 ; 24 ; 48 ; 336	20 ; 50 ; 75 ; 100

Tableau 4.6 - Plan d'essais du temps et de la température d'intertraitement entre la trempe et le traitement cryogénique

Lorsque le temps à température ambiante entre la trempe et le traitement par le froid augmente, le taux d'austénite après revenu augmente (voir Figure 4.12). Le taux d'austénite double quasiment entre un temps de 6min, pour lequel une proportion de 2,9% d'austénite est mesurée, et un temps de 48h, pour lequel un taux de 5,5% d'austénite est déterminé, soit 0,4% de plus que pour un échantillon sans traitement par le froid (5,1%).

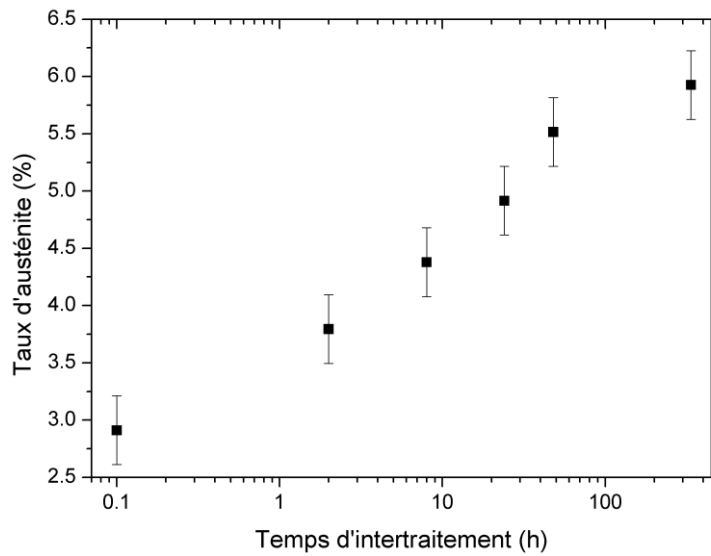


Figure 4.12 – Évolution du taux d'austénite après revenu en fonction du temps à 20°C entre la trempe et le traitement par le froid

L'austénite semble donc se stabiliser pendant le temps d'intertraitement, ce qui limite la transformation martensitique lors du traitement cryogénique. De plus, ce phénomène est thermiquement activé avec une augmentation du taux d'austénite quand la température d'intertraitement augmente (pour une durée de 2h, voir Figure 4.13). Pour un temps de maintien équivalent de 2h, le taux d'austénite passe de 3,8% à 4,6% quand la température augmente de 20°C à 75°C.

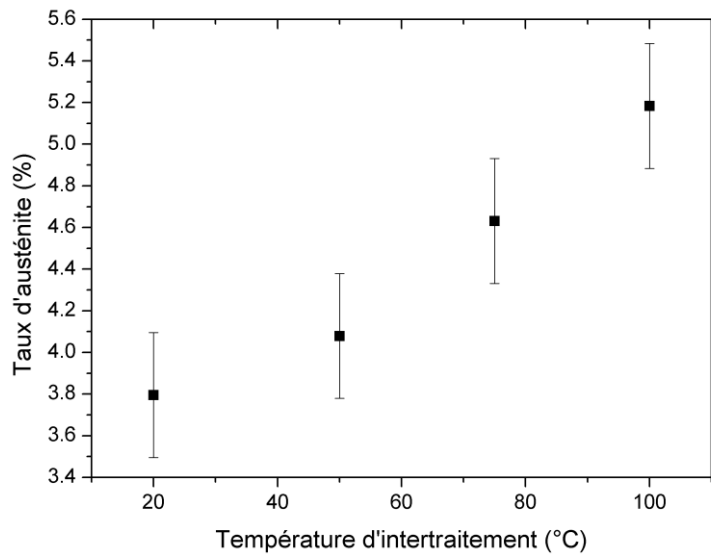


Figure 4.13 – Évolution du taux d'austénite après revenu en fonction de la température entre la trempe et le traitement par le froid pendant 2h

Le temps d'arrêt entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid entraîne la diffusion du carbone en sursaturation dans la martensite, visible par une baisse de son paramètre de maille mesuré en DRX (voir Figure 4.14). En effet, le taux de carbone en insertion dans la martensite est relié aux paramètres de maille selon l'équation suivante[160] :

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,045 \times \%C_m \quad (4-4)$$

La quadraticité de la martensite n'étant pas visible par DRX, la maille est assimilée à une maille cubique, de type ferritique. Le paramètre de maille a est alors déterminé à partir de la position du pic de diffraction du plan (110) et de la formule suivante correspondant aux structures cubiques[161] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4-5)$$

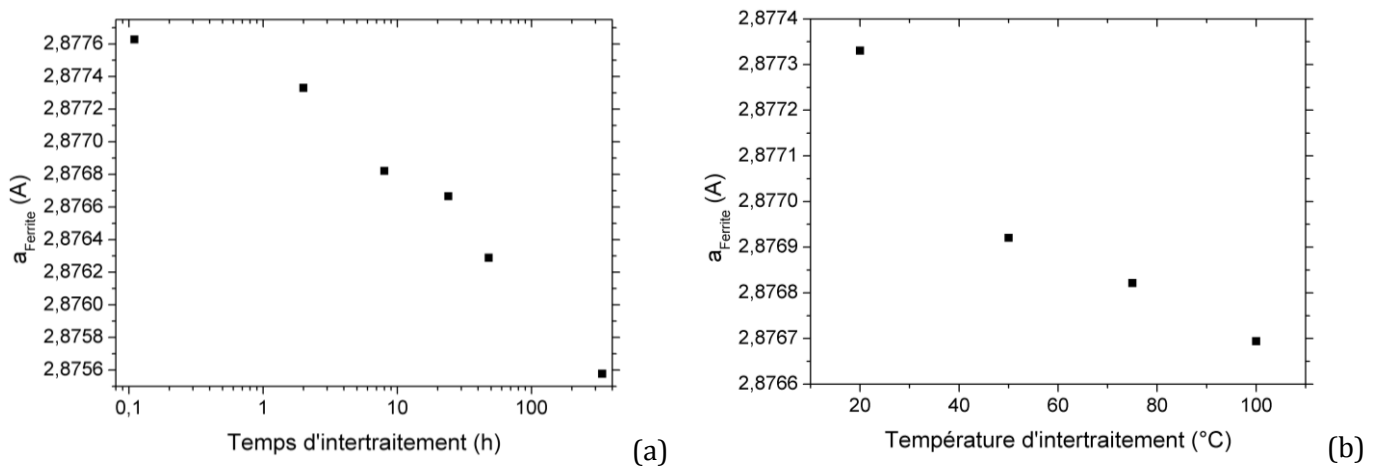


Figure 4.14 - Évolution du paramètre de maille de la martensite à l'état trempé mesuré selon le plan de diffraction (110) en DRX en fonction du temps (a) et de la température (b) entre la trempe et le traitement par le froid

Cependant, les contraintes mécaniques et la déformation d'origine thermique peuvent aussi influencer le paramètre de maille[159,162,163]. Afin de s'assurer que la baisse du paramètre de maille est bien en partie liée à la diffusion du carbone, celle-ci est calculée à l'aide de l'équation proposée par Allain et al.[164]. Selon ces auteurs, le coefficient de diffusion du carbone dans la martensite ($D_C^{g'}$) à température ambiante est donnée par l'expression suivante :

$$D_C^{g'} = 2 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-84\,100}{RT}\right) \quad (4-6)$$

La longueur de diffusion du carbone (l_C) peut ensuite être estimée à l'aide de la relation[164] :

$$l_C = \sqrt{D_C^{\alpha'} t} \quad (4-7)$$

D'après les calculs de la diffusion du carbone à température ambiante, plus le carbone diffuse, et plus le paramètre de maille de la martensite mesuré expérimentalement diminue (voir Figure 4.15). Ces deux paramètres semblent donc bien corrélés dans la nuance M54® en dépit d'une dispersion assez importante visible sur la Figure 4.15.

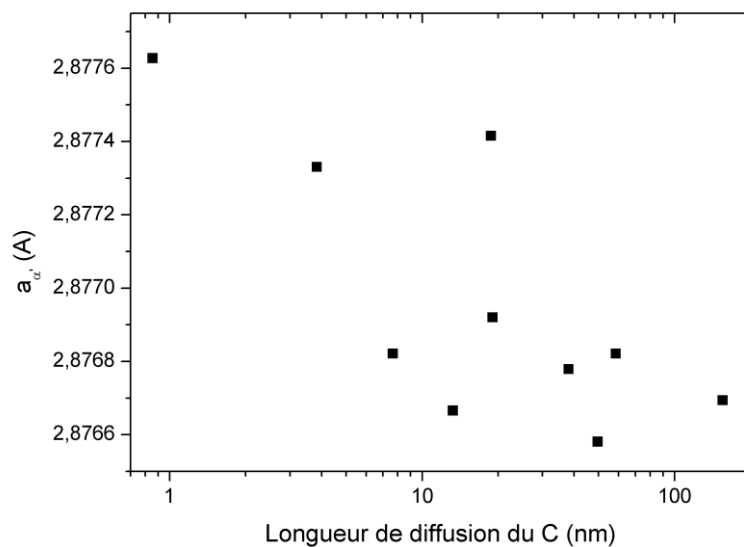


Figure 4.15 - Évolution du paramètre de maille expérimental mesuré à partir de la position du pic de diffraction (110) de la martensite à l'état trempé en fonction de la distance de diffusion du carbone calculée pour les différentes conditions d'intertraitement trempé-traitement par le froid réalisées

Lors d'un arrêt entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid, le carbone diffuse donc sur plusieurs dizaines de nanomètres. Les atomes de carbone peuvent alors rapidement diffuser aux interfaces entre l'austénite et la martensite et bloquer la transformation martensitique ultérieure. Ce mécanisme a notamment été décrit par Kinsman et Shyne[165,166]. En effet, l'austénite se situe principalement à l'interlattes dans l'acier M54® d'après Wang[72] et les lattes de martensite ont une taille située dans une gamme allant de 50nm à 250nm[72], compatible avec la distance de diffusion du carbone calculée.

La stabilisation de l'austénite lors d'un temps d'arrêt entre M_s et M_f décrite par plusieurs auteurs [163,165-176] est également constatée dans la nuance M54®. Kinsman et Shyne [165,166] proposent un mécanisme de stabilisation de l'austénite lié à la diffusion du carbone aux interfaces entre l'austénite et les germes de martensite. Le germe de martensite est défini

comme une sphère aplatie, délimitée par un réseau de dislocations qui définit une interface avec la phase austénitique environnante[165] (voir Figure 4.16).

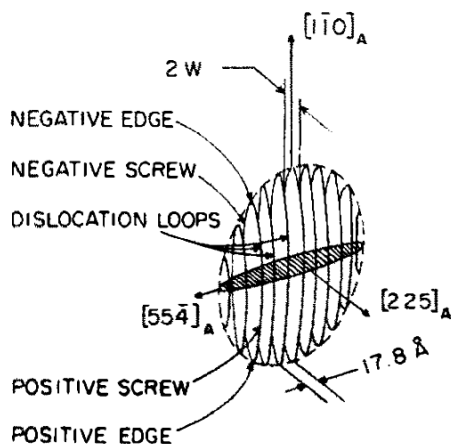


Figure 4.16 – Schéma d'un germe de martensite[165]

La stabilisation thermique de l'austénite est le résultat de l'immobilisation de l'interface entre le germe de martensite et l'austénite par la ségrégation d'atomes en position interstitielle dans la maille, comme le carbone, qui ancrent le réseau de dislocations. La mobilité des dislocations étant réduite, la croissance de la martensite est très limitée. Le degré de stabilisation de l'austénite est donc lié à la force d'ancrage de l'interface.

La dépendance de la stabilisation de l'austénite à la durée et à la température entre les étapes de trempe et de traitement par le froid est directement reliée aux cinétiques de ségrégation des atomes à la surface du germe. Le phénomène de stabilisation est donc thermiquement activé et plus la température augmente, plus la stabilisation est rapide, à l'image des résultats obtenus par Mohanty[175] dans un acier 1,33%C-0,25%Si-0,23%Mn-0,01%P-0,019%S-0,08%Cr-0,019%Al (voir Figure 4.18). Ce phénomène est aussi mis en évidence dans la nuance M54® (voir Figure 4.13). Cependant, le mécanisme est constaté dès la température ambiante pour laquelle le phénomène de stabilisation de l'austénite est déjà significatif et évolue de manière quasi similaire au phénomène observé dans la nuance M54® (voir Figure 4.18). Les cinétiques de stabilisation sont très rapides au départ puis le phénomène de stabilisation atteint une saturation.

La stabilisation de l'austénite, décrite dans la littérature, est estimée expérimentalement par la mesure du décalage de la température de transformation martensitique. Lorsque l'acier est trempé, l'austénite débute sa transformation en martensite à la température M_s . Après un temps d'arrêt à une température inférieure à M_s , la transformation martensitique reprendra à une température plus basse, M_s' . La différence entre M_s et M_s' traduit le degré de stabilisation θ de l'austénite (voir Figure 4.17).

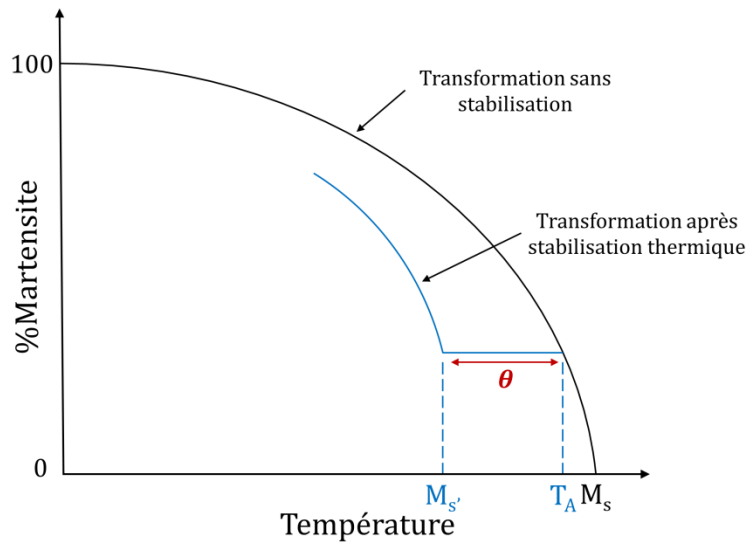


Figure 4.17 – Évaluation du degré de stabilisation de l'austénite[165]

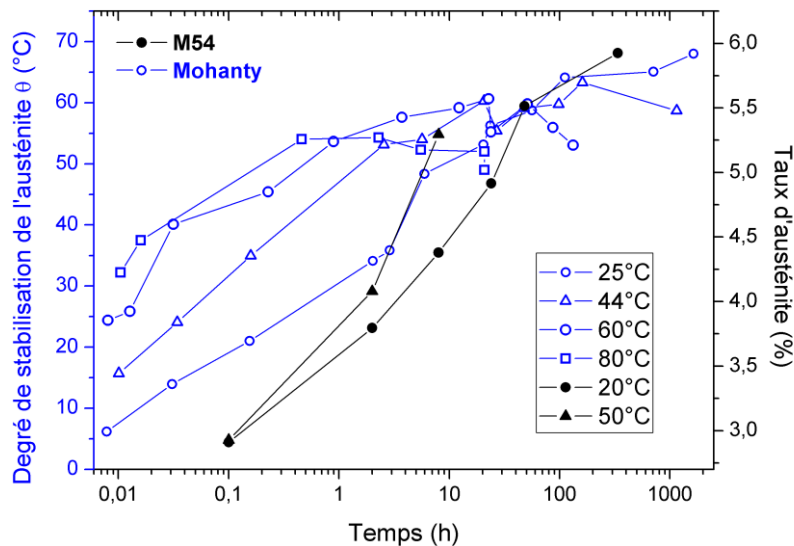


Figure 4.18 – Comparaison du degré de stabilisation de l'austénite en fonction du temps d'intertraitement à différentes températures pour la nuance M54® et la nuance 1,33%C-0,25%Si-0,23%Mn-0,01%P-0,019%S-0,08%Cr-0,019%Al étudiée par Mohanty[175]

La diffusion du carbone aux interfaces entre l'austénite et la martensite, responsable de la stabilisation de l'austénite, est également mise en évidence par Gouné et al.[177] grâce à des mesures de concentration en carbone effectuées par sonde atomique tomographique dans un acier Fe-25%Ni-0,4%C. Les mesures sont réalisées après traitement par le froid mais montrent tout de même la diffusion du carbone aux interfaces après un maintien de 1h à 75°C (voir Figure 4.19). En effet, la concentration en carbone à l'interface est environ 4 à 10 fois plus élevée que dans les phases avoisinantes. De plus, même si les mesures sont réalisées après traitement par le froid, l'état microstructural est sensiblement le même qu'à l'état brut de trempe avant

traitement par le froid étudié au cours de ces travaux de thèse : une majorité de martensite et de l'austénite en fraction volumique réduite (environ 15%).

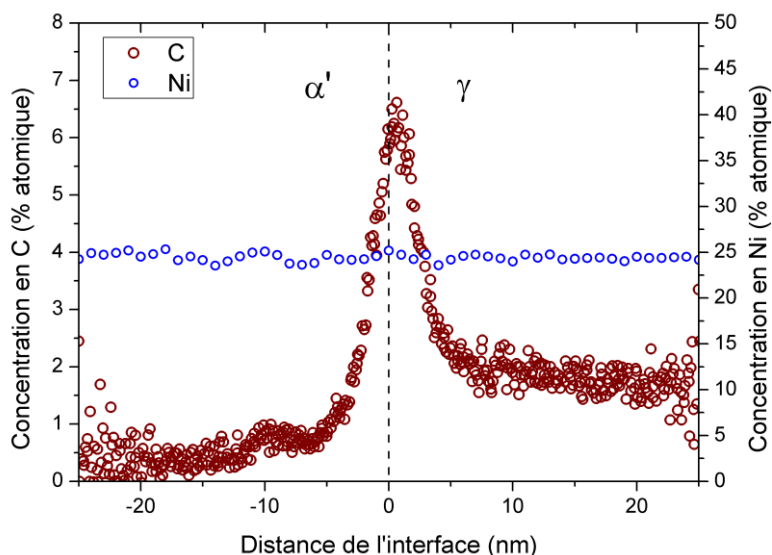


Figure 4.19 – Profil de concentration du carbone et du nickel perpendiculaire à l'interface entre la martensite et l'austénite après trempe à l'azote liquide et maintien de 1h à 75°C [177]

La stabilisation de l'austénite dans la nuance M54® peut donc être représentée suivant le schéma de la Figure 4.20. En (1), pour une température supérieure à A_{c3} , la matrice est totalement austénitique. Lors du refroidissement à température ambiante par trempe à l'huile, 91% de l'austénite se transforme en martensite, étape (2). Deux cas peuvent alors se présenter :

- (3) : l'acier est refroidi rapidement après la trempe en dessous de 0°C pour compléter la transformation martensitique. Typiquement, pour un refroidissement à -75°C, environ 4% d'austénite résiduelle sont toujours présents.
- (2') : l'acier n'est pas refroidi directement après la trempe mais est maintenu à température ambiante, ou supérieure, plusieurs heures. Le carbone en sursaturation dans la martensite diffuse alors aux interfaces entre l'austénite et la martensite ainsi qu'aux cœurs des dislocations. Cette diffusion du carbone bloque la transformation martensitique ultérieure qui ne sera pas aussi complète comparativement au cas précédent (acier refroidi directement) (3'). Le taux d'austénite est alors supérieur à celui de l'acier refroidi directement à -75°C : environ 5-6%.

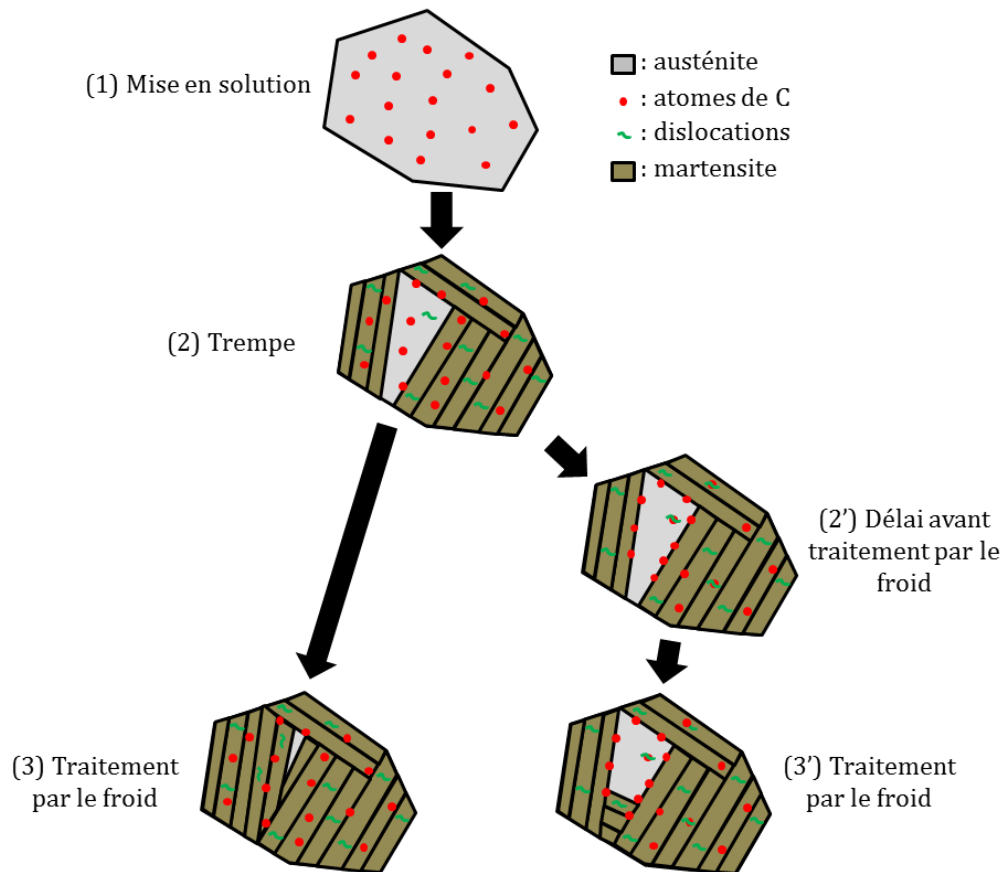


Figure 4.20 – Schéma montrant les différentes étapes de formation de la martensite et de la stabilisation de l'austénite selon qu'un arrêt est imposé (3'), ou non (3), entre la trempe et le traitement par le froid

De plus, Huang et al.[178] montrent, dans un acier inoxydable AISI 420 (0,31%C-13,18%Cr-0,15%Ni-0,29%Mn-0,47%Si-0,01%N), que plus la fraction volumique de martensite augmente, plus la transformation de l'austénite restante devient difficile. En effet, lorsque seule l'austénite est présente, la martensite germe aux joints de grains ou de macles. La formation de martensite entraîne la formation de défauts dans l'austénite avoisinante ce qui crée de nouveaux sites de germination et une réaction en chaîne. Cependant, si la réaction est interrompue à une température inférieure à M_s , la diffusion du carbone provoque un arrêt de la transformation martensitique. La nouvelle transformation martensitique lors du passage par le froid présentera de nouveau une germination aux joints de grains ou de macles, à condition qu'ils soient entourés d'une quantité suffisante d'austénite[178]. Or, plus le volume de martensite est important, plus le nombre de joints de grains ou de macles potentiellement favorables à la transformation martensitique diminue car la quantité d'austénite restante n'est pas suffisante. Le second site préférentiel de germination est l'interface entre l'austénite et la martensite. Cependant, la mobilité de ces interfaces est peu à peu réduite par la diffusion du carbone, d'où l'augmentation de la stabilisation. Huang et al.[178] estiment ainsi qu'à partir de 50% de martensite, la germination est préférentiellement située sur le site des interfaces entre l'austénite et la

martensite ce qui modifie de façon importante la stabilisation de l'austénite (voir Figure 4.21). Dans la nuance M54®, où le taux de martensite après la trempe à l'huile est très élevé (>90%), la stabilisation de l'austénite restante sera donc très importante.

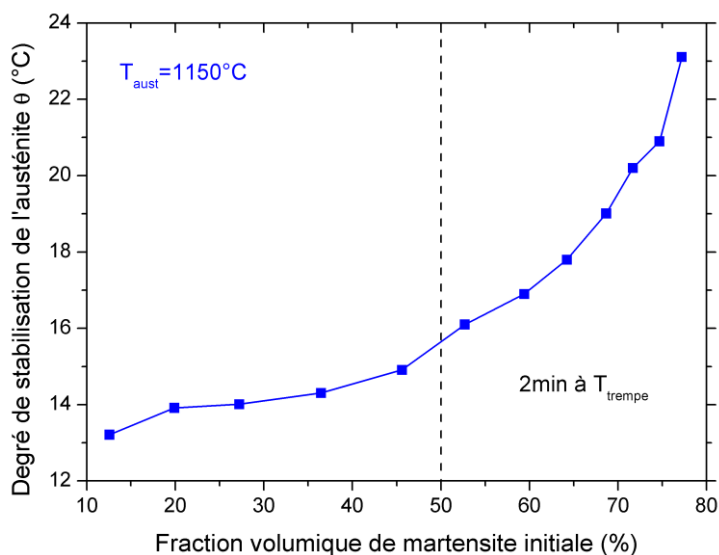


Figure 4.21 – Évolution du degré de stabilisation de l'austénite en fonction de la fraction volumique de martensite dans un acier AISI 420 après 2min à la température de trempe[178]

Selon Morgan et Ko[176], les effets de cette stabilisation pourraient être supprimés en réalisant un traitement par le froid à très basse température par la suite. La résistance à la transformation martensitique serait alors contrebalancée par une force motrice plus importante liée à ce refroidissement. Afin de vérifier si un traitement par le froid à très basse température permet d'effacer les effets d'une stabilisation de l'austénite avant traitement cryogénique, des éprouvettes sont traitées à -196°C pendant 2h après un temps d'intertraitement de 48h à température ambiante. Le traitement à -196°C diminue le taux d'austénite (voir Tableau 4.7) mais celui-ci est malgré tout toujours plus élevé qu'après un traitement thermique standard avec 2h à température ambiante et un traitement cryogénique à -75°C. L'effet de la stabilisation n'est donc pas totalement effacé par un traitement par le froid plus intense. L'austénite semble donc stabilisée de manière trop importante (et donc de manière irréversible) après un temps d'intertraitement de 48h à température ambiante.

Traitement (temps/T _{cryo})	2h/-75°C	48h/-75°C	48h/-196°C
Taux d'austénite (%)	3,8	5,5	4,8

Tableau 4.7 – Influence d'un traitement par le froid plus intense sur un taux d'austénite stabilisé par un temps d'intertraitement de 48h à température ambiante

Comparaison avec la nuance AerMet® 100 :

Des essais de stabilisation de l'austénite en fonction du temps et de la température entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid sont également réalisés dans la nuance AerMet® 100. De manière identique à la nuance M54®, le taux d'austénite après revenu augmente en fonction du temps et de la température d'intertraitement (voir Figure 4.22). Le phénomène de stabilisation de l'austénite est donc également présent dans la nuance AerMet® 100.

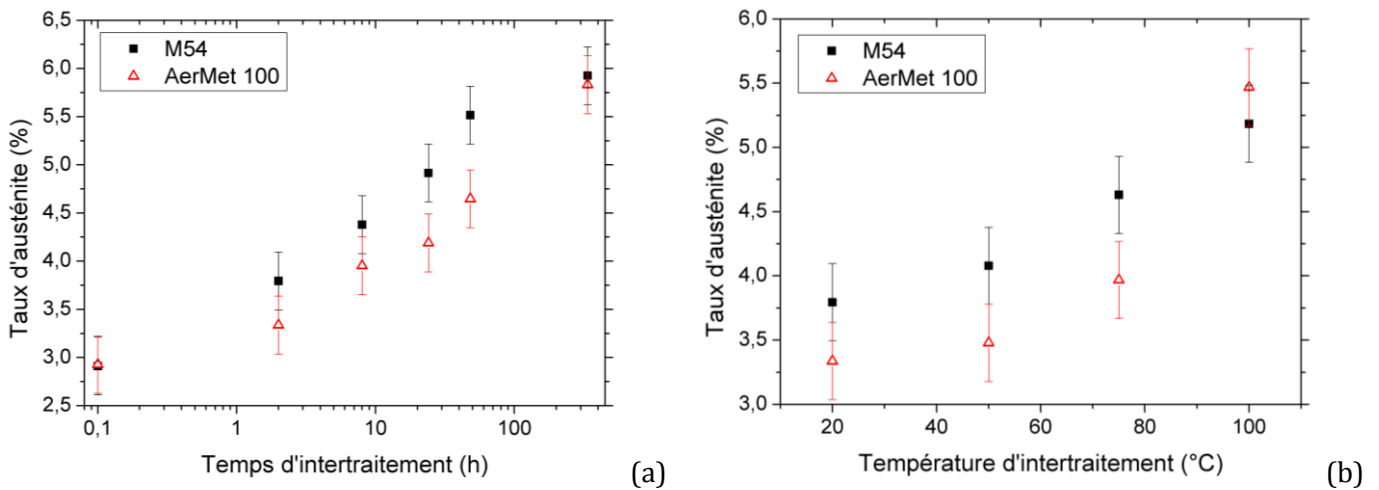


Figure 4.22 - Comparaison de l'évolution du taux d'austénite après revenu dans les nuances M54® et AerMet® 100 en fonction du temps à 20°C (a) et de la température pendant 2h (b) entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid

Le taux de carbone plus bas dans la nuance AerMet® 100 comparativement à la nuance M54® pourrait laisser suggérer une stabilisation moins importante de l'austénite. En effet, la sursaturation en carbone de la martensite étant moins élevée, la quantité de carbone susceptible de réduire le taux de transformation sera moins important. Cependant, le point de transformation M_s est également plus élevé (voir Tableau 4.8), donc le taux d'austénite après la trempe plus faible et l'austénite est davantage stabilisée d'après le mécanisme décrit par Huang et al.[178].

Nuance	AerMet® 100	Ferrium® M54®
M_s calculé selon Barbier (°C)	260	225
M_s élaborateur (°C)	225[154]	204[179]

Tableau 4.8 - Point de début de transformation martensitique M_s pour les nuances AerMet® 100 et M54® suivant le calcul proposé par Barbier[158] et celui donné par les élaborateurs des nuances

Synthèse :

L'austénite est rapidement stabilisée entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid, même à température ambiante, ce qui diminue le taux de martensite formée lors du traitement par le froid. La diffusion du carbone aux interfaces entre l'austénite et la martensite semble à l'origine de cette stabilisation. De faibles variations des conditions de traitement thermique peuvent donc avoir un impact important sur le taux d'austénite. Le contrôle du taux d'austénite passe donc par des conditions de traitement thermique strictes et reproductibles pour l'arrêt entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid.

I.4 Conclusion

Le taux d'austénite dans la nuance M54® dépend des conditions de traitement par le froid car le revenu n'est pas réalisé à une température assez élevée pour que l'austénite de réversion soit formée. Pour contrôler le taux d'austénite et que celui-ci soit suffisamment faible, l'acier doit subir un traitement cryogénique à basse température (<-75°C) pendant un temps supérieur à 1h. De plus, le temps d'arrêt entre la trempe et le traitement par le froid doit être court et à une température proche de l'ambiante. En effet, le carbone diffuse rapidement aux interfaces entre l'austénite et la martensite pendant cet arrêt, même à température ambiante, ce qui stabilise l'austénite et réduit le taux de martensite formé. Les propriétés mécaniques sont directement influencées par le taux d'austénite obtenu après le traitement thermique. Cet aspect fait l'objet de la partie suivante.

II Impact de l'austénite résiduelle sur les propriétés mécaniques

L'austénite et la martensite sont deux phases présentant des propriétés mécaniques très éloignées[40]. Suivant le ratio des deux phases, les propriétés mécaniques sont susceptibles de varier de manière significative. L'impact de l'austénite résiduelle sur les propriétés en traction et résilience est donc étudié en modifiant le traitement par le froid ainsi que le temps et la température d'intertraitement entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid (voir Tableau 4.9).

Propriété mécanique	Traitement cryogénique		Conditions entre trempe à l'huile/traitement cryogénique	
	t _{-75°C} (h)	T _{2h} (°C)	t _{20°C} (h)	T _{2h} (°C)
Traction	1 ; 1,5 ; 2 ; 3 ; 4 ; 8	20 ; -45 ; -60 ; -75 ; -90 ; -196	0,1 ; 2 ; 8 ; 24 ; 48 ; 336	20 ; 50 ; 50 (8h)
Résilience	1 ; 1,5 ; 2 ; 3 ; 4 ; 8	20 ; -45 ; -60 ; -75 ; -90 ; -196	0,1 ; 2 ; 8 ; 24 ; 48 ; 336	20 ; 50 ; 50 (8h)

Tableau 4.9 – Plan d'essais de caractérisation de l'influence de l'austénite résiduelle sur les propriétés mécaniques

II.1 Propriétés en traction

Lorsque le taux d'austénite augmente dans la nuance M54®, le comportement en traction évolue et la perte de linéarité de la courbe contrainte-déformation est constatée pour des contraintes plus faibles (voir Figure 4.23).

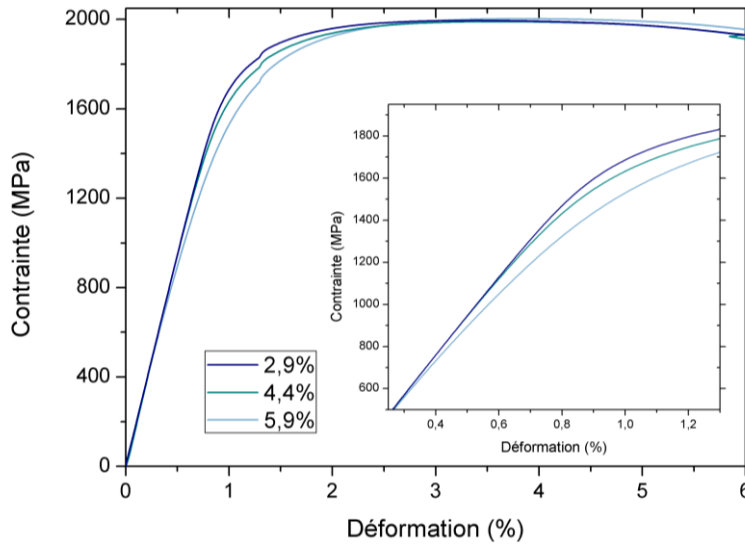


Figure 4.23 - Courbes de traction suivant différents taux d'austénite

Cette évolution du comportement influence les propriétés en traction avec en particulier une chute de la limite d'élasticité conventionnelle lorsque le taux d'austénite augmente (voir Figure 4.24). La relation entre les deux est quasiment linéaire sur la gamme étroite étudiée du taux d'austénite mesuré.

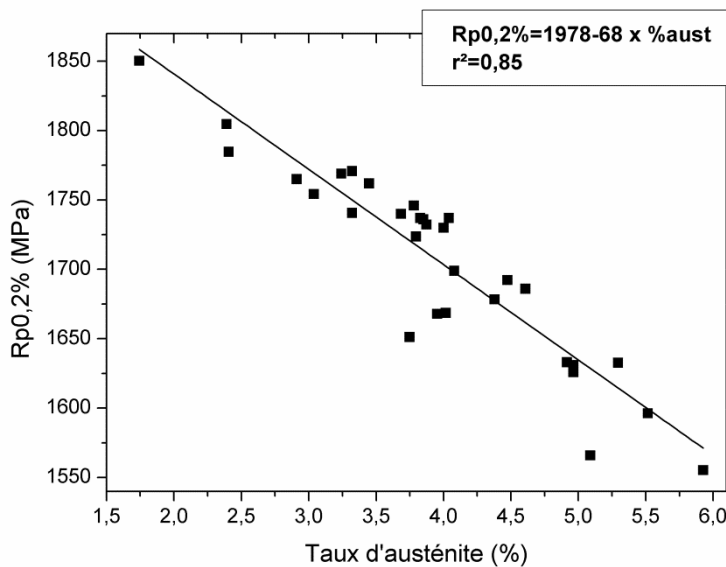


Figure 4.24 - Évolution de la limite d'élasticité à 0,2% de déformation en fonction du taux d'austénite

Les effets de l'augmentation du taux d'austénite sur le $Rp_{0,2\%}$ sont considérables avec une perte, dans la gamme étudiée, de 68MPa par pourcent d'austénite. Le contrôle du taux d'austénite est donc de la première importance.

En revanche, la limite d'élasticité de l'austénite de l'ordre de 380MPa, donnée par Wang[76] pour l'AerMet® 100, montre que l'impact de l'austénite sur la limite d'élasticité de la nuance M54® constaté Figure 4.24 ne peut pas être étendu pour des taux d'austénite plus élevés. En effet, la pente observée entre 1,5% et 6% d'austénite sur la Figure 4.24 est trop importante pour pouvoir être linéaire sur une gamme de taux d'austénite plus large.

De même, la déformation mesurée à la contrainte maximale sur la courbe de traction (R_m) augmente également avec le taux d'austénite en passant de 3,3% pour 3% d'austénite à plus de 3,8% pour 5,9% d'austénite (voir Figure 4.25). La relation entre les deux paramètres est aussi quasiment linéaire même si l'effet est plus dispersé que pour la limite d'élasticité.

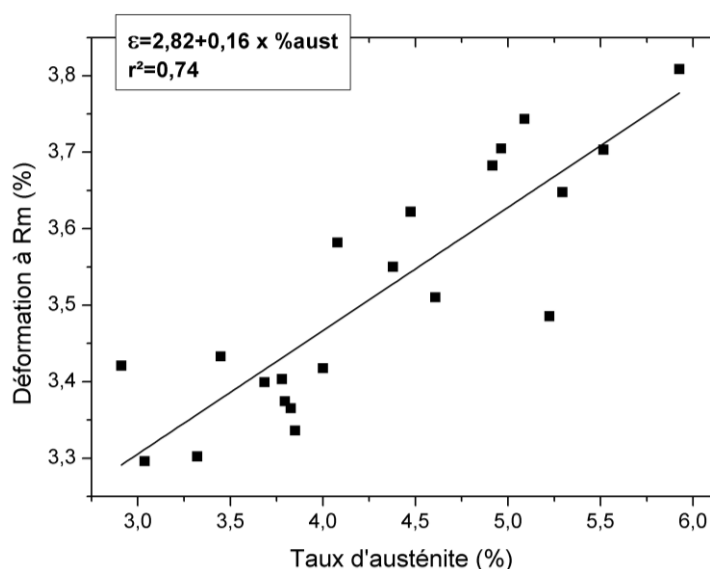


Figure 4.25 – Évolution de la déformation à R_m en fonction du taux d'austénite

L'austénite, ductile, se déforme plus que la martensite. Plus le taux d'austénite augmente, plus la déformation à R_m augmente. Cependant, la pente calculée n'est valable que pour la gamme de taux d'austénite étudié. En effet, au-delà, la déformation à R_m est surestimée.

Le module d'Young apparent évolue de manière inverse et diminue lorsque le taux d'austénite augmente, tandis que le module d'Young conventionnel reste stable (voir Figure 4.26). Le module d'Young conventionnel est calculé selon la formule :

$$E_{conv} = \frac{Rp_{0,2\%}}{\varepsilon_{el}(Rp_{0,2\%})} \quad (4-8)$$

Le module d'Young apparent est mesuré sur la courbe de traction expérimentale et correspond à la pente dans le domaine élastique, pris ici entre des contraintes de 100MPa et 1350MPa.

La relation est aussi quasiment linéaire entre le module d'Young apparent et le taux d'austénite. Pour 3% d'austénite, le module d'Young apparent est environ de 187GPa alors qu'il n'est plus que de 164GPa pour 5,9% d'austénite.

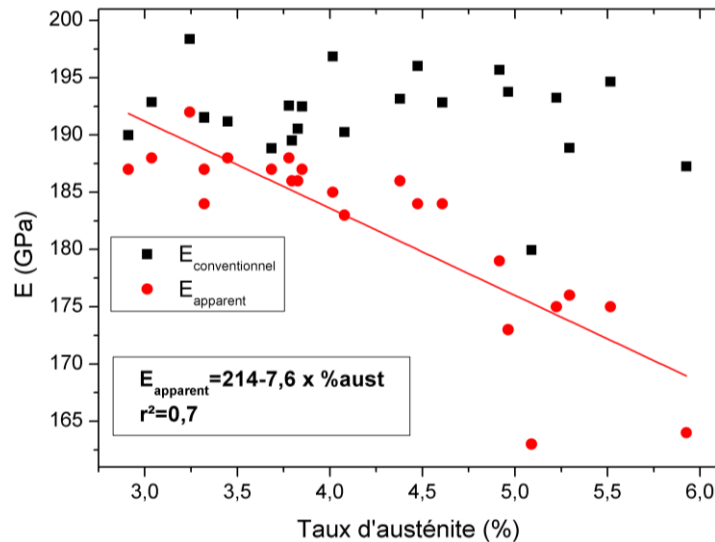


Figure 4.26 – Évolutions des modules d'Young apparent et conventionnel en fonction du taux d'austénite

L'évolution de la partie élastoplastique de la courbe de traction de la nuance M54® avec le taux d'austénite explique l'écart entre les deux modules d'Young. En effet, pour le module d'Young conventionnel, calculé par le ratio de la limite d'élasticité conventionnelle sur la déformation élastique, l'austénite est déjà écrouie ($\sigma > 1600\text{MPa}$ et $\epsilon_{\text{plastique}} = 0,2\%$) et son impact sur le module d'Young est donc masqué. Au contraire, le module d'Young apparent prend en compte la déformation élastique de la martensite mais également la déformation plastique de l'austénite, d'où sa diminution quand le taux d'austénite augmente. Ce module ne représente donc pas réellement l'élasticité du matériau puisqu'une des deux phases le constituant subit, pour des contraintes faibles, une déformation plastique. Cependant, le module d'Young apparent permet de rendre compte de l'effet de l'austénite qui provoque une plasticité faible mais réelle pour des contraintes bien en deçà de la limite d'élasticité conventionnelle d'environ 1750MPa pour la nuance M54® (voir Figure 4.27). Bien qu'en dehors du contexte de cette étude, une perspective immédiate serait d'étudier l'effet de cette « micro-plasticité » sur le comportement et la durée de vie en fatigue.

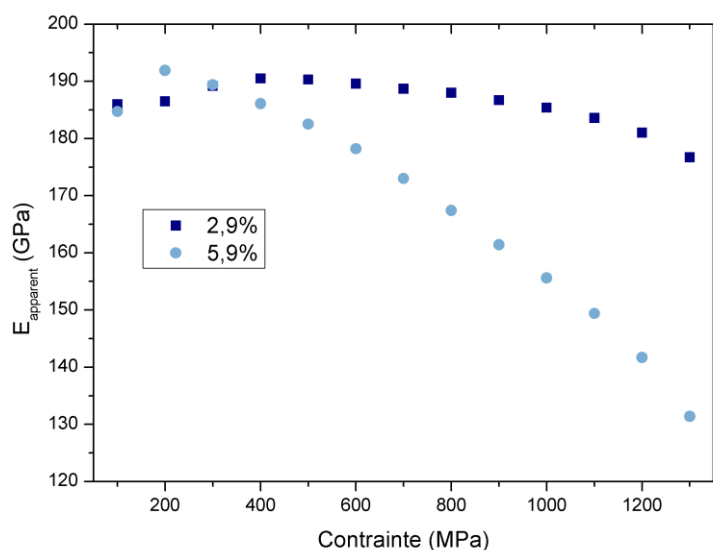


Figure 4.27 – Évolution du module d'Young apparent mesuré de 100MPa en 100MPa, de 0MPa à 1400MPa

L'apport d'une phase « molle », l'austénite, dans une phase résistante, la martensite, modifie considérablement le comportement élastoplastique de la nuance. Cependant, au-delà d'une certaine déformation, la différence de propriétés suivant le taux d'austénite s'estompe. En effet, l'allongement à rupture ainsi que la striction, ne semblent pas dépendre du taux d'austénite (voir Figure 4.28).

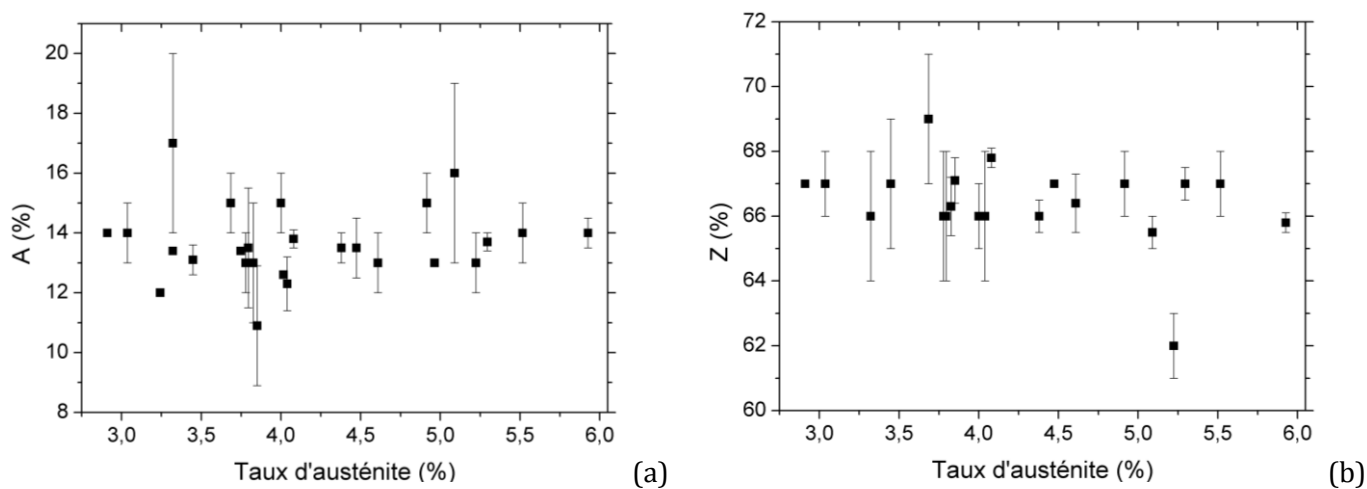


Figure 4.28 – Évolutions de l'allongement à rupture (a) et de la striction (b) en fonction du taux d'austénite

Les faciès de rupture sont également similaires suivant le taux d'austénite avec une rupture ductile en cupules (voir Figure 4.29), ce qui corrobore la stabilité des paramètres de ductilité (allongement et striction) en fonction du taux d'austénite.

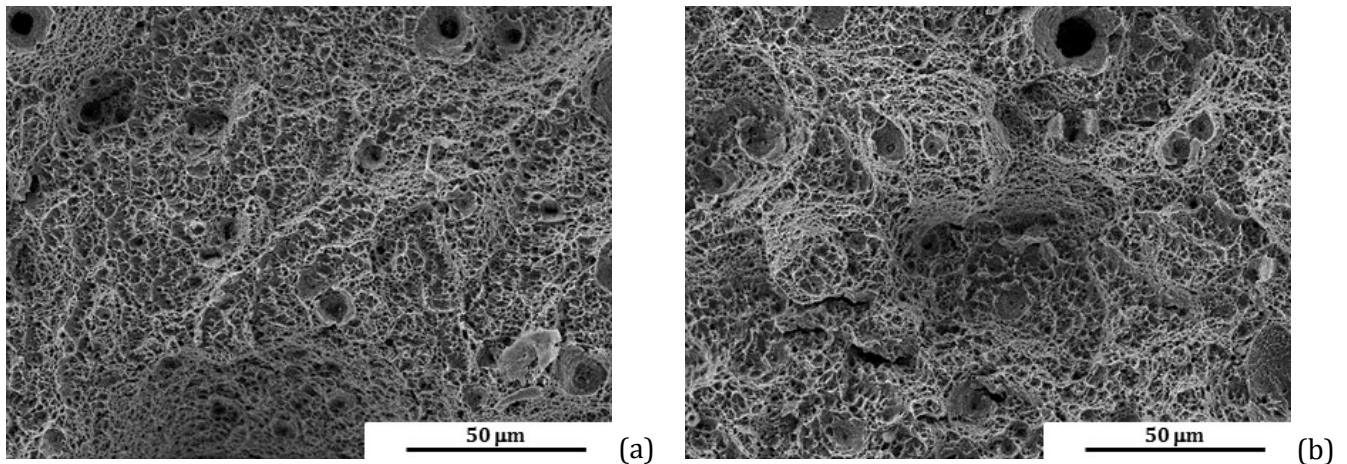


Figure 4.29 - Observation MEB de faciès de rupture d'éprouvettes de traction avec un taux d'austénite de 2,9% (a) et 5,9% (b)

La transformation éventuelle de l'austénite en martensite par la déformation au cours de l'essai de traction (cf. p.15) est étudiée par des mesures d'aimantation à saturation réalisées sur la partie déformée des éprouvettes rompues. Pour cela, les éprouvettes sont découpées dans une zone hors de la striction visible (voir Figure 4.30), et le volume obtenu est analysé au sigmamètre.

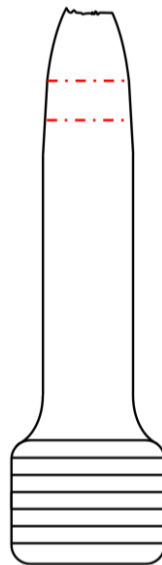


Figure 4.30 - Prélèvement d'une zone déformée dans une éprouvette de traction rompue après essais

Le taux d'austénite diminue lors d'une déformation plastique d'après ces mesures (voir Figure 4.31).

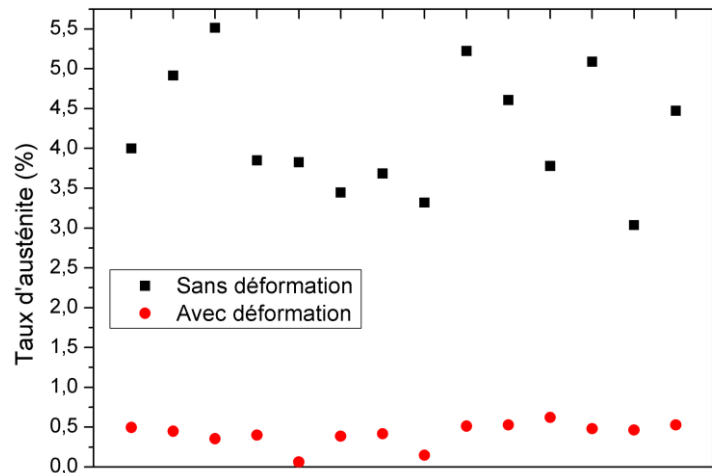


Figure 4.31 - Taux d'austénite avec et sans déformation plastique pour différents traitements thermiques réalisés

Quel que soit le taux d'austénite initial, le taux d'austénite après essais est identique et quasi nul dans la zone déformée près de la rupture, l'austénite s'est donc transformée en martensite fraîche très résistante lors de sa déformation.

La mesure par DRX sur la zone déformée confirme la transformation de l'austénite en martensite avec les pics de la phase austénitique qui ne sont plus présents dans l'échantillon déformé (voir Figure 4.32).

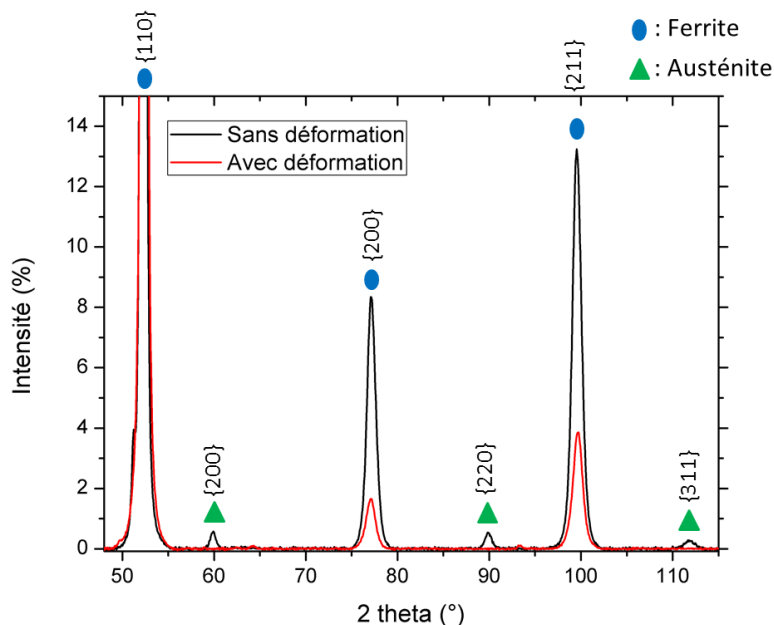


Figure 4.32 - Diffractogrammes de rayons X d'un échantillon non déformé et déformé plastiquement

Cette transformation de l'austénite résiduelle en martensite permet d'expliquer le fait que le R_m est sensiblement identique pour chaque essai (environ 2000MPa) et est indépendant du

taux d'austénite initial. L'austénite est donc instable lors d'une sollicitation mécanique élevée et se transforme en martensite fraîche. Cependant, de façon assez surprenante, la formation de quelques pourcents de martensite fraîche n'a aucune conséquence sur les valeurs de l'allongement à rupture ainsi que la striction.

Comparaison avec les nuances AerMet® 100 et AF1410 :

Gruber et al.[180] ont mis en évidence une baisse de la limite d'élasticité lorsque l'acier AerMet® 100 ne subit pas de traitement par le froid avec une courbe de résistance à la traction proche de celle de la nuance M54® (voir Figure 4.33). En effet, la courbe contrainte-déformation des échantillons sans traitement par le froid s'écarte de la linéarité pour une contrainte plus basse que pour les échantillons avec traitement par le froid. Pour autant, les auteurs n'attribuent pas ce comportement lors de l'essai de traction au taux d'austénite mais au taux de carbures qui serait plus important dans l'échantillon avec traitement par le froid (cf. p.123).

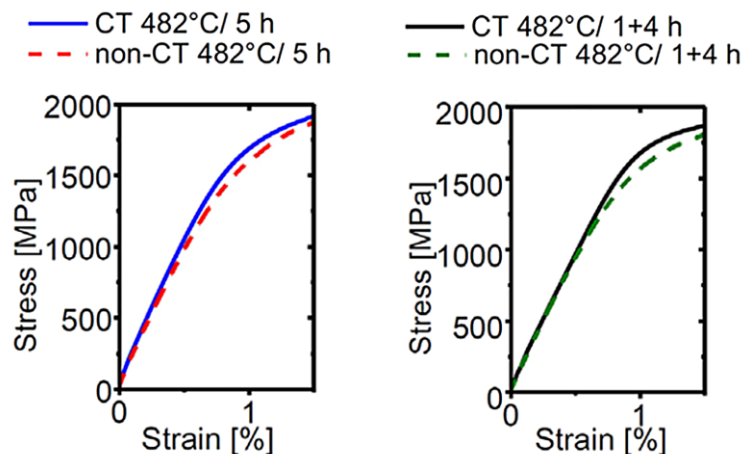


Figure 4.33 - Courbes contrainte-déformation représentatives des échantillons revenu 482°C/5h et double revenu 482°C/1+4h avec (CT) et sans (non-CT) traitement cryogénique dans la nuance AerMet® 100[180]

Sato[181] a également réalisé des essais avec et sans traitement cryogénique dans la nuance AerMet® 100. Une baisse de la limite d'élasticité est également observée, d'environ 200MPa, quand l'acier n'est pas traité par le froid et que le taux d'austénite augmente de 1,2% à 5,7%. L'auteur attribue également cette diminution de la limite d'élasticité au taux d'austénite plus important pour les éprouvettes sans traitement par le froid.

Olson[22] présente des résultats dans la nuance AF1410 où la formation d'austénite de réversion abaisse la limite d'élasticité. Lorsque le taux d'austénite augmente de 3% à 6%, la limite d'élasticité perd ainsi 200MPa environ, tout comme la résistance mécanique[44]. L'austénite de réversion semble très stable dans cette gamme de concentration. En revanche,

quand le taux d'austénite de réversion augmente encore à 15%, la limite d'élasticité et la résistance mécanique n'évoluent plus.

Les données de la littérature de la limite d'élasticité suivant différents taux d'austénite pour les nuances AerMet® 100 et AF1410 sont rassemblées et comparées avec la nuance M54®. La limite d'élasticité diminue quand le taux d'austénite augmente pour les différentes nuances, mais l'effet est généralement beaucoup plus dispersé pour les aciers AerMet® 100 et AF1410 que pour l'acier M54® (voir Figure 4.34).

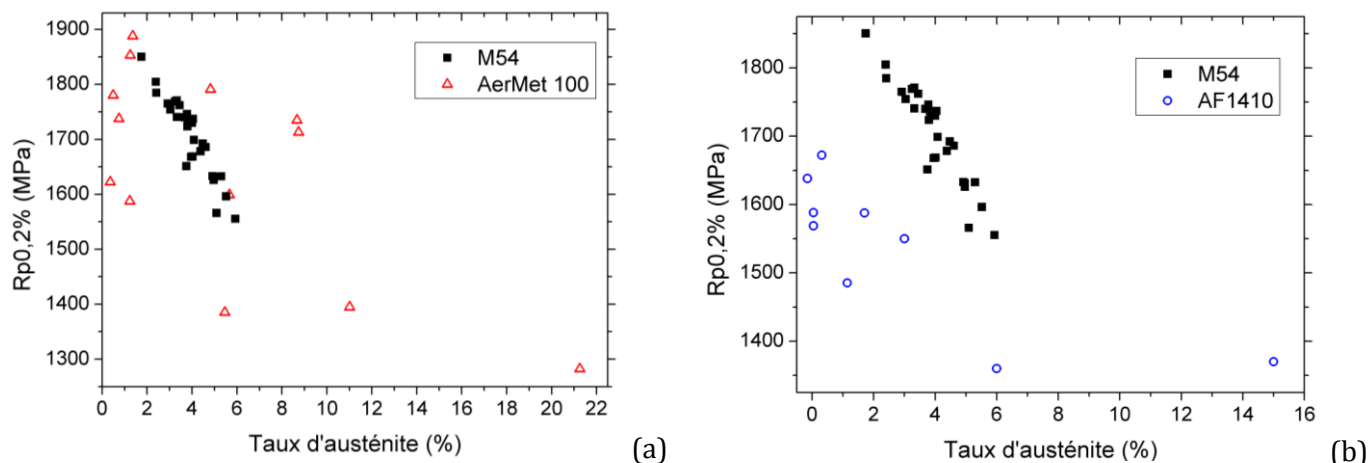


Figure 4.34 - Comparaison de l'influence du taux d'austénite sur la limite d'élasticité de la nuance M54® et des nuances AerMet® 100[51,77,181] (a) et AF1410[22,77] (b)

La formation d'austénite de réversion, plus stable que l'austénite résiduelle, dans les nuances AerMet® 100 et AF1410 pourrait modifier les valeurs de la limite d'élasticité après le traitement thermique complet et augmenter la dispersion des résultats. De plus, les mesures de taux d'austénite sont réalisées avec des techniques différentes (DRX ou mesures magnétiques) selon les sources bibliographiques. La précision et répétabilité des mesures varient et peuvent donc également être à l'origine de la dispersion des résultats.

Synthèse :

La hausse du taux d'austénite résiduelle entraîne une chute sensible de la limite d'élasticité dans la nuance M54®. Ce phénomène n'est pas autant marqué dans les nuances de la même famille où la formation d'austénite de réversion stable au revenu pourrait jouer un rôle. En revanche, la résistance mécanique est constante selon le taux d'austénite. Cette stabilité est attribuée à la transformation de l'austénite résiduelle en martensite fraîche au cours de l'essai d'après les mesures en DRX et au sigmamètre. Si cette transformation impacte peu la résistance mécanique, son influence sur les autres propriétés mécaniques reste à évaluer.

II.2 Résilience

La résilience en fonction du taux d'austénite évolue peu avec des résultats centrés autour de 48 J/cm^2 (voir Figure 4.35).

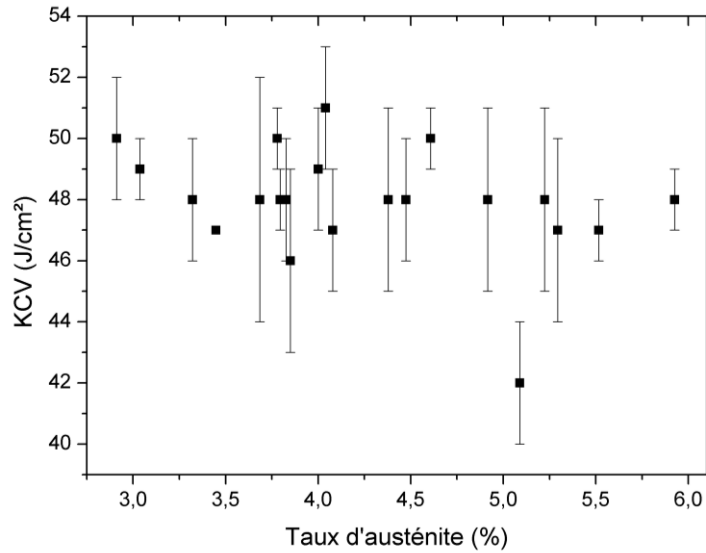


Figure 4.35 – Évolution de la résilience en fonction du taux d'austénite

Afin d'évaluer des différences d'énergies éventuelles au cours de l'essai de résilience, des essais de Charpy instrumenté sont réalisés. Ces essais donnent l'évolution de la force au cours du temps (voir Figure 4.36). Les courbes d'essai Charpy instrumenté montrent un comportement ductile du matériau qui reste toujours très stable en fonction du taux d'austénite (voir Figure 4.36).

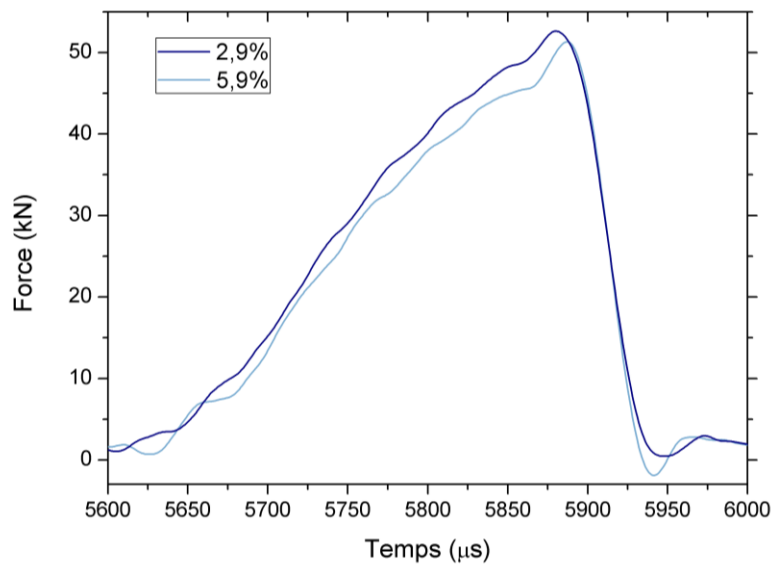


Figure 4.36 – Courbes force en fonction du temps issues des essais de résilience pour deux taux d'austénite résiduelle (2,9% et 5,9%)

Les énergies élastique, plastique et de rupture déterminées à partir des courbes instrumentées des essais de Charpy sont stables en fonction du taux d'austénite dans la gamme des valeurs observées dans l'étude (voir Figure 4.37). Une très légère baisse d'énergie quand le taux d'austénite augmente est toutefois constatée.

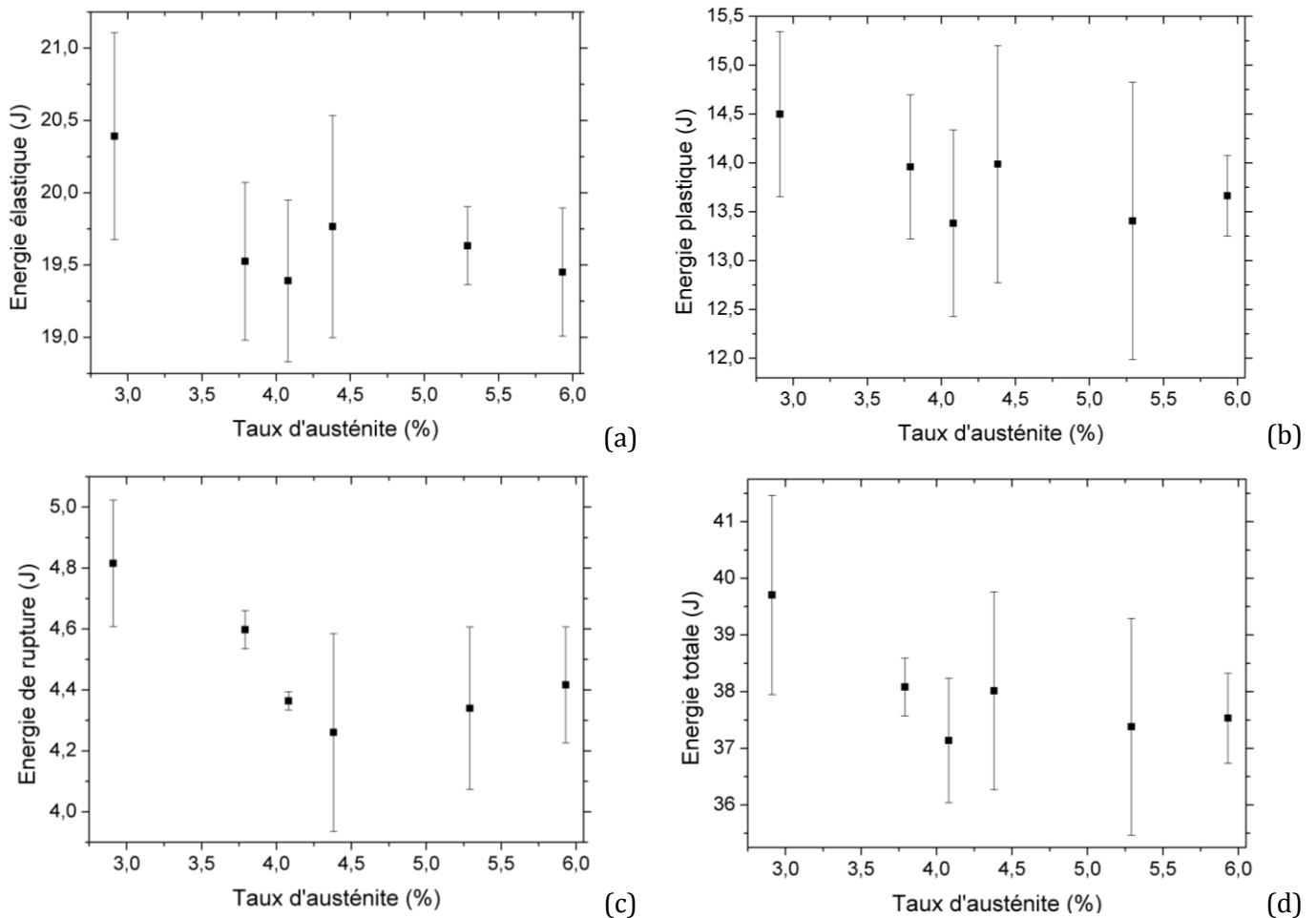


Figure 4.37 - Évolutions des énergies élastique (a), plastique (b), de rupture (c) et totale (d) en fonction du taux d'austénite

Si l'austénite se transforme localement en martensite, cela ne semble pas influencer la résilience de la nuance M54®, ce qui est bien cohérent avec la stabilité de l'allongement à rupture et de la striction lors d'un essai de traction.

L'observation des faciès de rupture confirme le caractère ductile de la rupture avec la présence de cupules (Figure 4.38). Les faciès sont comparables quel que soit le taux d'austénite.

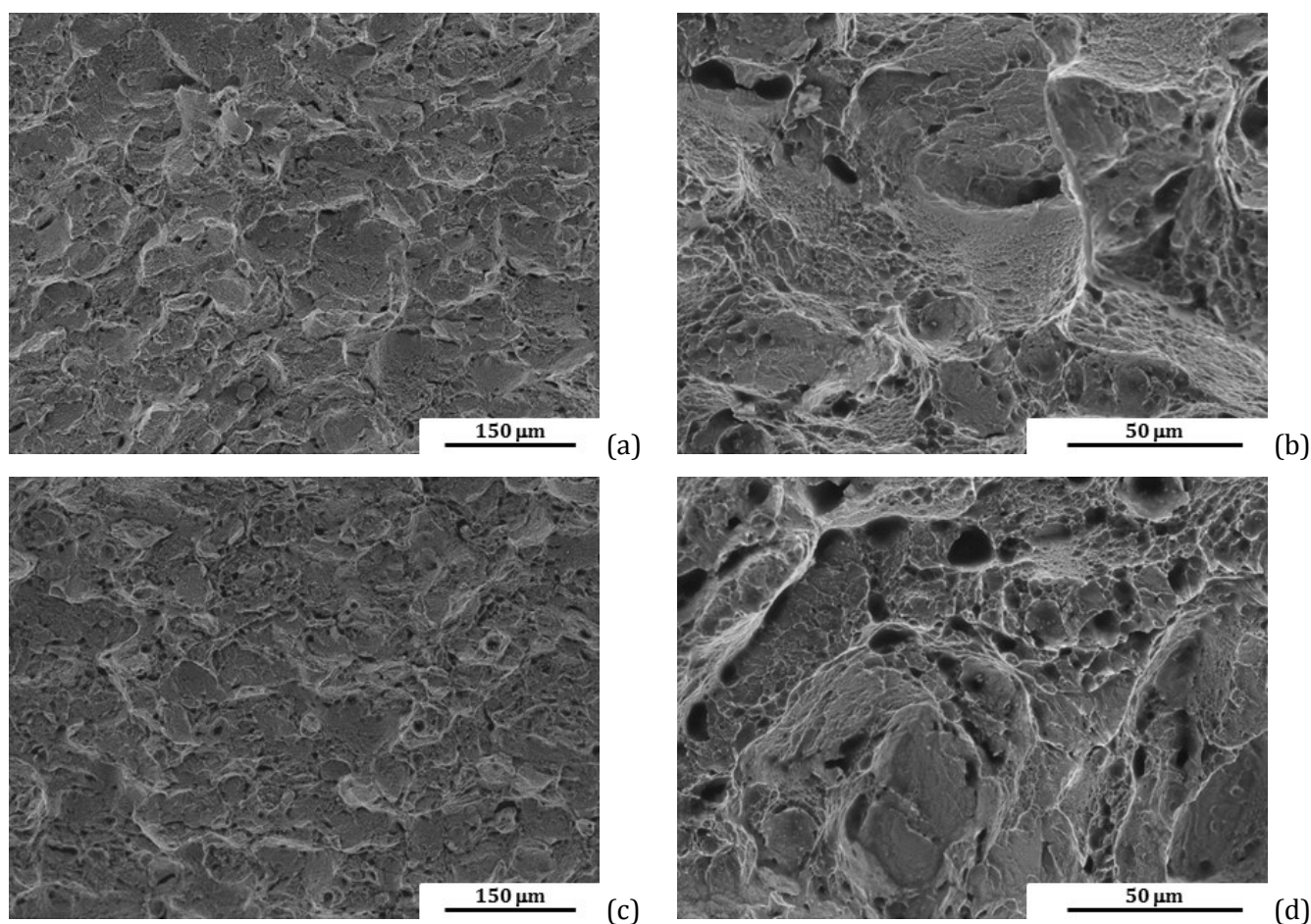


Figure 4.38 - Observations MEB des faciès de rupture d'éprouvettes de résilience avec 2,9% d'austénite (a)(b) et 5,9% d'austénite (c)(d)

Comparaison avec la nuance AerMet® 100 :

Sato[181] met en évidence une baisse de la ténacité quand le traitement par le froid n'est pas réalisé dans la nuance AerMet® 100. En effet, la ténacité passe de $161\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ pour un taux d'austénite de 1,2%, avec un traitement thermique standard, à $139\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ pour un taux d'austénite de 5,7%, sans traitement par le froid. Sato attribue cette baisse de la ténacité à la transformation de l'austénite résiduelle, présente aux joints de grains, en martensite fraîche fragile au cours de la sollicitation.

Synthèse :

L'influence du taux d'austénite résiduelle sur la résilience est négligeable pour la nuance M54® dans la gamme de taux d'austénite étudiée (entre 3% et 6%). En revanche, une étude sur l'acier AerMet® 100 révèle que la transformation de l'austénite en martensite fraîche au cours de la sollicitation diminue la ténacité. Le niveau de sollicitation à partir duquel l'austénite se transforme semble être un paramètre important et une perspective serait donc de vérifier son impact sur la ténacité dans la nuance M54®.

II.3 Conclusion

L'influence de l'austénite résiduelle sur les propriétés mécaniques de la nuance M54® est multiple. Les propriétés en traction sont fortement impactées avec une chute de la limite d'élasticité quand le taux d'austénite augmente. La formation de martensite fraîche au cours de l'essai conduit à une certaine stabilité de la résistance mécanique. En revanche, la résilience ne semble pas varier en fonction du taux d'austénite. La maîtrise du taux d'austénite résiduelle à l'échelle industrielle est donc primordiale pour assurer un comportement reproductible du matériau. En particulier, le temps et la température critiques entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid, à partir desquels le taux d'austénite entraîne une chute de la limite d'élasticité, doivent être déterminés.

III Détermination des conditions de durée et de température critiques lors de l'arrêt entre les étapes de la trempe à l'huile et du traitement par le froid

De faibles variations du taux d'austénite peuvent faire chuter la limite d'élasticité de la nuance M54®, qui doit être supérieure à 1655MPa d'après la norme AMS6516. Or, le taux d'austénite est très sensible aux conditions de traitement par le froid et de l'intertraitement entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid d'après les essais en laboratoire. Il est donc nécessaire de développer un outil qui permettra de prévoir la limite d'élasticité obtenue en fonction des conditions d'intertraitement expérimentales afin de limiter quantitativement les conditions acceptables de celles qui ne le sont pas.

III.1 Modèle phénoménologique permettant d'estimer la variation du taux d'austénite en fonction du temps et de la température d'intertraitement entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid

La stabilisation de l'austénite au cours d'un arrêt entre M_s et M_f est décrite selon une équation d'Avrami par Edmonson[173] dans un acier à 10% de nickel et 1% de carbone et par Mohanty[175] dans un acier 0,33%C-0,25%Si-0,23%Mn-0,01%P-0,019%S-0,08%Cr-0,019%Al. L'équation d'Avrami s'écrit :

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4-9)$$

Avec f la fraction d'austénite stabilisée, k une constante de vitesse thermodépendante et n un paramètre indépendant de la température[182-184]. Plusieurs valeurs de n sont données dans la littérature pour la stabilisation de l'austénite : 0,4 d'après Edmonson[173] et 0,64 ; 0,28 et 0,5 selon le mécanisme de stabilisation de l'austénite d'après Mohanty[175]. Ces constantes

ont donc été déterminées pour la nuance M54®. Les mesures expérimentales de taux d'austénite suivant différentes durées entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid à 20°C et 50°C sont utilisées pour déterminer k et n (voir Figure 4.39).

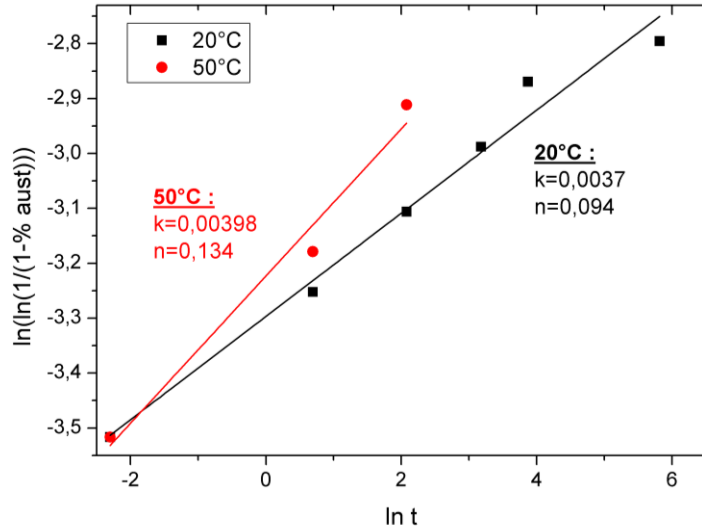


Figure 4.39 - Détermination des constantes k et n de l'équation d'Avrami pour la stabilisation de l'austénite dans la nuance M54®

Deux valeurs de n peuvent être estimées selon la température : 0,134 à 50°C et 0,094 à 20°C. Ces valeurs sont plus faibles que celles de la littérature mais restent dans le bon ordre de grandeur des valeurs les plus faibles citées[173,175]. La moyenne des deux valeurs est considérée, soit $n = 0,11395$. k est ensuite calculé, en fonction de la température pour un temps d'intertraitement de 2h et des taux d'austénite expérimentaux, par la méthode des moindres carrés. La thermodépendance de k est ainsi déterminée (voir Figure 4.40). La Figure 4.39 et la Figure 4.40 confirment que la stabilisation de l'austénite peut donc être décrite par une équation de type Avrami pour la nuance M54®.

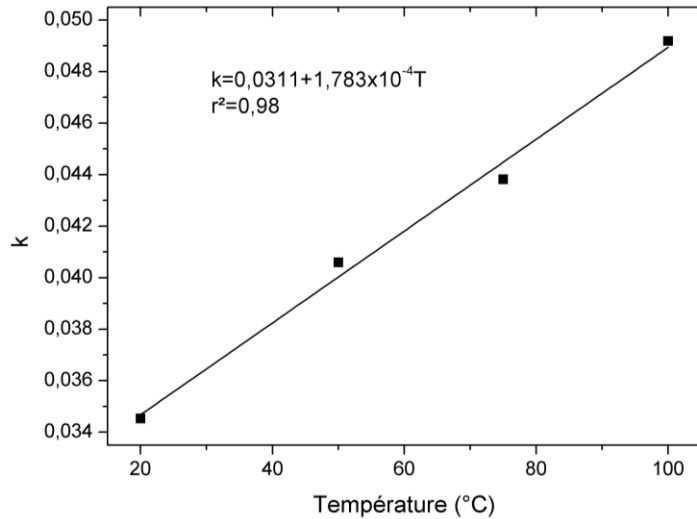


Figure 4.40 - Détermination de la thermodépendance de k

À partir de ces données, le taux d'austénite après revenu en fonction de la durée et de la température de l'intertraitement entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid peut être estimé à l'aide de la relation suivante :

$$\% \gamma_{revenu} = (1 - \exp(-(0,0311 + 1,783 \times 10^{-4} T)t^{0,11395})) \times 100 \quad (4-10)$$

Avec T la température moyenne de l'acier lors de l'intertraitement en °C et t le temps en heure. L'écart entre les données expérimentales, qui ont permis d'identifier les paramètres k et n , et les résultats issus du modèle est faible (voir Figure 4.41). Cependant, la gamme des conditions de l'intertraitement pour le modèle est comprise entre 5min et 2 semaines pour le temps et entre 20°C et 100°C pour la température. Ces durées et températures définissent ainsi le domaine (relativement large) de validité du modèle.

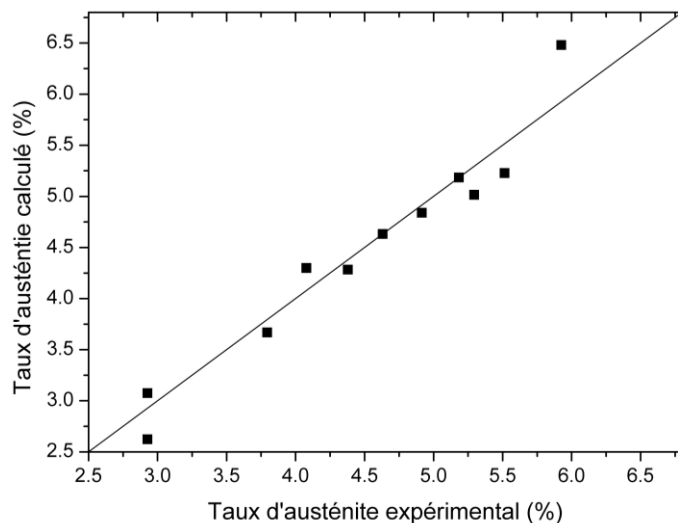


Figure 4.41 - Comparaison des taux d'austénite calculés et expérimentaux pour la nuance M54®

Le temps et la température critiques à ne pas dépasser entre la trempe et le traitement par le froid pour que la limite d'élasticité soit supérieure à 1655MPa sont présentés Figure 4.42 et calculés à l'aide de la relation (4-11), déduite de la relation (4-10) et de l'équation phénoménologique de la Figure 4.24 :

$$Rp0,2\% = 1978 - 68 \times [(1 - \exp(-(0,0311 + 1,783 \times 10^{-4}T)t^{0,11395})) \times 100] \quad (4-11)$$

Si le temps d'intertraitement est de 2h, la température doit être inférieure à 77°C, tandis qu'une durée d'intertraitement de moins de 5h30 doit être appliqué si la température est de 50°C.

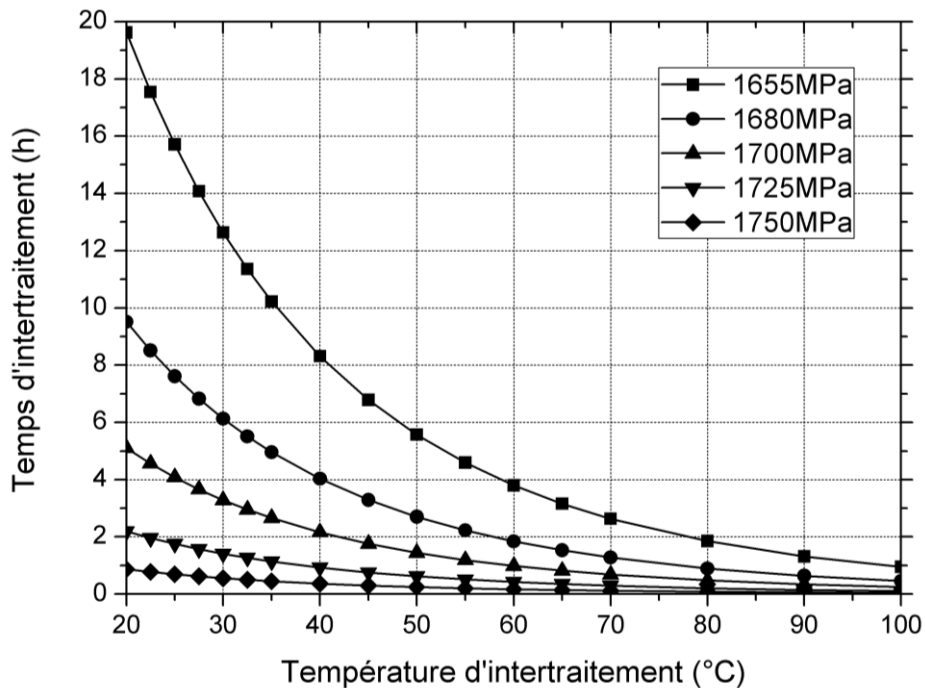


Figure 4.42 – Temps d'intertraitement en fonction de la température d'intertraitement à ne pas dépasser pour obtenir une limite d'élasticité supérieure à 1655MPa, 1680MPa, 1700MPa, 1725MPa et 1750MPa

Les données industrielles de traitement thermique et de variation de la limite d'élasticité peuvent être utilisées pour valider ce modèle ainsi que les temps et température d'intertraitement critiques.

III.2 Validation du modèle sur traitements thermiques industriels

La limite d'élasticité de la nuance M54®, contrôlée après différentes campagnes de traitements thermiques par Safran Landing Systems, a montré une variabilité selon les traitements thermiques appliqués. La cause de ces variabilités de propriété mécanique a été recherchée. Le taux d'austénite résiduelle est identifié comme étant le principal responsable de

la variation de la limite d'élasticité d'après les essais laboratoires. En revanche, la cause des écarts constatés après un traitement thermique réalisé en conditions industrielles reste à identifier. Afin d'évaluer la réponse du modèle (équation (4-11)) en fonction des conditions (durée et température) d'intertraitement, les différents traitements thermiques réalisés en conditions industrielles sont analysés.

III.2.a. Présentation des traitements thermiques

Plusieurs traitements thermiques ont été réalisés avec l'objectif de renforcer les données matériaux en accord avec les besoins spécifiques de Safran Landing Systems (voir Tableau 4.10 et Tableau 4.11). Le Tableau 4.10 montre que selon les traitements thermiques, le taux d'austénite n'est pas constant, ce qui a une influence certaine et quantifiable sur la limite d'élasticité.

Traitement thermique	F_v d'austénite mesurée au sigmamètre (%)	Rp0,2% (MPa)	Rm (MPa)	K_{IC} (MPa√m)
#1	3,32	1771±15	1995±9	121±4
#1bis	3,24	1769±4	2018±5	128±2
#1ter	4,96	1631±12	2014±3	/
#2	2,41	1785±8	2011±3	121±2
#3	1,74	1850±13	2081±1	105±2
#4	2,39	1805±31	2073±6	106±1
#5	4,02	1669±9	2029±5	120±2
#6	3,87	1732±9	2090±1	102±2
#7	3,95	1668±7	2075±8	101±1
#8	3,75	1651±7	2009±2	127±3

Tableau 4.10 - Traitements thermiques réalisés en conditions industrielles avec leur fraction volumique d'austénite, limite d'élasticité, résistance mécanique et ténacité correspondantes

Par ailleurs, les traitements thermiques réalisés en conditions industrielles ne montrent aucune anomalie notable et sont conformes aux préconisations de traitement thermique données par QuesTek[88] (voir Tableau 4.11). Les conditions de traitement par le froid et d'intertraitement pourraient malgré tout varier de façon significative d'un traitement à l'autre et doivent être vérifiées.

Paramètres		#1	#1bis	#1ter	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Normalisation	Vitesse de chauffage	N/A	N/A	N/A	N/A			Four à 500°C puis 10°C/min			N/A
	Température	N/A	N/A	N/A	N/A			1074°C			N/A
Austénitisation	Vitesse de chauffage	Four à 500°C puis 10°C/min	Four à 500°C puis 10°C/min	Four à 500°C puis 10°C/min	Four à 500°C puis 10°C/min			10°C/min-315°C/1h30-10°C/min			10°C/min-315°C/1h30-10°C/min
	Température	1060°C	1060°C	1060°C	1060°C			1060°C			1060°C
	Temps de maintien	1h45min	1h45min	1h45min	1h45min			1h45min			1h45min
Trempe à l'huile	Température	20°C-60°C	20°C-60°C	20°C-60°C	20°C-60°C			20°C-60°C			20°C-60°C
Traitement cryogénique	Température	-75°C	-75°C	-80°C	-75°C			-80°C			-80°C
	Temps de maintien	1h30	1h45 avec undershoot à -95°C pendant 15min	4h	1h30			4h			4h
Revenu	Vitesse de chauffage	10°C/min	10°C/min	10°C/min	10°C/min			10°C/min			10°C/min
	Température	516°C	516°C	516°C	500°C	465°C	480°C	516°C	465°C	480°C	516°C
	Temps de maintien	11h	10h	10h	17h	123h	24h	10h	124h	25h	10h

Tableau 4.11 - Paramètres des traitements thermiques réalisés en conditions industrielles

III.2.b. Variations des conditions entre la trempe et le traitement par le froid et du taux d'austénite

Les courbes temps-température de traitement par le froid industriel montrent que la transition entre la trempe et le traitement par le froid ainsi que les conditions de traitement par le froid sont sensiblement différentes pour chaque traitement (voir Figure 4.43 et Tableau 4.12). Un traitement cryogénique unique et répétable semble donc difficile à réaliser industriellement, étant donné les écarts observés entre les traitements.

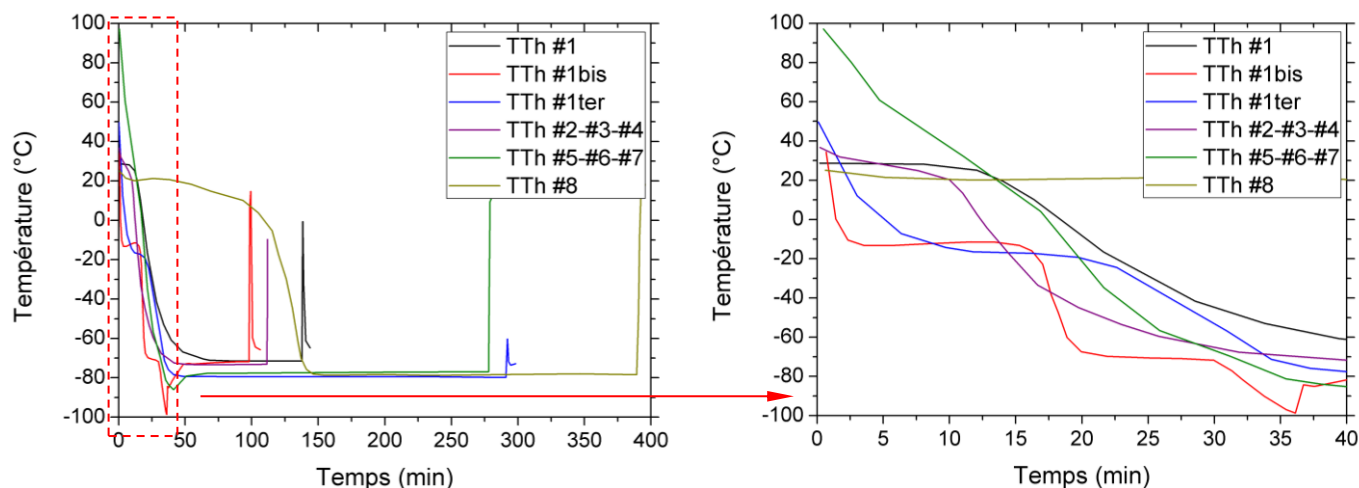


Figure 4.43 - Comparaison des traitements cryogéniques réalisés en conditions industrielles

Traitement thermique	Intertraitement trempe/traitement par le froid		Taux d'austénite (%)
	t (h)	T (°C)	
#1	2	28	3,3
#1bis	1	35	3,2
#1ter	1,5	50	5
#2-3-4	0,75	37	2,2
#5-6-7	1,33	97	3,9
#8	3,5	24	3,8

Tableau 4.12 - Conditions d'intertraitement trempe-traitement par le froid des différents traitements thermiques réalisés par Safran Landing Systems

III.2.c. Comparaison des limites d'élasticités calculées et expérimentales

Les limites d'élasticité des traitements thermiques industriels sont calculées à l'aide de la formule (4-11) et des données des différents traitements thermiques (voir Tableau 4.12). Les limites d'élasticités calculées sont en assez bon accord avec celles mesurées expérimentalement avec un écart moyen inférieur à 50MPa (voir Figure 4.44).

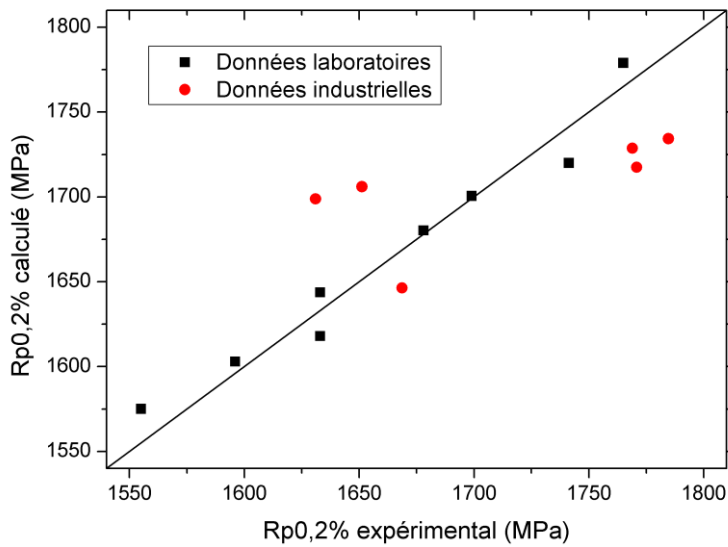


Figure 4.44 - Limite d'élasticité calculée en fonction de la limite d'élasticité expérimentale pour les données laboratoires et industrielles

La différence entre les limites d'élasticités calculées et expérimentales peut être due à la précision des températures et des durées issues des données industrielles. En effet, le temps d'intertraitement industriel correspond au temps entre la fin de la mise en solution sortie du four (point A) et le début du traitement par le froid (point B) (voir Figure 4.45). Il n'est donc pas exactement égal au temps entre la fin de la trempe à l'huile et le traitement cryogénique.

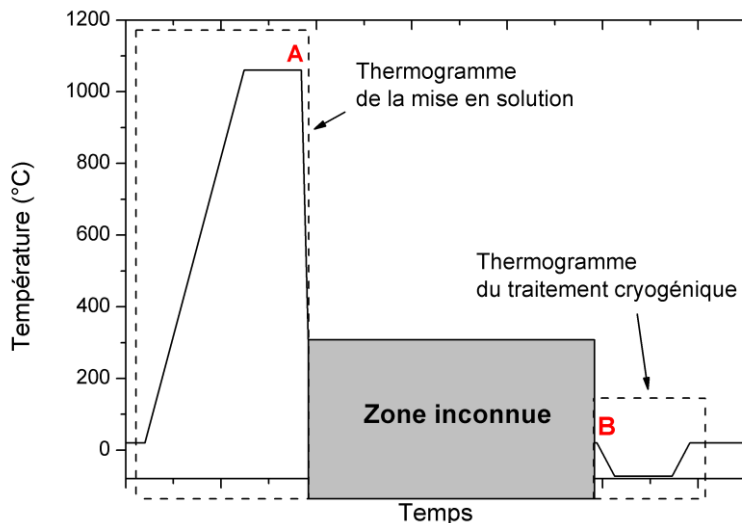


Figure 4.45 - Thermogrammes industriels à disposition et zone temps/température inconnue entre la fin de la mise en solution et le début du traitement cryogénique

Le problème est identique pour les mesures de température. En effet, les températures d'intertraitement affichées sont celles du début du traitement par le froid, point B. Cependant,

rien n'indique si les éprouvettes étaient à une température plus élevée auparavant ni la durée pendant lesquelles les éprouvettes sont restées à cette température. Autrement dit, le chemin exact température/temps n'est pas précisé. Toutefois, les essais réalisés en conditions industrielles sont en bon accord avec les résultats issus du modèle identifié par des traitements réalisés en laboratoire (voir Figure 4.44).

Synthèse :

L'application potentielle de la nuance M54[®] nécessite la maîtrise des traitements thermiques à l'échelle industrielle. Cependant, les conditions industrielles entraînent des variabilités de traitement thermique, en particulier des conditions entre la trempe et le traitement par le froid. Ces variations ne sont pas sans effet et stabilisent l'austénite. Afin de mieux contrôler le taux d'austénite et la variation de la limite d'élasticité associée, un traitement thermique amélioré est proposé dans la partie suivante.

III.3 Proposition d'un traitement thermique amélioré

La température entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid modifie fortement le taux d'austénite résiduelle et est le paramètre le plus difficile à maîtriser industriellement, d'après les résultats des travaux mis en œuvre par Safran Landing Systems. Afin de limiter ces effets indésirables sur le taux d'austénite et la limite d'élasticité, une double trempe huile puis eau pourrait être mise en place. En effet, dans un premier temps, la trempe à l'huile permettrait de refroidir les pièces avec une cinétique adaptée qui évite tout risque de fissuration. Une fois la température de la pièce aux alentours de 50°C, les pièces sont changées de bain puis refroidies à l'eau pour finir leur refroidissement rapidement et éviter une stabilisation de l'austénite (voir Figure 4.46). Le traitement par le froid en suivant est ensuite réalisé avec un temps de transfert court après cette double trempe. Selon le temps entre la trempe à l'eau et le traitement cryogénique, la limite d'élasticité après revenu peut être estimée avec la relation (4-11). De plus, les pièces trempées à l'huile étant généralement lavées avant de continuer leur traitement, il peut être suggérer que la phase de lavage soit réalisée à froid pour permettre le refroidissement rapide des pièces avant le traitement par le froid.

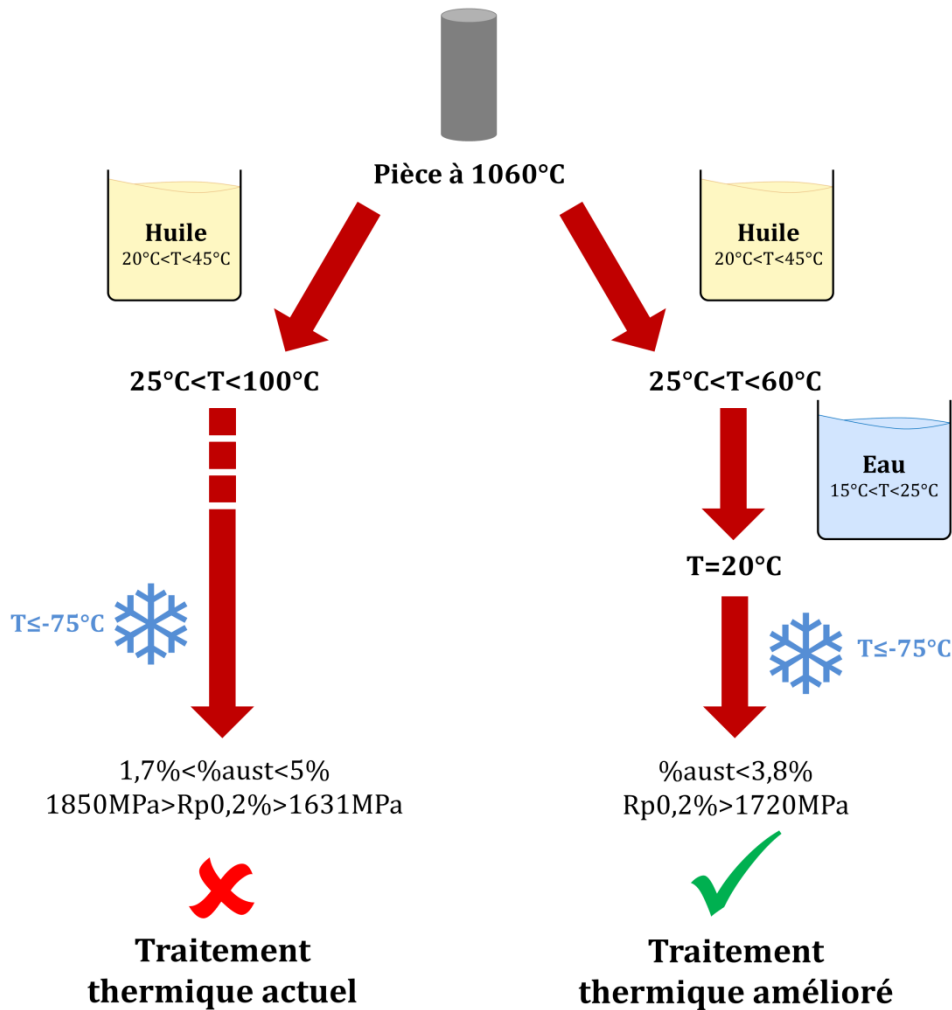


Figure 4.46 – Comparaison du traitement thermique actuel et celui amélioré pour éviter les variations de la limite d'élasticité

Un traitement thermique amélioré pourrait correspondre à la gamme suivante :

- Mise en solution à 1060°C pendant 1h ;
- Trempe à l'huile pour amener la pièce à 50°C environ ;
- Temps d'intertraitement de 10min à 50°C avant trempe à l'eau ;
- Trempe à l'eau pour amener la pièce à 20°C environ ;
- Temps d'intertraitement de 30min à 20°C avant le traitement par le froid ;
- Traitement par le froid à -75°C pendant 2h ;
- Revenu 516°C/10h.

D'après l'équation (4-11), la limite d'élasticité serait alors d'environ :

$$Rp_{0,2\%} = 1978 - 68 \times \left[\left(1 - \exp \left(- \left(\left(k_1 \times \frac{t_1}{t_1 + t_2} + k_2 \times \frac{t_2}{t_1 + t_2} \right) \times (t_1 + t_2)^{0,11395} \right) \right) \right) \times 100 \right]$$

$$Rp0,2\% = 1978 - 68 \times \left[\left(1 - \exp \left(- \left(\left(0,04 \times \frac{0,17}{0,67} + 0,0347 \times \frac{0,5}{0,67} \right) \times (0,67)^{0,11395} \right) \right) \right) \times 100 \right]$$

$$Rp0,2\% = 1748MPa$$

Le taux d'austénite est de 2,9% dans un échantillon traité thermiquement en laboratoire, sans arrêt entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid. La limite d'élasticité devrait donc être d'environ 1780MPa pour cet échantillon d'après la relation linéaire déterminée expérimentalement entre les deux paramètres. Diminuer la durée et la température d'intertraitement entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid permet donc d'assurer une limite d'élasticité convenable pour l'application visée.

III.4 Conclusion

L'équation d'Avrami permet de prédire de manière correcte les taux d'austénite résiduelle et donc la limite d'élasticité en fonction des conditions de temps et de température entre les étapes de trempe et de traitement par le froid. Les données industrielles s'écartent légèrement du modèle car les conditions d'intertraitement ne sont pas connues précisément. Cependant, l'origine des variations du taux d'austénite et de l'instabilité de la limite d'élasticité observées par Safran Landing Systems est expliquée. Enfin, ces variations de taux d'austénite et de limite d'élasticité peuvent être réduites grâce à un traitement thermique amélioré de double trempe huile puis eau permettant de refroidir plus rapidement les pièces.

IV Synthèse

La limite d'élasticité de la nuance M54® varie en fonction du traitement par le froid appliqué, dont le but est de réduire le taux d'austénite résiduelle. Ce chapitre est consacré d'une part à la description des mécanismes qui permettent de contrôler le taux d'austénite (formation, stabilisation ou déstabilisation) au cours du traitement thermique. D'autre part, un traitement thermique améliorant la stabilité des propriétés mécaniques est proposé.

Le taux d'austénite présent dans la nuance M54® après le traitement thermique correspond au taux d'austénite résiduelle car l'austénite de réversion ne se forme pas au revenu. En effet, les taux des éléments gammagènes, plus bas que pour les nuances de la même famille (notamment le cobalt), ne permettent pas la formation d'austénite de réversion à la température de revenu standard de 516°C. Pour contrôler le taux d'austénite résiduelle, les paramètres du traitement par le froid qui contrôlent la transformation martensitique sont identifiés. La température de traitement par le froid est un paramètre clé (ce taux diminue quand la température de traitement par le froid diminue). Une température inférieure ou égale à -75°C est conseillée pour

conduire à un taux d'austénite bas. En revanche, le temps de traitement cryogénique a peu d'impact sur la transformation martensitique pour peu qu'il soit supérieur à une heure. Par contre, les conditions (durée, température) entre la trempe et le traitement par le froid sont des paramètres majeurs pour le contrôle du taux d'austénite. En effet, la diffusion des atomes de carbone aux interfaces entre l'austénite et la martensite, a pour effet de limiter la transformation martensitique lors du traitement par le froid ultérieur. De plus, le carbone diffusera d'autant plus rapidement que la température d'intertraitement sera élevée, avec pour conséquence une stabilisation accrue de l'austénite. Le temps entre les étapes de trempe et de traitement par le froid doit donc être court et se dérouler à une température proche de l'ambiante pour limiter la stabilisation de l'austénite.

Par ailleurs, le taux d'austénite résiduelle est un paramètre important à contrôler précisément car son impact sur la limite d'élasticité est significatif. En effet, de faibles variations du taux d'austénite modifient considérablement cette propriété avec une baisse d'environ 70MPa quand le taux d'austénite augmente d'un pourcent en valeur absolue. En revanche, la résistance mécanique ne varie quasiment pas car l'austénite est instable et se transforme en martensite fraîche au cours de l'essai. Par contre, les variations du taux d'austénite ont peu d'impact sur la résilience. Néanmoins, le caractère instable de cette austénite et son influence sur la limite d'élasticité suffisent à justifier les recherches de conditions de traitement thermique conduisant à un taux d'austénite minimal et contrôlé.

L'identification d'une loi d'Avrami a permis de déterminer les paramètres entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid qui conduisent à une limite d'élasticité supérieure à 1655MPa. Lors de la trempe en conditions industrielles, la température d'arrêt n'est pas toujours proche de l'ambiante. Ces élévations de température accélèrent le phénomène de stabilisation de l'austénite et doivent être évitées. Une double trempe huile puis eau est donc préconisée afin d'améliorer le refroidissement rapide des pièces et éviter la stabilisation de l'austénite.

Conclusion et perspectives

La nuance Ferrium® M54® présente un compromis de propriétés bien meilleur que celui des nuances concurrentes pour les mêmes applications aéronautiques ($R_m > 1965 \text{ MPa}$, $K_{IC} > 110 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ et $K_{ISCC} \approx 45 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$). De plus, le coût de production est contrôlé par une composition optimisée et notamment une teneur en cobalt réduite. Son potentiel lui permet de prétendre à une application pour trains d'atterrissage afin d'alléger les structures et d'espacer les intervalles de maintenance des pièces. Cependant, Safran Landing Systems, potentiel utilisateur de la nuance M54®, a mis en évidence une variation très importante de la limite d'élasticité en fonction des lots de traitement thermique. L'origine métallurgique de cette variation est donc recherchée dans le but ultime de proposer un moyen de stabiliser cette propriété.

Afin de décrire précisément les évolutions de la microstructure au cours du traitement thermique et leurs impacts sur les propriétés mécaniques, des traitements thermiques « sur-mesure » ont été mis en place ainsi que des analyses microstructurales à différentes échelles. La faible fraction volumique et la taille des carbures ont nécessité l'emploi de grands instruments pour les caractériser. Les variations réduites de taux d'austénite ont, quant à elles, pu être mises en évidence par des mesures d'aimantation à saturation à l'aide d'un sigmamètre. À partir de ces nombreux résultats expérimentaux obtenus, les conclusions suivantes ont pu être établies :

- **Le taux d'austénite est à l'origine des variabilités de la limite d'élasticité.** En effet, une augmentation de 1% en valeur absolue du taux d'austénite fait chuter la limite d'élasticité de 70MPa environ.
- **La proportion d'austénite mesurée après traitement thermique complet correspond au taux d'austénite résiduelle.** La teneur en élément gammagène est trop faible pour que de l'austénite de réversion se forme au revenu. Le traitement cryogénique est donc primordial pour limiter le taux d'austénite. Le taux de phase martensitique formée est en bon accord avec le taux estimé par la relation de Koistinen et Marburger. Le taux d'austénite décroît quand la température de trempe diminue et une température $\leq -75^\circ\text{C}$ est préconisée pour avoir un taux d'austénite suffisamment faible. La transformation martensitique est également influencée par les conditions d'intertraitement entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid. En effet, le carbone diffuse rapidement aux interfaces entre l'austénite et la martensite lors de ce

temps d'intertraitement ce qui a pour effet de bloquer la transformation martensitique ultérieure.

- **Un modèle** basé sur l'équation d'Avrami **permet d'estimer la limite d'élasticité** en fonction des conditions (temps, température) entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid. Ce modèle est validé par les données industrielles et une durée ainsi qu'une température d'intertraitement critiques peuvent être calculées pour éviter une valeur trop basse de limite d'élasticité.
- **Un traitement thermique amélioré est proposé pour éviter les variations de la limite d'élasticité** en fonction des lots de traitement thermique. D'après les données de traitements thermiques industriels, la maîtrise (précision et reproductibilité) des conditions d'intertraitement entre la trempe et le traitement par le froid est difficile à réaliser. Pour limiter l'impact de cette étape, une double trempe huile puis eau est préconisée. La trempe à l'huile permet de refroidir les pièces avec une cinétique qui évite toute fissuration puis la trempe à l'eau garantit un refroidissement jusqu'à température ambiante avant le traitement par le froid réalisé le plus rapidement possible après cette étape.
- **Les propriétés mécaniques sont très stables en fonction des conditions de revenu.** La composition des carbures, mesurée par SAT, révèle la présence de tungstène dans les précipités de type M_2C . Cet élément diffuse très lentement et permet de ralentir la coalescence des carbures et la chute des propriétés mécaniques associées. Contrairement aux nuances de la même famille, le temps et la température de revenu semblent donc plus faciles à caler. Ainsi, après 10h de revenu à 516°C, la précipitation présente une fraction volumique d'environ 3% de carbures M_2C de taille nanométrique. Ces particules forment un réseau extrêmement dense qui fait obstacle au mouvement des dislocations ce qui conduit à une résistance mécanique élevée, nécessaire pour l'application.
- **La résistance à la coalescence des carbures permet une dissolution maximale de la cémentite.** En effet, la cémentite se forme avant la précipitation des carbures alliés lors du revenu et sa dissolution nécessite un temps de revenu long qui entraîne également la coalescence des carbures, effet indésirable. Si pour les nuances AerMet® 100 et AF1410, un compromis doit être trouvé entre dissolution de la cémentite et coalescence des carbures alliés, cela ne semble pas être le cas pour l'acier M54®. Le faible taux de carbures de fer a pour effet de maintenir un niveau de ténacité élevé.
- **Les paramètres de la mise en solution influencent très peu la précipitation des carbures.** Des préconisations sévères d'austénitisation (palier à basse température et vitesse de chauffage élevée) sont recommandées par QuesTek mais difficilement

réalisables industriellement. L'étude a montré que leur intérêt métallurgique et mécanique est limité. Une mise en solution supérieure à 1020°C est cependant nécessaire pour éviter la présence de carbures non dissous grossiers ainsi qu'une baisse de la ténacité. La présence de carbures non dissous de type MC riches en titane qui évite la croissance exagérée du grain austénitique participe à la stabilité des propriétés en fonction des conditions de la mise en solution. Une dissolution complète des carbures grossiers et en fraction volumique importante est ainsi possible. Les éléments d'alliages se retrouvent donc en solution solide à la trempe, ce qui favorise une précipitation fine et dispersée au revenu.

L'objectif principal de la thèse, qui était d'identifier le paramètre microstructural à l'origine des variabilités de la limite d'élasticité ainsi que le moyen de les contrôler, a donc été atteint. Cependant, des perspectives demeurent pour compléter ces travaux :

- **Mettre en évidence le mécanisme de diffusion du carbone** pendant l'arrêt entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid et proposer ainsi un modèle qui dépend du temps et de la température basé sur un mécanisme physique thermiquement activé. Des analyses en SAT à l'état brut de trempe et selon plusieurs conditions d'intertraitements pourraient permettre d'identifier les sites de ségrégation du carbone et de confirmer la diffusion du carbone aux interfaces entre l'austénite et la martensite citée dans la littérature.
- **Proposer une solution si le taux d'austénite résiduelle est trop élevé** après le traitement par le froid. Les traitements thermiques en conditions industrielles sont parfois difficilement reproductibles de manière précise. Un arrêt prolongé ou à une température élevée entre la trempe à l'huile et le traitement par le froid pourrait se produire, ce qui entraînerait un taux d'austénite élevé et une baisse de la limite d'élasticité. Pour réduire le taux d'austénite, un traitement cryogénique après revenu pourrait être réalisé. Cette trempe nécessiterait un second revenu pour adoucir la martensite fraîche formée, mais éviterait la chute de la limite d'élasticité. Ce traitement thermique est décrit dans le brevet du Ferrium® S53®[185]. Cependant, pour que l'austénite se transforme lors du traitement par le froid après revenu, celle-ci doit être déstabilisée lors de cette étape, par appauvrissement en carbone du à la précipitation de carbures par exemple.
- **Déterminer le seuil de transformation sous contrainte de l'austénite.** La transformation de l'austénite en martensite lors d'un essai de traction a été montrée au cours de ces travaux. Cette transformation pourrait faire l'objet d'une étude plus approfondie afin de décrire précisément le mécanisme de transformation ainsi que le

seuil de contrainte à partir duquel l'austénite se transforme. Pour cela, des essais de traction réalisés in-situ dans un diffractomètre de rayons X pourraient être réalisés. Ces expériences pourraient également être complétées par des essais de traction interrompus à différentes sollicitations avec des mesures de taux d'austénite à chaque arrêt.

- **Tester l'impact de l'austénite sur d'autres propriétés mécaniques.** La transformation de l'austénite en martensite lors de l'essai de traction permet à la résistance mécanique de la nuance M54® de rester stable malgré des variations importantes de la limite d'élasticité. Si ce phénomène ne semble pas impacter de manière significative la résilience, d'autres propriétés mécaniques pourraient éventuellement subir des variations, comme la tenue en fatigue, la ténacité et la corrosion sous contrainte.
- **Comprendre les mécanismes et le rôle de la chimie de la nuance M54® sur sa résistance à la CSC élevée.** En effet, le K_{ISCC} de cet alliage, qui traduit la résistance à la CSC, est élevé, environ $45\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, et est un des atouts majeurs pour une application potentielle dans les trains d'atterrissage. Plusieurs auteurs ont décrit le rôle des carbures M_2C qui piègent l'hydrogène et augmentent ainsi le K_{ISCC} [29,186]. Cependant, la nuance AerMet® 100, qui possède un niveau de résistance mécanique et de ténacité égal à la nuance M54®, est également durcie par des carbures M_2C mais son K_{ISCC} est plus faible, environ $30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Le tungstène et le bore ajoutés dans l'acier M54® pourraient également augmenter le K_{ISCC} par l'amélioration de la cohésion entre les joints de grains (cf. p.18). Afin de vérifier ces hypothèses, une étude serait donc intéressante. De plus, la résistance à la CSC semble influencée par l'austénite de réversion d'après Pioszak[29]. L'austénite de réversion aurait ainsi tendance à diminuer la tenue à la CSC en se chargeant en hydrogène puis en se transformant en martensite fraîche à l'approche de la fissure. Cette transformation créerait alors des chemins privilégiés de propagation de la fissure, constitués de martensite fraîche surchargée en hydrogène. D'après ce mécanisme, l'austénite résiduelle, moins stable que l'austénite de réversion, pourrait donc avoir un effet encore plus néfaste sur la tenue à la CSC.
- **Étudier le rôle de la microstructure sur les propriétés mécaniques par une approche locale.** Les propriétés mécaniques ont été étudiées de manière globale dans ces travaux, sans décrire les mécanismes d'amorce et de propagation de la fissure. Une approche locale permettrait donc de mieux comprendre l'origine de l'excellent compromis de propriétés de la nuance M54®.

Bibliographie

- [1] R. Courteau, Les perspectives d'évolution de l'aviation civile à l'horizon 2040 : préserver l'avance de la France et de l'Europe, Rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2013.
- [2] Boeing, Statistical Summary of Commercial Jet Airplane Accidents, Rapport 2015.
- [3] www.iata.org
- [4] www.cleansky.eu
- [5] Comité pour l'histoire de l'aéronautique, Un demi-siècle d'aéronautique en France : Les trains d'atterrissage et les systèmes associés, Centre des hautes études de l'armement, 2006.
- [6] <http://www.airbus.com/aircraftfamilies>
- [7] G.B. Olson, Computational Design of Hierarchically Structured Materials, *Science* (80). 277 (1997) 1237–1242. doi:10.1126/science.277.5330.1237.
- [8] G.R. Speich, D.S. Dabkowski, L.F. Porter, Strength and toughness of Fe-10Ni alloys containing C, Cr, Mo, and Co, *Metall. Trans.* 4 (1973) 303–315. doi:10.1007/BF02649630.
- [9] R. Padmanabhan, Heat treatment, structure-property, stress corrosion cracking and acoustic emission studies on 300M steel, (1982) 1–319. doi:10.6083/M40P0X6K.
- [10] W.M. Garrison, Ultrahigh-strength steels for aerospace applications, *JOM*. 42 (1990) 20–24. doi:10.1007/BF03220942.
- [11] D.S. Dabkowski, P.J. Konkol, L.F. Porter, A.M. Rathbone, Nickel, Cobalt, Chromium steel, US Patent 3,502,462A, 1970.
- [12] H.M. Lee, S.M. Allen, M. Grujicic, Coarsening resistance of M₂C carbides in secondary hardening steels: Part I. Theoretical model for multicomponent coarsening kinetics, *Metall. Trans. A*. 22 (1991) 2863–2868. doi:10.1007/BF02650247.
- [13] C.D. Little, P.M. Machmeier, High Strength fracture resistant weldable steels, US Patent 4,076,525, 1978.
- [14] K.B. Lee, H. Kwon, H.R. Yang, Effects of alloying additions and austenitizing treatments on secondary hardening and fracture behavior for martensitic steels containing both Mo and W, *Metall. Mater. Trans. A*. 32 (2001) 1659–1670. doi:10.1007/s11661-001-0144-4.
- [15] H. Kwon, J.H. Lee, K.B. Lee, H. Kwon, C.M. Kim, H.R. Yang, Effects of Co and Ni on secondary hardening and fracture behavior of martensitic steels bearing W and Cr, *Metall. Mater. Trans. A*. 29 (1998) 397–401. doi:10.1007/s11661-998-0191-1.
- [16] R.W.K. Honeycombe, *Steels Microstructure and Properties*, Metallurgy and Materials

- Science Series, 1981.
- [17] H.E. Lippard, Microanalytical Investigations of Transformation Toughened Co-Ni Steels, PhD Thesis, Northwestern University, 1999.
- [18] M.A. Rhoads, E.L. Raymond, W.M. Garrison, High strength, High fatigue structural steel, US Patent 5,393,488, 1995.
- [19] G.R. Speich, W.C. Leslie, Tempering of steel, *Metall. Trans.* 3 (1972) 1043–1054. doi:10.1007/BF02642436.
- [20] D. Delagnes, F. Pettinari-Sturmel, M.H. Mathon, R. Danoix, F. Danoix, C. Bellot, P. Lamesle, a. Grellier, Cementite-free martensitic steels: A new route to develop high strength/high toughness grades by modifying the conventional precipitation sequence during tempering, *Acta Mater.* 60 (2012) 5877–5888. doi:10.1016/j.actamat.2012.07.030.
- [21] C.D. Kantner, Designing Strength, Toughness, and Hydrogen Resistance: Quantum Steel, PhD Thesis, Northwestern University, 2002.
- [22] G.B. Olson, Overview: Science of Steel, in: Olson G.B., Azrin M., Wright E.S., editors. Proceedings of the 34th Sagamore Army materials conference Innovations in Ultra-High Strength Steel Technology, Lake George, NY, 1987: pp. 3–66.
- [23] J.-Y. Seo, S.-K. Park, H. Kwon, K.-S. Cho, Influence of Carbide Modifications on the Mechanical Properties of Ultra-High-Strength Stainless Steels, *Metall. Mater. Trans. A.* (2017). doi:10.1007/s11661-017-4220-9.
- [24] H.M. Lee, S.M. Allen, M. Grujicic, Coarsening resistance of M₂C carbides in secondary hardening steels: Part II. Alloy design aided by a thermochemical database, *Metall. Trans. A.* 22 (1991) 2869–2876. doi:10.1007/BF02650248.
- [25] K.S. Cho, J.H. Choi, H.S. Kang, S.H. Kim, K.B. Lee, H.R. Yang, H. Kwon, Influence of rolling temperature on the microstructure and mechanical properties of secondary hardening high Co–Ni steel bearing 0.28wt% C, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 7286–7293. doi:10.1016/j.msea.2010.07.069.
- [26] J.S. Montgomery, M₂C carbide precipitation in martensitic cobalt-nickel steels, PhD Thesis, Northwestern University, 1990.
- [27] M. Grujicic, Design of M₂C carbides for secondary hardening, in: Olson G.B., Azrin M., Wright E.S., editors. Proceedings of the 34th Sagamore Army materials conference Innovations in Ultra-High Strength Steel Technology, Lake George, NY, 1987: pp. 223–237.
- [28] K.K. Sankaran, R.S. Mishra, *Metallurgy and Design of Alloys with Hierarchical Microstructures*, Elsevier Science Publishing Co Inc, 2017.
- [29] G.L. Pioszak, Hydrogen Assisted Cracking of Ultra-High Strength Steels, PhD Thesis, University of Virginia, 2015.

- [30] P.-J. Cunat, *Aciers inoxydables-Fabrication*, Tech. l'ingénieur, Livret m4543, (2000).
- [31] K.J. Handerhan, W.M. Garrison, N.R. Moody, A comparison of the fracture behavior of two heats of the secondary hardening steel AF1410, *Metall. Trans. A.* 20 (1989) 105–123. doi:10.1007/BF02647498.
- [32] K.J. Handerhan, W.M. Garrison, Effects of rare earth additions on the mechanical properties of the secondary hardening steel AF1410, *Scr. Metall.* 22 (1988) 409–412. doi:10.1016/S0036-9748(88)80215-1.
- [33] C.F. Shih, Relationships between the J-integral and the crack opening displacement for stationary and extending cracks, *J. Mech. Phys. Solids.* 29 (1981) 305–326. doi:10.1016/0022-5096(81)90003-X.
- [34] W.M. Garrison, A.L. Wojcieszynski, A discussion of the effect of inclusion volume fraction on the toughness of steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 464 (2007) 321–329. doi:10.1016/j.msea.2007.02.015.
- [35] W.M. Garrison, J.L. Maloney, Lanthanum additions and the toughness of ultra-high strength steels and the determination of appropriate lanthanum additions, *Mater. Sci. Eng. A.* 403 (2005) 299–310. doi:10.1016/j.msea.2005.05.021.
- [36] J.F. Watton, G.B. Olson, M. Cohen, A Novel Hydrogen-Resistant UHS Steel, in: Olson G.B., Azrin M., Wright E.S., editors. *Proceedings of the 34th Sagamore Army materials conference Innovations in Ultra-High Strength Steel Technology*, Lake George, NY, 1987: pp. 705–737.
- [37] Y. Tomita, Improved fracture toughness of ultrahigh strength steel through control of non-metallic inclusions, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 853–859. doi:10.1007/BF00400864.
- [38] M.J. Gore, G.B. Olson, M. Cohen, Grain-Refining Dispersions and Properties in Ultrahigh-Strength Steels, in: Olson G.B., Azrin M., Wright E.S., editors. *Proceedings of the 34th Sagamore Army materials conference Innovations in Ultra-High Strength Steel Technology*, Lake George, NY, 1987: pp. 425–442.
- [39] G.B. Olson, T.A. Stephenson, *Design of Advanced Steels for Armor Applications*, Report for Army Research Laboratory, 1994.
- [40] B. Thomas, J. Schmitt, *Durcissement des aciers-Rôle de la microstructure*, Tech. l'ingénieur, Livret m4341, (2002).
- [41] M. Schmidt, M.J. Gore, Solution treatment effects in AF1410 steel, in: Olson G.B., Azrin M., Wright E.S., editors. *Proceedings of the 34th Sagamore Army materials conference Innovations in Ultra-High Strength Steel Technology*, Lake George, NY, 1987: pp. 407–424.
- [42] J.-H. Lee, T. Shishidou, Y.-J. Zhao, A.J. Freeman, G.B. Olson, Strong interface adhesion in Fe/TiC, *Philos. Mag.* 85 (2005) 3683–3697. doi:10.1080/14786430500199278.

- [43] G.B. Olson, Genomic materials design: The ferrous frontier, *Acta Mater.* 61 (2013) 771–781. doi:10.1016/j.actamat.2012.10.045.
- [44] G. Haidemenopoulos, Dispersed-Phase Transformation Toughening in UltraHigh-Strength Steels, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1988.
- [45] C.J. Kuehmann, Thermal Processing Optimization of Nickel-Cobalt Ultrahigh-Strength Steels, PhD Thesis, Northwestern University, 1994.
- [46] A. Saha, Systems Design of Transformation Toughened Blast-Resistane Naval Hull Steels, PhD Thesis, Northwestern University, 2004.
- [47] G. Haidemenopoulos, G.B. Olson, M. Cohen, Dispersed-Phase transformation toughening in ultrahigh strength steels, in: Olson G.B., Azrin M., Wright E.S., editors. *Proceedings of the 34th Sagamore Army materials conference Innovations in Ultra-High Strength Steel Technology*, Lake George, NY, 1987: pp. 549–593.
- [48] R.G. Stringfellow, Mechanics of strain-induced transformation toughening in metastable austenitic steels, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1991.
- [49] G.B. Olson, Effects of Stress and Deformation on Martensite Formation, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 2001: pp. 2381–2384. doi:10.1016/B0-08-043152-6/00420-4.
- [50] F. Stavehaug, Transformation toughening of gamma'-strengthened metastable austenitic steels, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1990.
- [51] L. Wang, L. Jiang, M. Zhu, X. Liu, W. Zhou, Improvement of Toughness of Ultrahigh Strength Steel Aermet 100, *J. Mater. Sci. Technol.* 21 (2005) 710–714.
- [52] R. Hamano, The effect of the precipitation of coherent and incoherent precipitates on the ductility and toughness of high-strength steel, *Metall. Trans. A.* 24 (1993) 127–139. doi:10.1007/BF02669610.
- [53] M. Grujicic, Design of precipitated austenite for dispersed-phase transformation toughening in high strength Co-Ni steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 128 (1990) 201–207. doi:10.1016/0921-5093(90)90228-U.
- [54] R.M. Hemphill, D.E. Wert, P.M. Novotny, M.L. Schmidt, High strength, high fracture toughness alloy, US Patent 5,268,044, 1993.
- [55] C.M. Liu, T. Nagoya, K. Abiko, H. Kimura, Effect of boron on the grain boundary segregation of phosphorus and intergranular fracture in high-purity Fe-0.2 Pct P-B alloys, *Metall. Trans. A.* 23 (1992) 263–269. doi:10.1007/BF02660870.
- [56] J.R. Rice, J.-S. Wang, Embrittlement of interfaces by solute segregation, *Mater. Sci. Eng. A.* 107 (1989) 23–40. doi:10.1016/0921-5093(89)90372-9.
- [57] H.J. Grabke, Segregation at Interfaces, in: *Chem. Phys. Fract.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1987: pp. 388–415. doi:10.1007/978-94-009-3665-2_19.
- [58] G.L. Krasko, Site competition effect of impurities and grain boundary stability in iron and

- tungsten, *Scr. Metall. Mater.* 28 (1993) 1543–1548. doi:10.1016/0956-716X(93)90589-K.
- [59] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule, *Phys. Rev. B.* 24 (1981) 864–875. doi:10.1103/PhysRevB.24.864.
- [60] G.L. Krasko, Effect of impurities on the electronic structure of grain boundaries and intergranular cohesion in tungsten, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 12 (1993) 251–260. doi:10.1016/0263-4368(93)90033-C.
- [61] W.T. Geng, A.J. Freeman, G.B. Olson, Influence of alloying additions on grain boundary cohesion of transition metals: First-principles determination and its phenomenological extension, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 165415. doi:10.1103/PhysRevB.63.165415.
- [62] J. Vasseur, Aspects théoriques de la ségrégation d'impuretés aux joints de grains à forte désorientation dans les métaux, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 1993.
- [63] H. Jou, Lower-cost, Ultra-High-Strength, High-Toughness Steel, US Patent 2010/0230015 A1, 2010.
- [64] <https://www.metalary.com/cobalt-price/>
- [65] <http://www.infomine.com>
- [66] http://www.frandroid.com/hardware/380734_dangers-cobalt-nos-batteries-lithium-ion-enorme-travail-dinvestigation-washington-post
- [67] M. Durand-Charre, La microstructure des aciers et des fontes. *Genèse et interprétation, SIRPE*, 2003.
- [68] L. Sandoval, H. M Urbassek, P. Entel, The Bain versus Nishiyama–Wassermann path in the martensitic transformation of Fe, *New J. Phys.* 11 (2009) 103027. doi:10.1088/1367-2630/11/10/103027.
- [69] H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino, Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel, *Acta Mater.* 54 (2006) 1279–1288. doi:10.1016/j.actamat.2005.11.001.
- [70] S. Morito, H. Saito, T. Ogawa, T. Furuhashi, T. Maki, Effect of Austenite Grain Size on the Morphology and Crystallography of Lath Martensite in Low Carbon Steels, *ISIJ Int.* 45 (2005) 91–94. doi:10.2355/isijinternational.45.91.
- [71] P.M. Machmeier, C.D. Little, M.H. Horowitz, R.P. Oates, Development of a strong (1650MNm⁻² tensile strength) martensitic steel having good fracture toughness, *Met. Technol.* 6 (1979) 291–296. doi:10.1179/030716979803276138.
- [72] C. Wang, C. Zhang, Z. Yang, Austenite layer and precipitation in high Co–Ni maraging steel, *Micron.* 67 (2014) 112–116. doi:10.1016/j.micron.2014.07.008.
- [73] B. Thomas, J.-H. Shmitt, Durcissement des aciers–Mécanismes, *Tech. l'ingénieur*, Livret

- m4341, (2002).
- [74] R. Ayer, P.M. Machmeier, Transmission electron microscopy examination of hardening and toughening phenomena in Aermet 100, *Metall. Trans. A.* 24 (1993) 1943–1955. doi:10.1007/BF02666329.
- [75] E.U. Lee, M. Stanley, B. Pregger, C. Lei, E. Lipnickas, Ferrium M54 Steel, Report for Naval Air Warfare Center Aircraft Division, Patuxent River, Maryland, 2015.
- [76] C. Wang, C. Zhang, Z. Yang, J. Su, Y. Weng, Analysis of fracture toughness in high Co–Ni secondary hardening steel using FEM, *Mater. Sci. Eng. A.* 646 (2015) 1–7. doi:10.1016/j.msea.2015.08.003.
- [77] R. Ayer, P.M. Machmeier, Microstructural basis for the effect of chromium on the strength and toughness of AF1410-based high performance steels, *Metall. Mater. Trans. A.* 27 (1996) 2510–2517. doi:10.1007/BF02652345.
- [78] G.B. Olson, T.J. Kinkus, J.S. Montgomery, APFIM study of multicomponent M₂C carbide precipitation in AF1410 steel, *Surf. Sci.* 246 (1991) 238–245. doi:10.1016/0039-6028(91)90421-N.
- [79] H.M. Lee, H. Sohn, C.H. Yoo, Isothermal M₂C carbide growth in ultrahigh strength high Co–Ni steels, *Scr. Mater.* 37 (1997) 1931–1937. doi:10.1016/S1359-6462(97)00385-0.
- [80] C.H. Yoo, H.M. Lee, J.W. Chan, J.W. Morris, M₂C precipitates in isothermal tempering of high Co–Ni secondary hardening steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 27 (1996) 3466–3472. doi:10.1007/BF02595438.
- [81] H. Zhengfei, W. Xingfang, High resolution electron microscopy of precipitates in high Co–Ni alloy steel, *Micron.* 34 (2003) 19–23. doi:10.1016/S0968-4328(03)00003-9.
- [82] P.M. Novotny, An aging study of Carpenter Aermet 100 alloy, in: Gilbert R. Speich Symp. Proc., Iron and Steel Society, Inc.(USA), 1992: pp. 215–236.
- [83] R. Ayer, P. Machmeier, On the characteristics of M₂C carbides in the peak hardening regime of AerMet 100 steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 29 (1998) 903–905. doi:10.1007/s11661-998-0280-1.
- [84] M. Gruber, G. Ressel, S. Ploberger, S. Marsoner, R. Ebner, Characterization of the effect of cryogenic treatment on the tempering behavior of a secondary hardening high Co–Ni steel, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 119 (2016) 012018. doi:10.1088/1757-899X/119/1/012018.
- [85] M. Gruber, G. Ressel, F. Méndez Martín, S. Ploberger, S. Marsoner, R. Ebner, Formation and Growth Kinetics of Reverted Austenite During Tempering of a High Co–Ni Steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 47 (2016) 5932–5941. doi:10.1007/s11661-016-3760-8.
- [86] X. Shi, W. Zeng, Q. Zhao, W. Peng, C. Kang, Study on the microstructure and mechanical properties of Aermet 100 steel at the tempering temperature around 482°C, *J. Alloys*

- Compd. 679 (2016) 184–190. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.087.
- [87] M. Gruber, S. Ploberger, G. Ressel, M. Wiessner, M. Hausbauer, S. Marsoner, R. Ebner, Effects Of The Combined Heat And Cryogenic Treatment On The Stability Of Austenite In A High Co-Ni Steel, *Arch. Metall. Mater.* 60 (2015). doi:10.1515/amm-2015-0358.
- [88] QuesTek, Processing Information QPI-M54, document en ligne <https://www.questek.com/>, 2012.
- [89] C.J. Slunder, A.F. Hoenie, A.M. Hall, Thermal and mechanical treatment for precipitation-hardening stainless steels, Washington, 1967.
- [90] J. Pokorny, A. Pokorny, *Métallographie, Tech. l'ingénieur, Livret m90*, (1994).
- [91] J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement, Tech. l'ingénieur, Livret p865*, (2013).
- [92] M. Karlik, B. Jouffrey, *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images, Tech. l'ingénieur, Livret M4135*, (2008).
- [93] <http://www.synchrotron-soleil.fr>
- [94] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Tech. l'ingénieur, Livret P1080*, (1996).
- [95] F. Convert, B. Miege, Doser rapidement l'austénite résiduelle avec précision, *Le J. Phys. IV.* 06 (1996) C4-863-C4-878. doi:10.1051/jp4:1996483.
- [96] L. Zhao, N.. van Dijk, E. Brück, J. Sietsma, S. van der Zwaag, Magnetic and X-ray diffraction measurements for the determination of retained austenite in TRIP steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 313 (2001) 145–152. doi:10.1016/S0921-5093(01)00965-0.
- [97] B.W. Krakauer, J.G. Hu, S. -M. Kuo, R.L. Mallick, A. Seki, D.N. Seidman, J.P. Baker, R.J. Loyd, A system for systematically preparing atom-probe field-ion-microscope specimens for the study of internal interfaces, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) 3390–3398. doi:10.1063/1.1141590.
- [98] B.W. Krakauer, D.N. Seidman, Systematic procedures for atom-probe field-ion microscopy studies of grain boundary segregation, *Rev. Sci. Instrum.* 63 (1992) 4071–4079. doi:10.1063/1.1143214.
- [99] D. Blavette, F. Vurpillot, B. Deconihout, *Sonde atomique tomographique SAT, Tech. l'ingénieur, Livret P900*, (2013).
- [100] J.H. Bunton, J.D. Olson, D.R. Lenz, T.F. Kelly, Advances in Pulsed-Laser Atom Probe: Instrument and Specimen Design for Optimum Performance, *Microsc. Microanal.* 13 (2007) 418–427. doi:10.1017/S1431927607070869.
- [101] E.A. Marquis, J.M. Hyde, Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 69 (2010) 37–62. doi:10.1016/j.mser.2010.05.001.

- [102] M.-A. Thual, Effet de l'oxygène et de l'yttrium sur la nanoprécipitation et sur la recristallisation dans un alliage ODS Fe-14Cr, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2017.
- [103] M. Thuvander, On the Accuracy of Compositional Quantification for Atom Probe Tomography, *Microsc. Microanal.* 22 (2016) 642–643. doi:10.1017/S1431927616004062.
- [104] LLB-edition, Small angle neutron scattering facility paxy, <http://www-llb.cea.fr/Fr-En/Pdf/Paxy-Llb.Pdf>
- [105] M.H. Mathon, Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 1995.
- [106] V.F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News*. 3 (1992) 26–37. doi:10.1080/10448639208218770.
- [107] F. Perrard, Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004.
- [108] M. Perrut, M.-H. Mathon, D. Delagnes, Small-angle neutron scattering of multiphase secondary hardening steels, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 1920–1929. doi:10.1007/s10853-011-5982-x.
- [109] A.T. Aldred, Magnetization values for iron-rich alloys with various transition elements, *J. Phys. C Solid State Phys.* 1 (1968) 327. doi:10.1088/0022-3719/1/1/327.
- [110] A.T. Aldred, Ferromagnetism in iron-chromium alloys. I. Bulk magnetization measurements, *Phys. Rev. B.* 14 (1976) 219–227. doi:10.1103/PhysRevB.14.219.
- [111] M. V. Nevitt, A.T. Aldred, Ferromagnetism in V-Fe and Cr-Fe Alloys, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 463. doi:10.1063/1.1729295.
- [112] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, The Thermo-Calc databank system, *Calphad.* 9 (1985) 153–190. doi:10.1016/0364-5916(85)90021-5.
- [113] ThermoCalc, ThermoCalc Database Guide, 2006.
- [114] D. François, Essais mécaniques des métaux-Essais de dureté, Tech. l'ingénieur, Livret m123, (1984).
- [115] C. Berdin, C. Prioul, Relation résilience – ténacité - Apports de la modélisation numérique, Tech. l'ingénieur, Livret M4168, (2007).
- [116] C. Dessolin, Étude multi-expérimentale des évolutions métallurgiques en température et de leur incidence sur les propriétés mécaniques usuelles d'un acier inoxydable martensitique APX4, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2010.
- [117] C. García De Andrés, F.G. Caballero, C. Capdevila, L.F. Álvarez, Application of dilatometric

- analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels, *Mater. Charact.* 48 (2002) 101–111. doi:10.1016/S1044-5803(02)00259-0.
- [118] K.D. Litasov, S. V. Rashchenko, A.N. Shmakov, Y.N. Palyanov, A.G. Sokol, Thermal expansion of iron carbides, Fe₇C₃ and Fe₃C, at 297–911 K determined by in situ X-ray diffraction, *J. Alloys Compd.* 628 (2015) 102–106. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.138.
- [119] M.S. Wong, R. Meilunas, T.P. Ong, R.P.H. Chang, Tribological properties of diamond films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 2006–2008. doi:10.1063/1.101197.
- [120] G. Krauss, Tempering of martensite in carbon steels, in: *Phase Transform. Steels*, Elsevier, 2012: pp. 126–150. doi:10.1533/9780857096111.1.126.
- [121] P. V. Morra, A.J. Böttger, E.J. Mittemeijer, Decomposition of iron-based martensite-A kinetic analysis by means of differential scanning calorimetry and dilatometry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 905–914. doi:10.1023/A:1011514727891.
- [122] L. Cheng, C.M. Brakman, B.M. Korevaar, E.J. Mittemeijer, The tempering of iron- carbon martensite; dilatometric and calorimetric analysis, *Metall. Trans. A.* 19 (1988) 2415–2426. doi:10.1007/BF02645469.
- [123] G. Ghosh, G.B. Olson, Precipitation of paraequilibrium cementite: Experiments, and thermodynamic and kinetic modeling, *Acta Mater.* 50 (2002) 2099–2119. doi:10.1016/S1359-6454(02)00054-X.
- [124] C. Bellot, P. Lamesle, D. Delagnes, XRD synchrotron study of carbide precipitation in martensitic steels during tempering, *Acta Metall. Sin.* 26 (2013) 553–557. doi:10.1007/s40195-013-0078-z.
- [125] A. Joarder, *High Speed Steels*, in: *Work. Heat Tr*, 1994.
- [126] C. Wang, C. Zhang, Z. Yang, J. Su, Y. Weng, Microstructure analysis and yield strength simulation in high Co–Ni secondary hardening steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 669 (2016) 312–317. doi:10.1016/j.msea.2016.05.069.
- [127] J.-S. Wang, M.D. Mulholland, G.B. Olson, D.N. Seidman, Prediction of the yield strength of a secondary-hardening steel, *Acta Mater.* 61 (2013) 4939–4952. doi:10.1016/j.actamat.2013.04.052.
- [128] A.W. Bowen, G.M. Leak, Solute diffusion in alpha- and gamma-iron, *Metall. Trans.* 1 (1970) 1695–1700. doi:10.1007/BF02642019.
- [129] H.M. Lee, S.M. Allen, M. Grujicic, Stability and coarsening resistance of M₂C carbides in secondary hardening steels, in: Olson G.B., Azrin M., Wright E.S., editors. *Proceedings of the 34th Sagamore Army materials conference Innovations in Ultra-High Strength Steel Technology*, Lake George, NY, 1987: pp. 127–146.
- [130] C.E. Campbell, G.B. Olson, Systems design of high performance stainless steels I.

- Conceptual and computational design, *J. Comput. Mater. Des.* 7 (2000) 145–170. doi:10.1023/A:1011808225838.
- [131] C. Kuehmann, B. Tufts, P. Trester, Computational design for ultra high-strength alloy, *Adv. Mater. Process.* 166 (2008) 37–40.
- [132] A.J. Allen, D. Gavillet, J.R. Weertman, SANS and TEM studies of isothermal M₂C carbide precipitation in ultrahigh strength AF1410 steels, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 1869–1884. doi:10.1016/0956-7151(93)90207-9.
- [133] H.E. Lippard, C.E. Campbell, V.P. Dravid, G.B. Olson, T. Björklind, U. Borggren, P. Kellgren, Microsegregation behavior during solidification and homogenization of AerMet 100 steel, *Metall. Mater. Trans. B.* 29 (1998) 205–210. doi:10.1007/s11663-998-0023-0.
- [134] T. Werz, M. Baumann, U. Wolfram, C.E. Krill, Particle tracking during Ostwald ripening using time-resolved laboratory X-ray microtomography, *Mater. Charact.* 90 (2014) 185–195. doi:10.1016/j.matchar.2014.01.022.
- [135] J. Daigne, M. Guttman, J.P. Naylor, The influence of lath boundaries and carbide distribution on the yield strength of 0.4% C tempered martensitic steels, *Mater. Sci. Eng.* 56 (1982) 1–10. doi:10.1016/0025-5416(82)90176-8.
- [136] J.L. Maloney, W.M. Garrison, The effect of sulfide type on the fracture behavior of HY180 steel, *Acta Mater.* 53 (2005) 533–551. doi:10.1016/j.actamat.2004.09.041.
- [137] H.M. Lee, A.J. Garratt-Reed, S.M. Allen, Composition of M₂C phase in tempering of high Co-Ni steels, *Scr. Metall. Mater.* 25 (1991) 685–688. doi:10.1016/0956-716X(91)90115-H.
- [138] J.H. Graves, Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Properties of AerMet 100 Steel, Report for Army Research Laboratory, (1994).
- [139] G.B. Olson, T. Mura, Toughening Mechanisms in Ultrahigh-Strength Steels, Materials Research Center, Report for U.S. Army Research Office, 1993.
- [140] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, 3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres, Université de Bordeaux 1, France. 2011, doi:cel-00671294.
- [141] L. Wang, L. Liu, C. Ao, X. Liu, C. Chen, M. Kang, Investigation of Transformation for Ultrahigh Strength Steel Aermet 100, *J. Mater. Sci. Technol.* 16 (2000) 491–494. http://www.jmst.org/EN/abstract/article_7565.shtml.
- [142] E. Cabrol, C. Bellot, P. Lamesle, D. Delagnes, E. Povoden-Karadeniz, Experimental investigation and thermodynamic modeling of molybdenum and vanadium-containing carbide hardened iron-based alloys, *J. Alloys Compd.* 556 (2013) 203–209. doi:10.1016/j.jallcom.2012.12.119.
- [143] C. Bellot, Compréhension et modélisation de la précipitation dans les aciers martensitiques à très hautes résistances mécaniques, Thèse de doctorat, Institut Clément

- Ader, 2012.
- [144] P. Bate, The effect of deformation on grain growth in Zener pinned systems, *Acta Mater.* 49 (2001) 1453–1461. doi:10.1016/S1359-6454(01)00033-7.
- [145] D. Delagnes, La microstructure des aciers martensitiques revenus : une approche multi-échelles nécessaire à la maîtrise des propriétés mécaniques, Mémoire d'HDR, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [146] M. Villa, K. Pantleon, M.A.J. Somers, Enhanced carbide precipitation during tempering of sub-zero Celsius treated AISI 52100 bearing steel, in: *Heat Treat Surf. Eng. Conf. Expo*, 2013.
- [147] A.I. Tyshchenko, W. Theisen, A. Oppenkowski, S. Siebert, O.N. Razumov, A.P. Skoblik, V.A. Sirosh, Y.N. Petrov, V.G. Gavriljuk, Low-temperature martensitic transformation and deep cryogenic treatment of a tool steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 7027–7039. doi:10.1016/j.msea.2010.07.056.
- [148] H. Li, W. Tong, J. Cui, H. Zhang, L. Chen, L. Zuo, The influence of deep cryogenic treatment on the properties of high-vanadium alloy steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 662 (2016) 356–362. doi:10.1016/j.msea.2016.03.039.
- [149] F. Meng, K. Tagashira, R. Azuma, H. Sohma, Role of Eta-carbide Precipitations in the Wear Resistance Improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C Tool Steel by Cryogenic Treatment., *ISIJ Int.* 34 (1994) 205–210. doi:10.2355/isijinternational.34.205.
- [150] J. Huang, Y. Zhu, X. Liao, I. Beyerlein, M. Bourke, T. Mitchell, Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 339 (2003) 241–244. doi:10.1016/S0921-5093(02)00165-X.
- [151] M. Pellizzari, A. Molinari, Deep cryogenic treatment of cold work tool steel, In : *Proceedings of 6th International Tooling Conference.* (2002) 657–669.
- [152] B.M. Shlyakman, O.N. Yampolskii, D. V. Ratushev, A method for determining constant C in the Hollomon parameter, *Met. Sci. Heat Treat.* 52 (2011) 451–453. doi:10.1007/s11041-010-9300-z.
- [153] Latrobe, Ferrium M54, Données commerciales, 2011.
- [154] Carpenter, AerMet 100, Données commerciales, 2011.
- [155] Latrobe, AF1410, Données commerciales, 2007.
- [156] M. Villa, M.F. Hansen, M.A.J. Somers, The sub-zero Celsius treatment of precipitation hardenable semi-austenitic stainless steel, *Heat Treat. 2015 Proc. 28th Asm Heat Treat. Soc. Conf.* (2015) 431–435.
- [157] D.P. Koistinen, R.E. Marburger, A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels, *Acta Metall.* 7 (1959) 59–60. doi:10.1016/0001-6160(59)90170-1.

- [158] D. Barbier, Extension of the martensite transformation temperature relation to larger alloying elements and contents, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 122–127. doi:10.1002/adem.201300116.
- [159] M. Villa, K. Pantleon, M.A.J. Somers, Evolution of compressive strains in retained austenite during sub-zero Celsius martensite formation and tempering, *Acta Mater.* 65 (2014) 383–392. doi:10.1016/j.actamat.2013.11.007.
- [160] C.S. Roberts, Effect of carbon on the volume fractions and lattice parameters of retained austenite and martensite, *J. Met.* (1953) 203.
- [161] W.F. Gale, T.C. Totemeier, *Smithells Metals Reference Book*, 2004.
- [162] M. Dehmas, *Genèse des microstructures : cinétique , morphologie et chimie des phases*, Mémoire d'HDR, Institut Jean Lamour, 2013.
- [163] A.N. Popandopulo, L.T. Zhukova, Thermal stabilization and destabilization of austenite in tungsten-molybdenum high-speed steels, *Met. Sci. Heat Treat.* 26 (1984) 599–603. doi:10.1007/BF00707799.
- [164] S. Allain, F. Danoix, M. Goune, K. Hoummada, D. Mangelinck, Static and dynamical ageing processes at room temperature in a Fe₂₅Ni_{0.4}C virgin martensite: effect of C redistribution at the nanoscale, *Philos. Mag. Lett.* 93 (2013) 68–76. doi:10.1080/09500839.2012.742590.
- [165] K. Kinsman, J. Shyne, The thermal stabilization of austenite, *Acta Metall.* 14 (1966) 1063–1072. doi:10.1016/0001-6160(66)90194-5.
- [166] K. Kinsman, J. Shyne, Thermal stabilization of austenite in iron-nickel-carbon alloys, *Acta Metall.* 15 (1967) 1527–1543. doi:10.1016/0001-6160(67)90184-8.
- [167] Y. Meyzaud, C. Sauzay, Préviation des pourcentages d'austénite résiduelle à l'aide des courbes de transformation en refroidissement continu des aciers, *Mémoires Sci. La Rev. Métallurgie.* 11 (1972).
- [168] Y. Imai, M. Izumiyama, Sub-Zero Treatment of Quenched Steel. I On the Stabilization of Retained Austenite, *Sci. Reports Res. Institutes.* 10 (1958) 414–425.
- [169] G. Murry, *Transformations dans les aciers*, Tech. l'ingénieur, Livret m1115, (1998).
- [170] M.E. Blanter, Thermal stabilization of austenite, *Met. Sci. Heat Treat.* 14 (1972) 439–440. doi:10.1007/BF00649831.
- [171] M.E. Blanter, B.G. Serebrennikova, The nature of thermal stabilization of austenite, *Met. Sci. Heat Treat.* 14 (1972) 567–570. doi:10.1007/BF00647864.
- [172] R. Brook, T.K. Sanyal, G. White, Thermal stabilization of austenite in a high-nickel steel, *Metall. Trans. A.* 8 (1977) 1449–1452. doi:10.1007/BF02642858.
- [173] B. Edmondson, Thermal stabilization of austenite in a 10% Ni, 1% C steel, *Acta Metall.* 5 (1957) 208–215. doi:10.1016/0001-6160(57)90167-0.

- [174] T. Ko, B. Edmondson, Thermal stabilization of austenite in nickel steels, *Acta Metall.* 1 (1953) 466–467. doi:10.1016/0001-6160(53)90135-7.
- [175] O.N. Mohanty, On the stabilization of retained austenite: mechanism and kinetics, *Mater. Sci. Eng. B.* 32 (1995) 267–278. doi:10.1016/0921-5107(95)03017-4.
- [176] E.R. Morgan, T. Ko, Thermal stabilization of austenite in iron-carbon-nickel alloys, *Acta Metall.* 1 (1953) 36–48. doi:10.1016/0001-6160(53)90008-X.
- [177] M. Gouné, F. Danoix, S. Allain, O. Bouaziz, Unambiguous carbon partitioning from martensite to austenite in Fe–C–Ni alloys during quenching and partitioning, *Scr. Mater.* 68 (2013) 1004–1007. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.02.058.
- [178] Q. Huang, B.C. De Cooman, H. Biermann, J. Mola, Influence of Martensite Fraction on the Stabilization of Austenite in Austenitic–Martensitic Stainless Steels, *Metall. Mater. Trans. A.* 47 (2016) 1947–1959. doi:10.1007/s11661-016-3382-1.
- [179] Carpenter, CarTech™ Ferrium® M54®, Données commerciales.
- [180] M. Gruber, G. Ressel, S. Ploberger, S. Marsoner, O. Kolednik, R. Ebner, Microstructural Effects on the Toughness of a High Co-Ni Steel, *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017) 1600633. doi:10.1002/adem.201600633.
- [181] K. Sato, Improving the Toughness of Ultrahigh Strength Steel, PhD Thesis, University of California, Berkeley, 2002.
- [182] B. Ahlblom, P. Hansson, T. Narström, Martensitic Structural Steels for Increased Strength and Wear Resistance, *Mater. Sci. Forum.* 539–543 (2007) 4515–4520. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.4515.
- [183] P.J. Alberry, C.W. Haworth, Interdiffusion of Cr, Mo, and W in Iron, *Met. Sci.* 8 (1974) 407–412. doi:10.1179/msc.1974.8.1.407.
- [184] D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Springer US, Boston, MA, 1992. doi:10.1007/978-1-4899-3051-4.
- [185] C.J. Kuehmann, G.B. Olson, H. Jou, Nanocarbide precipitation strengthened ultrahigh-strength, corrosion resistant, structural steels, US Patent 7,160,399B2, 2007.
- [186] R.L.S. Thomas, D. Li, R.P. Gangloff, J.R. Scully, Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh-strength Aermet 100 steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 1991–2004. doi:10.1007/s11661-002-0032-6.

Annexe

Annexe – Plans d'essais

Le traitement thermique de mise en propriétés d'un acier à durcissement secondaire est composé de plusieurs étapes : la mise en solution, le traitement par le froid et le revenu. Afin d'étudier les évolutions microstructurales au cours de ces étapes, les paramètres du traitement thermique sont modifiés et des caractérisations microstructurales et mécaniques sont réalisées. Le Tableau A présente le plan d'essais pour l'étude de la mise en solution, le Tableau B pour le traitement par le froid et le Tableau C pour le revenu.

Paramètre	Variable	Dilatométrie	ATD	Sigmamètre	Dissolution	Taille de grains	MEB	MET	DRX	DRX synchrotron	DRX synchrotron in-situ	SAT	DNPA	Microdureté	Traction	Résilience	Fatigue
T _{palier} (1h)	Sans palier 600°C														✓		
Vitesse de chauffage	7°C/min														✓		
T _{austénitisation} (1h)	870°C	✓	✓														
	900°C					✓											
	950°C	✓	✓														
	1020°C		✓					✓								✓	✓
	1045°C															✓	✓
	1075°C															✓	✓
	1100°C	✓	✓			✓									✓		

Tableau A - Plan d'essais pour l'étude de la mise en solution

Paramètre	Variable	Dilatométrie	ATD	Sigmamètre	Dissolution	Taille de grains	MEB	MET	DRX	DRX synchrotron	DRX synchrotron in-situ	SAT	DNPA	Microdureté	Traction	Résilience	Fatigue
T _{traitement cryogénique} (2h)	20°C	✓	✓	✓			✓								✓	✓	✓
	-45°C		✓	✓									✓		✓	✓	✓
	-60°C			✓											✓	✓	✓
	-75°C		✓	✓									✓		✓	✓	✓
	-90°C			✓											✓	✓	✓
	-196°C	✓	✓	✓											✓	✓	✓
t _{traitement cryogénique} (-75°C)	1h			✓											✓	✓	
	1h30			✓											✓	✓	
	2h			✓											✓	✓	
	3h			✓											✓	✓	
	4h			✓											✓	✓	
	8h			✓											✓	✓	
t _{arrêt} (20°C)	5min			✓			✓		✓						✓	✓	
	2h			✓					✓						✓	✓	
	8h			✓					✓						✓	✓	
	24h			✓					✓						✓	✓	
	48h			✓					✓						✓	✓	
	336h			✓			✓		✓						✓	✓	
T _{arrêt} (2h)	20°C			✓					✓						✓	✓	
	50°C			✓					✓						✓	✓	
	50°C/8h			✓					✓						✓	✓	
	75°C			✓					✓								
	100°C			✓					✓								

Tableau B - Plan d'essais pour l'étude du traitement cryogénique

*Contrôle des propriétés mécaniques de l'acier Ferrium® M54® par la maîtrise de sa microstructure
au cours du traitement thermique dans l'optique d'applications aéronautiques*

Paramètre	Variable	Dilatométrie	ATD	Sigmamètre	Dissolution	Taille de grains	MEB	MET	DRX	DRX synchrotron	DRX synchrotron in-situ	SAT	DNPA	Microdureté	Traction	Résilience	Fatigue
	Etat livré						✓		✓	✓							
	Standard trempé	✓		✓	✓		✓		✓	✓			✓	✓		✓	
	Standard revenu	✓		✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
T _{revenu} (1h)	50°C			✓										✓			
	100°C			✓										✓			
	150°C			✓			✓							✓		✓	
	200°C			✓										✓			
	250°C			✓										✓			
	300°C			✓										✓			
	350°C			✓			✓							✓		✓	
	400°C			✓										✓			
	450°C			✓										✓			
	480°C													✓			
	490°C													✓			
	500°C			✓										✓		✓	
	510°C													✓			
	516°C													✓		✓	
	520°C													✓			
	530°C													✓			
	550°C			✓				✓		✓				✓			
600°C			✓						✓				✓			✓	
650°C			✓				✓		✓				✓				
T _{revenu} (10h)	511°C															✓	
	521°C															✓	
t _{revenu} (516°C)	15min			✓					✓	✓			✓	✓			
	1h			✓			✓		✓				✓	✓		✓	
	2h			✓					✓				✓	✓			
	4h			✓					✓				✓	✓			
	5h			✓					✓				✓	✓	✓		
	6h			✓					✓				✓	✓	✓		
	7h			✓					✓				✓	✓	✓		
	8h			✓					✓				✓	✓			
	24h			✓					✓				✓	✓			
	48h			✓					✓				✓	✓			
	500h			✓			✓		✓				✓	✓			

Tableau C - Plan d'essais pour l'étude du revenu

Résumé

Contrôle des propriétés mécaniques de l'acier Ferrium® M54® par la maîtrise de sa microstructure au cours du traitement thermique dans l'optique d'applications aéronautiques

L'acier Ferrium® M54® présente une composition chimique optimisée, basée sur 40 ans d'évolution et de développement des aciers à durcissement secondaire à précipitation de carbures M_2C . Le compromis de propriétés $R_m/K_{IC}/K_{ISCC}$ obtenu par la nuance M54® permet d'envisager son utilisation dans les trains d'atterrissage d'avions gros porteurs. Cependant, les premiers essais mécaniques, réalisés par l'utilisateur pour la montée en maturité de la nuance, ont montré une variabilité des propriétés mécaniques suivant le traitement thermique appliqué. Ce travail de thèse s'applique donc à décrire les évolutions microstructurales au cours du traitement thermique de la nuance M54® et les impacts sur les propriétés mécaniques en se concentrant notamment sur le traitement par le froid.

Les différentes conditions de mise en solution et de revenu testées ont montré une certaine stabilité de la précipitation au revenu et des propriétés mécaniques qui en découlent. La précipitation a été caractérisée à différentes échelles afin de la comparer avec celle issue des nuances de la même famille. En revanche, selon les conditions de traitement par le froid réalisées, la limite d'élasticité varie de manière significative sans qu'aucun des paramètres liés à la précipitation ne soient modifiés.

Le taux d'austénite est en revanche un paramètre déterminant pour la limite d'élasticité et est très sensible aux conditions de traitement par le froid : temps et température entre la trempe à l'huile et le traitement cryogénique et température de traitement cryogénique. Un traitement thermique amélioré a ainsi été proposé pour obtenir un taux d'austénite réduit et constant et limiter ainsi les variations de limite d'élasticité.

Mots clefs : Acier à durcissement secondaire UHR ; Carbures ; Traitement par le froid ; Taux d'austénite ; Limite d'élasticité

Abstract

Control of Ferrium® M54® steel mechanical properties by the control of its microstructure during heat treatment to aeronautical applications

Ferrium® M54® steel presents an optimized composition, based on 40 years of research and development on secondary hardening steels. This alloy exhibits an excellent $R_m/K_{IC}/K_{ISCC}$ balance that allows considering its use in landing gears applications of wide-body aircrafts in the future. However, initial mechanical tests performed by the end-user have shown variability in mechanical properties depending on the applied heat treatment. The main goal of this work is to describe the microstructural evolutions of the alloy M54® during heat treatment and their impact on the resulting mechanical properties with a specific focus on the effect of the cryogenic treatment.

The different austenitizing and tempering conditions investigated have shown a stability of the tempering precipitation and mechanical properties. This precipitation has been characterized at different scales and compared with other grades of the same family. On the other hand, depending on cryogenic treatment conditions, a significant variation of the mechanical properties and in particular of the yield strength is observed without any modification in the precipitation distribution and volume fraction or size.

Austenite content is critical for the yield strength and is very sensitive to the cryogenic treatment conditions: time and temperature before cryogenic treatment and temperature of cryogenic treatment. An improved heat treatment to obtain reduced and constant austenite content is proposed.

Keywords: Secondary hardening UHS steel ; Carbides ; Cryogenic treatment ; Austenite content ; Yield strength