



HAL
open science

Conception et caractérisation d'alliages métalliques durs pour des applications de résistance à l'usure

Lisa Rateau

► **To cite this version:**

Lisa Rateau. Conception et caractérisation d'alliages métalliques durs pour des applications de résistance à l'usure. Autre. Nantes Université, 2023. Français. NNT : 2023NANU4011 . tel-04151118

HAL Id: tel-04151118

<https://theses.hal.science/tel-04151118v1>

Submitted on 4 Jul 2023

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.

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : Science des matériaux

Par

Lisa RATEAU

Conception et caractérisation d'alliages métalliques durs pour des applications de résistance à l'usure

Thèse présentée et soutenue à Saint-Étienne, le 21 avril 2023

Unités de recherche : IMN (UMR 6502) et LGF (UMR 5307)

Composition du Jury :

Président du jury :	M. Xavier SAUVAGE	Directeur de recherche au CNRS, Université de Rouen Normandie, GPM
Rapporteurs :	M. Pascal AUBRY Mme Dominique POQUILLON	Directeur de recherche au CEA, Université Paris Saclay Professeure des Universités, Toulouse INP, CIRIMAT
Examineurs :	M. Jean DHERS	Senior Expert en Métallurgie, Framatome
Directeur de thèse :	M. Franck TANCRET	Professeur des Universités, Nantes Université, IMN
Co-directrice de thèse :	Mme Anna FRACZKIEWICZ	Directrice de recherche, MINES Saint-Etienne, LGF
Invité(s) :	M. Gérard RAMSTEIN	Maître de conférences HDR, Nantes Université, LS2N

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à l'évaluation de ma thèse, aussi bien pour la lecture du manuscrit que pour leur déplacement pour la soutenance. La discussion avec vous tous lors de cette dernière était très intéressante et enrichissante. Ainsi, je remercie Dominique Poquillon et Pascal Aubry d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse et Xavier Sauvage d'avoir présidé ce jury.

Ensuite, je souhaite remercier Jean Dhers, pour avoir à la fois accepté d'examiner mon travail mais aussi et surtout de m'avoir fait confiance pour le stage puis la thèse et d'avoir proposé et encadré ce projet du côté industriel.

Je remercie également Gérard Ramstein d'avoir accepté de venir à Saint-Étienne pour ma soutenance mais aussi et surtout pour l'accompagnement et les conseils en termes de fouille de données. La recette de la brioche nous aura bien aidée !

Je souhaite également remercier l'encadrement académique de cette thèse : Franck et Anna, pour leur accueil respectif à Nantes et Saint-Etienne, pour le suivi (parfois plus complexe avec les confinements successifs), les conseils et toutes les discussions scientifiques (ou non !). Tout cela m'a permis de m'épanouir dans ce travail de recherche mais aussi de grandir et mûrir à la fois scientifiquement et personnellement.

Cette thèse ne serait pas ce qu'elle est dans la bonne humeur et la convivialité que j'ai pu rencontrer dans les différents laboratoires et sites où j'ai effectué ma thèse.

Je vais commencer par les personnes que j'ai côtoyé chez Framatome, à Lyon ou au centre technique du Creusot. Je remercie en particulier Annick et Angélique qui ont su m'aiguiller au mieux dans mes demandes et démarches administratives, ainsi que Bastien avec qui j'ai réalisé les essais tribologiques.

Ensuite, je souhaite remercier tous les membres permanents et non-permanents du site de la Chantrerie de l'IMN, pour l'accueil qui m'a été fait et pour toute la bonne humeur partagée pendant les pauses café et autres activités en dehors du labo.

Enfin, je remercie toute l'équipe du centre SMS des Mines de Saint-Etienne. Un début difficile pour moi à cause des restrictions sanitaires qui a très vite été remplacé par une convivialité. En particulier, je souhaite remercier les doctorants des bâtiments K et J (puis que J, puis K, J et H, on ne s'en sort plus dans tous ces déménagements !) pour la bonne humeur qu'ils peuvent faire régner au sein du laboratoire et pour toutes les soirées bouffe.

Mais mon expérience aux Mines ne serait pas la même sans la meilleure co-bureau, Sarah. On a passé un an et demi dans le même bureau, on s'est trouvé très vite beaucoup de points commun (c'était quand même bizarre que le hasard ait si bien fait les choses !), on a ri (beaucoup !), tu as supporté mes questions de grammaire et orthographe lors de la rédaction, on a surmonté quelques épreuves ensemble, et pour tout ça, je te remercie énormément. On se retrouvera, j'en suis sûre, sur la Côte d'Azur !

Je souhaite ensuite remercier tous mes amis pour le soutien qu'ils m'ont apporté lors de ces années.

Je souhaite remercier toute ma famille, qui de près ou de loin, a suivi ce travail de thèse. Vous ne compreniez pas toujours tout, mais vous avez été là quand j'en avais besoin. En particulier je souhaite remercier mon frère, Pierre, d'avoir été là pour me changer les idées autour d'un jeu ou pour tes jolis petits dessins ! L'aboutissement de ces années d'études, je le dois aussi et surtout à mes parents, qui m'ont guidé dans mes choix personnels et scolaires, et qui m'ont permis de faire les études qui me plaisaient. Merci Maman et Papa !

Enfin, je souhaite remercier Rémy, même si tu ne comprenais pas tout à mes histoires de "cailloux", tu m'as écoutée en parler avec passion, tu m'as épaulée et encouragée tout au long de ce projet. Je t'en remercie grandement, je t'aime.

Table des matières

Remerciements	i
Liste des abréviations	vii
Introduction générale	1
Chapitre I. Etat de l'art	5
1. Contexte industriel : rôle de la Stellite 6 et raisons de la remplacer.....	5
1.1. <i>Le nucléaire dans le monde et en France : quelques chiffres</i>	5
1.2. <i>Quelques notions de tribologie</i>	8
1.3. <i>Méthodes de dépôt de revêtements métalliques durs</i>	13
1.4. <i>Alliages de référence : la famille des Stellites®</i>	15
1.5. <i>Le cobalt</i>	19
1.6. <i>Conclusion : pourquoi remplacer la Stellite 6 dans l'industrie nucléaire ?</i>	21
2. <i>Alliages développés et étudiés pour le remplacement de la Stellite 6</i>	22
2.1. <i>Alliages à base de nickel</i>	22
2.2. <i>Alliages à base de fer</i>	27
2.3. <i>Alliages à haute entropie et concentrés complexes (AHE/ACC)</i>	33
Objectifs de l'étude	37
Chapitre II. Méthodes numériques et expérimentales	41
1. Méthodes numériques pour la conception d'alliages.....	41
1.1. <i>Outils de fouille de données</i>	42
1.2. <i>Outil de thermodynamique prédictive</i>	46
1.3. <i>Algorithme génétique pour la conception d'alliages</i>	49
2. Méthodes expérimentales.....	51
2.1. <i>Élaboration d'alliages et choix d'alliages de référence</i>	51
2.2. <i>Méthodes d'analyse de la microstructure</i>	53
2.3. <i>Caractérisation mécanique</i>	55
2.4. <i>Caractérisation tribologique</i>	56
Chapitre III. Conception d'alliages : modèles et optimisation	59
1. Modélisation de la dureté et de la résistance à l'usure.....	59
1.1. <i>Construction d'une base de données</i>	59
1.2. <i>Corrélation entre dureté et composition chimique nominale</i>	60
1.3. <i>Corrélation entre résistance à l'usure et composition nominale</i>	65
1.4. <i>Synthèse</i>	69
2. Modélisation de la microstructure de l'alliage et de ses caractéristiques.....	70
2.1. <i>Fissuration à chaud</i>	71
2.2. <i>Microstructure et phases recherchées</i>	73
2.3. <i>Effet TRIP : Transformation martensitique sous contrainte</i>	77
2.4. <i>Synthèse</i>	82

3. Conception d'alliages par un algorithme génétique multi-objectifs	83
3.1. Critères d'optimisation	84
3.2. Stratégie d'optimisation	85
3.3. Résultats et choix des alliages	87
4. Résumé et conclusion.....	91
Chapitre IV. Validation de la première étape de conception d'alliages : évaluation expérimentale de AS1 et AS2	95
1. Composition chimique et homogénéité des alliages coulés.....	95
2. Caractérisation microstructurale des alliages bruts de coulée.....	97
2.1. Analyse de la microstructure de AS2.....	99
2.2. Microstructure de AS1 par comparaison avec AS2.....	107
3. Prédiction versus étude expérimentale : discussion des différences observées.....	110
3.1. Chemin de solidification.....	110
3.2. Sources possibles des divergences constatées.....	112
3.3. Prédictions en interdisant la phase M_2B	115
4. Caractérisation mécanique	117
4.1. Dureté	117
4.2. Compression à chaud.....	118
5. Caractérisation tribologique	121
5.1. Quantification de l'usure	121
5.2. Analyse des pistes d'usure et discussion.....	125
6. Conclusions	132
Chapitre V. Seconde étape de conception : l'alliage AS3	137
1. Ajustement des modèles et critères	137
1.1. Stabilité de l'austénite.....	137
1.2. Fragilité des alliages.....	139
2. Seconde étape de conception.....	140
2.1. Stratégie d'optimisation	140
2.2. Sélection d'un nouvel alliage : AS3.....	141
3. Caractérisation expérimentale de l'alliage AS3	143
3.1. Composition	143
3.2. Analyse microstructurale et comparaison aux prédictions	143
3.3. Caractérisation mécanique.....	147
3.4. Caractérisation tribologique	150
4. Conclusion.....	155
Chapitre VI. Troisième étape de conception : nouveau critère de prédiction des phases et alliages AS4 et AS5.....	159
1. Prédictions versus observations : différences et solution	159
1.1. Constat.....	159
1.2. Températures de formation de M_2B et $M_{23}X_6$	160

2. Troisième étape de conception	166
2.1. <i>Critères d'optimisation</i>	166
2.2. <i>Sélection des alliages AS4 et AS5</i>	168
Conclusion générale	171
Annexe A. Base de données des modèles	177
Références bibliographiques	183

Liste des abréviations

ACC / CCA	Alliage concentré complexe / <i>Complex Concentrated Alloy</i>
AHE / HEA	Alliage à haute entropie / <i>High Entropy Alloy</i>
ASN	Autorité de Sûreté Nucléaire
BSE	<i>BackScattered Electron</i>
BTR	<i>Brittle Temperature Range</i>
Calphad	<i>Calculation of phase diagrams</i>
CC / BCC	Cubique Centrée / <i>Body-Centered Cubic</i>
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
CFC / FCC	Cubique à Faces Centrées / <i>Face Centered Cubic</i>
CIC / HIP	Compression Isostatique à Chaud / <i>Hot Isostatic Pressing</i>
DRX	Diffraction des Rayons X
EBSD	<i>Electron BackScatter Diffraction</i>
EDF	Electricité De France
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EPRI	<i>Electric Power Research Institute</i>
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
GTAW	<i>Gas Tungsten Arc Welding</i>
GV	Générateur de Vapeur
HC / HCP	Hexagonale Compacte / <i>Hexagonally ClosePacked</i>
HRC	Dureté Rockwell
HV	Dureté Vickers
HVOF	<i>High Velocity Oxy Fuel</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IGA	<i>Instrumental Gas Analysis</i>

IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
LMD	<i>Laser Metal Deposition</i>
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
ML	<i>Machine Learning</i>
MMAW	<i>Manual Metal Arc Welding</i>
NSGA-II	<i>Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II</i>
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PTA(W)	<i>Plasma Transferred Arc (Welding)</i>
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
SAT	Sonde Atomique Tomographique
SE	<i>Secondary Electron</i>
SG	Scheil-Gulliver
TC	Thermo-Calc®
TIG	<i>Tungsten Inert Gas</i>
TRIP	<i>TRansformation Induced Plasticity</i>

Introduction générale

La Stellite® 6, un alliage commercial à base de cobalt et de chrome et renforcé par des carbures, est connue pour sa résistance à l'usure ainsi qu'à la corrosion. Cet alliage est notamment utilisé comme revêtement épais sur des pièces métalliques industrielles fonctionnant en conditions de frottement intense dans les réacteurs nucléaires de technologie REP (réacteurs à eau pressurisée). Sa résistance à l'usure et à la corrosion sur une large gamme de températures, allant de l'ambiante à 350°C, permet aux revêtements de résister plusieurs dizaines d'années dans ces conditions d'utilisation.

Cependant, le cobalt, élément majoritaire de cet alliage (environ 60 % mass.), présente plusieurs inconvénients. Premièrement, il est extrêmement coûteux et son prix est très volatile. Ensuite, le besoin croissant de cet élément, en particulier pour les batteries, peut poser des risques de rupture d'approvisionnement, notamment en raison de tensions géopolitiques. À cela s'ajoute le fait que l'impact environnemental de son extraction et de sa transformation est difficile à gérer. Enfin, l'isotope radioactif du cobalt, le ^{60}Co , dont la période de demi-vie est de 5,3 années, se retrouve dans les produits de corrosion et d'usure sous forme de particules ; sa désintégration émet de fortes doses de rayonnement gamma (γ), rendant les opérations de maintenance plus difficiles pour le personnel des centrales.

C'est pourquoi, depuis environ quarante ans, un alliage pour le remplacement de la Stellite 6 est activement recherché par de nombreuses équipes. Dans un premier temps, des alliages commerciaux existants, à base de fer ou de nickel (gamme Colmonoy, Deloro...), renforcés par des carbures ou des borures, ont été testés dans des conditions proches des conditions opérationnelles de la Stellite 6 dans un réacteur nucléaire. Aucun n'est parvenu à égaler les caractéristiques de l'alliage de référence. Ensuite, d'autres alliages ont été développés en vue de ce remplacement, comme par exemple des aciers renforcés à l'azote, nommés NOREM® ou Nitromaxx, dans les années 1980 [1], sans succès réel. Tout récemment, les regards des chercheurs se sont tournés vers des alliages concentrés complexes (ACC) [2]. De tels alliages n'ont pas donné entière satisfaction, n'atteignant pas les caractéristiques de l'alliage à base de cobalt.

Dans les années 1990, un nouvel élan dans la recherche de nuances de matériaux métalliques a été donné par la démarche de conception numérique de nouveaux alliages. Cela provient de l'accroissement des moyens numériques, de meilleures connaissances théoriques permettant une modélisation plus efficace ou encore du développement d'outils mathématiques et thermodynamiques ou du volume de données expérimentales croissant. Parmi ces outils, on peut citer la méthode Calphad (*Calculation of phase diagrams*) [3] de thermodynamique prédictive, les outils de fouille de données [4], [5] ou encore les algorithmes

d'optimisation [6], [7]. Contrairement à la méthode d'essai-erreur qui consiste à élaborer directement un alliage pour en évaluer les propriétés, l'utilisation de cette approche numérique permet de concevoir des alliages à partir de modèles physiques ou empiriques, amenant à fabriquer uniquement des nuances dont les caractéristiques calculées sont prometteuses uniquement, ce qui limite les coûts de développement (à la fois temporels et économiques).

Le présent projet de thèse s'inscrit dans cette démarche de conception d'alliages pour le remplacement de la Stellite 6 à partir d'outils de fouille de données, de thermodynamique prédictive et d'optimisation multi-objectifs. Les résultats de l'étude sont présentés dans ce manuscrit, composé de six chapitres.

Le **premier chapitre** présente le problème du remplacement de la Stellite 6 et en résume l'état de l'art. Dans un premier temps, des notions de tribologie ainsi que les différentes méthodes d'élaboration de revêtements épais vont être abordées. Ensuite, les caractéristiques microstructurales, mécaniques et tribologiques de la Stellite 6 vont être explicitées, ainsi que la nécessité de son remplacement. Dans un deuxième temps, un résumé non exhaustif des caractéristiques des alliages étudiés et/ou développés en vue d'un tel remplacement sera proposé. Enfin, ce chapitre se conclura par la définition des **objectifs de la thèse**.

Dans le **second chapitre**, les méthodes numériques (fouille de données, thermodynamique prédictive et optimisation multi-objectifs) et expérimentales (élaboration d'alliages et leurs caractérisations microstructurales, mécaniques et tribologiques) qui seront utilisées dans ce travail seront à leur tour décrites.

Une première étape de conception sera présentée dans le **troisième chapitre**. Il comprend la réflexion sur les différents critères d'optimisation et leur modélisation puis la mise en place des modèles de fouille de données et thermodynamiques, permettant le calcul de ces critères. Grâce aux grandeurs calculées par les différents modèles, l'optimisation des compositions sera effectuée par un algorithme génétique multi-objectifs.

Cette étape de conception nous amènera à la sélection de deux alliages, dont l'évaluation expérimentale sera décrite dans le **quatrième chapitre**. Sur la base de ce premier retour d'expérience, deux démarches successives d'amélioration des modèles et critères ont conduit à deux nouvelles étapes d'optimisation. La seconde étape, finalisée par la caractérisation d'un nouvel alliage, sera décrite dans le **cinquième chapitre**. Ensuite dans la troisième étape, une nouvelle proposition d'amélioration des prédictions thermodynamiques s'est avérée nécessaire ; elle sera détaillée dans le **sixième et dernier chapitre**.

Enfin, une **conclusion générale** proposant des éléments de discussion et quelques perspectives clôturera le manuscrit.

Chapitre I. Etat de l'art

1. Contexte industriel : rôle de la Stellite 6 et raisons de la remplacer

1.1. Le nucléaire dans le monde et en France : quelques chiffres

En 2019, l'énergie d'origine nucléaire constituait, avec 2800 TWh [8], environ 10% de la production mondiale d'électricité (Figure I-1). Cette proportion est faible comparée à celle de la France où, la même année, 70% de l'électricité produite provenait des centrales nucléaires [9]. Le nombre de réacteurs nucléaires dans le monde était de 443 (en 2019), répartis dans 32 pays, et la France se plaçait en seconde position, avec 56 réacteurs, contre 93 aux Etats-Unis et 51 en Chine [10]. La France est en première position mondiale en termes de pourcentage de production électrique provenant du nucléaire. Du fait de son taux de charge élevé – soit le rapport de l'électricité produite durant une période et de l'électricité maximale qui aurait pu être produite sur cette même période –, même en comparaison aux autres énergies à basses émissions de gaz à effet de serre [11], l'énergie nucléaire contribue largement à leur réduction par rapport aux énergies fossiles. Le parc nucléaire français est réparti sur 18 sites sur tout le territoire (Figure I-2).

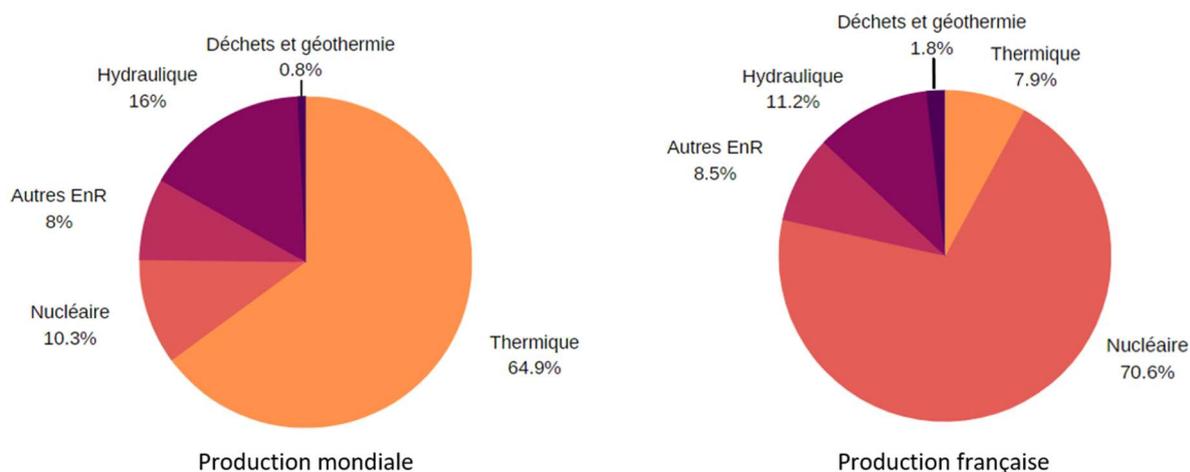


Figure I-1 - Répartition des sources de production mondiale et française en électricité en 2019, données de l'IEA (International Energy Agency) [8] et du bilan énergétique de RTE (Réseau de transport d'électricité) [11]. EnR signifie « Energies Renouvelables ».

Plusieurs types de réacteurs ont été développés et sont utilisés dans différents pays (États-Unis, Russie, Chine, France...). Ils diffèrent selon le choix de technologie de physique du cœur (neutrons rapides ou thermiques), la nature du combustible (uranium naturel ou enrichi, plutonium...) et du liquide modérateur (eau, hélium gazeux, sodium liquide, eau lourde) [12]. Tous les réacteurs en service en France sont de type REP (réacteur à eau pressurisée), dérivé d'une technologie américaine de Westinghouse : il s'agit du principe de

réacteur le plus utilisé dans le monde, avec environ 55 % [12]. Par exemple, aux États Unis les réacteurs sont à eau pressurisée, alors que le Canada et la Corée possèdent majoritairement des réacteurs à eau bouillante [13].



Figure I-2 - Emplacement géographique des réacteurs nucléaires en France en 2021, Source : IRSN [10].

Un REP est un réacteur thermique analogue à une centrale thermique classique, dans laquelle l'électricité est produite par des turbines, entraînées par la vapeur d'eau, chauffée par l'énergie provenant de la fission des atomes d'uranium dans le circuit primaire (Figure I-3) [14]. La structure d'un REP est composée de trois circuits séparés, c'est-à-dire sans échanges de fluides entre les circuits, ce qui réduit notablement tout risque de contamination accidentelle. Plus précisément, l'eau sous pression (155 bars) contenue dans le circuit primaire fermé est chauffée par les réactions de fission des noyaux d'uranium (combustible) se produisant dans la cuve du réacteur. Cette chaleur est transférée vers le circuit secondaire, lui aussi fermé, par le biais d'un générateur de vapeur (GV) composé d'un nombre important (3500 à 5600) de tubes. La chaleur de l'eau du circuit primaire transforme l'eau du circuit secondaire en vapeur, nécessaire à l'entraînement de turbines. Ces dernières sont reliées à des alternateurs, transformant l'énergie mécanique en énergie électrique. La vapeur est ensuite refroidie à l'aide d'un condenseur, un échangeur de chaleur entre le circuit secondaire et le circuit tertiaire de refroidissement. Ce dernier circuit est soit fermé et relié à un aéroréfrigérant, soit ouvert et relié à un cours d'eau ou à la mer.

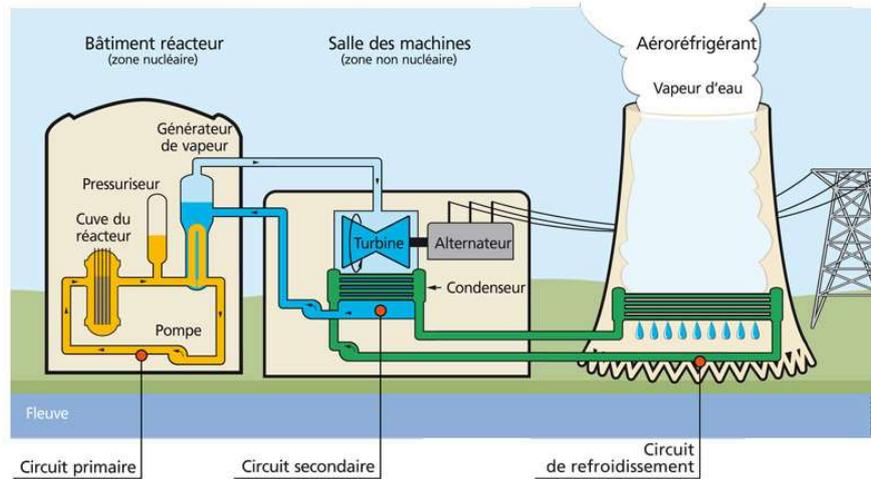


Figure I-3 - Schéma d'un réacteur à eau pressurisée (REP) en circuit fermé. Source : EDF [9].

La société Framatome est présente à plusieurs étapes de la vie d'un réacteur nucléaire, de sa conception à la maintenance en passant par la fourniture d'équipements et de combustible. En France, l'exploitation des réacteurs est effectuée par EDF (Electricité de France) et la sûreté des installations est assurée par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) par le biais de contrôles réguliers et de la réglementation. Dans un but de transparence et d'amélioration de la sûreté des installations nucléaires civiles françaises, l'ASN s'appuie sur les recherches menées par tous les acteurs du nucléaire civil : l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), Framatome, EDF, laboratoires de recherche publiques...

Les matériaux utilisés dans le nucléaire se situent tout naturellement au cœur de toute problématique de fonctionnement, de développement et de sûreté de la filière. Bien que leur maîtrise soit tout à fait satisfaisante grâce à des années d'expérience et à des efforts significatifs, le secteur du nucléaire est toujours à la recherche de solutions en matériaux améliorées. Il s'agira d'augmenter la durée de vie des éléments, d'améliorer leurs caractéristiques, ou d'améliorer la sûreté du système. Une des problématiques classiques est liée à la qualité des matériaux de revêtements anti-usure du circuit primaire. Le matériau couramment utilisé pour ces applications, la Stellite 6 (un alliage métallique à base de cobalt, riche en chrome et carbone), présente des propriétés satisfaisantes, mais est doté d'un défaut majeur d'être riche en cobalt. En effet, cet élément en conditions d'irradiation s'active en un isotope radioactif ^{60}Co . Sa période de demi-vie longue (5,3 années) complique l'organisation des opérations de maintenance et peut devenir une source importante de la dose de rayonnement émise par les installations.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la démarche de recherche d'un remplaçant pour la Stellite 6. Ainsi, les paragraphes suivants apporteront ou rappelleront quelques notions nécessaires pour suivre l'étude dans son ensemble. Nous y présenterons tout d'abord les principaux

mécanismes d'usure auxquels le matériau sera confronté en conditions de service. Ensuite, les procédés de dépôt desdits revêtements et les matériaux existants seront détaillés. Enfin, les principales caractéristiques attendues et les pistes envisagées jusqu'à présent pour le remplacement de la Stellite 6 seront décrites et analysées.

1.2. Quelques notions de tribologie

1.2.1. Généralités

1.2.1.a. Définition et système tribologique

La tribologie, des termes grecs « *τριβος* » signifiant « frottement » et « *λόγος* » pour « science », s'intéresse à l'étude du comportement mécanique des surfaces (corps) en contact, lors de leur mouvement relatif. Notamment, les effets des différents paramètres liés aux conditions de mouvement (force mécanique, vitesse, température, milieu dans lequel le mouvement survient) sur l'endommagement des surfaces, sont analysés. On s'intéresse ici au frottement entre les deux corps et aux phénomènes d'usure. La limitation des conséquences du frottement par la lubrification constitue aussi un domaine d'étude de la tribologie [15].

Un système tribologique est composé de deux surfaces (« A » et « B » sur la Figure I-4), communément appelées premiers corps, mises en contact par une force normale F_n . Lorsqu'un des deux premiers corps est en mouvement par rapport à l'autre, une force de frottement apparaît et s'oppose à ce mouvement. Il s'agit de la force tangentielle, notée F_t . La loi de Amontons-Coulomb (équation (I-1)) relie ces deux forces par l'intermédiaire du coefficient μ , appelé coefficient de frottement.

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad (I-1)$$

où F_t et F_n sont respectivement la force tangentielle et la force normale.

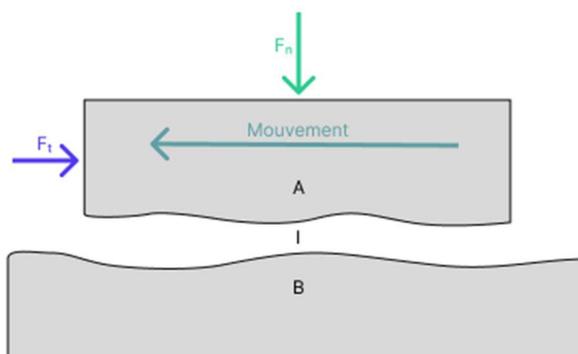


Figure I-4 - Schéma d'un système tribologique. Les deux premiers corps en contact sont notés « A » et « B ». « I » représente le troisième corps. F_n est la force normale appliquée, et F_t la force tangentielle qui s'oppose au mouvement.

Un coefficient de frottement faible correspond à une situation où le mouvement relatif des deux premiers corps se fait facilement. Notons aussi que l'analyse du coefficient de frottement est extrêmement compliquée, puisque sa valeur dépendra des conditions expérimentales.

Un système tribologique en conditions d'usure contient souvent un troisième corps (représenté par la lettre « I » sur la Figure I-4). Il comprend tous les corps (particules de débris, film adhérent à une surface, liquide...) qui sont présents entre les deux premiers corps. Les actions produites par les troisièmes corps dépendent de la nature de ceux-ci : ils peuvent empêcher ou limiter les endommagements, mais aussi les aggraver. Par exemple, les rôles d'un lubrifiant sont de diminuer le coefficient de frottement et de limiter l'usure des surfaces. Sa forme et sa nature diffèrent en fonction de l'application, des matériaux mis en contact et des conditions dans lesquelles le contact se produit (environnement). Enfin, la provenance d'un lubrifiant peut être « artificielle » (s'il s'agit d'un ajout par un opérateur) ou « naturelle » (si elle découle d'interactions physico-chimiques au sein du système tribologique provoquant des transformations de phases, de la corrosion...).

1.2.1.b. Endommagement des surfaces

Les interactions entre les surfaces en contact sont multiples et leur endommagement peut être de plusieurs types, regroupés dans les catégories suivantes [15] :

- L'adhésion d'un des premiers corps sur l'autre, menant à la rupture du matériau et à l'arrachement d'une grande quantité de matière (Figure I-5a). Ce phénomène est aussi appelé *grippage*.
- L'*abrasion*, un phénomène d'origine mécanique (déformation plastique), durant lequel des débris sont arrachés de la surface d'un ou des deux premiers corps (Figure I-5b).
- La fissuration de la surface par phénomène de *fatigue* (Figure I-5c).
- La *corrosion*, c'est-à-dire la formation d'une couche par un phénomène physico-chimique (transformation de phase, oxydation...) et érosion de cette couche par frottement des deux premiers corps (Figure I-5d). Ce type d'usure implique donc la présence d'un troisième corps.
- Un *échauffement local*, pouvant aggraver les types d'usure précédemment cités et/ou modifier les propriétés du matériau.

Notons que ces phénomènes peuvent se produire de manière indépendante ou bien interagir entre eux.

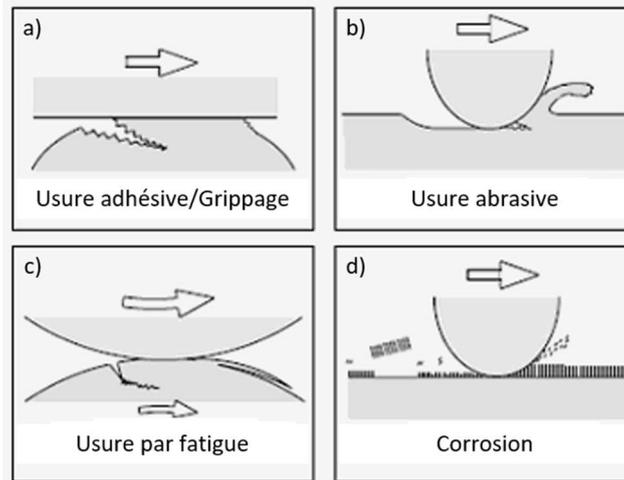


Figure I-5 - Schémas des différents types d'usure, d'après Kato et al. [16].

Ces phénomènes dégradent la surface plus ou moins rapidement. Afin de caractériser l'usure d'un système, il est donc nécessaire de connaître le mécanisme de sa dégradation ainsi que la cinétique du phénomène. Dans cette optique, Lim et Ashby [17] ont proposé une représentation graphique sous forme de carte d'usure qui permet de relier les gammes de contraintes et vitesses avec les catégories d'endommagement citées précédemment. L'exemple d'une telle carte, pour un contact acier/acier dans une configuration de type pion-disque est présenté sur la Figure I-6. Cependant, une carte d'usure ne peut être utilisée que pour un couple de matériaux et une configuration d'essai précis, et son élaboration requiert des dizaines d'essais à des forces de contact et vitesses différentes.

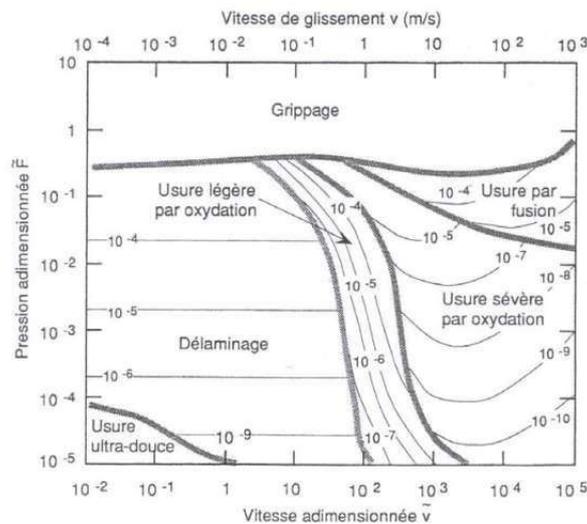


Figure I-6 - Carte d'usure de Lim et Ashby [17], pour un contact acier/acier et une configuration de type pion-disque.

1.2.2. Principaux mécanismes d'usure

L'analyse bibliographique des phénomènes d'usure se produisant dans les cas qui se situent au cœur des présents travaux montre la présence presque exclusive de deux mécanismes :

l'usure abrasive et l'usure oxydative. Ces mécanismes seront donc décrits de manière plus détaillée dans ce qui suit.

1.2.2.a. Usure abrasive

L'usure abrasive se traduit par un enlèvement de matière d'au moins un des deux premiers corps. L'aspect de la surface après usure abrasive dépend principalement de la ductilité du matériau (Figure I-7). Si le matériau est ductile, sa surface se déforme plastiquement, créant un sillon surmonté d'un bourrelet de chaque côté : ce phénomène est appelé *labourage* (Figure I-7a). Si, au contraire, le matériau est fragile, des fissures de *fatigue* se forment en surface et des particules de débris se détachent (Figure I-7c). Avec une ductilité intermédiaire, des copeaux de matière usée sont retirés et deviennent des débris (Figure I-7b) ; ce mécanisme est aussi appelé *coupe*.

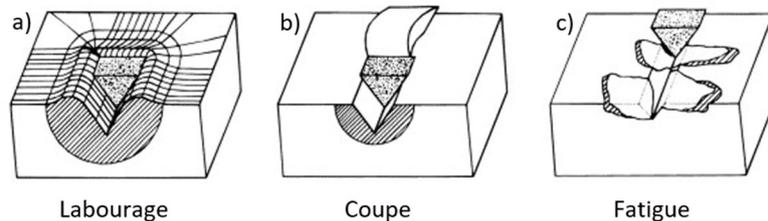


Figure I-7 - Différents modes d'usure abrasive, d'après Zum [18].

De plus, les particules de troisième corps créées par abrasion peuvent rester piégées entre les surfaces en contact et à leur tour participer au phénomène d'abrasion ; ce phénomène est appelé *abrasion à trois corps* (Figure I-8) [19].

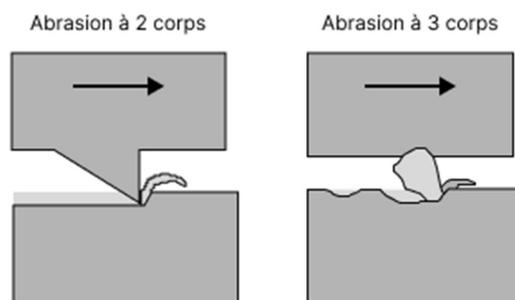


Figure I-8 - Schémas de l'abrasion à deux et trois corps, adapté de Atamert [20].

1.2.2.b. Usure oxydative

L'usure oxydative est une des formes de l'usure corrosive. Elle se caractérise par la formation sur la surface de contact, d'une couche riche en oxygène, aussi appelée « tribofilm » (ou *glaze layer*). Stott *et al.* [19], [21], [22] ont étudié la formation d'une telle couche sur plusieurs alliages à base de fer, nickel ou cobalt et ont proposé trois mécanismes :

- Les surfaces en contact sont initialement passivées grâce à la présence d'oxygène dans l'environnement, évitant un contact métal/métal par exemple. Le mouvement

entraîne l'usure de cette couche de passivation et un nouveau contact métal/métal est établi. Les débris métalliques issus de l'usure abrasive, et piégés entre les deux premiers corps, s'oxydent et participent au processus tribologique. Leur rôle peut être bénéfique ou néfaste.

- Si les conditions environnementales le permettent, c'est-à-dire si l'oxydation des surfaces est plus rapide que la dégradation du film, ce dernier peut adhérer à une des surfaces et la protéger en empêchant un contact métal/métal.
- Enfin, les débris métalliques formés en début d'essai peuvent se fragmenter et s'oxyder plus facilement, du fait de leur surface spécifique élevée. Comme l'illustre la Figure I-9, ces particules oxydées peuvent se compacter et former un film d'oxyde continu, protégeant ainsi les surfaces d'une usure abrasive.

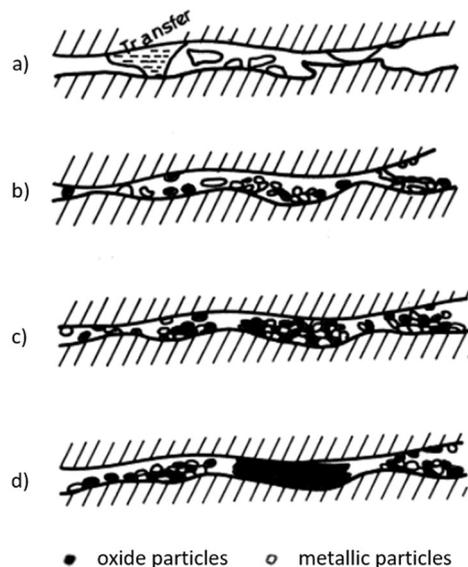


Figure I-9 - Schéma expliquant la formation d'une couche d'oxyde sur une surface métallique pendant un essai d'usure. a) création de débris métalliques par usure abrasive, b) fractionnement en particules plus fines et oxydation progressive, c) compaction progressive des particules oxydées, d) création du film d'oxyde (glaze layer), d'après Stott [22].

Cependant, la formation de ces films d'oxydes, à température ambiante ou élevée, n'est pas systématique et dépend de nombreux facteurs, dont la composition chimique des débris. Ces effets ont été décrits, par exemple, par Kato *et al.* [23], qui ont montré que l'usure d'aciers pouvait être modifiée par un ajout de poudres d'oxydes entre les premiers corps : l'ajout d'oxydes de fer (Fe_2O_3) ou de cuivre (CuO) se montre efficace pour réduire le volume usé, tandis que les poudres d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou de titane (TiO_2) n'apportent pas l'effet escompté.

1.3. Méthodes de dépôt de revêtements métalliques durs

Dans un réacteur nucléaire, des éléments divers peuvent être sujets à des conditions de travail impliquant le frottement et donc l'usure. À titre d'exemple, citons des éléments de vannes du circuit primaire (Figure I-10b) ou des « cliquets » servant à ajuster la position des grappes de barres de contrôle du réacteur (Figure I-10a). Ces pièces doivent présenter une ductilité élevée et sont généralement réalisées en acier inoxydable austénitique de type 304 ou 316 (Tableau I-1) [24]. Afin de leur assurer une bonne résistance à l'usure, elles sont revêtues d'un matériau approprié. Les matériaux de revêtement sont typiquement des alliages métalliques, qui sont utilisés dans un état structural proche de l'état soudé ou coulé, puisque déposés par des procédés de fusion apparentés au soudage. Bien que plusieurs matériaux existent, leur structure correspond à une description commune. Ainsi, la phase majoritaire de l'alliage apporte une ductilité importante : il s'agit souvent d'une phase austénitique, présente sous forme de dendrites, et se formant en premier lors de la solidification de l'alliage. Cependant, il pourrait être intéressant d'augmenter la résistance mécanique de cette phase sans détériorer sa ductilité. C'est pour cette raison que plusieurs alliages jugés satisfaisants pour les applications discutées présentent l'effet TRIP (*TRansformation Induced Plasticity*), consistant en une transformation martensitique assistée par la déformation. La dureté et la résistance à l'usure ne peuvent cependant être obtenues sans une présence de volumes importants de phases dures (carbures ou borures, ou – plus rarement – des phases intermétalliques ou des siliciures), souvent présentes sous forme de mélanges eutectiques avec la phase primaire austénitique.

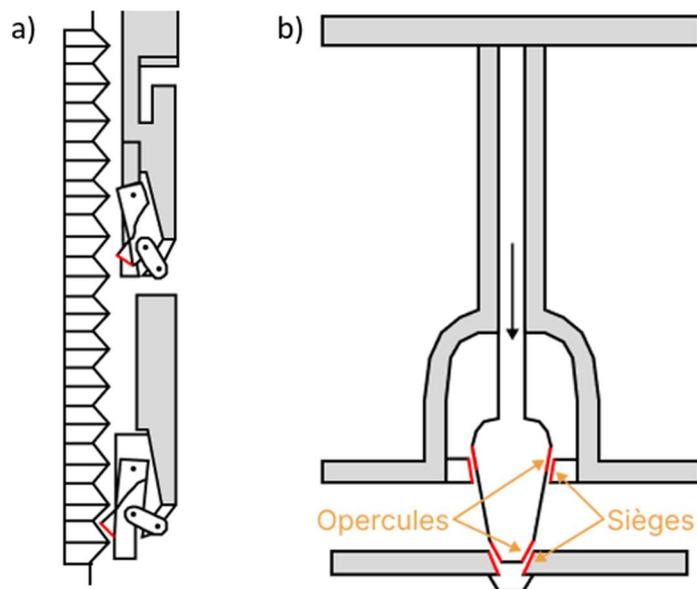
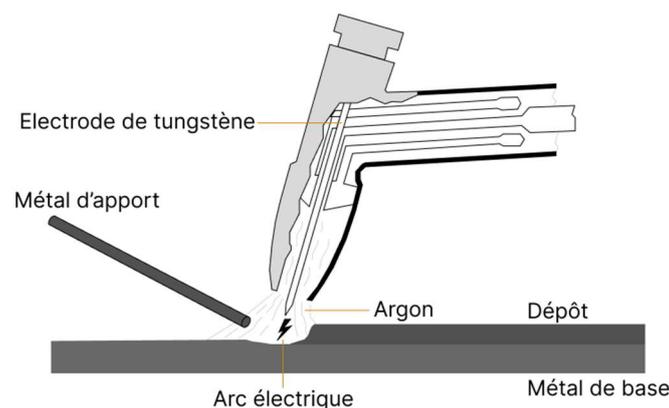


Figure I-10 - a) Schéma d'un mécanisme de commande de grappes, d'après Zhang et al. [25], b) schéma d'un robinet-vanne, d'après [26]. Les surfaces en rouge sont revêtues de Stellite 6 et soumises à des frottements.

Tableau I-1 - Composition chimique (en % mass.) des aciers inoxydables 304 et 316 [27].

Nuances	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	C
304	69,4	16,8	10,1	0,4	1,2	2,1	0,025
316	72,2	18,2	8,05	0,4	1,1	-	0,05

Les revêtements anti-usure sont généralement déposés par des procédés de soudage ou apparentés au soudage. Parmi les procédés, la méthode TIG (*Tungsten Inert Gas*), aussi appelée GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*), reste la plus fréquente. Ce procédé permet de réaliser des revêtements épais pouvant aller de la centaine de micromètres à quelques millimètres. Le schéma présenté sur la Figure I-11 indique le fonctionnement d'une torche TIG : une différence de potentiel est appliquée entre la pièce et une électrode non fusible en tungstène, sous un flux d'argon pour éviter l'oxydation des métaux. Un arc électrique est alors créé entre l'électrode et la pièce, entraînant la fusion partielle de cette dernière et du métal d'apport qui constituera le revêtement. La fusion partielle du métal de base (ou substrat) permet d'améliorer l'adhérence du dépôt sur le substrat. Cependant, elle entraîne aussi une dilution du métal d'apport – usuellement comprise entre 5 et 15 % vol. – et par conséquent un changement dans sa composition. La modification des paramètres (vitesse de déplacement de la torche, puissance...) permet d'influer sur ce taux de dilution. Dans le cas où ce phénomène est très important, cela peut modifier significativement les propriétés du dépôt [28]. Afin de réduire ses effets, plusieurs couches successives sont déposées. En surface du dépôt, la composition est alors proche de celle du métal d'apport.

**Figure I-11 - Schéma du procédé de soudage TIG, d'après [29].**

Par rapport au soudage TIG, d'autres procédés de soudage diffèrent par la manière d'apporter ou de fondre le métal du revêtement, ou par la source de chaleur. On trouve par exemple le soudage à l'électrode enrobée, ou MMAW (*Manual Metal Arc Welding*), où l'arc électrique est généré entre la pièce à revêtir et une électrode fusible constituée du métal d'apport ; la fusion

de « l'enrobage » de l'électrode permet de créer un laitier qui protège le métal fondu de l'oxydation et apporte éventuellement des éléments d'alliage supplémentaires. Si, pour le TIG, la source de chaleur est un arc électrique qui se crée entre l'électrode de tungstène et le substrat, pour le PTAW (*Plasma Transferred Arc Welding*) il s'agit d'un plasma. Enfin, la fusion peut aussi être provoquée par un laser comme cela est couramment utilisé pour la technique de fabrication additive LMD (*Laser Metal Deposition*), par alimentation de poudre ou de fil.

Le procédé HVOF (*High Velocity Oxy Fuel*) ou projection thermique peut aussi être utilisé pour élaborer des revêtements épais. Le matériau à déposer est utilisé sous forme de poudre : fondue ou semi-fondue, celle-ci est dans ce cas projetée à une vitesse hypersonique sur un substrat grâce à un flux de gaz.

Enfin, la compression isostatique à chaud (CIC ; *Hot Isostatic Pressing*, HIP) a également été étudiée pour l'élaboration de revêtements épais. Ce procédé ne requiert pas la fusion du métal d'apport, qui se trouve obligatoirement sous forme de poudre. Au moyen d'une haute pression (plusieurs milliers de bars) et d'une température élevée (toutefois inférieure à la température de fusion), les poudres sont compactées et densifiées sur un substrat, ce qui permet de maîtriser la structure de l'alliage et d'éviter le phénomène de dilution. De plus, ce procédé permet de déposer une couche homogène en épaisseur. Cependant, les réparations par rechargement de la couche ne sont pas possibles et, même si la géométrie des pièces revêtues peut être complexe, leur taille reste limitée.

1.4. Alliages de référence : la famille des Stellites®

1.4.1. Origines et composition des Stellites

Les alliages de type Stellite® ont été développés par Elwood Haynes au début du 20^{ème} siècle en tant que matériaux résistants à l'usure. Différentes nuances, dont la composition est donnée dans le Tableau I-4, étaient destinées à cette époque à des outils de coupe ou du matériel pour le domaine dentaire. Quelques années plus tard, durant la première guerre mondiale, les applications de ces alliages ont été élargies pour la fabrication d'outils chirurgicaux ainsi que pour l'industrie aéronautique.

Le grade 6 est aujourd'hui utilisé dans l'industrie nucléaire pour ses qualités en termes de résistance à la corrosion et à l'usure, dans une gamme de températures allant de l'ambiante à 350°C. Dans le cadre de ce travail de thèse, la Stellite 6 constituera un des alliages de référence, en particulier pour ce qui concerne la résistance à l'usure.

Tableau I-2 - Composition chimique (en % mass.) de plusieurs grades de Stellite® [30].

Nuances	Co	Cr	W	C	Si	Mn	Mo	Ni	Fe
Stellite 6	58	28	4,5	1,2	1,1	1	-	< 3	< 3
Stellite 12	53	29,5	8,5	1,6	1,5	-	-	< 3	< 2,5
Stellite 21	59	27	-	0,25	1,5	1	5,5	2,5	< 3

1.4.2. Microstructure et dureté

La microstructure de la Stellite 6 à l'état soudé ou coulé, c'est-à-dire obtenue à partir d'un état liquide avec une vitesse de refroidissement assez élevée, est dendritique comme le montre la Figure I-12 [20], [31], [32]. Les dendrites (Figure I-12a) sont composées d'une solution solide Co-Cr de structure cubique à faces centrées (CFC). Les espaces interdendritiques sont remplis par un mélange eutectique d'un carbure et de la même solution solide Co-Cr (Figure I-12b). Différents auteurs s'accordent sur la présence systématique d'un carbure de type M_7C_3 , où « M » désigne un élément métallique (majoritairement Cr). En fonction du procédé de dépôt ainsi que de ses paramètres, d'autres mélanges eutectiques peuvent être présents, contenant des carbures de type M_6C [31], $M_{23}C_6$ [24] ou encore M_3C_2 [33].

La Stellite 21, dont la microstructure est présentée sur la Figure I-12c et sur la Figure I-12d, ne contient pas de tungstène et peu de carbone et est enrichie en molybdène. L'espace interdendritique est composé d'une phase intermétallique de type Co_3Mo [32].

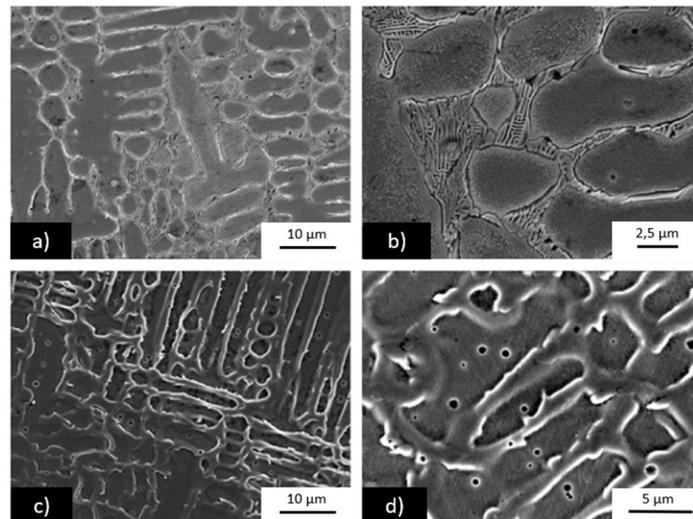


Figure I-12 - Microstructure de la Stellite 6, a) à faible grossissement et b) à fort grossissement, et de la Stellite 21, c) à faible grossissement et d) à fort grossissement ; couches élaborées par fusion laser. Image en microscopie électronique à balayage (MEB) en contraste d'électrons rétrodiffusés [32].

La dureté des revêtements de Stellite 6 (Tableau I-3) dépend du procédé utilisé (type et paramètres) et notamment de la vitesse de refroidissement. Cet effet peut être attribué à la finesse de la microstructure.

Tableau I-3 - Dureté Vickers (exprimée en points de dureté HV ; 1 HV = 1 kg-force.mm⁻² ≈ 9,8 MPa) de la Stellite 6 en fonction du procédé utilisé pour élaborer le revêtement.

	CIC [34]	Laser [31], [35]	PTAW [36], [37]	MMAW [35]	TIG [35]
Dureté	400	450 / 630	425 / 450	450	570

Une étude de Atamert *et al.* [35] propose la comparaison de trois procédés de dépôt de couches en Stellite 6 par soudage : MMAW, TIG et laser. Le taux de dilution ainsi que la vitesse de refroidissement dépendent évidemment du procédé utilisé. Il apparaît que la dureté la plus faible (450 HV) est attribuée au dépôt par MMAW dont la vitesse de refroidissement est la plus faible et les dendrites les plus espacées. Cependant, une étude au microscope électronique en transmission (MET) montre la précipitation de carbures $M_{23}C_6$ dans les dendrites ; ces carbures ne sont pas présents dans les deux autres revêtements pour lesquels les carbures sont interdendritiques et de type M_7C_3 . La formation de ces carbures $M_{23}C_6$ explique la dureté plus faible obtenue par le procédé MMAW car ils empêchent la formation de martensite, présente dans les revêtements TIG et laser. La vitesse de refroidissement n'influe donc pas uniquement sur la finesse de la microstructure mais aussi sur le type, la quantité et la morphologie des phases qui s'y trouvent.

1.4.3. Comportement en usure

La force principale de la Stellite 6 au vu des applications visées dans cette étude est sa résistance à l'usure tant à température ambiante qu'à des températures de service dans le circuit primaire d'un REP (250-350°C). À température ambiante, lors d'essais d'usure avec un contact Stellite 6/Stellite 6, aucun phénomène de grippage n'est observé [38]. Kashani *et al.* [39], sur la base d'essais d'usure (type pion-disque) de la Stellite 6 contre un acier martensitique (AISI T2, dureté 840 HV), ont reporté la présence de stries profondes et de quelques îlots d'oxyde dans la trace d'usure, ce qui permet d'identifier un comportement plastique de l'alliage et son usure par un mécanisme oxydatif. À plus haute température, à partir de 250°C, ces îlots d'oxyde s'étendent et se transforment en une couche compacte [39], [40].

La Figure I-13 montre l'évolution du coefficient de frottement avec la température lors d'un essai avec des conditions de pression et de température rencontrées dans le circuit primaire (350°C, 16 MPa) pour un revêtement élaboré par PTAW sur un substrat en acier 304L [37]. À 50°C, le coefficient de frottement est proche de 0,5 alors qu'à 350°C, sa valeur baisse à 0,25. Cette diminution avec la température est attribuée à la formation d'une couche d'oxyde compacte qui évite le contact métal/métal, réduisant ainsi l'usure et lubrifiant les surfaces en contact. Cette baisse de coefficient de frottement avec la température croissante a aussi été observée par Renz *et al.* [41] dans le cas d'un contact plan-plan, en mouvement rectiligne

alternatif, de Stellite élaborée par PTAW sur un acier de type Cr-Mo, pour une pression de 100 N et pour des températures de 40 et 400°C.

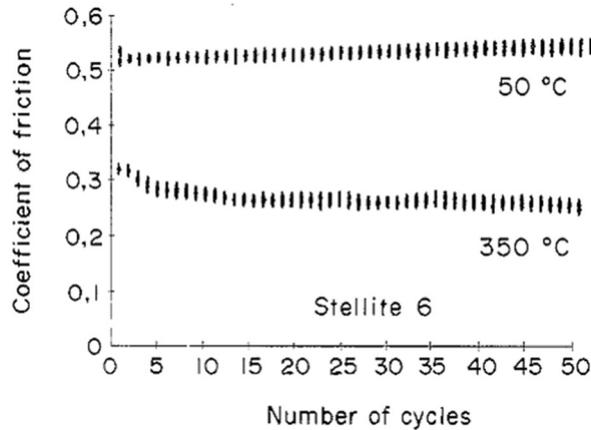


Figure I-13 - Coefficient de frottement de la Stellite 6 en fonction du nombre de cycles effectués à différentes températures [37]. Revêtement élaboré par PTAW sur un acier 304L. Contact de type plan-plan. Essais réalisés à 50 et 350°C, sous une pression de 16 MPa.

Notons aussi que la Stellite semble présenter, en conditions de service, l'effet TRIP qui permet d'améliorer sa résistance mécanique. En effet, la structure d'équilibre des alliages Co-Cr dépend de la température. À haute température, la structure cubique à faces centrées (CFC ; *Face Centered Cubic*, FCC) est stable. Lorsque la température est inférieure à environ 850°C [42] – valeur dépendante de la composition, la phase stable présente une structure hexagonale compacte (HC ; *Hexagonal Close-Packed*, HCP). Or, si la structure CFC peut être maintenue jusqu'à température ambiante *via* l'effet de certains éléments d'alliage et grâce au procédé de fabrication, notamment avec une vitesse de refroidissement rapide, le matériau coulé ou soudé se trouvera en état métastable. La transformation CFC → HC, qui correspond au retour à l'équilibre, est parfois possible sous contrainte par un effet TRIP. La présence de la structure hexagonale dans la Stellite 6 après un essai d'usure a été confirmée par Ratia *et al.* [43] grâce aux analyses par EBSD (*Electron Back-Scattered Diffraction*) réalisées à proximité de la surface ayant été mécaniquement sollicitée. Avant l'essai (Figure I-14a), la structure est majoritairement CFC avec la présence de carbures de type M_7C_3 . Après un essai d'usure de 24 h à température ambiante (Figure I-14b), on constate la présence de la phase HC. Cela a été confirmé par diffraction des rayons X (Figure I-14c) avec le renforcement progressif du pic de la structure hexagonale ($1\ 0\ \bar{1}\ 1$) en fonction du temps de l'essai.

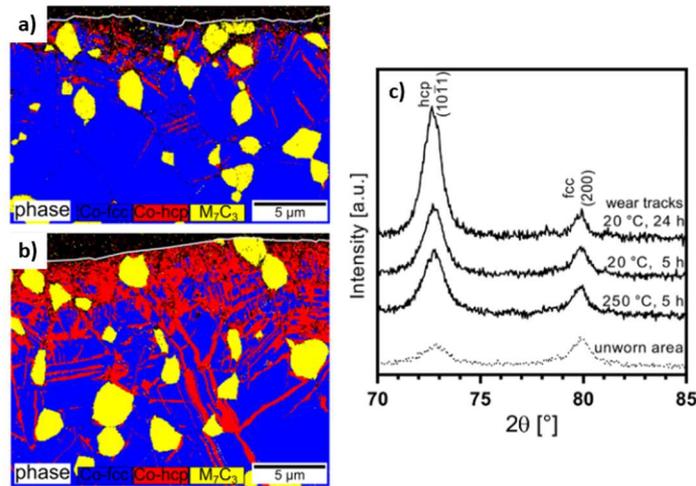


Figure I-14 - Cartographie EBSD en vue de coupe de la Stellite 6, a) avant un essai d'usure, b) après un essai d'usure de 24 h à 20°C. c) diffractogrammes des rayons X de la Stellite 6 en fonction de l'essai effectué [43]. Sur les cartographies EBSD, la phase représentée en bleu est cubique à faces centrées, la phase en rouge est hexagonale compacte et la phase en jaune est le carbure M_7C_3 .

Notons que dans les conditions de l'essai, la phase hexagonale est présente dans une couche superficielle d'une épaisseur de l'ordre de 10 à 15 μm . Ainsi, selon plusieurs auteurs (Kim et Kim [44], Ratia *et al.* [43]), cette transformation de phase en extrême surface contribue au bon comportement des Stellites en usure et est corrélée au durcissement de la surface.

1.4.4. Résistance à la corrosion

Ding *et al.* [31] attribuent la bonne résistance à la corrosion de la Stellite 6 à la teneur élevée en chrome dans la matrice. En effet, cela permet à l'alliage de former, à haute température, plusieurs types d'oxydes tels que CoCr_2O_4 ou NiCr_2O_4 en majorité, mais aussi CoO , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 [45]. La fine couche d'oxyde formée par passivation des surfaces revêtues de Stellite 6 peut être dégradée par frottement et reformée ensuite. Ainsi des particules de cobalt peuvent être régulièrement détachées et entraînées. Cependant, cette couche est très fine mais suffisante pour limiter la dégradation du matériau par corrosion.

1.5. Le cobalt

Le cobalt présente plusieurs inconvénients et plusieurs raisons existent pour chercher à limiter ou à éliminer sa présence dans les alliages.

Tout d'abord, l'isotope radioactif du cobalt, le ^{60}Co , présente une période de demi-vie, de 5,3 années. En comparaison, la période de demi-vie de l'isotope radioactif du fer (^{59}Fe) est de 45 jours.

La Stellite est très riche en cobalt, même si cet élément peut provenir d'autres composants du circuit primaire, tels que l'alliage 690 (Tableau I-4). Les pièces couvertes par la Stellite 6 sont sujettes à une usure qui résulte en la libération des débris riches en cobalt. Ces particules peuvent ensuite être entraînées par l'eau du circuit jusque dans la cuve du réacteur où la

réaction libérant des neutrons engendre l'activation du ^{59}Co en ^{60}Co . La présence de cet isotope radioactif à longue période de demi-vie fait du cobalt un élément potentiellement nocif dans le circuit primaire du réacteur nucléaire, car elle pose des problèmes d'exposition des personnels aux rayonnements lors des opérations de maintenance.

Tableau I-4 - Composition chimique (en % mass.) des alliages du circuit primaire contenant du cobalt ou du nickel, l'alliage 690 [46] et la Stellite 6 [38].

Nuances	Co	Ni	Cr	Fe	W	C	Si	Mn	Cu
Alliage 690	< 0,1	62	29	9	-	< 0,04	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Stellite 6	58	< 3	28	< 3	4,5	1,2	1,1	1	-

Ensuite, le cobalt est un élément stratégique. Son prix est volatile et généralement très élevé en comparaison à d'autres éléments majoritaires d'alliages courants (fer et nickel), comme le montre le Tableau I-5.

Tableau I-5 - Prix des éléments majoritaires des alliages (en \$/tonne). Données de London Metal Exchange (août 2022) [47]

Élément chimique	Prix [\$/tonne]
Fer	770
Nickel	21 500
Cobalt	52 900

Dans le contexte de transition énergétique actuel, la demande en batteries augmente, pour les véhicules électriques notamment. La consommation de cobalt pour la production de batteries lithium-ion, dont un des constituants fréquents est le composé LiCoO_2 , représente environ 80 % des extractions et traitements de minerai. On peut donc s'attendre à une tendance constante de hausse du prix de cet élément.

Enfin, les aspects géopolitiques incitent aussi à limiter l'usage de cobalt. La répartition du minerai de cobalt sur la planète est très hétérogène (Figure I-15). On estime que plus de 80 % des réserves mondiales se trouvent dans les fonds sous-marins ([48], au fond des Océans Pacifique et Indien principalement) ; cependant, ces ressources restent hors de portée technologiquement et économiquement à l'heure actuelle. Le principal pays extracteur de ce minerai est la République Démocratique du Congo : plus de la moitié des ressources terrestres en cobalt se trouvent dans la « Copper Belt ». Le pays fournit aujourd'hui environ 70 % de la production mondiale. La part des autres pays producteurs est nettement plus faible : 17 % pour l'Australie, 7 % pour Cuba et 4 % pour la Russie.

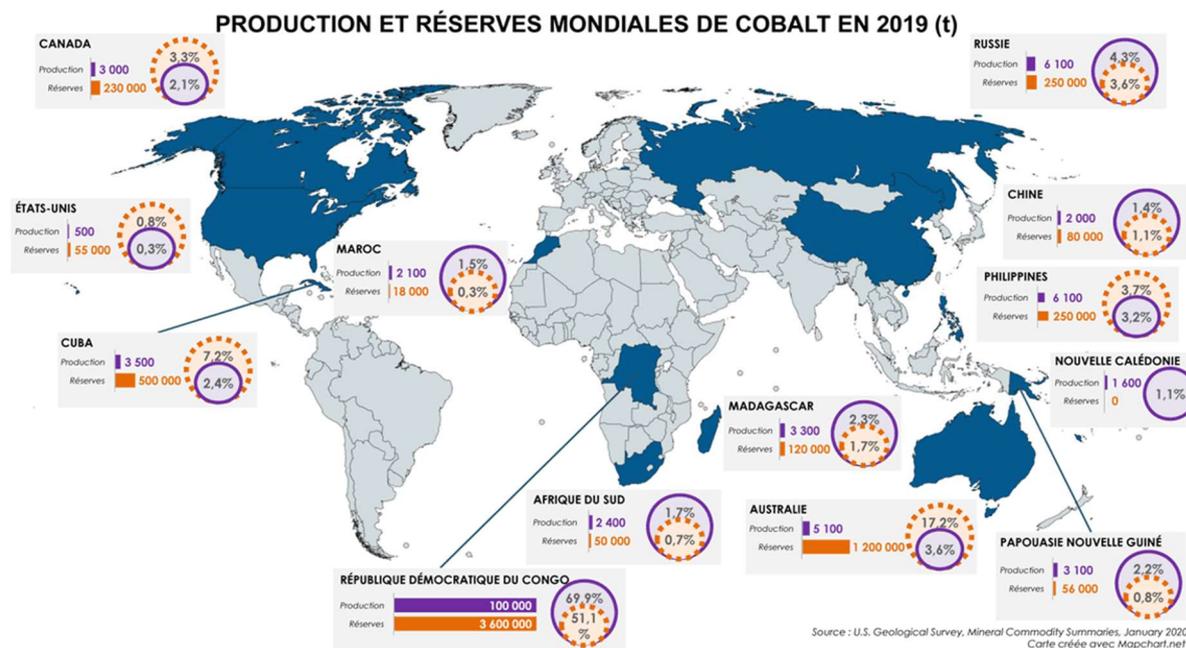


Figure I-15 - Disponibilité de la ressource en cobalt dans le sous-sol mondial et production en 2019, [49] et [48].

Notons aussi que le minerai de cobalt est un sous-produit de l'extraction du cuivre et du nickel, ce qui explique son prix élevé car la transformation de ce produit pour arriver à un métal pur est difficile. Enfin, la Chine contrôle à elle seule la moitié du raffinage du minerai de cobalt, ce qui accroît les tensions sur la disponibilité du cobalt métallique. Ainsi, quelques pays seulement contrôlent la production et la distribution de cette ressource.

1.6. Conclusion : pourquoi remplacer la Stellite 6 dans l'industrie nucléaire ?

L'excellente résistance à l'usure de la Stellite 6 provient de plusieurs phénomènes. Dans un premier temps, elle peut être attribuée à sa microstructure obtenue par des procédés de soudage, composée d'une phase dendritique ductile (de structure CFC) et de mélanges eutectiques apportant une dureté élevée. Ensuite, en condition d'usure, une couche d'oxyde compacte se forme en surface, ce qui a pour effet d'éviter le contact métal/métal, de ralentir l'usure et de diminuer le coefficient de frottement. La couche d'oxyde contribue aussi à la résistance au grippage de l'alliage quelle que soit la température (ambiante ou de fonctionnement normal d'un REP). Enfin, la capacité de la matrice CFC du cobalt à se transformer sous contrainte par effet TRIP en une structure hexagonale compacte, fine et durcissante, contribue aux excellentes performances de la Stellite 6 en usure. Cet alliage est enfin reconnu pour sa résistance à la corrosion grâce à la teneur élevée en chrome dans la matrice CFC Co-Cr.

Cependant, l'inconvénient de ces revêtements anti-usure est la présence de cobalt. Cet élément est en effet stratégique, son coût est volatile et élevé et son approvisionnement soumis aux risques géopolitiques. Enfin, plus spécifiquement du point de vue de l'industrie nucléaire, le cobalt présente un isotope stable ^{60}Co d'une période de demi-vie longue. Sa présence dans un milieu pouvant subir une irradiation est donc source d'un risque.

Pour toutes ces raisons, depuis plusieurs dizaines d'années, des études pour le remplacement de la Stellite 6 par des alliages sans cobalt ont été menées. Le « cahier des charges » pour la recherche de nouveaux matériaux n'impose généralement pas d'amélioration des propriétés ou du comportement. Des propriétés similaires à celles de Stellite 6, si elles pouvaient être obtenues en absence de cobalt, seraient tout à fait satisfaisantes.

2. Alliages développés et étudiés pour le remplacement de la Stellite 6

Plusieurs alliages existants, développés initialement pour des applications autres que la tribologie, ont été testés en usure dans différentes conditions. Un résumé non exhaustif de ces recherches, portant notamment sur des alliages à base de nickel ou de fer, est présenté dans les paragraphes suivants.

2.1. Alliages à base de nickel

2.1.1.a. Alliages de la gamme Colmonoy (6, 5 et 88)

Les alliages de la gamme Colmonoy, dont la composition des grades les plus courants est donnée dans le Tableau I-6, sont des alliages à base de nickel, sans cobalt et formant des carbures, des borures et/ou des siliciures.

Tableau I-6 - Composition chimique (en % mass.) de plusieurs grades de Colmonoy [30], [50]

Nuances	Ni	Cr	W	C	Si	B	Fe
Colmonoy 5	76,6	13	-	0,45	3	2	5
Colmonoy 6	74,3	14	-	0,7	4	3	4
Colmonoy 88	56,2	16	16	0,8	4	3	4

La Figure I-16a présente la microstructure de la nuance Colmonoy 6 déposée par un procédé de fusion laser. Ming *et al.* [50] et Zhang *et al.* [51] ont décrit une telle microstructure comme dendritique. Les dendrites sont formées par une phase CFC riche en nickel (nommée $\gamma\text{-Ni}$) et l'espace interdendritique contient des mélanges eutectiques de $\gamma\text{-Ni}$ et d'une autre phase pouvant être un borure (CrB , Cr_2B et/ou $(\text{Ni,Cr})_3\text{B}$) ou un siliciure de type Ni_3Si . La structure est donc semblable à celle de la Stellite 6 obtenue par un procédé similaire.

De manière analogue, les dendrites du Colmonoy 5, déposé par PTAW, sont composées d'une phase γ riche en nickel. Les précipités (carbures, borures et siliciures) composant les mélanges eutectiques sont de type Cr_7C_3 , Cr_2B et Ni_3Si . Leur quantité totale est comprise entre 10 et 15 % mass. [52].

Enfin, Ming *et al.* [50] ont aussi étudié le Colmonoy 88, qui se caractérise par une teneur élevée en tungstène (16 % mass.). Des carbures de tungstène (WC) primaires sont alors présents en grande quantité et sous forme de blocs de taille atteignant 5 μm (Figure I-16b).

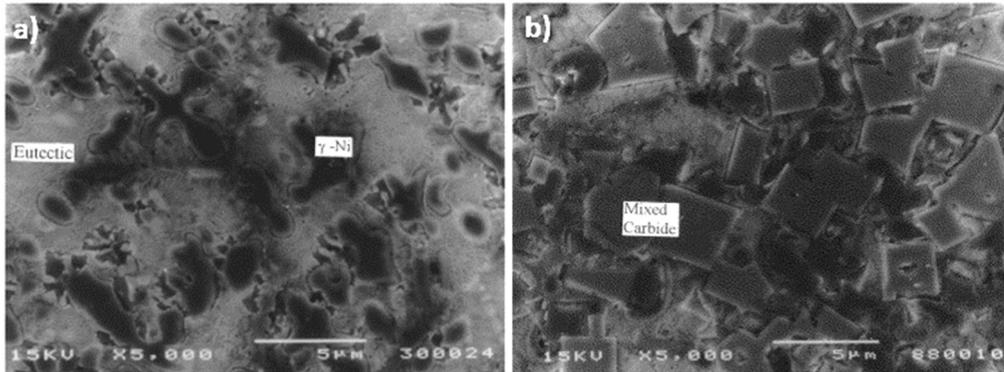


Figure I-16 - Microstructure a) du Colmonoy 6 et b) du Colmonoy 88, déposés par un procédé de fusion laser. Images au MEB, contraste en électrons secondaires [50].

La dureté de ces trois alliages (Tableau I-7) est élevée en raison de la présence d'éléments comme le carbone et le bore, et de métaux comme le chrome ou le tungstène, responsables de la formation de phases dures (carbures et borures) dans des mélanges eutectiques ou sous forme de blocs primaires. Cependant, deux des grades présentés ont une dureté très élevée (supérieure à 650 HV) risquant de causer leur fragilité.

Tableau I-7 - Dureté (en HV) des différents grades de Colmonoy [50], [52]

Nuance	Dureté [HV]
Colmonoy 5	400 – 450
Colmonoy 6	650 – 700
Colmonoy 88	850

Kesavan *et al.* [52] ont montré la diminution du coefficient de frottement avec la température pour un des grades de la gamme Colmonoy (Figure I-17), comme c'est le cas pour la Stellite 6. Néanmoins, à 300°C (573 K), le coefficient de frottement des alliages de la gamme Colmonoy reste élevé et supérieur à celui de la Stellite 6. De plus, quelle que soit la température, le coefficient de frottement de cet alliage n'est pas stable, ce qui traduit la présence d'évènements tribologiques, comme l'éjection de débris. Enfin, à température ambiante, le coefficient de frottement diminue avec le nombre de cycles, ce qui n'est pas le

cas à 300°C ; finalement, les deux coefficients de frottement aux deux températures sont proches ($\sim 0,4$) après 1600 m de frottement.

Cockeram *et al.* [38] ont montré une résistance au grippage de ces alliages faible et insuffisante à température ambiante. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'adhésion des dendrites γ -Ni entre elles. De plus, Ocken *et al.* [53] ont montré que l'augmentation de la teneur en nickel dans ces alliages augmente le risque de grippage. Enfin, aucune formation de martensite par effet TRIP n'a été constatée en conditions d'usure.

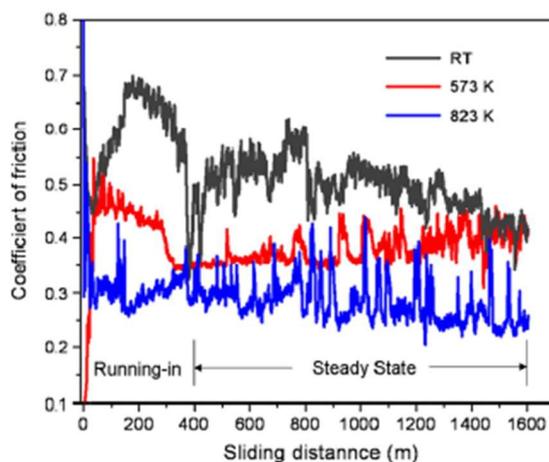


Figure I-17 - Coefficient de frottement du Colmonoy 5 à différentes températures [52].

2.1.1.b. Deloro 40 et 50

La série Deloro a été développée par l'entreprise Deloro Stellite (Kennametal). La composition de deux de ces grades est donnée dans le Tableau I-8. De la même manière que les Colmonoy 5 et 6, ces alliages ne contiennent pas de cobalt, et sont renforcés par des borures. Ils forment des carbures et borures, en quantité légèrement plus faible que les alliages de la gamme Colmonoy.

Tableau I-8 - Composition chimique (en % mass.) de deux grades de Deloro [53].

Nuance	Ni	Cr	Fe	C	Si	B
Deloro 40	82,3	10	2,5	0,45	2,3	2,5
Deloro 50	75,4	13	4	0,6	4	3

À l'état soudé (procédé TIG), la microstructure de ces alliages est dendritique comme le montre la Figure I-18. Les dendrites sont riches en nickel (γ -Ni) et l'espace interdendritique est composé de cette même phase ainsi que de carbures et borures de chrome [53], [54].

La dureté de ces alliages se situe entre les valeurs caractéristiques des Colmonoy 5 et Colmonoy 6, et vaut environ 530 HV [55].

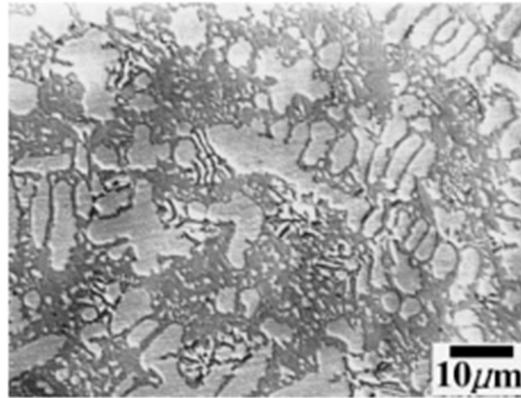


Figure I-18 - Microstructure de l'alliage Deloro 50. Revêtement déposé par procédé TIG. Image MEB, contraste en électrons rétrodiffusés [56].

Une étude de Prince *et al.* [57] a montré que la résistance à la corrosion du Deloro 50 est assez bonne en comparaison avec l'acier AISI 1020 ayant servi de substrat au dépôt par HVOF, avec un taux de corrosion quatre fois plus faible. En ce qui concerne leur comportement tribologique, plusieurs auteurs s'accordent à dire qu'à température ambiante, les alliages de la gamme Deloro ont une résistance à l'usure moins bonne que la Stellite 6 [53], [55], [56]. En environnement REP, une couche d'oxyde se forme sur les surfaces usées et permet une diminution du taux d'usure [54], [56]. Ce phénomène se produit à partir de 250°C environ, et a été constaté pour plusieurs valeurs de pression de contact, comme l'illustre la Figure I-19. Cependant, cette couche d'oxyde n'est pas continue, et ne joue donc pas le rôle de lubrifiant qui abaisserait le coefficient de frottement. De plus, comme pour les alliages de la série Colmonoy, l'effet TRIP en conditions d'usure n'a été montré par aucun des auteurs.

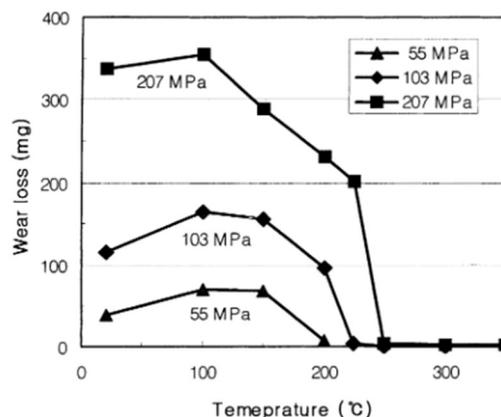


Figure I-19 - Perte de masse après un essai d'usure sur le Deloro 50 en fonction de la température et de la pression de contact, Kim et Kim [56].

2.1.1.c. Tribaloy T700

Un autre alliage largement étudié est le Tribaloy T700, également commercialisé par l'entreprise Deloro Stellite (Kennametal). Cet alliage contient une grande quantité de

molybdène, peu de carbone et quelques pourcents de silicium. La présence de cobalt en petite quantité est aussi à noter, mais la composition nominale permet que sa teneur soit nulle.

Tableau I-9 - Composition chimique (en % mass.) du Tribaloy T700 [24].

	Ni	Cr	Si	Mo	Fe	Co	C
Tribaloy T700	46,5	15,5	3,4	32,5	< 1	< 1	0,08

La matrice de cet alliage est riche en nickel et de structure cubique à faces centrées (CFC). La présence d'une grande quantité de molybdène contribue à la formation de phases de Laves $(\text{Ni,Si})_2(\text{Cr,Mo})$ ou de phases telles que Mo_5Si_3 (Figure I-20). D'autres siliciures comme Ni_3Si peuvent aussi se former, quel que soit le procédé employé (HVOF, plasma ou fusion laser) [24], [58], [59]. Si la structure classique des alliages utilisés pour leur résistance à l'usure, constituée par une phase dendritique et des mélanges d'eutectiques, est conservée dans le Tribaloy T700, cet alliage, contrairement aux précédents, ne contient pas de carbures ou borures. La dureté de ce grade reste cependant élevée et est comprise entre 400 et 470 HV [24]. Elle provient de la présence des siliciures et des composés intermétalliques.

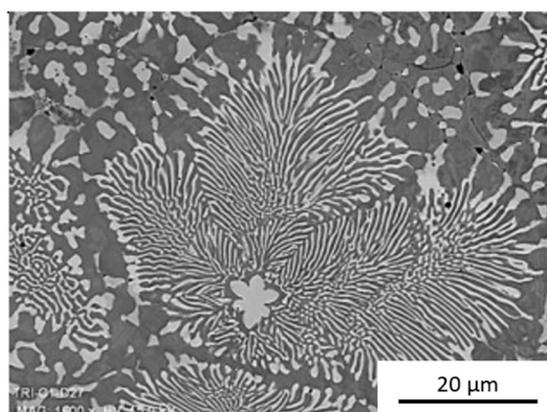


Figure I-20 - Microstructure de l'alliage Tribaloy T700 élaboré par procédé laser. La phase de Laves est blanche et la matrice riche en nickel est grise. Image MEB, contraste en électrons rétrodiffusés, Tran [24].

Bolelli *et al.* [59] ont étudié (avec des essais de type « *ball-on-disc* ») les effets du contre-matériau sur les mécanismes d'usure du Tribaloy T700. Les auteurs ont montré qu'avec une bille en alumine (Al_2O_3), l'usure est abrasive, avec les caractéristiques stries parallèles et dans le sens du glissement, alors qu'avec une bille en acier (100Cr6), l'usure se fait par détachement de particules lié à la fissuration de l'alliage lors des passages répétés. La nature du contre-matériau a aussi une influence sur le coefficient de frottement comme le montre la Figure I-21. Ces coefficients sont tout de même en général plus élevés que celui de la Stellite 6. Enfin, Tran [24] a observé une usure adhésive, avec le déplacement de la phase la moins dure et la plus ductile (c'est-à-dire la matrice $\gamma\text{-Ni}$) sur la phase la plus dure (ou phase

de Laves). Ce mécanisme est souvent appelé beurrage, et a été confirmé par la forte présence de nickel sur la bille en acier 316L, provenant de l'adhésion de la phase γ -Ni sur la bille.

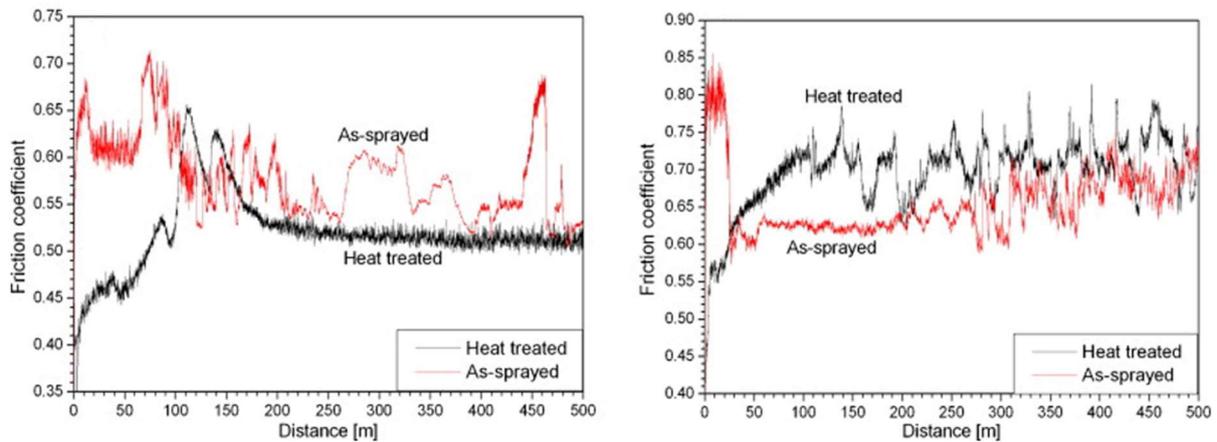


Figure I-21 - Coefficients de frottement du Tribaloy T700 contre une bille en acier 100Cr6 (à gauche) ou une bille en alumine (à droite), Bolelli et al. [59].

2.2. Alliages à base de fer

2.2.1.a. Acier à l'azote : NOREM 02

À l'inverse des alliages « commerciaux » présentés précédemment, la série d'alliages NOREM, à base de fer, a été développée aux États-Unis par l'EPRI (*Electric Power Research Institute*) dans les années 1980 dans le but de remplacer la Stellite 6. Ces alliages ont été brevetés en 1989 [60]. La nuance n°02 de cette série, dont la composition est donnée dans le Tableau I-10, a été particulièrement étudiée pour les applications ici visées.

Tableau I-10 - Domaine de compositions chimiques (en % mass.) du NOREM 02 [1].

	Fe	Cr	Si	Mn	Mo	Ni	C	N
NOREM 02	55 - 65	23 - 26	3,1 - 3,5	4 - 5	1,8 - 2,2	3,7 - 5	1,1 - 1,35	< 0,18

Lorsqu'il est déposé par un procédé de soudage, cet alliage présente une structure classique : une phase dendritique accompagnée de mélanges eutectiques dans les espaces interdendritiques. Toutefois, on y observe une particularité : des îlots de ferrite au centre des dendrites austénitiques (Figure I-22a). Cela est particulièrement visible sur la cartographie EBSD réalisée par Beaurin *et al.* [61] (Figure I-22b) où la ferrite apparaît en rouge et l'austénite en vert. Ces îlots proviennent de la solidification de ferrite δ à haute température, en tant que première phase se solidifiant, suivie de la formation de l'austénite. Selon la composition chimique de l'alliage et en conditions d'équilibre, la ferrite devrait se transformer en austénite au cours de refroidissement. Cependant, les conditions de refroidissement rapide peuvent rendre cette transformation plus difficile et à température ambiante, les îlots sont toujours présents. Les espaces interdendritiques sont généralement constitués d'un mélange

eutectique d'austénite et d'un carbure de type M_7C_3 [44], [53], [61], ou d'autres carbures, de type $M_{23}C_6$, M_6C ou M_3C qui peuvent être observés en petite quantité en fonction des conditions de refroidissement. La teneur totale en phases dures dans cet alliage vaut généralement entre 10 et 12 % mass. [61].

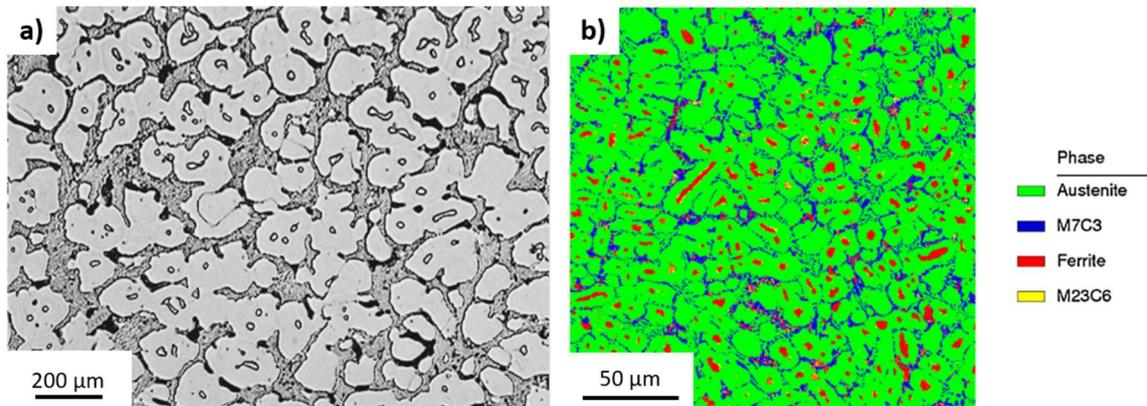


Figure I-22 - a) Microstructure du NOREM 02 (PTAW), Ocken [1]. b) cartographie EBSD du NOREM 02 (PTAW), Beaurin *et al.* [61].

La dureté du NOREM 02 après une élaboration par procédé de soudage est comprise entre 360 et 520 HV selon la microstructure [38], [40], [44], [53].

À température ambiante, le NOREM 02 présente une meilleure résistance au grippage que les alliages à base de nickel [38]. Elle est équivalente à celle de la Stellite 6 [53], [62], comme le montre la Figure I-23. Cependant, il est aussi visible sur cette même figure qu'à partir de 180°C, un fort phénomène de grippage apparaît pour le NOREM 02 tandis que le comportement de la Stellite 6 reste excellent. Ce phénomène a aussi été observé par Kim et Kim [44] et Bahn *et al.* [54] à partir de 180°C environ. Cela est attribué par les auteurs à l'arrêt de la transformation martensitique sous contrainte (effet TRIP) au-delà de cette température [44], [62]. La dégradation du comportement de cet alliage, avec la disparition du renforcement par effet TRIP à température élevée, a aussi été observée lors d'essais de traction (avec une baisse de la limite d'élasticité et de résistance maximale à rupture) par Beaurin *et al.* [61] ou de dureté par Ocken [1]. L'utilisation du NOREM 02 pour l'application visée ne semble donc pas complètement satisfaisante bien que cet alliage soit utilisé aux États-Unis par exemple.

Cet alliage sera tout de même considéré comme un alliage de référence dans la présente étude car il a été largement étudié pour cette application.

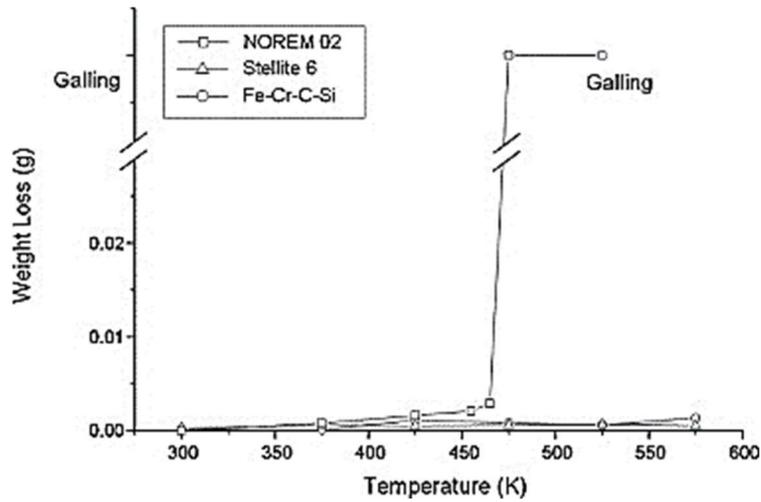


Figure I-23 - Résultats de tests d'usure montrant les bonnes caractéristiques du NOREM 02 à température ambiante et sa faible résistance au grippage (« galling ») à plus haute température, Lee et al. [62].

2.2.1.b. Autre acier à l'azote : Nitromaxx

Pour pallier le problème de la faible résistance au grippage du NOREM 02, une seconde nuance d'acier à l'azote, le Nitromaxx, a été développée et brevetée en 2017 par l'Université d'Ohio [63]. La principale différence avec le NOREM02 est la quantité plus élevée d'azote dans le Nitromaxx (Tableau I-11). Des nitrures de type Cr₂N apparaissent, en plus des carbures, lors de la formation de revêtements par compaction isostatique à chaud (1050°C, 1000 bar). L'amélioration des performances en termes de résistance au grippage a été observée par Gandy et al. [64], avec des essais à 350°C sous plusieurs pressions de contact ; ces performances restent tout de même inférieures à celles de la Stellite 6 (Figure I-24). Notons toutefois qu'avec des procédés de type soudage, le contrôle de la quantité de l'azote est compliqué, à cause de son évaporation lors de la fusion du métal.

Tableau I-11 - Domaine de composition chimique (en % mass.) du Nitromaxx [63].

	Fe	Cr	Si	Mn	Mo	Ni	C	N
Nitromaxx	70 - 50	21 - 27	1,5 - 4	3 - 7	1 - 5	2 - 6	0,9 - 1,3	0,3 - 0,6

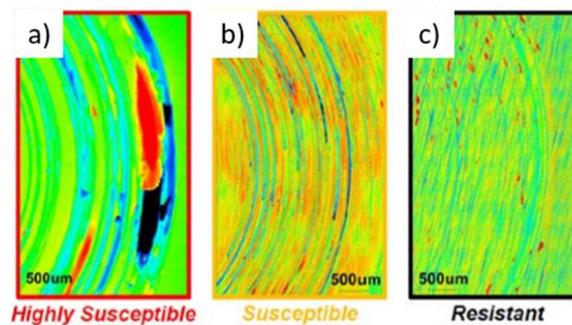


Figure I-24 - Cartographie 3D de la surface des échantillons de a) NOREM 02, b) Nitromaxx et c) Stellite 6. Essais de résistance au grippage à 350°C, Gandy et al. [64].

2.2.1.c. Aciers au bore

Une démarche originale et intéressante de développement d'alliages pour le remplacement des Stellites vient d'une étude de Yoo *et al.* [65] de 2006. Les auteurs ont étudié l'influence de la teneur en bore sur les propriétés tribologiques d'un acier au chrome. Les compositions des alliages étudiés dans ce travail sont données dans le Tableau I-12. Les cinq alliages sont élaborés sur la base d'un acier contenant environ 20 % mass. de chrome, 1 % mass de silicium et 1,7 % mass. de carbone, et la quantité de bore varie de 0 à 2 % mass.

Tableau I-12 - Composition chimique (en % mass.) des alliages à base de fer de l'étude de Yoo *et al.* [65].

Nuances	Fe	Cr	Si	C	B
0B	77	20,34	0,98	1,64	< 0,01
0,3B	79,4	19,32	0,90	1,74	0,34
0,6B	76,6	19,94	1,0	1,73	0,71
1,0B	76,6	19,65	0,94	1,72	1,1
2,0B	75,8	19,54	0,92	1,72	2,0

Les microstructures de ces alliages élaborés par fusion à l'arc, présentées sur la Figure I-25, sont constituées de dendrites austénitiques et d'espaces interdendritiques composés de carbures et/ou borures et d'austénite. Dans toutes les nuances contenant du bore les phases dures sont uniquement des borures de type MB, M₂B et/ou M₃B. De plus, il est important de noter qu'une faible quantité de martensite est présente dans tous les alliages sauf dans celui qui ne contient pas de bore. Enfin, la morphologie des borures dans l'alliage contenant 2 % mass. de bore (Figure I-25e) diffère de celle des autres alliages. En effet, des borures primaires font leur apparition sous formes d'aiguilles de taille plus importante que les borures des mélanges eutectiques.

La dureté de ces alliages dépend fortement de la quantité de bore et s'étend de 507 à 945 HV (Figure I-25). Ces valeurs sont donc plus élevées que la dureté de la Stellite 6, qui est proche de celle de l'acier sans bore.

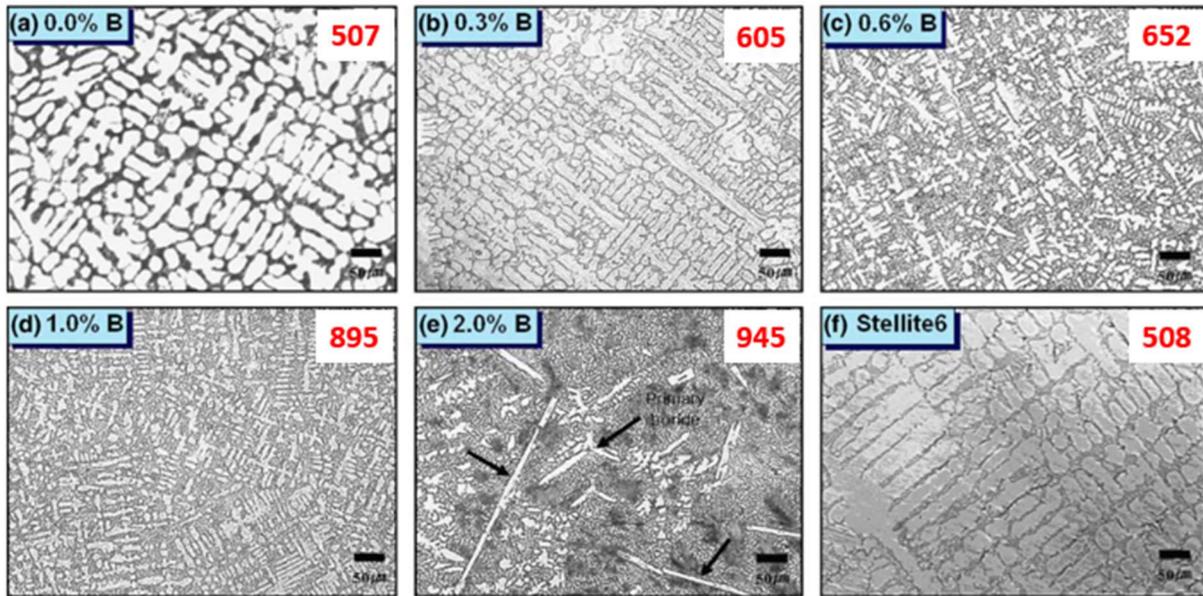


Figure I-25 - Microstructure des alliages de Yoo et al. et de la Stellite 6, élaborés par fusion à l'arc [65]. Images au microscope optique. La dureté Vickers (en HV) mesurée de chaque alliage est indiquée en rouge sur chaque image.

Tout d'abord, comme l'illustrent la Figure I-26 et la Figure I-27, l'acier 0B se comporte de manière identique à la Stellite 6 en conditions d'usure. Ensuite, l'usure est réduite pour les alliages contenant du bore (à partir de 0,3 % mass.) pour toutes les températures testées, de l'ambiante à 450°C. Ce phénomène est associé à la transformation martensitique sous contrainte (effet TRIP) et a été mis en évidence grâce à une analyse par diffraction des rayons X, après les essais à 450°C. De plus, cela s'accompagne d'une augmentation de la dureté en surface (sur une épaisseur d'environ 20 µm) pour les alliages contenant 0,3 et 0,6 % mass. de bore. En particulier, l'alliage 0,6B atteint en surface une dureté proche de 1000 HV contre 650 HV avant l'essai.

La dureté des alliages dont la teneur en bore est plus élevée (1 et 2 % mass.) n'est pas impactée par l'effet TRIP. Cela s'explique par la plus forte teneur en martensite initialement contenue dans ces alliages. Enfin, les propriétés tribologiques se dégradent quand l'ajout de bore devient important. En effet, pour l'alliage contenant 2 % mass. de bore, des traces d'arrachement des borures sont visibles. Ces particules très dures participent ensuite au labourage de la surface.

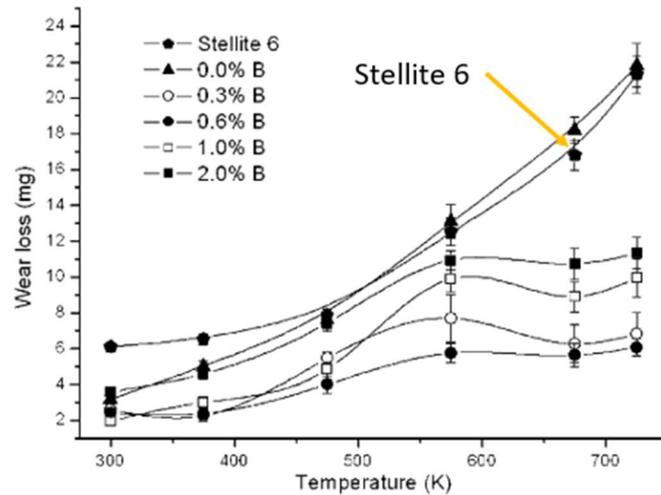


Figure I-26 - Volume usé en fonction de la température et de la teneur en bore des alliages après 1000 cycles, Yoo et al. [65].

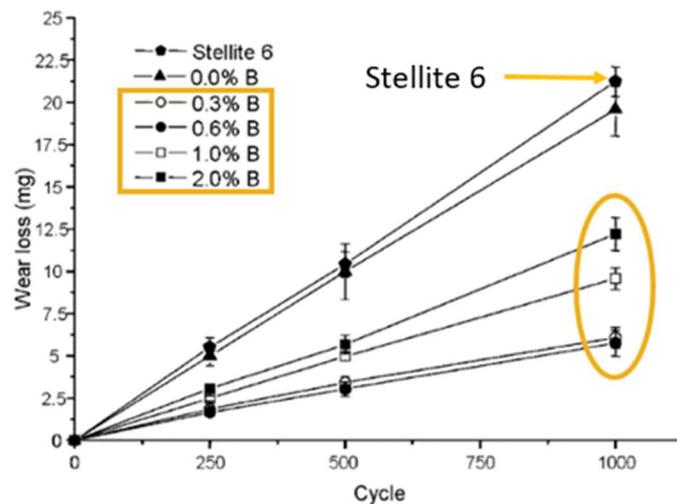


Figure I-27 - Masse perdue en fonction du nombre de cycles à 450°C pour des alliages de type Fe-20Cr-1Si-1.7C-xB, où x varie de 0 à 2 % mass. Les points entourés en jaune sont ceux pour lesquels l'effet TRIP est observé après usure [65].

L'alliage optimum de l'étude, c'est-à-dire celui dont l'usure est la plus faible, est celui qui contient 0,6 % mass. de bore. Contrairement au NOREM 02, la résistance à l'usure de cet alliage reste satisfaisante dans toute la gamme de températures de fonctionnement du circuit primaire. En revanche, des données quant à sa résistance au grippage manquent pour une évaluation complète – avec notamment des essais où les deux premiers corps sont revêtus de ce matériau.

Cet alliage a néanmoins été sélectionné comme alliage de référence pour la conduite de la présente étude en raison de son comportement en usure, qui de plus semble lié, comme pour la Stellite 6, à sa capacité à former de la martensite par effet TRIP. Cet alliage 0,6B sera nommé dans la suite de l'étude « FeCrB ».

2.3. Alliages à haute entropie et concentrés complexes (AHE/ACC)

Conventionnellement, les alliages métalliques sont composés d'un seul élément majoritaire (fer, nickel ou cobalt par exemple) comme dans les alliages présentés dans les paragraphes précédents. Depuis deux décennies, des alliages à plusieurs éléments principaux suscitent un intérêt grandissant. C'est le cas des Alliages à Haute Entropie (AHE ; *High Entropy Alloys*, HEA) ou Alliages Concentrés Complexes (ACC ; *Complex Concentrated Alloys*, CCA). Selon l'une des définitions usuelles, les AHE sont composés d'au moins cinq éléments, tous en proportions notables et sans présence d'un élément majoritaire. Leur composition spécifique permet dans certains cas de stabiliser une solution solide multiéléments, comme c'est le cas de l'alliage équiatomique dit de « Cantor », CoCrFeMnNi [66], le premier à avoir été découvert et souvent considéré aujourd'hui comme alliage modèle. À la différence des AHE, les ACC sont polyphasés.

Depuis quelques années, le comportement des AHE ou ACC en conditions d'usure et la possibilité de remplacer la Stellite 6 par ces nouveaux matériaux sont étudiés par plusieurs groupes de recherche. Parmi les études publiées dans la littérature, une majorité concerne des alliages contenant de fortes teneurs de cobalt, de 15 à 35 % at. [67]–[69]. Toutefois, quelques études d'usure sur des ACC sans cobalt ont été menées.

Par exemple, un alliage de composition atomique $\text{Fe}_{49}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_6$ et déposé par TIG sur un acier (0,16 % mass. de carbone) a été étudié par Abed *et al.* [70]. La structure de cet alliage est ferritique avec des borures de type M_3B_2 et des carbures de type NbC. Le comportement en usure de cet alliage a été comparé à celui du substrat. Son coefficient de frottement vaut environ 0,5 et l'usure est dix fois moins importante que celle du substrat. La piste d'usure présente des rayures profondes (abrasion) ainsi que des traces de délamination (adhésion).

Un autre système a été étudié par Huser [71] ; il s'agit de la famille $(\text{FeCrNi})_{100-x-y}\text{Mo}_x\text{Ti}_y$. Les alliages ont été déposés par fusion laser. La quantité atomique de molybdène varie entre 5 et 15 % at. et celle de titane entre 5 et 10 % at. La structure de ces alliages est austénitique avec la présence d'eutectiques contenant différents composés intermétalliques comme la phase σ (riche en Cr, Fe et Ni), Ni_3Ti ou la phase de Laves (riche en Fe, Cr et Mo). Comme le montre la Figure I-28, lors d'essai d'usure à température ambiante avec utilisation d'une bille en rubis comme contre-matériau, le coefficient de frottement de ces alliages est compris entre 0,4 et 0,5 et est donc plus élevé que celui de la Stellite 6, mais leur taux d'usure est plus faible. Le mécanisme d'usure est dans un premier temps abrasif puis devient oxydatif en cours d'essai.

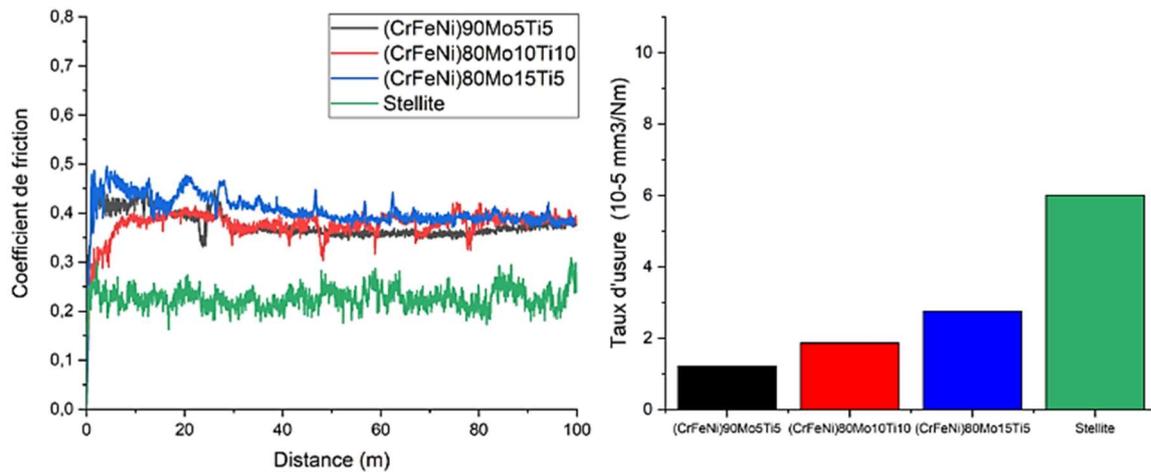


Figure I-28 - Coefficients de frottement et taux d'usure de la Stellite 6 et d'alliages du système $(FeCrNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$, Huser [71].

Objectifs de l'étude

Ce travail de thèse s'inscrit dans la recherche d'alliages pour remplacement de la Stellite 6, un alliage à base de cobalt utilisé comme revêtement anti-usure dans le circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP). Cet alliage, existant depuis plus d'un siècle, montre un ensemble des propriétés très satisfaisantes par rapport aux besoins de l'application ; par contre, il présente le défaut majeur de contenir de grandes quantités de cobalt.

Plusieurs alliages (à base de fer, de nickel ou des AHE/ACC) ont déjà été étudiés ou même développés pour cette application. Cependant, le candidat idéal n'a pas été identifié : dans aucun cas, l'ensemble des caractéristiques recherchées (résistance à l'usure, y compris à des températures élevées ; effet TRIP ; présence d'une couche d'oxyde en conditions d'usure ; résistance à la corrosion), n'a pu être obtenu. Par exemple, les alliages à base de nickel ne sont pas renforcés par effet TRIP et pour certains d'entre eux la couche d'oxyde n'est pas continue. Pour les alliages à base de fer étudiés, comme le NOREM 02, le renforcement par effet TRIP n'est pas toujours présent dans toute la gamme de températures de service, mais il a été montré que cela est tout de même possible avec, par exemple, des aciers au bore. Enfin, en ce qui concerne les AHE ou ACC, nous n'avons pas assez de recul pour pouvoir anticiper les caractéristiques d'intérêt – notamment tribologiques – de ces nouveaux matériaux. En effet, on ne peut s'appuyer que sur très peu de données sur des alliages existants. Les AHE/ACC seront donc ici écartés de la démarche de conception *a priori*.

L'objectif de cette étude est donc de concevoir des alliages à base de fer ou de nickel et libres de cobalt, possédant des caractéristiques proches de celles de la Stellite 6. En termes de microstructure, une matrice austénitique est souhaitée, ainsi qu'un réseau de phases dures (carbures et/ou borures) en mélanges eutectiques avec l'austénite. Pour assurer une bonne résistance à l'usure, l'effet TRIP de la matrice austénitique sera recherché. De plus, la dureté sera prise en compte et devra être assez élevée (au moins égale à celle de la Stellite 6). Ensuite, pour la résistance à la corrosion, une teneur élevée en chrome dans la matrice austénitique est souhaitable. Enfin, la fabricabilité de l'alliage, c'est-à-dire sa capacité à former des dépôts sans défauts (fissures, pores...) sera prise en compte. Toutes ces caractéristiques composent le cahier des charges pour la conception de ces nouveaux alliages.

Les méthodes conventionnelles, c'est-à-dire l'élaboration et l'expérimentale des propriétés, sont très longues et coûteuses si l'on veut explorer une large gamme de compositions. Une démarche prédictive par modélisation des propriétés et de la microstructure est donc adoptée dans cette étude.

Depuis plusieurs décennies, des outils de fouille de données (*data mining*) par apprentissage automatique (*machine learning*) proposent de relier, par exemple, les propriétés d'un alliage à

sa composition via des régressions multi-variables. Parmi ces outils, on trouve notamment les réseaux de neurones et les processus gaussiens [4], [5], [72]. Ensuite, la méthode Calphad (*Calculation of phase diagrams*) peut être utilisée pour modéliser l'équilibre de phases et prédire les microstructures, et ainsi, être exploitée pour concevoir des alliages originaux [73], [74]. Plus récemment, ces deux types d'outils ont été pilotés par des outils d'optimisation comme les algorithmes génétiques, permettant d'explorer l'espace des compositions dans une optique mono-objectif où une seule propriété est optimisée [6], [75]–[78], ou avec une approche multi-objectifs consistant à chercher les meilleurs compromis possibles entre plusieurs caractéristiques [7]. Une démarche de ce type sera déployée dans ce travail.

Chapitre II. Méthodes numériques et expérimentales

Dans ce chapitre, les méthodes numériques utilisées pour la conception d'alliages (Chapitres III, V et VI) comme les outils de fouille de données, la thermodynamique prédictive et l'algorithme génétique, seront décrits. De plus, les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des alliages (Chapitres IV et V) seront explicitées ainsi que les méthodes de préparation des échantillons. Cette deuxième partie présentera des méthodes d'analyse microstructurale, mécanique et tribologique.

1. Méthodes numériques pour la conception d'alliages

Les interactions entre les éléments au sein d'un alliage entraînent une difficulté pour prédire ses caractéristiques. Encore à ce jour, l'approche d'essai-erreur, qui consiste à élaborer des compositions inconnues et à les caractériser expérimentalement, est utilisée pour l'exploration de nouvelles gammes d'alliages. Même si cette approche a mené à des alliages commerciaux largement utilisés et à la compréhension de certains mécanismes [79], cela a pour inconvénient l'impossibilité d'étudier de nombreux alliages, particulièrement quand une faible variation des teneurs en éléments chimiques peut considérablement changer leurs propriétés. De ce fait, l'exploration d'une gamme de compositions étendue est excessivement coûteuse. Pour chaque composition, des paramètres liés aux méthodes d'élaboration et aux traitements thermiques s'ajoutent aux paramètres de composition, ce qui augmente le nombre d'essais à effectuer.

Les travaux menés par l'approche d'essai-erreur ont tout de même l'avantage d'avoir généré de nombreuses données de compositions et de conditions de fabrication auxquelles ont été associées les caractéristiques des alliages. Ces données, regroupant des caractéristiques physiques (limite d'élasticité, dureté, résistance à la corrosion ou à l'usure...) et thermodynamiques (stabilité des phases et leur représentation sous forme de diagrammes binaires, ternaires...) peuvent être utilisées pour interpoler ou extrapoler les propriétés de compositions « inconnues », à l'aide de méthodes numériques dont certaines sont présentées ci-après.

Ces méthodes numériques seront utilisées dans le chapitre suivant afin de mettre au point les différents modèles qui permettront la prédiction des caractéristiques d'alliages en fonction de leur composition. Elles peuvent être séparées en deux catégories : les outils de fouille de données (section 1.1), qui seront utilisées pour l'estimation des propriétés mécaniques, et les outils de thermodynamique prédictive (section 1.2) qui permettent de simuler certaines caractéristiques de la microstructure et d'en déduire des informations sur des propriétés qui peuvent en dépendre. Ces modèles seront ensuite pilotés par un algorithme génétique

(section 1.3), ce qui permettra l'optimisation des compositions au regard de leurs propriétés prédites.

1.1. Outils de fouille de données

Lorsque qu'il n'existe aucun modèle physique qui permette de relier une composition à une propriété, certains auteurs ont utilisé des outils issus de l'intelligence artificielle, comme la fouille de données (*data mining*) par apprentissage automatique (*machine learning*, ML). Parmi ces outils, certains permettent d'effectuer des régressions non-linéaires à plusieurs variables : dans le domaine des matériaux, on peut citer par exemple les réseaux de neurones artificiels [4], [72], la programmation génétique [80], les machines à vecteurs de support [81] ou encore les processus gaussiens. Ces derniers ont été choisis ici pour leurs résultats avérés dans le domaine de la métallurgie et pour leur aptitude à fournir, en plus d'une prédiction moyenne, une estimation d'erreur.

1.1.1. Processus gaussien

La régression non-linéaire et multi-variables, de type processus gaussien [82], a été utilisée par Bailer-Jones *et al.* [5] en premier dans le domaine de la métallurgie, pour la prédiction des températures de début et de fin d'austénitisation d'aciers. Cette approche a ensuite été étendue à d'autres caractéristiques, qu'elles soient microstructurales [83] ou mécaniques [72], [73], [84], [85]. Dans cette étude, la régression non-linéaire multi-variables sera utilisée pour corréliser des variables d'entrée (teneurs en éléments chimiques) à des variables de sortie telles que la dureté et la résistance à l'usure de l'alliage.

1.1.1.a. Principe de la méthode

Considérons une base de données composée de N alliages dont la composition (variables d'entrée) et une propriété (variable de sortie) sont connues. Les compositions de ces alliages sont décrites par les concentrations massiques des éléments qui les constituent.

Le principe consiste à faire une analyse des données avec une approche statistique (dont les détails sortent du cadre de la présente étude) [82], afin de pouvoir prédire, pour un nouvel alliage, la distribution (supposée gaussienne) de la variable de sortie, connaissant l'ensemble de la base de données. L'analyse fait appel à un ensemble de paramètres (nommés « hyperparamètres ») qui sont appris par le logiciel à partir des données. La moyenne de la distribution calculée donne la prédiction attendue. On calcule ainsi la valeur la plus probable de la variable de sortie, pour un nouveau jeu de variables d'entrée, connaissant l'ensemble de la base de données. L'écart type de la distribution calculée fournit une estimation de l'erreur que l'on fait sur la prédiction. Le logiciel Matlab [86], dans lequel la *toolbox* Netlab [87] a été implémentée, sera utilisé pour la création de la régression et la prédiction de la propriété d'alliages « inconnus ». La création de la régression est faite selon la méthode suivante :

- Normalisation des variables d'entrée et de sortie de la base de données sur l'intervalle $[-0,5 ; 0,5]$, indépendamment les unes des autres, afin de s'affranchir des effets d'échelle ;
- Création du modèle (recherche des hyperparamètres) par apprentissage sur les données normalisées ;
- Analyse de la robustesse et de la précision du modèle par prédiction de la valeur de sortie des alliages de l'ensemble de la base de données, à partir de leur composition, et comparaison avec la valeur réelle.

1.1.1.b. *Validation croisée deux fois, répétée dix fois*

La validation croisée deux fois (*two-fold cross-validation*) est une méthode de vérification de la robustesse d'un modèle face à des données inconnues. La réalisation de cette validation applique la méthode suivante :

- Séparation aléatoire des alliages de la base de données en deux groupes de taille équivalente ;
- Création du modèle, par la recherche des hyperparamètres, avec le premier groupe de données (lot d'apprentissage) ;
- Prédiction de la propriété des alliages « inconnus » (c'est-à-dire ceux de la base de données qui n'ont pas été vus par le modèle lors de l'apprentissage – lot de test) par interpolation et calcul des erreurs, dont les équations sont décrites ci-après ;
- Interspersion des lots d'apprentissage et de test et répétition des deux étapes précédentes, d'où la dénomination « validation croisée deux fois » ;
- Répétition de la totalité des opérations dix fois.

L'évaluation de l'erreur entre prédictions et mesures (valeurs réelles) est faite pour chaque nouveau modèle par le calcul de plusieurs grandeurs, toutes basées sur l'erreur e_i entre la valeur prédite y_i^{pred} et la valeur réelle (mesurée) $y_i^{réel}$ de la variable de sortie pour chaque alliage i :

$$e_i = y_i^{pred} - y_i^{réel} \quad (II-1)$$

Trois types d'erreurs seront calculées pour l'ensemble des permutations (vingt au total) :

- L'erreur absolue moyenne (*Mean Absolute Error*, MAE) :

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |e_i| \quad (II-2)$$

- L'erreur absolue moyenne en pourcentage (*Mean Absolute Percentage Error*, MAPE) :

$$MAPE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{e_i}{y_i^{\text{réel}}} \right| \times 100 \quad (II-3)$$

- La racine carrée de l'erreur quadratique (*Root-Mean-Square Error*, RMSE) :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e_i^2} \quad (II-4)$$

Un bon modèle est généralement associé à des erreurs faibles, qui sont équivalentes pour le lot d'apprentissage et pour le lot de test.

1.1.2. Classement par comparaison de paires

Comme il sera montré dans le chapitre suivant, certaines propriétés d'alliages ne peuvent pas être directement reliées à leur composition chimique avec un outil de fouille de données, comme le processus gaussien présenté dans le paragraphe précédent. En effet, certaines propriétés mesurées, issues de diverses sources ou études, peuvent ne pas être comparables à cause de conditions d'essais différentes ou de la diversité des grandeurs qui sont mesurées à l'issue de ces essais. Dans ce travail, il s'agit des données de résistance à l'usure qui ne sont pas toujours comparables d'une publication à une autre ; ce point sera abordé ultérieurement.

Quoi qu'il en soit, une solution proposée pour pallier ce problème est l'utilisation d'un algorithme de classement par comparaison de paires qui permet de classer (ranger) des données, en les comparant deux à deux. Les méthodes de comparaison de paires sont nombreuses parmi lesquelles se trouvent *PageRank* [88], *Minimum Violation Rank* [89] ou *SerialRank* [90]. L'algorithme de comparaison de paires dont il est question dans ce travail est nommé *SpringRank* et a été développé par Bacco *et al.* [91] ; il a été sélectionné à la suite d'une brève étude comparative de plusieurs algorithmes, ainsi que sur la base d'éléments théoriques quant à son adaptation au problème à traiter¹. Les auteurs y présentent le principe de l'algorithme ainsi que quelques résultats sur des bases de données biologiques principalement, mais aucune utilisation n'en a été reportée dans le domaine des matériaux.

Dans cette étude, cette méthode sera appliquée aux données de résistance à l'usure afin de classer les alliages du plus résistant au moins résistant.

¹ Notamment sur les conseils de Gérard Ramstein (Nantes Université – LS2N)

1.1.2.a. Principe du SpringRank

L'algorithme *SpringRank* repose sur le principe physique des ressorts (*springs*, ce qui lui a donné ce nom). Chaque relation de comparaison entre deux individus (ou nœuds) possède un sens (« quel est le meilleur individu ? ») et éventuellement une force (« de combien est-il meilleur ? »), analogue à la constante de raideur d'un ressort. L'algorithme cherche alors à optimiser les distances entre tous les individus de sorte à respecter ces relations, en termes de sens et de force, comme si l'on devait tendre un assemblage de nœuds reliés les uns aux autres par des ressorts : les positions relatives des individus dans l'assemblage ainsi obtenu permettent de les classer. Cette optimisation est faite par la résolution d'un système linéaire à N équations, où N est le nombre d'individus. La résolution est donc uniquement possible si chaque individu est relié à au moins un autre individu de l'ensemble.

1.1.2.b. Matrice de comparaisons et attribution des rangs

Mathématiquement, l'ensemble de ces comparaisons est représenté par une matrice, qui traduit à la fois le sens et la force des relations. Cette matrice, carrée de taille $N \times N$, est construite à partir des données brutes (qui seront dans notre cas issues des essais d'usure reportées dans la littérature). Pour chaque comparaison, un coefficient, noté $c_{i,j}$, de cette matrice est renseigné. La position de ce coefficient correspond au sens de la relation, et la valeur à la force.

Prenons l'exemple présenté sur la Figure II-1 correspondant à deux alliages, A_2 et A_3 , dont la comparaison établie dans la bibliographie indique que A_3 donne de meilleurs résultats que A_2 . Le coefficient se trouvant à l'intersection de la ligne de A_3 et de la colonne de A_2 , noté $c_{3,2}$, se verra attribuer la valeur v_3/v_2 , où v_3 et v_2 sont respectivement les résultats des alliages A_3 et A_2 pour une caractéristique v ; A_3 étant meilleur que A_2 , on a $v_3 > v_2$, et donc $c_{3,2} > 1$. Le coefficient $c_{2,3}$ est en revanche égal à 0. Les coefficients de la diagonale de la matrice, ainsi que ceux correspondant aux comparaisons qui n'ont pas été faites, sont égaux à 0. Cette description admet que deux individus peuvent posséder deux relations de sens contraires provenant d'études distinctes. Dans ce cas, les coefficients $c_{i,j}$ et $c_{j,i}$ sont non nuls et leurs valeurs respectives sont égales aux rapports des données brutes de chaque étude.

Cette matrice est introduite en entrée de l'algorithme *SpringRank* qui renvoie un vecteur de taille N avec le rang calculé de chaque individu, allant de 1 à N . Plus le rang d'un individu est faible, meilleurs sont les résultats qu'il a donnés.

	A ₁	A ₂	A ₃	...	A _N
A ₁	0				
A ₂		0	0		
A ₃		v_3/v_2	0		
⋮					
A _N					

Figure II-1 - Description de la construction d'une matrice de comparaisons pour une utilisation par un algorithme de comparaison de paires. Cas particulier d'une unique comparaison dans laquelle l'alliage A₃ est meilleur que l'alliage A₂.

1.2. Outil de thermodynamique prédictive

Lorsqu'un alliage est constitué de deux ou trois éléments chimiques, les phases formant sa structure à l'équilibre peuvent être aisément prédites à l'aide de diagrammes binaires ou ternaires. Même si l'évaluation de systèmes quaternaires et la construction des diagrammes de phases associées sont de plus en plus fréquentes, elles restent partielles et incomplètes. Au-delà de quatre éléments, la prédiction des phases en présence devient complexe, voire impossible par cette méthode.

1.2.1. Méthode Calphad

La méthode Calphad (*Calculation of phase diagrams*) [3] est basée sur l'interpolation des diagrammes majoritairement binaires et ternaires et permet la prédiction de la structure de systèmes complexes (nombre d'éléments supérieur à cinq). Cette méthode repose sur la minimisation d'une grandeur thermodynamique, l'énergie libre de Gibbs, ou enthalpie libre. Pour chaque phase, cette grandeur, G_ϕ , est déterminée par l'équation (II-5), où G^0 est le terme attribué aux éléments purs de la phase, $G^{idéal}$ est l'enthalpie libre de mélange de la solution idéale et G^{ex} est l'excès lié aux interactions entre éléments.

$$G_\phi = G^0 + G^{idéal} + G^{ex} \quad (II-5)$$

L'énergie de Gibbs du système total G_{total} est la somme, pour les p phases du système, de l'énergie de Gibbs de chaque phase $G_{\phi,i}$ pondérée par la fraction de phase formée n_i , selon l'équation (II-6).

$$G_{total} = \sum_{i=1}^p n_i G_{\phi,i} \quad (II-6)$$

Les enthalpies libres individuelles des phases, $G_{\varphi,i}$, sont décrites en fonction de la composition et des conditions (température, pression) à l'aide de modèles thermodynamiques complexes. Ces fonctions font appel à des paramètres qui ont été déterminés à partir de données expérimentales ou de calculs atomistiques. L'ensemble est regroupé dans des bases de données qui décrivent, pour des systèmes particuliers (alliages à base d'aluminium, ou de titane, de fer, de nickel...), les caractéristiques thermodynamiques des différentes phases susceptibles de se former. Le logiciel cherche alors, pour un alliage de composition donnée placé dans certaines conditions, à trouver la répartition des éléments dans les phases qui conduit à la valeur la plus faible possible de G_{total} , ce qui correspond à l'équilibre thermodynamique. Le résultat donne la nature, la composition et la fraction de chaque phase formée, ainsi que ses caractéristiques thermodynamiques, notamment $G_{\varphi,i}$.

1.2.2. Logiciel Thermo-Calc® et base de données TCFE9

Dans cette étude, les calculs seront effectués par le logiciel Thermo-Calc® [92], [93] avec une base de données du même éditeur, TCFE9 (version 9.1). Cette base de données est particulièrement adaptée aux alliages à base de fer (le choix de se focaliser sur de tels alliages sera justifié ultérieurement). Elle prend en compte 28 éléments : Ar, Al, B, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, H, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, P, S, Si, Ta, Ti, V, W, Y, Zn et Zr ; les caractéristiques des phases ont été obtenues et validées à partir de 255 diagrammes binaires, 256 ternaires et 76 quaternaires.

Parmi les 28 éléments présents dans cette base de données, seulement treize seront utilisés dans la présente démarche de conception de nouveaux alliages. Ces treize éléments sont en effet les seuls identifiés comme variables d'entrée pour la construction des modèles de fouille de données ; des éléments différents de ceux-ci ne permettraient pas de prédire les propriétés issues de ces modèles. Les treize éléments sont les suivants : B, C, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, N, Nb, Ni, Si, V et W. En ne considérant que ces éléments, 97,4 % des diagrammes binaires possibles (76/78) ont été évalués dans la base de données TCFE9, mais seulement 38,8 % des diagrammes ternaires (111/286) l'ont été. La différence est expliquée par la complexité à obtenir des diagrammes ternaires complets et par leur nombre plus important. La proportion moins importante de diagrammes ternaires peut amener des difficultés à prévoir certaines phases incluant des éléments dont les diagrammes ternaires sont partiellement ou non décrits. Cet aspect sera à considérer lors de l'interprétation des résultats.

1.2.3. Modèle de solidification de Scheil-Gulliver

L'application industrielle des alliages conçus requiert leur dépôt en couches épaisses, par une technique de type soudage, avec des vitesses de solidification assez rapides. Cela implique que la structure du revêtement sera proche de structures qui peuvent être observées à l'état brut de solidification. Le modèle de solidification de Scheil-Gulliver (SG) [94], [95] a été utilisé

à plusieurs reprises pour la prédiction de la structure d'alliages issus de la fabrication additive [96], [97] ou du soudage [98], dont la vitesse de solidification est assez rapide. Ce modèle de solidification est basé sur deux hypothèses qui sont :

- La diffusion infinie de tous les éléments dans le liquide, et donc l'homogénéité du liquide en tous points et à chaque instant du processus de solidification ;
- La diffusion nulle dans les phases solides, ce qui implique l'absence de transformation de phase diffusive à l'état solide au cours du refroidissement.

Il sera utilisé pour modéliser la structure des alliages grâce à son intégration dans le logiciel Thermo-Calc®. Des modifications de ce modèle ont été développées avec notamment la diffusion des interstitiels dans les phases solides [99], [100]. Selon le besoin, la diffusion des interstitiels (C, B et N) pourra être prise en compte avec l'option « *back diffusion* » implémentée dans le même logiciel.

Le calcul de solidification en suivant le modèle de SG comporte plusieurs étapes successives (résumées sur la Figure II-2) :

- La température initiale est fixée de telle sorte à ce que seule la phase liquide soit présente ;
- La température est abaissée progressivement avec un pas réglable (1 K dans l'exemple de la Figure II-2) ;
- À chaque pas de température, un calcul d'équilibre est effectué. Les phases solides formées sont enregistrées ;
- La température est diminuée, un calcul d'équilibre est effectué sur un alliage ayant la composition du liquide au pas de température précédent, et ainsi de suite jusqu'à la disparition quasi-totale de la phase liquide (inférieure à 0,1 % mass.).

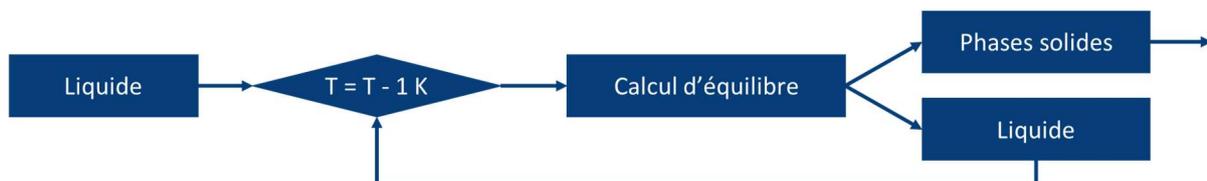


Figure II-2 - Schéma du principe de simulation de la structure avec le modèle de solidification de Scheil-Gulliver.

Plus le pas de température est fin, plus les résultats sont précis mais le calcul est aussi plus long. Il faut donc trouver un compromis entre temps de calcul et précision des résultats. La structure obtenue par cette méthode ne subit aucune transformation de phases à l'état solide pendant le refroidissement, même après la fin de la solidification, si bien que les informations données par le modèle de solidification de SG ne reflètent pas obligatoirement la structure

réelle, observée à température ambiante. Ces aspects seront discutés lors de la comparaison entre calculs et expérimentations.

Lors des étapes de calcul, il est possible d'enregistrer la quantité (massique, molaire...) de toutes les phases formées, ainsi que leur composition. Comme l'illustre la Figure II-3, à chaque pas de température, la composition d'une phase peut différer de celle du pas précédent. Dans cet exemple, la teneur en chrome dans l'austénite diminue avec la température alors que la teneur en fer augmente. L'équation (II-7) permet de calculer la concentration massique moyenne d'un élément X dans la phase φ à l'issue de la solidification, C_{φ}^X , à partir de la fraction massique de cette phase φ formée à chaque pas de température j, $w_{\varphi,j}$, et de la concentration massique de l'élément X dans la phase φ formée à ce pas de température $C_{\varphi,j}^X$.

$$C_{\varphi}^X = \sum_{j=1}^n w_{\varphi,j} C_{\varphi,j}^X \quad (II-7)$$

où n est le nombre total de pas de température accompagnant la solidification de la phase φ .

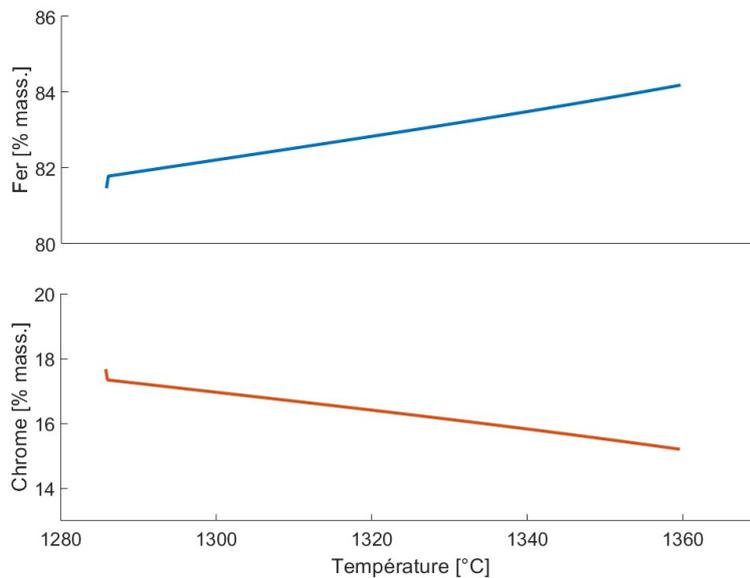


Figure II-3 - Composition (en % mass.) en fer et chrome de l'austénite au cours de la solidification par le modèle de Scheil-Gulliver pour un alliage Fe-20Cr-4Ni-1C.

1.3. Algorithme génétique pour la conception d'alliages

1.3.1. Nécessité d'un algorithme d'optimisation

Si l'approche d'essai-erreur a un coût économique et temporel élevé, l'évaluation des alliages par les outils précédemment décrits sur une large gamme de compositions peut aussi être extrêmement longue, si l'on souhaite faire une exploration exhaustive de l'espace de compositions. En effet, si l'on considère des alliages pouvant contenir jusqu'à treize éléments chimiques différents (cités dans la section 1.2) avec plusieurs dizaines de niveaux de concentration chacun (par exemple, de 0 à 5 % par pas de 0,1 % génère 51 niveaux), le

nombre total d'alliages qu'il faudrait évaluer pour couvrir l'ensemble du domaine de compositions pourrait dépasser 10^{20} . Même avec un temps de calcul court par alliage, de quelques dizaines de secondes (limité par les prédictions thermodynamiques, notamment avec le modèle de solidification de SG), l'évaluation systématique de la totalité de ces alliages prendrait plusieurs centaines de milliards d'années. L'utilisation d'un algorithme d'optimisation permet d'explorer ce même espace de composition à la recherche d'optimum avec un nombre d'évaluations moins important ; par exemple, Menou *et al.* [7] ont montré que l'évaluation d'environ 10^6 alliages – au lieu de 10^{16} – permet de converger vers des compositions optimales, ce qui réduit le temps de calcul à quelques jours sur un nœud de calcul multi-cœurs classique.

1.3.2. Principe de l'algorithme génétique multi-objectifs

Dans cette étude, il sera question de l'utilisation d'un algorithme génétique multi-objectifs, inspiré de l'algorithme NSGA-II (*Non-Sorting Genetic Algorithm II*), et adapté par Menou *et al.* [7], [101] au cas de la conception d'alliages. La Figure II-4 illustre une optimisation à deux objectifs dans le cas où ils doivent tous deux être minimisés. Les points dits « non-dominés » (ou Pareto-optimaux), c'est-à-dire pour lesquels il n'est pas possible de trouver un meilleur compromis entre ces deux objectifs, forment un ensemble de Pareto et définissent une frontière optimale ultime nommée « front de Pareto ». Les autres points, dits « dominés », ne font alors pas partie des solutions de ce problème d'optimisation.

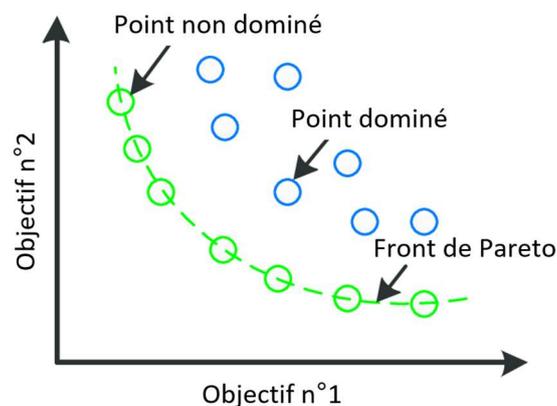


Figure II-4 - Front de Pareto dans le cas de deux objectifs à minimiser, adapté de [102].

Le principe de fonctionnement de l'algorithme utilisé repose sur une analogie à la biologie : les « individus », ou alliages, sont décrits par des « gènes », correspondant dans notre cas à la concentration en chaque élément d'alliage. Une « population » initiale, c'est-à-dire un ensemble d'alliages, est créée aléatoirement en respectant les bornes de concentration fixées par l'utilisateur. Cette population est évaluée selon les critères définis comme objectifs ou contraintes, en l'occurrence des caractéristiques calculées à partir des modèles prédictifs précédemment cités. Les *objectifs* sont les caractéristiques à optimiser et les *contraintes* sont

des conditions binaires à respecter pour qu'un individu soit acceptable, ou « faisable ». Les meilleurs individus sont alors sélectionnés pour devenir les « parents » de la génération suivante. Les gènes de ces parents sont soit mélangés aléatoirement pour former des « enfants » (reproduction), soit légèrement modifiés (mutation), là encore de manière aléatoire. Ces nouveaux individus, issus de la reproduction et de la mutation, forment la population de la génération suivante. Le procédé est répété jusqu'à atteindre un certain nombre de générations fixé par l'utilisateur ou jusqu'à atteindre le temps total de calcul alloué. L'algorithme alimente, au fur et à mesure des générations, une archive contenant tous les individus non-dominés calculés depuis la première génération, avec une taille pouvant dépasser celle d'une population.

Les paramètres de l'algorithme génétique qui pourront ici être modifiés lors de la conception d'alliages sont les suivants :

- Liste des critères établis comme contraintes ou objectifs ;
- Liste des « gènes », leurs bornes et les pas avec lesquels ils sont définis ;
- Nombre de générations ;
- Taille de la population.

Dans cette étude, plusieurs « combinaisons » de contraintes et objectifs seront testées afin d'obtenir des résultats différents. Il est possible d'influencer la population initiale en y ajoutant des « graines », c'est-à-dire des compositions connues (de la bibliographie) ou ayant donné de bons résultats avec une combinaison différente ; une telle opération s'appelle « ensemencement ».

2. Méthodes expérimentales

Cette partie décrit l'ensemble des techniques et conditions expérimentales ainsi que les matériaux de référence qui seront utilisés dans cette étude.

2.1. Élaboration d'alliages et choix d'alliages de référence

2.1.1. Élaboration par fusion par induction en nacelle froide

Dans ce travail de thèse, les alliages issus des étapes de conception ainsi que deux des alliages considérés comme références ont été élaborés par la méthode de fusion par induction en nacelle froide². Cette méthode permet l'élaboration d'alliages d'une grande pureté, de composition chimique bien contrôlée et de reproductibilité élevée.

² Les élaborations ont été effectuées par M. Claude Varillon et M. Mickaël Haering aux MINES de Saint-Étienne.

La méthode et le four de fusion, développés aux MINES de Saint-Étienne, ont été initialement optimisées pour la préparation d'alliages à base de fer, chrome ou nickel. Pour cette raison, la nacelle (refroidie par de l'eau) est constituée de tubes en argent, métal peu soluble dans aucun des éléments constituant ces bases d'alliages. Cette nacelle est placée dans un tube en quartz sous une atmosphère contrôlée, c'est-à-dire sous vide ou sous un flux continu de gaz (mélange H_2/Ar ou azote). Ce dispositif permet de limiter fortement la pollution par des impuretés (O, N, S, P) dont la teneur n'excède couramment pas 20 ppm.

Les alliages sont généralement préparés à partir de matières premières qui sont les éléments chimiques purs. Cependant, dans le cas des alliages contenant du bore, la température de fusion de cet élément étant élevée ($2300^\circ C$), l'utilisation d'un pré-alliage Fe-3,8 % mass. B, de composition eutectique, s'est avérée nécessaire afin d'assurer une bonne homogénéité de l'alliage. Pour les alliages contenant plusieurs éléments, la fabrication d'un lingot implique la réalisation de plusieurs fusions successives, en ajoutant les éléments d'alliage progressivement.

Un exemple de lingot réalisé pour cette étude est montré sur la Figure II-5a. La Figure II-5b montre les dimensions caractéristiques d'un lingot ; sa largeur « l » vaut 40 mm pour tous nos lingots, correspondant à la largeur de la nacelle, et la hauteur et la longueur (notées respectivement H et L) dépendent de la masse du lingot coulé, qui dans cette étude est comprise entre 300 et 400 g. Aucun traitement thermique et/ou mécanique n'a été effectué sur ces lingots.

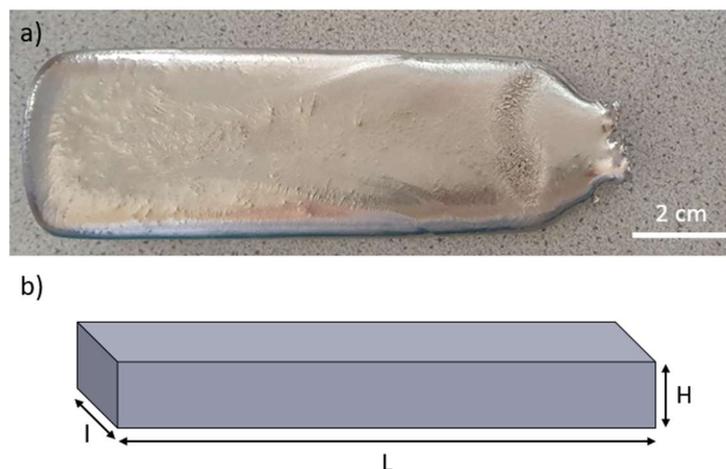


Figure II-5 - a) Photographie d'un lingot à l'état brut de coulée. b) Schéma d'un lingot, où « L » est la longueur, « H » la hauteur et « l » la largeur.

La composition des lingots est systématiquement vérifiée par analyse chimique : fluorescence X ou ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) pour les éléments métalliques, IGA (*Instrumental Gas Analysis*, appareil LECO, modèle CS-444 LS) pour les éléments interstitiels, c'est-à-dire le bore et le carbone.

2.1.2. Alliages de référence

Les trois alliages qui ont été choisis comme alliages de référence sont la Stellite 6, le NOREM 02 et un acier au bore, issu d'une publication de Yoo *et al.* [65], présenté dans le chapitre précédent et nommé « FeCrB ». Ces alliages nous seront particulièrement utiles à des fins de comparaison des résultats des essais tribologiques. Les compositions chimiques de ces alliages sont données dans le Tableau II-1.

La Stellite 6, fournie par l'entreprise Framatome, a été préparée à partir d'une poudre atomisée, par compression isostatique à chaud sous une pression de 1200 bar, à la température de 1050°C maintenue pendant 4 h.

Le NOREM 02 et l'acier nommé « FeCrB » ont été élaborés par fusion par induction en nacelle froide aux MINES de Saint-Étienne. Les lingots ainsi préparés sont respectivement nommés NOREM-SE et FeCrB-SE dans la suite de cette étude.

Tableau II-1 - Composition chimique (en % mass.) des alliages de référence : Stellite 6, NOREM-SE et FeCrB-SE. Les compositions du NOREM-SE et de FeCrB-SE ont été analysées par LECO et ICP-OES.

	Fe	Cr	Si	Mn	Mo	Ni	Co	W	C	B	N
Stellite 6	< 3	28	1,1	1	-	< 3	58	4,5	1,2	-	-
NOREM-SE	61,5	24,3	2,7	4,3	1,6	4,0	-	-	1,32	-	0,12
FeCrB-SE	77	19,6	1	-	-	-	-	-	1,82	0,7	-

2.2. Méthodes d'analyse de la microstructure

Ce paragraphe porte sur les différentes méthodes d'analyse de la microstructure, pour l'observation et l'identification des phases. Plusieurs techniques de microscopie seront utilisées dans ce travail, en fonction de l'échelle d'observation : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission. De plus, des analyses par diffraction des rayons X ont contribué à l'identification de phases en présence. En addition à cet ensemble de caractérisations, une analyse en sonde atomique tomographique a été réalisée au GPM (Université de Rouen Normandie). Pour chaque méthode, la préparation des échantillons sera détaillée.

2.2.1. Microscopie optique

Les observations en microscopie optique permettent de vérifier la santé générale du lingot (zone non fondue, fissure...) ainsi que l'homogénéité et la morphologie de la microstructure (taille et proportion des dendrites) avec une résolution micrométrique. Ces observations ont été réalisées sur un microscope optique Olympus GX51. L'acquisition et l'analyse des images ont été effectuées avec le logiciel Olympus Motion.

La surface des échantillons a été polie mécaniquement avec du papier abrasif SiC jusqu'au grade 1200, puis une attaque électrolytique a été réalisée dans une solution d'acide oxalique (10 % vol. dans l'eau) à un courant de 6 A pendant 20 à 30 s.

2.2.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'analyser la microstructure d'un alliage avec une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Dans ce travail, les observations ont été réalisées à l'aide d'un MEB FEG (*Field Emission Gun*) Zeiss Supra 55VP, en utilisant deux modes de travail : le contraste en électrons secondaires ou rétrodiffusés. Ce microscope est équipé d'un détecteur EDX (ou EDS, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) Xmax 80 mm² (Oxford Instruments) pour les analyses chimiques locales et d'un détecteur EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*) HKL Nordlys 2 (Oxford Instruments). Le traitement des données acquises par ces deux détecteurs a été effectué avec le logiciel AZtec (Oxford Instruments).

Ponctuellement, notamment pour les analyses des éprouvettes des essais d'usure, un MEB JEOL 6500F, travaillant en contraste en électrons secondaires, a été utilisé.

Pour les observations et les analyses chimiques locales, les surfaces des échantillons ont été polies mécaniquement avec du papier abrasif SiC jusqu'au grade 1200 puis avec des tissus feutrés et des solutions contenant des particules de diamant en suspension de tailles différentes (3 μm puis 1 μm). Pour les acquisitions de cartographies EBSD, les échantillons ont été électropolés avec une solution d'acide perchlorique (6 % vol. dans l'éthanol) à une tension comprise entre 20 et 25 V en fonction de l'alliage, pour une durée de 60 s. Cette préparation de surface permet de s'affranchir des contraintes résiduelles induites par le polissage mécanique, et d'obtenir un taux d'indexation élevé.

2.2.3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée ponctuellement, pour l'analyse des zones précises de la microstructure d'un des alliages conçus afin d'identifier les phases en présence et leur orientation cristallographique. Les lames minces ont été prélevées avec un FIB³ (*Focused Ion Beam*) Dual Beam Helios 600i de FEI (Thermofisher), équipé d'une colonne électronique FEG Elstar et d'une colonne ionique Thomahawk avec une source d'ions gallium. Les lames ont ensuite été analysées à l'aide d'un microscope conventionnel Phillips CM200, travaillant sous une tension d'accélération de 200 kV.

³ Le prélèvement des lames a été réalisé par M. Matthieu Lenci.

2.2.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les phases d'un matériau (structure cristalline et paramètres de maille) par l'analyse du faisceau de photons diffracté au contact de la matière. L'appareil utilisé pour réaliser l'acquisition des diffractogrammes⁴ est un X'Pert Pro MRD de Panalytical équipé d'un tube émettant une radiation K_{α} Cu de longueur d'onde 0,154 nm. Les acquisitions sont effectuées entre des angles 2θ de 20 et 120° avec un pas de 0,08°. Le temps de comptage par pas est de 60 s. Le dépouillement des diffractogrammes et l'identification des phases en présence ont été effectués en utilisant le logiciel HighScore et la base de données PDF-4+ (versions 2021 et 2022).

La préparation de la surface est la même que pour les observations en microscopie électronique à balayage.

2.2.5. Sonde atomique tomographique

Une analyse de la composition chimique d'un de nos alliages a été réalisée par sonde atomique tomographique (SAT)⁵. Ces analyses permettent l'identification précise, avec une résolution atomique, de la composition d'une zone d'intérêt. L'analyse se fait à une échelle locale, ne dépassant pas une centaine de nanomètres, sur des échantillons préparés sous forme de pointes. Leur préparation nécessite plusieurs étapes : un polissage mécanique (jusqu'au grade 4800) est suivi d'une attaque chimique au Nital (éthanol et 3 % vol. de HNO_3 , 20 s à température ambiante) ; ensuite, les pointes sont découpées au FIB.

2.3. Caractérisation mécanique

2.3.1. Essais de dureté

Deux types d'essais ont été réalisés, visant soit à identifier la dureté de l'ensemble de l'alliage avec une charge importante (macro dureté), soit de mesurer celle d'une phase ou zone de la microstructure avec une masse plus faible (micro dureté). Chaque échantillon a été au préalable poli mécaniquement avec du papier abrasif SiC jusqu'au grade 1200.

Les essais de macro dureté ont été réalisés sur un appareil Dia Tester 2Rc (Wolpert) équipé d'un poinçon pyramidal à base carrée (Vickers) sous une charge de 10 kgf maintenue pendant 10 s. La valeur moyenne de la dureté des alliages a été calculée sur une dizaine d'empreintes dont les diagonales ont été mesurées. En accord avec la littérature, deux empreintes successives ont été séparées d'une distance d'au moins trois fois leur diagonale.

⁴ Les mesures ont été réalisées par Mme Nathalie Peillon.

⁵ La préparation d'échantillons et les analyses ont été effectuées au Groupe de Physique des Matériaux (GPM, CNRS UMR 6634, Université de Rouen Normandie) par M. Frédéric Danoix.

Les essais de microdureté ont été effectués avec un microduromètre Matra MVK-1H (Buehler) équipé aussi d'un poinçon pyramidal à base carrée avec une charge de 50 g maintenue pendant 10 s. L'emplacement des empreintes a ensuite été vérifié par microscopie électronique à balayage, afin de les attribuer exactement à une phase ou à une zone définie de la microstructure.

2.3.2. Essais de compression à chaud

Les essais de compression uni-axiale ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques de 5 mm de hauteur et de 3 mm de diamètre, découpées dans les lingots bruts de solidification par électroérosion. La direction de sollicitation mécanique dans ces essais est parallèle à la hauteur du lingot (direction H, Figure II-5b). Afin de diminuer le frottement entre le tas de compression et la surface de l'éprouvette, cette dernière a été revêtue de Teflon. Une force de précharge, de 500 N pendant 5 min, est imposée avant le début de chaque essai. La compression est réalisée à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} .

Les essais ont été réalisés à trois températures : 25°C, 100°C et 180°C. Pour les essais à haute température, les tas sur lesquels repose l'échantillon sont chauffés avec un temps de stabilisation de la température de 10 min. Pour chaque essai, l'échantillon est laissé 5 min en précharge (500 N) afin que la température de l'échantillon atteigne celle de la consigne. Cette méthode permet d'obtenir une précision sur la température de 1°C.

2.4. Caractérisation tribologique

Des essais tribologiques circulaires ont été réalisés avec une configuration bille-disque (« *ball-on-disc* ») sur un tribomètre rotatif (anciennement CSM, Anton-Paar). Dans cette configuration, la bille est tenue par un porte-échantillons sur lequel est appliquée la force d'appui ; l'échantillon plan à tester est placé en dessous et mis en rotation. Les conditions des essais sont détaillées dans le Tableau II-2. Une bille en carbure de tungstène (WC) de diamètre 6 mm a été utilisée en tant que contre-matériau. Afin d'assurer des conditions reproductibles à l'ensemble des essais, chacun d'entre eux est réalisé avec une bille neuve. Les échantillons sont des disques de 30 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur, découpés par électroérosion dans les lingots bruts de solidification. La surface sur laquelle est appliqué la charge est perpendiculaire à la hauteur du lingot (direction H, Figure II-5b). Ces surfaces ont été préalablement polies mécaniquement avec des papiers abrasifs SiC jusqu'au grade 1200, puis nettoyées à l'éthanol. Pour que les résultats soient comparables, les alliages de référence de cette étude tribologique (Stellite 6, NOREM-SE et FeCrB-SE) ont été testés dans des conditions identiques à celles des alliages conçus.

Tableau II-2 - Conditions des essais tribologiques circulaires.

Force normale	10 N
Rayon de la piste	8 mm
Longueur de l'essai	3000 cycles (~150 m)
Vitesse de rotation	1,5 mm.s ⁻¹
Température	Ambiante
Lubrification	Aucune

Après les essais d'usure, des images de l'aspect général des disques ont été prises à l'aide d'une loupe binoculaire. Celles-ci permettent d'observer la coloration éventuelle de la piste d'usure ou d'estimer la quantité de débris, qualitativement par comparaison de disques différents. Ensuite, les débris autour des pistes d'usure ont été récupérés et les disques ont été nettoyés à l'éthanol en prenant soin de ne pas abimer les pistes d'usure. Enfin, une cartographie 3D de la surface a été réalisée grâce à un profilomètre à optique confocale Altisurf 500 SN (Altimet) avec une sonde optique CL3-MG70 SN.

Pour des observations plus fines en vue de dessus, les disques d'usure ont été métallisés par revêtement à l'aide d'une cible en or, sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ bar) avec un courant de 20 mA pendant 30 s. L'épaisseur de la couche d'or est comprise entre 4 et 5 nm. Ensuite, des coupes transversales (Figure II-6) de ces disques ont été réalisées à l'aide d'une scie à fil (diamètre du fil de 300 μm , dont la surface est recouverte de particules de diamant de 60 μm de diamètre). Les profils ont ensuite été polis mécaniquement avec du papier abrasif SiC (grade 1200) puis des solutions de particules de diamant en suspension (3 et 1 μm) sur des tissus feutrés. Enfin, ils ont été métallisés de la même manière que les pistes d'usure en vue de dessus.

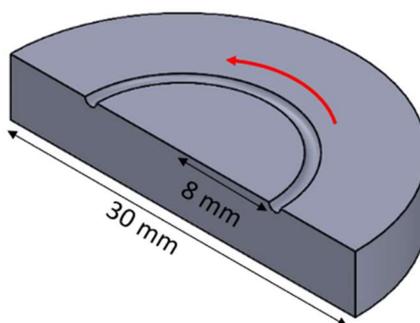


Figure II-6 - Coupe transversale d'un disque pour la détermination des mécanismes d'usure en vue de profil. La flèche en rouge représente le sens de glissement de la bille sur le disque.

Chapitre III. Conception d'alliages : modèles et optimisation

L'objectif de ce chapitre est de décrire la méthode de conception d'un ou plusieurs alliages pour le remplacement de la Stellite 6. Pour cela, un algorithme génétique multi-objectifs avec contraintes sera utilisé. Celui-ci requiert des modèles pour le calcul des critères, parmi lesquels on distinguera les objectifs et les contraintes. La première partie de ce chapitre est consacrée à la mise en place de modèles avec des outils de fouille de données, la deuxième partie s'intéresse aux prédictions thermodynamiques et la troisième partie décrit la conception d'alliages par optimisation combinatoire.

Le cahier des charges de la conception de nouveaux alliages pour le remplacement de la Stellite 6 reprend les principales caractéristiques de l'alliage à base de cobalt. De ce fait, une dureté et une résistance à l'usure, semblables à celles de la Stellite 6, seront recherchées. Ensuite, en termes de microstructure, la matrice de l'alliage devra être austénitique ; l'effet TRIP de cette matrice austénitique sera recherchée afin d'améliorer la résistance à l'usure de l'alliage. Pour la résistance à la corrosion, la teneur en chrome libre dans la matrice austénitique sera maximisée. Enfin, dans l'optique du dépôt de l'alliage par procédé de soudage, sa fabricabilité sera prise en compte.

1. Modélisation de la dureté et de la résistance à l'usure

Aucun modèle physique ne permet de relier la composition chimique d'un alliage à sa valeur de dureté ou de résistance à l'usure, en tout cas pour les catégories d'alliages qui nous intéressent ici. La modélisation de ces propriétés sera alors faite en utilisant des outils de fouille de données (*data mining*). Pour cela, il est nécessaire de disposer d'une base de données contenant une quantité d'alliages aussi grande que possible, de compositions diverses et associées aux propriétés dont la modélisation est souhaitée. Comme il a été décrit dans le chapitre précédent, les compositions nominales, c'est-à-dire la teneur en chaque élément, représentent les variables d'entrée alors que les propriétés sont les variables de sortie. Ces dernières seront prédites par la suite pour des compositions « inconnues ».

1.1. Construction d'une base de données

La première étape de la modélisation a consisté à réunir des compositions d'alliages existants associées à leur dureté et/ou résistance à l'usure pour constituer une base de données exploitable pour des outils de fouille. Pour éviter au maximum les biais liés à la microstructure, les matériaux sélectionnés sont uniquement des alliages qui ont été étudiés à l'état coulé ou soudé, de sorte que leur microstructure soit caractéristique d'un état brut de solidification.

Ces informations proviennent de publications dans des revues scientifiques et de rapports d'études internes à des entreprises (Framatome, Areva, Velan) ou à des organismes (CEA, EPRI) auxquels nous avons eu accès et concernant des alliages ayant été étudiés et/ou développés ces dernières décennies en vue d'applications tribologiques dans l'industrie nucléaire. La majeure partie des alliages contenus dans notre base de données ont pour l'élément principal le fer, le nickel ou le cobalt. Tous ces alliages ne seront pas utilisés pour établir les modèles ; ce point sera détaillé ultérieurement. Notons cependant que notre base de données « initiale » comporte 284 alliages dont 132 à base de fer (46 %), 121 à base de nickel (43 %) et 31 à base de cobalt (11 %). Seize éléments chimiques différents peuvent entrer dans leur composition.

1.2. Corrélation entre dureté et composition chimique nominale

1.2.1. Conversions entre échelles de dureté

Dans les documents dont les données ont été extraites, la dureté a été mesurée selon deux échelles : Rockwell (HRC) ou Vickers (HV). De nombreuses sources donnent des tableaux de conversions, mais ceux-ci dépendent de la catégorie d'alliages [103], [104]. La dureté Rockwell est généralement utilisée pour les duretés élevées (par exemple, pour évaluer le comportement d'aciers trempés) alors que la dureté Vickers est plus versatile et permet de mesurer des duretés dans une gamme plus large. La plupart des alliages d'intérêt pour cette étude se trouvent dans la zone de recouvrement des deux méthodes de mesure et les données bibliographiques disponibles font appel soit à l'une soit à l'autre. Pour pallier la difficulté de comparaison de tels ensembles de données, une règle de conversion, spécifique aux catégories d'alliages ici considérées, a été créée. Pour cela, avec les alliages de la base de données dont les duretés Vickers et Rockwell sont connues, une régression polynomiale a été établie : un polynôme de degré 2 semble satisfaisant comme le montre la Figure III-1. À titre de comparaison, sur cette même figure ont été tracées les courbes de tendance (polynômes de degré 2) déterminées à partir de tables de conversion existantes [1], [2]. On constate que ces méthodes sous-estiment la dureté Vickers des alliages ici pris en compte, d'une centaine de HV.

La régression polynomiale que nous proposons a permis de convertir toutes les valeurs de dureté Rockwell en dureté Vickers, en veillant à respecter la plage de validité de la régression. La dureté Vickers, qui est mesurée en kg-force/mm², sera utilisée pour la création du modèle numérique dans cette étude.

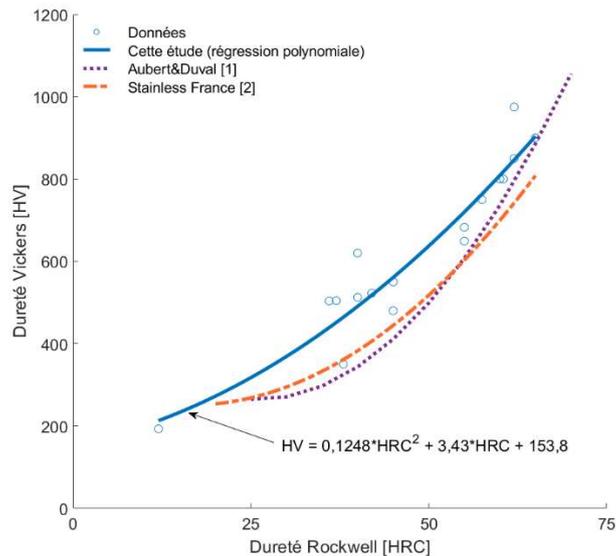


Figure III-1 - Courbe (en bleu) de conversion des données de dureté de l'échelle Rockwell (HRC) à l'échelle Vickers (HV), élaborée pour les alliages de la base de données dont les valeurs de dureté HRC et HV sont connues. Comparaison avec des tables de conversion issues des données bibliographiques (courbes violette et orange) [103], [104].

1.2.2. Modélisation de la dureté

1.2.2.a. Choix de l'ensemble de données

Certains alliages courants, tels que le NOREM 02, ont été largement étudiés par des auteurs différents. De ce fait, ils sont présents à plusieurs reprises dans notre base de données « initiale ». La multiplication des valeurs de sortie (dureté) pour une seule et unique entrée (composition nominale) entrainerait une augmentation de l'incertitude sur les prédictions. Pour de tels cas, il a donc été choisi de ne prendre en compte dans le modèle qu'une seule valeur de dureté, correspondant à la moyenne des valeurs répertoriées dans le jeu de données. Le nombre d'alliages pris en compte dans le modèle est donc inférieur au nombre d'alliages dans la base de données « initiale ».

La modélisation des données de dureté a été réalisée avec l'aide d'un outil de fouille de données et plus précisément une régression non linéaire et multi-variables de type processus gaussien. Tout d'abord, plusieurs combinaisons de données ont été modélisées, en prenant en compte plus ou moins d'alliages, en fonction de leur élément majoritaire : ainsi, des bases Fe+Ni, Fe et Ni ont été créées. La procédure de création du modèle, qui sera décrite dans les paragraphes suivants, a été répétée pour chaque combinaison. La modélisation de la dureté des alliages à base de nickel a échoué, ce qui a conduit à sélectionner le modèle construit uniquement à partir des alliages à base de fer, pour lequel une corrélation satisfaisante semble exister.

1.2.2.b. Procédure de création et validation du modèle

Le modèle, comportant uniquement les alliages à base de fer, a été construit avec 87 alliages dont la composition est décrite par quinze éléments chimiques : Fe, C, Cr, Mn, Mo, V, W, Co,

Ni, B, Nb, Si, N, Al et Ta. Cependant, nous chercherons à simplifier l'espace de compositions en diminuant le nombre d'éléments présents, et de ce fait le nombre des variables de notre modèle, ce qui permettra, en principe, d'améliorer sa qualité.

Pour définir un système à quinze éléments, quinze descripteurs sont nécessaires. Or, dans un alliage, la somme des teneurs en éléments chimiques est toujours égale à 100 % mass. ; une des variables d'entrée n'est donc pas indépendante. Cela permet de supprimer un des descripteurs (dans notre cas, il s'agira de la teneur en fer), portant leur nombre à quatorze.

D'autres simplifications viennent de l'analyse détaillée des compositions des alliages de la base de données ; la Figure III-2 montre la fréquence d'apparition des éléments d'alliages dans ce jeu de données. Le fer étant présent dans tous les alliages, il n'est pas représenté sur ce graphique. Deux éléments (aluminium et tantale) ne sont présents que dans un alliage chacun. Il a donc été décidé de supprimer ces deux alliages et d'éliminer Al et Ta de l'espace de compositions : ceci réduit le nombre de descripteurs à douze et le nombre d'alliages à 85.

Cette réduction du nombre de descripteurs devrait avoir pour effet d'augmenter la précision du modèle ; les alliages conçus ultérieurement ne devront donc pas contenir les éléments éliminés, mais la capacité à prédire les propriétés d'alliages en contenant aurait de toute façon été médiocre. Notons toutefois que si le ratio entre nombre de données et de variables (environ sept) s'en trouve amélioré grâce à cette approche, il reste cependant assez faible. Un ratio d'au moins dix est généralement recommandé en fouille de données, mais l'étape de validation décrite ci-après permettra de juger de la robustesse du modèle. Les bornes des teneurs en éléments chimiques des alliages et des duretés sont résumées dans le Tableau III-1, et montrent que l'espace de compositions balayé par ce jeu de données est large.

Le choix de l'ensemble de données, précédemment fait, oriente notre recherche de nouveaux matériaux vers des alliages à base de fer uniquement. En effet, pour des raisons de précision, le modèle n'est robuste que pour une certaine gamme de compositions, qui est décrite dans le Tableau III-1 ; le risque pris avec une extrapolation significative en dehors de ces bornes serait trop grand.

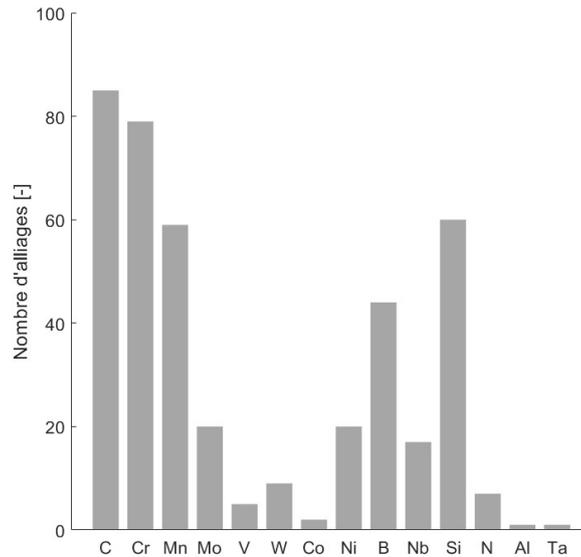


Figure III-2 - Fréquence d'apparition de chaque élément chimique dans les alliages du jeu de données de dureté.

Tableau III-1 - Bornes des teneurs en éléments chimiques (en % mass.) et dureté (en HV) du jeu de données ayant servi à la création du modèle de dureté.

	C	Cr	Mn	Mo	V	W	Co	Ni	B	Nb	Si	N	HV
Min.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	200
Max.	9	41	5.5	13	3	45	1	16	8	10.5	12	0.4	1500

La première étape de validation de ce modèle est la prédiction des données d'apprentissage à partir de la composition d'un alliage. La Figure III-3a présente les duretés prédites en fonction des duretés répertoriées dans la base de données. Un modèle idéal prédirait exactement les valeurs de duretés, ce qui se traduirait par la droite en pointillés rouge. Les barres d'erreur matérialisent l'écart-type de la distribution calculée, de part et d'autre des prédictions moyennes. Ce modèle semble assez performant car les points sont regroupés et proches de cette droite idéale. La Figure III-3b correspond à un modèle plus robuste dans lequel l'écart-type a été retranché aux valeurs prédites. Le constat est qu'une grande majorité des points sont en dessous de la droite du modèle idéal. Ce modèle est dit « pessimiste » et permet d'éviter une surévaluation des prédictions. La même soustraction sera effectuée pour prédire les valeurs de dureté dans l'optimisation future, afin de rechercher des alliages « garantissant » une valeur de dureté minimale, dans une optique de « conception robuste ».

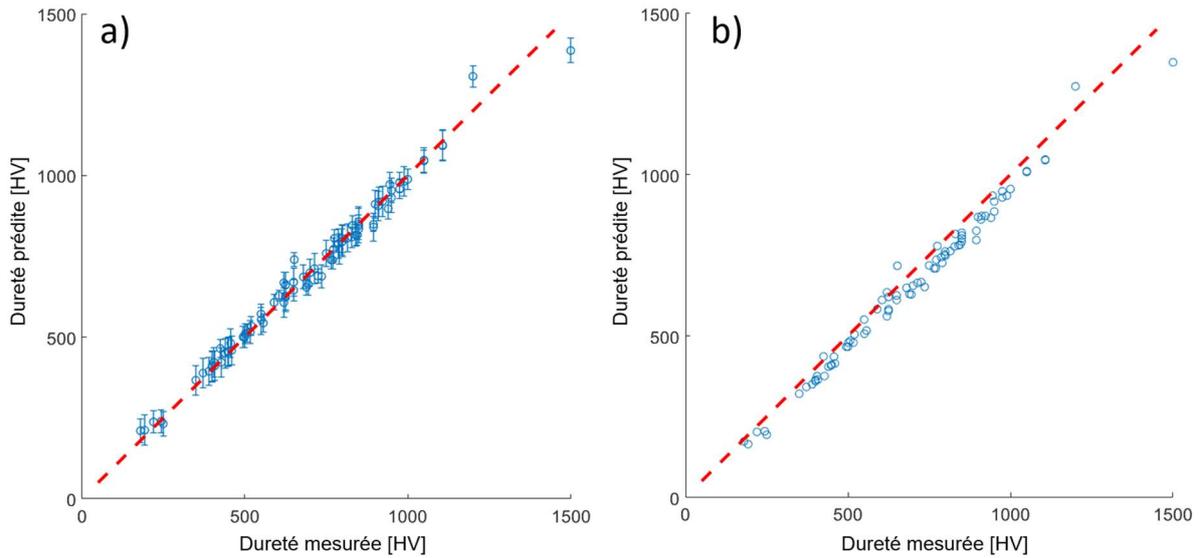


Figure III-3 - a) Comparaison de la dureté prédite par le modèle avec la dureté mesurée pour les alliages de la base de données, **b)** duretés prédites dont l'écart type a été retranché (prédictions pessimistes), pour les 85 alliages du jeu de données.

La seconde étape de validation du modèle, ou validation croisée deux fois répétée dix fois, permet de s'assurer que la prédiction de la dureté à partir de compositions « inconnues » donne des résultats proches de ce qui a été mesuré et répertorié dans la base de données. Les résultats sont donnés dans le Tableau III-2. L'erreur commise en créant le modèle sur la moitié des données est en moyenne proche de 30 %. Cela peut être expliqué par le faible nombre de données (42 ou 43 par groupe) en comparaison du nombre de variables (12 descripteurs). Une validation avec un lot d'entraînement de 60 alliages (et 25 dans le lot de test) réduit l'erreur commise de moitié. Cette réduction est donc encourageante pour les prédictions futures sur les compositions inconnues lors de l'optimisation, puisque le modèle aura alors appris sur l'ensemble des 85 données.

Tableau III-2 – Moyenne des erreurs entre prédictions et mesures sur les groupes d'essais aléatoires de la validation croisée deux fois répétée dix fois. « MAE » signifie Mean Absolute Error, « MAPE » Mean Absolute Percentage Error et « RMSE » Root-Mean-Square Error.

	MAE [HV]	MAPE [%]	RMSE [HV]
Moyenne	140 ± 14	27 ± 7	200 ± 19

La Figure III-4 présente le positionnement des trois alliages de référence (Stellite 6, NOREM 02 et « FeCrB ») dans le modèle pessimiste. La Stellite 6 n'étant pas présente dans le jeu de données ayant servi à la création du modèle (puisqu'étant à base de cobalt), sa dureté réelle est indiquée sur ce graphique afin de montrer que la majorité des alliages de ce modèle ont une dureté plus élevée. En particulier, les deux autres alliages ayant été sélectionnés comme références pour la présente étude (NOREM 02 et FeCrB, dont la dureté

indiquée est celle qui a été prise en compte dans le modèle) ont des duretés supérieures d'environ 250 HV et se placent au milieu de la gamme de dureté du modèle.

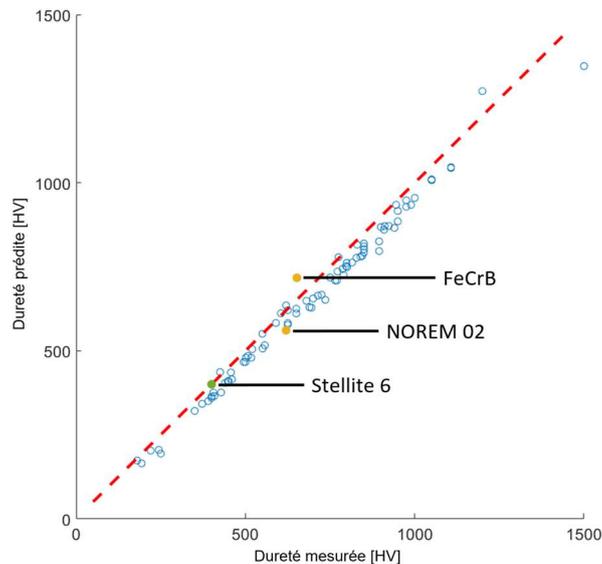


Figure III-4 - Positionnement des alliages de référence dans le modèle de dureté. Les alliages NOREM 02 et FeCrB sont présents dans le modèle. La Stellite 6 est placée à titre indicatif sur le graphique et n'est pas présente dans le modèle.

1.3. Corrélation entre résistance à l'usure et composition nominale

La deuxième propriété qui sera prise en compte dans la conception d'alliages est la résistance à l'usure.

1.3.1. Diversité des données de résistance à l'usure

Le jeu de données pour lesquelles la résistance à l'usure a été évaluée comprend 122 alliages, dont 46 à base de fer (38 %), 70 à base de nickel (57 %) et 6 à base de cobalt (5 %).

La résistance à l'usure est évaluée par un essai tribologique. Cependant, il existe plusieurs types d'essais avec des configurations différentes [105] (pion sur disque, bille sur disque, frottement rotatif ou linéaire...) et des contre-matériaux différents (identique au matériau d'étude ou matériau « dur » de type céramique ou cermet). Enfin, les conditions d'essais (charge, vitesse, durée de l'essai, température, présence et type de lubrifiant...) sont aussi des paramètres variant d'une étude à une autre. De même, la grandeur mesurée, pendant ou à l'issue de l'essai, peut aussi différer (volume ou masse usés, profondeur de la piste...). La comparaison des résultats d'études distinctes est donc le plus souvent impossible à cause de ces conditions diverses. Les alliages de la base de données constituée lors de cette étude ne sont pas épargnés par cette difficulté. Si les conditions d'essai étaient incorporées aux variables de la régression – comprenant déjà les éléments chimiques, on rajouterait probablement plusieurs dizaines de variables et le problème deviendrait trop complexe pour être traité par un processus gaussien avec ce faible nombre de données.

Récemment, les études pour le remplacement des Stellites se sont multipliées. Afin de montrer la performance des alliages à base de fer ou de nickel, des comparaisons ont parfois été faites entre de tels alliages et la Stellite 6. L'avantage est que ces comparaisons sont faites, pour une étude donnée, dans des conditions d'essai similaires pour tous les alliages. Parmi l'ensemble des données d'usure disponibles, il a été ainsi possible d'identifier 35 alliages (toutes bases confondues : fer, nickel et cobalt) où chaque composition a été comparée avec au moins une autre testée dans les mêmes conditions. Faute de comparaisons avec d'autres matériaux testés dans des conditions identiques, de nombreux alliages n'ont cependant pas pu être exploités par cette méthode (rappelons qu'il y avait 122 alliages au départ). Le jeu de données exploitables comprend donc 35 alliages, dont 15 sont à base de fer, 14 à base de nickel et 6 à base de cobalt. Les bornes des treize éléments chimiques définissant les compositions des 35 alliages du jeu de données sont indiquées dans le Tableau III-3. De la même manière, la somme des teneurs en éléments chimiques étant égale à 100 % mass., on peut s'affranchir d'un descripteur. La teneur en fer ne sera donc pas renseignée pour la création du modèle, portant ainsi le nombre de descripteurs à douze.

Tableau III-3 - Bornes des teneurs en éléments chimiques (en % mass.) du jeu de données ayant servi à la création du modèle de résistance à l'usure.

	Fe	C	Cr	Mn	Mo	V	W	Co	Ni	B	Nb	Si	N
Min.	0	0	8,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Max.	78	2	35	12	32	3	34	62	82	3,4	6,5	7	0,2

1.3.2. Classement par un algorithme de comparaison de paires

Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, la matrice des comparaisons, de taille 35 par 35 (correspondant au nombre d'alliages dans le jeu de données comparables), a été construite afin d'être introduite en entrée de l'algorithme *SpringRank*. En outre, le meilleur modèle possible correspondrait à la situation où chaque alliage a été comparé à tous les autres, ce qui représenterait $35 \times 34 / 2 = 595$ comparaisons de paires. Cependant, seulement 110 paires ont été évaluées, soit moins de 20 %. À partir de la matrice des comparaisons, un rang est renvoyé en sortie de l'algorithme.

La Figure III-5 présente le rang obtenu par l'algorithme *SpringRank* pour l'ensemble des alliages du jeu de données. Le code couleur classe les alliages en fonction de leur élément principal (fer, nickel ou cobalt). Il est intéressant de constater qu'une grande majorité des alliages à base de fer ont un rang plus faible, et donc une résistance à l'usure meilleure, que les alliages à base de nickel. La Stellite 6 et le NOREM 02 sont situés dans le milieu du classement (rangs 19 et 15 respectivement). De plus, l'alliage « FeCrB » occupe la première place de ce classement, en accord avec les données bibliographiques (cf. Chapitre I).

Comme il a été précédemment expliqué, des alliages à base de fer seront préférentiellement recherchés dans l'étape de conception, à cause des bornes du précédent modèle (Tableau II-1, notamment en termes de teneur maximale en nickel). Cependant, le classement des alliages en fonction de leur résistance à l'usure nous conforte dans ce choix.

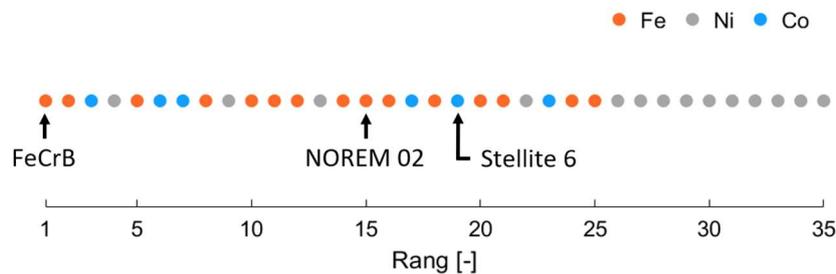


Figure III-5 - Elément constituant la base de l'alliage (fer, nickel et cobalt, respectivement en orange, gris et bleu) en fonction du rang obtenu à l'issue du classement par l'algorithme SpringRank. Le positionnement des alliages de référence y est aussi indiqué.

1.3.3. Création du modèle de résistance à l'usure par régression multi-variables

La modélisation de la résistance à l'usure a été effectuée avec une régression non linéaire multi-variables de la même manière que pour la dureté. Les variables sont les douze éléments chimiques dont les bornes ont été décrites dans le Tableau III-3 et la valeur de sortie est le rang de résistance à l'usure obtenu par l'algorithme *SpringRank*. Notons qu'avec 35 points de données pour 12 variables, nous nous trouvons dans une situation *a priori* défavorable pour créer un modèle par fouille de données, un ratio minimal de dix entre nombre de données et de variables étant généralement recommandé. En l'absence d'autre moyen pour estimer la résistance à l'usure, un tel modèle sera néanmoins construit puis exploité en conception d'alliages, en gardant à l'esprit cette limitation théorique. Faute de pouvoir espérer des prédictions quantitativement justes, on comptera obtenir *a minima* des tendances correctes.

Afin de valider le modèle de résistance à l'usure, les rangs des alliages ayant servi à sa création ont été prédits. Les résultats de ces prédictions sont tracés en fonction du rang obtenu à l'issue du classement par l'algorithme *SpringRank* et sont présentés sur la Figure III-6a. L'erreur typique commise sur les prédictions est d'environ six places (sur 35) et les points sont plus dispersés que dans le cas du modèle de dureté, ce qui indique une moins bonne capacité prédictive. Ce n'est pas surprenant compte tenu d'une part du faible nombre de données par rapport au nombre de variables, et d'autre part de l'origine même des données, qui proviennent de mesures effectuées à l'aide de techniques très diverses. La combinaison de l'algorithme de classement par comparaison de paires et de l'apprentissage machine par une méthode statistique (processus gaussien) peut « lisser » la dispersion inhérente qui en résulte mais pas l'éliminer complètement. Par ailleurs, le modèle semble moins précis pour les faibles rangs. Cependant, les points sont proches de la droite en pointillés rouge qui représente le modèle idéal, et on peut s'attendre à ce que des tendances correctes aient été apprises. Le modèle

« pessimiste », présenté en Figure III-6b, diffère légèrement de celui tracé précédemment (pour modélisation de la dureté). En effet, dans ce cas, le rang de résistance à l'usure sera minimisé lors de l'optimisation. Ainsi, pour obtenir un modèle plus robuste, l'écart-type est additionné à la valeur prédite afin de diminuer le risque de sous-estimer le rang prédit. Cette robustesse semble alors correcte, dans la mesure où la grande majorité des points se trouve au-dessus de la droite. Le « pessimisme » du modèle correspond naturellement à une augmentation du rang d'usure prédit.

Dans le cas de la résistance à l'usure, la validation croisée n'a pas pu être effectuée, dû au nombre de données insuffisant : en effet, le modèle complet compte à peine trois fois plus de données que de variables. Aussi, si la séparation aléatoire en deux groupes de taille identique était faite, d'une part on aurait un nombre de données beaucoup trop faible par rapport au nombre de variables (ratio proche de 1,5), et d'autre part, comme les alliages ne sont pas décrits systématiquement par tous les descripteurs, certains éléments chimiques pourraient ne pas être représentés dans le groupe de d'apprentissage, ce qui empêcherait la prédiction du rang pour des compositions du lot de test en contenant. Cette particularité rajoute à la confiance un peu « aveugle » que l'on doit faire au modèle, en ne s'appuyant que sur les tendances correctes capturées lors de l'apprentissage.

Enfin, la Figure III-6 positionne aussi nos trois alliages de référence dans le modèle pessimiste de résistance à l'usure. La Stellite 6 et le NOREM 02 se situent dans le milieu du classement et les prédictions de leur rang ne sont pas très éloignées du rang que l'algorithme de *SpringRank* leur avait attribué. Comme indiqué précédemment, le modèle est moins précis avec les rangs faibles, ce qui est clairement visible pour l'alliage FeCrB. En effet, le rang pessimiste prédit par le modèle est proche de 8, pour un rang réel de 1, soit un écart de sept places et une erreur relative très élevée. Mais, une fois de plus, la tendance globale semble correcte – le rang prédit pour cet alliage reste parmi les meilleurs – et devrait pouvoir être exploitée à des fins de conception d'alliages.

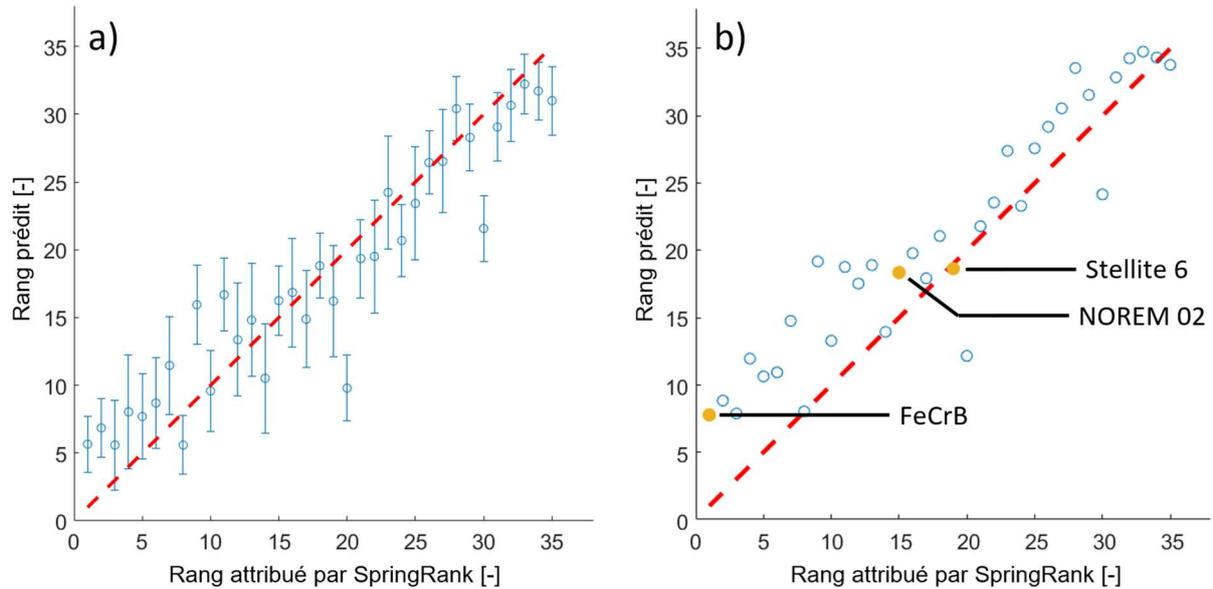


Figure III-6 - a) comparaison du rang de résistance à l'usure prédit par la régression avec celui qui a été obtenu par l'algorithme SpringRank, b) positionnement des alliages de référence sur le modèle pessimiste de résistance à l'usure.

1.4. Synthèse

Dans cette première partie de mise en place des modèles qui serviront au calcul des critères d'optimisation, une base de données, composée d'alliages ayant été étudiés pour des applications de résistance à l'usure, a été construite. Grâce à cette dernière, un premier modèle basé sur une régression non linéaire et multi-variables a été établi entre la composition chimique nominale d'alliages à base de fer et leur dureté. Cette démarche a échoué pour d'autres bases comme les alliages à base de nickel.

Ensuite, au vu des difficultés de comparer les résultats d'essais d'usure à cause des conditions différentes de mesure, il n'a pas été possible d'utiliser le processus gaussien directement. Dans un premier temps, l'algorithme *SpringRank*, un algorithme de comparaison de paires utilisé jusqu'à maintenant uniquement avec des bases de données biologiques, a permis d'obtenir des données rangées par ordre de résistance. Les rangs ainsi obtenus ont ensuite pu être utilisés comme variable de sortie dans la régression. Les variables d'entrée sont restées les mêmes, à savoir la composition nominale des alliages. Ce modèle, bien que moins précis que le premier, permettra de donner une indication sur les performances en usure pour des compositions « inconnues ».

Si, pour des métaux purs, la résistance à l'usure et la dureté peuvent être corrélées, ce n'est pas le cas pour des alliages ayant une microstructure plus complexe (précipitation, mélanges eutectiques...) [20]. La Figure III-7 montre la dureté en fonction du rang de résistance à l'usure pour les alliages à base de fer, nickel et cobalt, présents dans le modèle de résistance à l'usure. Même s'il semble apparaître une légère tendance globale, il est difficile de corréliser

strictement ces deux grandeurs ; il est donc utile de concevoir des alliages en prenant en compte à la fois la résistance à l'usure et la dureté.

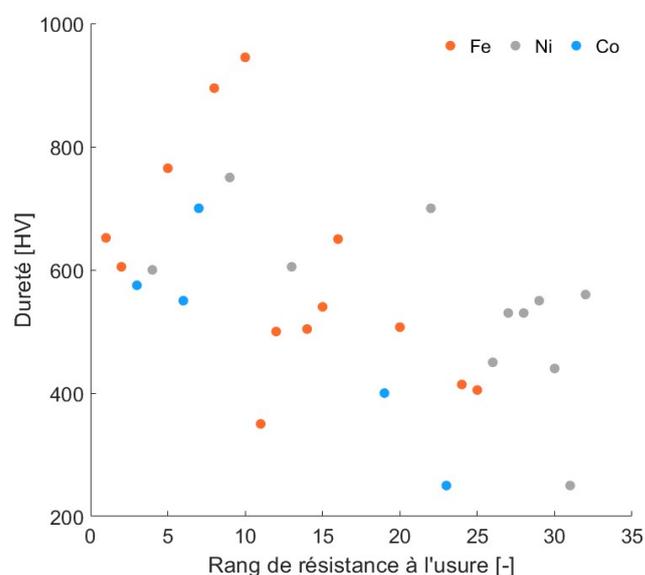


Figure III-7 - Dureté en fonction du rang de résistance à l'usure des alliages à base de fer (en orange), nickel (en gris) et cobalt (en bleu).

Enfin, il a été constaté, durant la création du modèle de résistance à l'usure, qu'en moyenne les alliages à base de nickel sont moins résistants, en se classant dans les plus hauts rangs. De plus, dans la revue de l'état de l'art, l'effet TRIP, capacité de l'austénite à se transformer sous contrainte en martensite, n'avait pas été montré pour les alliages à base de nickel, contrairement aux alliages à base de fer (NOREM 02, FeCrB). Pour rappel, ce comportement contribue à l'excellente résistance à l'usure de la Stellite 6. Pour ces raisons, la conception de nouveaux alliages pour cette application ne portera que sur des alliages à base de fer.

2. Modélisation de la microstructure de l'alliage et de ses caractéristiques

Cette partie est consacrée à la prédiction de certaines caractéristiques de la microstructure des alliages – type, quantité et composition de phases, et des propriétés qui y sont liées. Nous allons surtout nous intéresser au phénomène de fissuration à chaud, à la résistance à la corrosion et à l'effet TRIP. Dans toute cette partie, les phases formées sont calculées à partir de la composition nominale des alliages avec la méthode Calphad, implémentée dans le logiciel commercial Thermo-Calc® [92] avec la base de données TCFE9 (version 9.1). Les calculs seront réalisés pour rendre compte de l'équilibre des phases ainsi que pour décrire les conditions de solidification de l'alliage. Dans ce dernier cas, nous ferons appel au modèle de solidification de Scheil-Gulliver (SG).

2.1. Fissuration à chaud

La fabrication de nos alliages prévue par les contraintes de service implique leur dépôt sur un substrat métallique par un procédé de soudage. Ce procédé est souvent à l'origine d'une fissuration du cordon déposé pendant le refroidissement (Figure III-8). Bien qu'une optimisation des paramètres de soudage peut diminuer le risque de fissuration, la composition et la structure de l'alliage sont parfois des facteurs l'aggravant [106]. Dans cette étude, nous nous concentrerons sur l'analyse de deux critères, basés sur la composition de l'alliage, qui permettent d'éviter le phénomène de fissuration : la présence de ferrite δ en début de solidification et la limitation du domaine de températures de solidification.

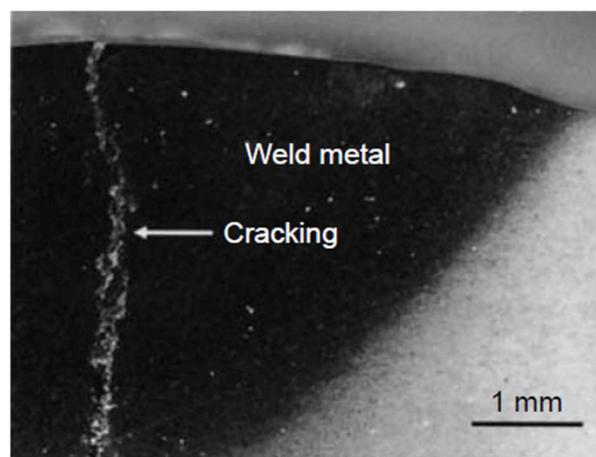


Figure III-8 - Exemple de fissure de soudage [107].

2.1.1. Rôle de la ferrite δ

La fissuration au centre du cordon de soudure peut être causée ou aggravée par la ségrégation d'impuretés telles que le phosphore ou le soufre sur le front de solidification (Figure III-9) [108]. Notons que dans nos prédictions les alliages sont considérés comme « purs », c'est-à-dire que les impuretés sont absentes lors des simulations thermodynamiques. Le présent modèle propose de les prendre en compte implicitement. En effet, plusieurs auteurs ont montré dans les aciers que la formation de ferrite δ , en début de solidification, limite la ségrégation des impuretés et donc la fissuration sur le front de solidification [109], [110]. Cet effet est dû à une solubilité des impuretés fragilisantes plus élevée dans la ferrite δ que dans l'austénite. **Dans notre démarche de conception d'alliages, nous imposerons donc que la première phase formée lors de la solidification soit la ferrite δ .**

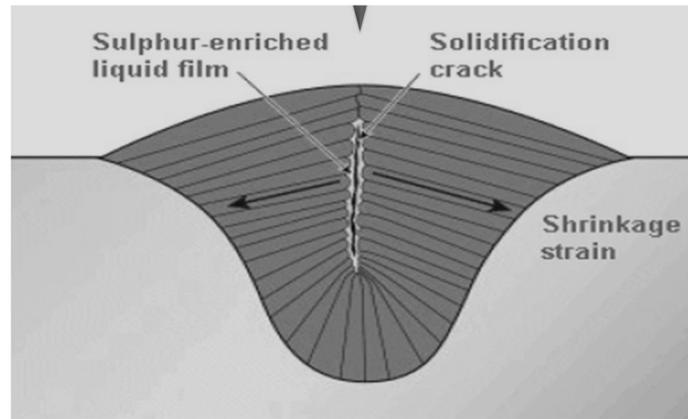


Figure III-9 - Schéma d'une fissure de soudage due à la ségrégation de soufre sur le front de solidification, Kirkwood [111].

2.1.2. BTR : définition du domaine de températures de solidification

Au cours de la solidification, les espaces interdendritiques se réduisent progressivement (Figure III-10). Lorsque les dendrites sont très proches les unes des autres, le flux de liquide n'est plus suffisant pour combler ces espaces, qui risquent de s'ouvrir en raison de la contraction due à la solidification et aux déformations d'origine thermique, créant des zones de décohésion. Ce phénomène est couramment nommé fissuration de solidification (*hot tears*), ou fissuration à chaud. La distance entre le point où la solidification est suffisamment avancée pour assurer une cohésion complète (noté « 0 » sur la Figure III-10) et celui où les espaces interdendritiques peuvent être comblés par apport de liquide (noté « L » sur la Figure III-10) est corrélée à la susceptibilité à la fissuration à chaud. En effet, plus cette distance est grande, plus la circulation du liquide entre les dendrites est difficile et plus le risque de fissuration est élevé. Cette distance peut se traduire par une gamme de températures entre les points « 0 » et « L », dans laquelle la fissuration est susceptible de se produire, aussi appelée *Brittle Temperature Range* (BTR). Ces points sont généralement associés à certaines fractions massiques en liquide, sans que leurs valeurs de référence dégagent un consensus. Dans cette étude, nous avons suivi l'approche de Rindler *et al.* [112], en définissant la valeur de BTR comme la différence de températures entre les états à 20 % et 1 % mass. de liquide, calculée à partir d'une simulation de solidification avec le modèle de Scheil-Gulliver.

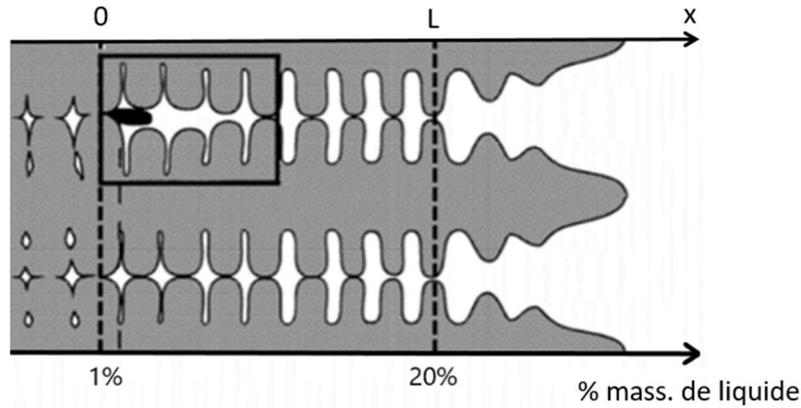


Figure III-10 - Schéma décrivant le phénomène de fissuration à chaud à travers le domaine de solidification (BTR, entre les points notés « 0 » et « L »), adapté de Rappaz et al. [113].

Dans l'étape d'optimisation, la BTR sera minimisée pour atteindre les valeurs les plus basses possibles. Il est aussi intéressant de noter que l'emprisonnement des impuretés par la ferrite δ contribue à limiter le risque de fissuration à chaud, notamment en réduisant le domaine de températures de solidification, mais cet effet sera pris en compte implicitement en imposant la présence de la phase ferritique en début de solidification (section 2.2.2).

2.2. Microstructure et phases recherchées

La microstructure recherchée est proche de celle qui est observée dans la Stellite 6 ou d'autres alliages déjà évoqués après dépôt par soudage, c'est-à-dire composée de dendrites austénitiques avec un ou plusieurs mélanges eutectiques dans les espaces interdendritiques. Les outils de prédiction thermodynamique comme Thermo-Calc[®] ne permettent pas de contrôler la taille des dendrites, qui est influencée par les paramètres de soudage, et donc de refroidissement. Ainsi, leur optimisation ne rentre pas dans le cadre de cette étude, qui se focalise uniquement sur les effets de composition, en admettant que la réponse au procédé sera similaire pour des alliages développant des phases semblables.

Ce paragraphe cherchera tout d'abord à valider la méthode de prédiction thermodynamique pour évaluer la structure des alliages ; aussi, la comparaison des structures réelles avec celles prédites par le logiciel Thermo-Calc[®] sera réalisée pour tous les alliages à base de fer de notre base de données. Ensuite, nous définirons les phases souhaitées pour nos alliages ainsi que leurs caractéristiques.

2.2.1. Analyse préalable : structure réelle versus structure simulée

Tous les alliages de la base de données ont été étudiés dans l'état coulé ou après un procédé de soudage ; leur structure provient donc directement d'une solidification à partir de la phase liquide sans traitement thermique *a posteriori*. La microstructure réelle de ces alliages a été comparée à celle prédite par la simulation de solidification (modèle de SG). Les simulations ont été réalisées en mode « standard » (interdisant toute diffusion à l'état solide) ou en prenant

en compte la diffusion des éléments légers (C, B, N), avec l'option « *back diffusion* ». Les résultats des deux méthodes de calcul restent très similaires. Cette comparaison a été limitée aux alliages pour lesquels une identification stricte de la microstructure a été réalisée (analyse par diffraction des rayons X principalement, MEB/EBSD ou MET). Les résultats de la comparaison des phases observées (bibliographie) et prédites (Thermo-Calc) sont compilés dans le Tableau III-4. La microstructure est correctement prédite pour seulement 8 alliages sur 42, soit 19 %, mais certaines différences restent modestes (par exemple la nature d'une phase très minoritaire) et/ou peuvent être expliquées. Par exemple, des différences notables sur la nature de la solution solide majoritaire (ferrite ou austénite) sont observées. Les transformations de phase à l'état solide n'étant pas prises en compte dans le modèle de SG, le fait que la ferrite soit prédite et non observée (symbole |) peut s'expliquer par une transformation de la ferrite δ (formée à haute température) en austénite au cours du refroidissement. De même, dans le cas où l'austénite est uniquement prédite (symbole |) et que la ferrite est uniquement observée (symbole —), cela peut être dû à une instabilité de l'austénite et à sa transformation (vers la ferrite, perlite, bainite, martensite) lors du refroidissement. La présence importante d'éléments α -gènes (Cr, Mo, W, V, Si) en comparaison aux éléments γ -gènes (Ni, Mn, C, N) peut en être à l'origine. Ce deuxième cas est présent pour quelques alliages de la base de données dont la teneur en chrome ou en bore est très importante (respectivement supérieure à 30 % mass. et 3 % mass., pour les alliages n°32 à 34 et n°69 à 72). Outre ces cas particuliers, la solution solide est prédite correctement par les simulations thermodynamiques.

Dans le cas des phases dures (carbures, borures et nitrures), quelques différences entre prédictions et observations sont constatées. Notamment, cette différence est très visible pour la phase de type $M_{23}X_6$ qui est souvent prédite mais non observée. Si l'on considère les compositions de ces alliages (Tableau A-1), on constate dans la plupart des cas une teneur importante en carbone (supérieure à 2 % mass.). Dans 30 % des cas environ, le borure de type M_2B est aussi prédit mais non observé. Les différences concernant ces deux phases feront l'objet d'une discussion ultérieure. Enfin, peu de phases observées ne sont pas prédites (symbole « | »). Ainsi, dans une gamme de compositions similaire à celle de ces alliages, il semble peu probable de former une phase dure qui n'est pas prédite.

Tableau III-4 - Comparaison des phases observées (bibliographie) et des phases prédites (Thermo-Calc, TCFE9) selon la notation suivante : + prédite et observée, — prédite mais pas observée, | observée mais pas prédite. Les numéros des colonnes (#) renvoient aux alliages du Tableau A-1 (Annexe A). Dans la composition des phases, M correspond à un métal et X à un non-métal (C, B, N).

#	Ferrite	Austénite	M ₂₃ X ₆	M ₇ X ₃	MX	M ₂ B	M ₃ X	M ₅ X ₃	#	Ferrite	Austénite	M ₂₃ X ₆	M ₇ X ₃	MX	M ₂ B	M ₃ X	M ₅ X ₃
16		+	+	+		+			63	—	+		—				
17		+	—	+		+			64		+	—	—	+	—		
18		+		+		+			65		+	—	—	+	+	+	
19		+	—	+		+			66		+	—	—	+	+	+	
29		+		+					67		+	—	—		+	+	
30		+	—	+	—	—			69		—				+		
31		+	—	—		—	+		70		—				+		
32		—		+					71		—				+		
33		—	—	+		—			72		—				+		
34		—	—	+	—	—			73		+		+				
52		+		+					74		+	—	+				
53		+		+					75		+	—	+	+	+		
54		+		+		+			76		+	—	+	+	+	+	
55		+		+					77		+	—	+	+	+	+	
56		+	—	+		+			78		+	—	+	+	+	+	
57		+	—	+		+			83		+		+				
58		+		+					84		+		+				
59		+		+		+			85	+	+	—	+		—		
60	—	+		+					86		+		+			—	
61		+	+	+		—			87		+		+	+		—	
62		+	+	+		—			88		+		+	+		—	

2.2.2. Phases recherchées

La présence de mélanges eutectiques peut être détectée dans le calcul thermodynamique à partir de la forme de la courbe de solidification, dont un exemple est donné sur la Figure III-11, ainsi que par l'évolution des quantités de phases en fonction de la température. En effet, sur

une courbe de solidification cela peut se traduire par une augmentation de la fraction du solide à température constante. Si cette observation est systématique pour les alliages binaires, solidifiés dans des conditions proches de l'équilibre, pour des alliages d'ordre supérieur une réaction eutectique peut se traduire par un fort accroissement de la vitesse de formation de phases solides lorsque la température diminue. L'évolution des quantités de phases fournit aussi une information sur la nature des phases qui forment un mélange eutectique, dont l'augmentation simultanée de fraction massique de deux phases est la signature. Dans notre cas, il s'agira de la phase qui forme aussi la matrice (sous forme de dendrites) et d'une « phase dure » (typiquement : carbure ou borure).

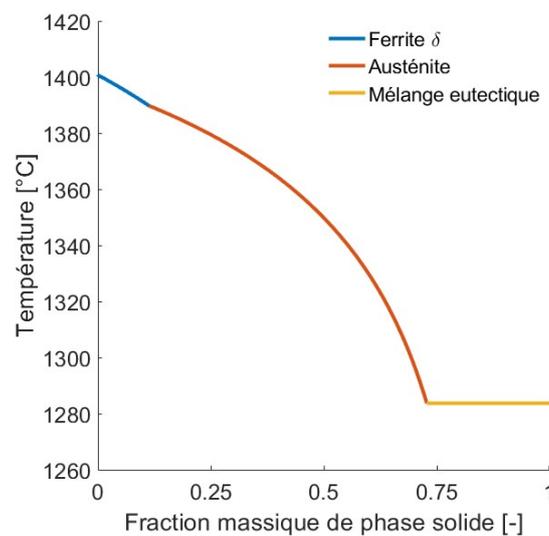


Figure III-11 - Exemple de courbe de solidification de Scheil-Gulliver pour un alliage de composition Fe-20Cr-4Ni-1C (en % mass.).

En ce qui concerne la matrice (solution solide), il est connu que la ferrite (aussi notée α) subit un vieillissement à la température de fonctionnement normal d'un REP (de 250 à 350°C), qui entraîne la décomposition suivante : $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ [114], [115]. Cette dernière, dont l'origine est l'instabilité de la solution solide Fe-Cr, crée une phase riche en chrome particulièrement fragile, aussi notée α' . Les conditions normales de service d'un réacteur nucléaire imposent donc de limiter la présence de ferrite dans les aciers inoxydables. La matrice des alliages conçus devra donc être austénitique (notée γ). Cependant, comme cela a été montré préalablement (section 2.1.1), la ferrite, dans sa variante stable à haute température (ferrite δ), est tout de même nécessaire en début de solidification pour éviter la fissuration. Malgré tout, lors du refroidissement de l'alliage, la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ peut s'opérer à l'état solide. Cependant, seule une quantité limitée de ferrite δ pourra être transformée en austénite : si elle est trop importante, il subsistera de la ferrite δ après refroidissement complet. Pour déterminer la fraction maximale de ferrite δ amenant à une transformation totale en austénite, la quantité de cette phase a été prédite à l'aide de Thermo-Calc, puis comparée à la présence ou non de

ferrite à température ambiante pour les alliages de la base de données. Il a été constaté qu'au-delà de 10 % mass. de ferrite prédite en début de solidification, cette phase est encore observée à température ambiante. **Lors de la phase de conception d'alliages, il conviendra donc d'imposer la formation de ferrite δ tout en limitant sa fraction à 10 % mass. au maximum.**

Enfin, certains auteurs ont montré que le type de phase dure a une influence sur les résultats d'essais d'usure. Une bonne résistance à l'usure a été observée pour les carbures $M_{23}C_6$ [116], M_7C_3 [116]–[118] ou MC [119] et pour les borures M_2B [118], [120]. À l'inverse, des borures plus fragiles comme MB [120] ont une action néfaste et l'alliage se détériore plus rapidement.

2.2.3. Résistance à la corrosion

La présence de chrome dans l'austénite, aussi appelé chrome libre, confère à un alliage une bonne résistance à la corrosion [121]. La teneur en chrome libre est déterminée par le calcul de la composition moyenne de l'austénite, dont l'origine et la démarche sont décrites dans le Chapitre I (section 1.2.3). **Il est fixé pour l'étape de conception que la teneur en chrome libre dans les alliages sera maximisée.**

2.3. Effet TRIP : Transformation martensitique sous contrainte

2.3.1. Définition de l'effet TRIP

Le phénomène de transformation de phases sous l'effet d'une déformation plastique est bien connu des métallurgistes. Portant le nom TRIP (*TRansformation Induced Plasticity*) et ajoutant un mécanisme de durcissement et/ou de déformation supplémentaire par rapport aux mécanismes classiques, il est à l'origine du développement de différentes nuances d'aciers, dont les aciers riches en manganèse, FeMnC [122], [123]. Notons cependant que ce type de comportement est aussi couramment observé dans des matériaux classiques, tels que l'acier inoxydable 304 [124]. Cet effet semble être d'importance majeure pour le comportement d'alliages d'usure : il est présent dans les alliages reconnus parmi les meilleurs, tels que la Stellite 6 [22] ou le NOREM 02. Dans cette partie, la transformation de l'austénite en martensite sous contrainte sera analysée afin de créer une méthode de prédiction de cette transformation dans le but de l'inclure comme critère dans la conception d'alliages.

L'effet TRIP correspond à la transformation sous déformation de l'austénite γ , de structure cubique à faces centrées, en martensite, phase métastable tétragonale centrée (notée α' ⁶, Figure III-12), ou hexagonale compacte (notée ϵ).

⁶ À ne pas confondre avec la phase précédemment nommée α' , correspondant à une phase riche en chrome issue de la ferrite α .

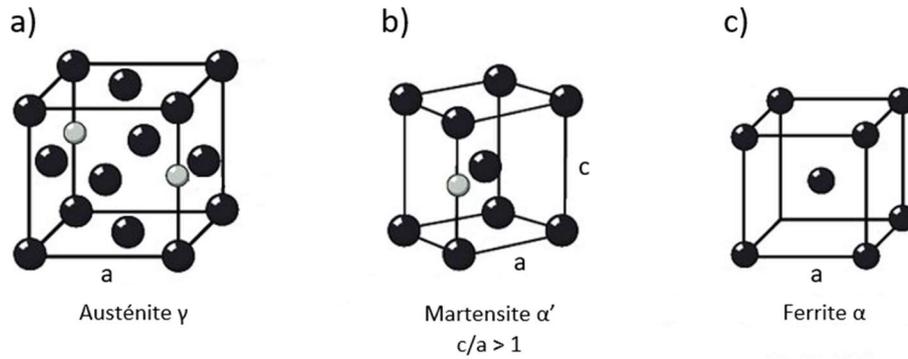


Figure III-12 - Structure cristallographique de : a) l'austénite γ , b) la martensite α' , c) la ferrite α [125].

La martensite tétragonale de type α' est couramment observée dans des aciers tandis qu'elle présente une structure hexagonale dans des alliages à base de cobalt, dont la Stellite 6 [43]. En ce qui concerne les alliages d'usure, quelle que soit la base de l'alliage et le type de la martensite, cette transformation a pour conséquence l'augmentation de la dureté de la surface et une diminution de l'usure [126], [127].

2.3.2. Mise en place d'un modèle prédictif de l'effet TRIP en conditions d'usure

Ce paragraphe est consacré à la construction d'un modèle prédictif de la transformation martensitique sous déformation. Nous chercherons à en déduire la possibilité d'identifier un critère de conception d'alliages dans lesquelles l'effet TRIP pourrait se produire en conditions d'usure.

2.3.2.a. Comportement des alliages de la base de données

Tous les alliages de la base de données ne se comportent pas de la même manière en termes de formation de martensite, du moins lorsque cette dernière a été étudiée. Lorsqu'elle est documentée, l'analyse de la microstructure avant et après un essai d'usure a permis d'identifier quatre cas de figure, que l'on nommera de la manière suivante :

- « Trempe » : la martensite se forme au cours de refroidissement à l'issue de la coulée ou du dépôt par soudage. Les conditions d'usure ne provoquent aucune transformation supplémentaire.
- « Trempe + TRIP » : de la martensite est présente à l'issue du refroidissement et sa quantité augmente lors d'un essai d'usure.
- « TRIP » : la martensite n'est pas présente dans la structure initiale, mais sa présence a été mise en évidence après un essai d'usure.
- « Sans martensite » : aucune trace de martensite n'a été révélée, ni avant, ni après un essai d'usure.

2.3.2.b. Modèle 1 : différence d'enthalpie libre

La théorie d'une transformation de phases indique que la force motrice du phénomène est liée à la différence d'enthalpie libre entre la phase fille et la phase mère à la température à laquelle la transformation se produit [128], [129]. Cette grandeur caractérise la différence de stabilité des deux phases impliquées : plus sa valeur est négative, plus la transformation est susceptible de se produire. Dans notre cas, la phase mère est l'austénite et la martensite (phase fille) peut avoir une structure hexagonale (HCP) pour la martensite ε et une structure tétragonale pour la martensite α' . Comme cette dernière n'est généralement pas décrite par les modèles thermodynamiques de la méthode Calphad, pour les alliages à base de fer, elle est usuellement approximée par la phase cubique centrée (BCC).

Nous avons cherché une relation entre la force motrice de la transformation martensitique et le comportement des alliages de notre base de données. Dans un premier temps, pour chaque alliage classé précédemment dans une des quatre catégories identifiées, nous avons calculé la composition moyenne de l'austénite (différente de la composition nominale), par la méthode décrite au Chapitre II (section 1.2.3) car seule l'austénite peut se transformer par effet TRIP. Ensuite, la différence d'enthalpie libre entre la phase austénitique (FCC) et les phases martensitiques (BCC/ α' ou HCP/ ε) a été calculée à température ambiante.

Pour cela, Thermo-Calc a été utilisé, dans une configuration particulière. On isole tout d'abord l'austénite, avec sa composition moyenne telle que mentionnée ci-dessus, en tant que système à étudier. Une première simulation d'équilibre à 20°C permet de calculer l'enthalpie libre de ce système, composé uniquement d'austénite (phase nommée FCC_A1), notée G_{FCC} , par suppression de toutes les autres phases de la base de données thermodynamique. L'opération est ensuite répétée avec la phase martensitique α' (approximée par la phase nommée BCC_A2) dont l'enthalpie est notée G_{BCC} . La différence d'enthalpie libre entre les deux phases est calculée à partir de l'équation (III-1).

$$\Delta G_{FCC \rightarrow BCC} = G_{BCC} - G_{FCC} \quad (III-1)$$

Ce procédé de calcul est répété de manière identique pour la martensite ε (nommée HCP_A3 dans la base de données TCFE9). La différence d'enthalpie libre est calculée à partir de l'équation (III-2).

$$\Delta G_{FCC \rightarrow HCP} = G_{HCP} - G_{FCC} \quad (III-2)$$

La Figure III-13 relie le comportement constaté des alliages, selon les catégories identifiées, avec les différences d'enthalpie libre calculées.

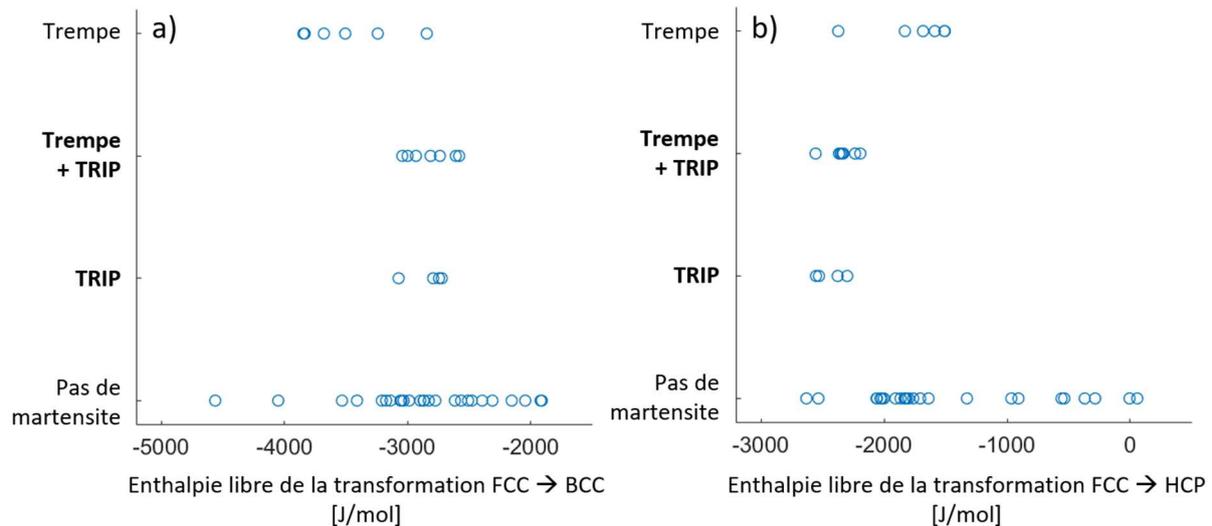


Figure III-13 - Comportement des alliages de la base de données en fonction de la différence d'énergie libre pour une transformation a) de l'austénite (FCC) en martensite α' (approximée par BCC) et b) de l'austénite (FCC) en martensite ϵ (HCP).

Que ce soit avec la martensite α' ou ϵ , il est difficile de sélectionner une gamme d'enthalpie libre pour laquelle les deux comportements comportant l'effet TRIP aient une probabilité plus élevée de se produire. On pourrait en effet s'attendre à des valeurs très négatives pour la transformation martensitique de trempe, se rapprochant de zéro voire devenant légèrement positives pour l'effet TRIP et plus positives en l'absence de transformation, comme cela avait par exemple été établi pour des AHE de la famille CoCrFeMnNi [130].

Une des principales hypothèses pour expliquer de telles différences est que les fonctions thermodynamiques de la méthode Calphad (comme l'enthalpie libre par exemple) sont déterminées pour des températures auxquelles les équilibres thermodynamiques sont atteints, c'est-à-dire plusieurs centaines de degrés Celsius dans le cas des aciers. Cependant, dans ce travail, ces énergies libres des phases ont été extrapolées à la température ambiante. Ainsi, une erreur significative est faite sur les extrapolations et aggravée par le calcul de la différence entre les enthalpies libres. Quoiqu'il en soit, cette méthode ne pourra pas être exploitée ici à des fins de conception d'alliages.

2.3.2.c. Modèle 2 : température de début de transformation martensitique (M_s)

La seconde grandeur à laquelle la formation de martensite peut être corrélée est la température de début de transformation martensitique, notée M_s ; dans ce paragraphe, seule la martensite α' sera considérée. Dans la littérature, de nombreuses formules empiriques existent pour calculer la valeur de M_s en fonction de la composition [131]–[140]. Généralement, ces formules sont des combinaisons linéaires de teneurs massiques en chaque élément. Le Tableau III-5 présente les coefficients associés aux formules les plus courantes. Notons toutefois qu'aucune des formules de calcul de M_s renseignées dans la littérature ne prend en compte la totalité des éléments chimiques présents dans les alliages de notre base de

données. Le Tableau III-5 présente les coefficients de telles formules permettant de calculer M_s avec les éléments d'alliages potentiellement considérés pour la conception ; seul l'azote n'est pas représenté, faute de données.

Tableau III-5 - Éléments pris en compte dans quelques formules de calcul de M_s de la littérature. La première colonne correspond à une valeur de référence (en °C). Les autres colonnes donnent les coefficients en K/% mass. Les astérisques « * » indiquent des dépendances complexes (exponentielle, polynome...) qui ne seront pas détaillées ici.

Références		C	Cr	Mn	Mo	V	W	Co	Ni	B	Nb	Si
Ishida [131]	545	-330	-14	-23	-5	4	0	7	-13		-4	-7
van Bohemen [132]	565	*	-10	-31	-12				-8			-13
Barbier [133]	545	*	-9,2	-34,4	-15,4	10,8		4,7	-17,3	-3448	-361	-13,7
Andrews [134]	539	-423	-12,1	-30,4	-7,5				-17,7			
Steven [135]	561	-474	-17	-33	-21			10	-17			-7,5
Nehrenberg [136]	499	-292	-22	-32,4	-10,8				-16,2			-10,8
Rowland [137]	499	-324	-27	-32,4	-10,8		-10,8		-16,2			-10,8
Grange [138]	538	-350	-37,7	-37,7	-27				-18,9			
Kung [139]	539	-423	-12,1	-30,4	-7,5			10	-17,7			-7,5
Payson [140]	499	-308	-27	-32,4	-10,8		-10,8		-16,2			-10,8

Afin d'avoir une formule avec le plus d'éléments présents dans la base de données, la formule d'Ishida [131], qui est à la fois la plus connue et la plus utilisée, et qui prend en compte le plus grand nombre d'éléments (tous sauf le bore), a été utilisée. Pour les besoins de cette étude, nous avons complété cette formule par le seul coefficient disponible pour l'élément manquant, le bore, issu de la formule de Barbier [133]. Sa valeur, extrêmement élevée, montre l'effet majeur du bore sur la température M_s ; toutefois, cet effet se trouve mitigé en conditions réelles par une très faible solubilité du bore dans l'austénite.

Le calcul de M_s a été effectué suivant la formule (III-3) pour chaque alliage et la valeur obtenue a été mise en relation avec son comportement afin de tracer la Figure III-14. Notons que, comme dans la partie précédente, les températures M_s ont été calculées à partir de la composition moyenne de l'austénite, les coefficients des formules de M_s ayant généralement été établis pour des aciers ne contenant pas de précipités en proportion notable.

$$M_s = 545 - 330\%_C - 14\%_{Cr} - 23\%_{Mn} - 5\%_{Mo} + 4\%_V + 7\%_{Co} - 13\%_{Ni} - 3448\%_B - 4\%_{Nb} - 7\%_{Si}$$

(III-3)

où M_s est en °C, et $\%_X$ (avec X un élément chimique) en % mass.

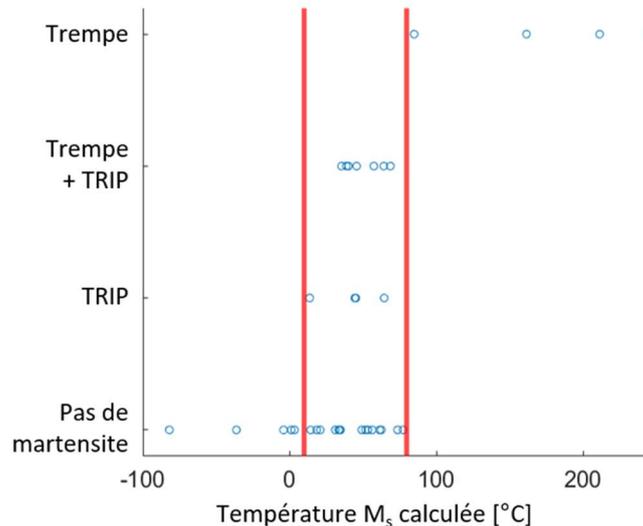


Figure III-14 - Comportement des alliages de la base de données en fonction de leur température M_s calculée à partir de l'équation (III-3). Les lignes rouges délimitent la zone de températures M_s pour laquelle l'effet TRIP est susceptible de se produire.

La Figure III-14 appelle plusieurs commentaires. Tout d'abord, on constate que tous les alliages dans lesquels seule la martensite de trempe a été observée se caractérisent par une M_s supérieure à 80°C. En revanche, la séparation des catégories « Trempe + TRIP », « TRIP » et « Sans martensite » est moins marquée : une majorité des alliages libres de martensite avant et après essai d'usure ont une température M_s similaire à celle des alliages TRIP. Toutefois, en ne dépassant pas une température M_s calculée de 80°C, même si l'alliage est partiellement martensitique après le refroidissement (trempe à l'air), l'austénite qui subsiste devrait rester disponible pour la transformation martensitique sous contrainte (catégorie « TRIP + trempe »). **Il sera ainsi admis que la gamme de températures M_s comprise entre 10 et 80°C est celle pour laquelle les alliages apportent la meilleure probabilité de présenter le comportement TRIP en usure.** Cette gamme de températures sera donc utilisée comme critère dans l'étape de conception.

2.4. Synthèse

Dans cette partie, la microstructure et ses caractéristiques attendues ont été décrites et modélisées afin d'identifier un ensemble de critères pour la conception d'alliages. Nous avons mis au point plusieurs modèles thermodynamiques.

Nous chercherons à concevoir un matériau métallique présentant un l'ensemble de caractéristiques suivant :

1. L'alliage doit présenter, à l'état coulé, une structure hypoeutectique. La phase primaire, dendritique, de structure austénitique, devra être accompagnée d'un ou plusieurs mélanges eutectiques composés d'une phase dure (carbure ou borure) et d'austénite.

2. La formation de ferrite δ au tout début de solidification est souhaitée, afin d'éviter la fissuration lors de la solidification, en limitant la ségrégation des impuretés fragilisantes (S, P) dans la phase liquide au cours de la solidification. Cependant, sa quantité ne devra pas excéder 10 % mass. pour qu'une transformation complète de la ferrite en austénite puisse se produire lors du refroidissement.

3. La plage de températures de solidification, dans laquelle la fissuration de solidification est susceptible de se produire (BTR), sera minimisée.

4. Par ailleurs, les données bibliographiques ont permis d'identifier certaines phases dures comme bénéfiques pour réduire l'usure : il s'agit en particulier des carbures de type $M_{23}C_6$, M_7C_3 ou MC ou des borures M_2B . On cherchera donc à obtenir la présence de ces phases dans nos alliages, tout en évitant celle des phases réputées trop fragiles ou néfastes pour la résistance à l'usure (borure MB, carbures primaires de métaux réfractaires).

5. La composition moyenne de l'austénite primaire sera optimisée afin d'y assurer la teneur en chrome libre suffisante pour une résistance à la corrosion satisfaisante.

6. Enfin, la composition chimique de l'austénite permettra aussi de concevoir des alliages susceptibles de subir une transformation de l'austénite en martensite (effet TRIP) dans des conditions d'usure. Cette caractéristique sera déterminée à partir d'un calcul de la température de début de transformation martensitique, M_s .

3. Conception d'alliages par un algorithme génétique multi-objectifs

Cette dernière partie est dédiée à l'optimisation des compositions par l'algorithme génétique multi-objectifs, NSGA-II, adapté par Menou *et al.* [7] au cas de la conception d'alliages. Dans un premier temps, les critères sur les modèles établis précédemment vont être rappelés et des précisions seront données sur les méthodes de calcul et/ou sur les valeurs visées. Ensuite, la stratégie d'optimisation sera expliquée. Enfin, les résultats de l'optimisation permettront de choisir des alliages dont les caractéristiques théoriques seront comparées aux alliages de référence.

3.1. Critères d'optimisation

3.1.1. Rappel des critères de conception et valeurs visées

Lors de l'optimisation des compositions, les critères choisis pour obtenir les propriétés et caractéristiques attendues seront calculés à partir des modèles précédemment construits et explicités.

Les critères basés sur les modèles de fouille de données sont les suivants :

- Une dureté élevée, d'au moins 450 HV (dureté moyenne de la Stellite 6) ;
- Un rang de résistance à l'usure faible, inférieur ou égal à 19 (correspondant à la Stellite 6).

Ces deux grandeurs seront exploitées en mode « robuste », c'est-à-dire en prenant en compte l'erreur prédictive.

La méthode Calphad a permis de mettre au point plusieurs modèles afin de calculer les critères suivants :

- Somme des quantités de phases souhaitées (ferrite δ , austénite, $M_{23}C_6$, MC, M_7C_3 et M_2B) élevée, c'est-à-dire proche de 100 % mass. ;
- Fraction de ferrite δ comprise entre 1 et 10 % mass. ;
- Teneur en chrome libre dans la matrice austénitique maximisée ;
- Température M_s comprise entre 10 et 80°C ;
- Domaine de solidification peu étendu, caractérisé par une BTR (*Brittle Temperature Range*) minimisée.

3.1.2. Cas particulier : viser une gamme de valeurs

Lorsque la valeur d'un critère doit être supérieure ou inférieure à un certain seuil, ou comprise entre deux bornes, comme par exemple la fraction de ferrite δ ou la valeur de la température M_s , le critère peut être exprimé sous la forme d'une contrainte à respecter. Toutefois, l'expérience montre que, dans le cas où de telles contraintes sont très strictes, c'est-à-dire difficiles à satisfaire, il peut être judicieux de les transformer en objectifs à optimiser. Pour cela, une fonction mathématique (« en U ») est utilisée comme l'illustre la Figure III-15. Si la grandeur prédite (en abscisse) par un des modèles n'est pas comprise dans la gamme souhaitée (indiquée par les bornes y_1 et y_2), alors une fonction linéaire lui est appliquée et la valeur du critère C sera non nulle et d'autant plus grande que la prédiction est éloignée de la borne. Dans le cas où la grandeur prédite se trouve dans l'intervalle visé, la fonction est nulle. La minimisation de cette fonction C permettra de s'approcher progressivement de cet intervalle, en espérant que des solutions s'y trouveront finalement. Une fois de telles solutions obtenues, l'algorithme d'optimisation peut être lancé en implémentant des contraintes sur ces

critères, tout en utilisant les solutions précédemment trouvées comme graines pour l'ensemencement. Il devient alors plus aisé pour l'algorithme de trouver des solutions satisfaisant ces contraintes.

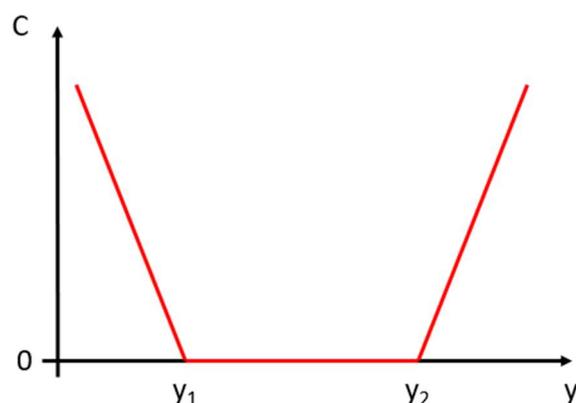


Figure III-15 - Schéma d'une fonction objectif C , applicable à un critère y , pour une optimisation sur une gamme $[y_1 ; y_2]$ par minimisation d'une fonction en « U ».

3.2. Stratégie d'optimisation

3.2.1. Optimisation générale

Dans un premier temps, une optimisation dite générale a été faite afin de tester des alliages couvrant tout l'espace de compositions présenté dans le Tableau III-6. Cette gamme de compositions correspond aux intervalles de teneurs élémentaires avec lesquels les modèles de fouille de données ont été construits. Une telle optimisation générale consiste aussi en l'utilisation simultanée de nombreux objectifs. Concrètement, la plupart des critères décrits précédemment sont des objectifs à maximiser ou minimiser ; certains critères définis comme des contraintes sur des gammes sont transformés en objectifs grâce à la fonction en « U » présentée dans le paragraphe précédent. Deux contraintes binaires ont tout de même été conservées pour limiter le nombre de résultats (alliages non dominés), c'est-à-dire une dureté supérieure à 450 HV et un rang de résistance à l'usure inférieur à 19.

Cette étape visait à identifier si l'algorithme pourrait trouver des solutions, indépendamment d'un des principaux objectifs de ce travail, à savoir concevoir des alliages sans cobalt. Ce point sera abordé ultérieurement. Dans ce cas d'optimisation, les générations comportent cent individus et l'algorithme est arrêté après 25 générations. Le nombre d'alliages non dominés à l'issue de cette optimisation générale est de 442.

Tableau III-6 - Espace de compositions dans lequel l'optimisation a été effectuée.

	Fe	Cr	Mn	Mo	V	W	Co	Ni	Nb	Si	C	B	N
Min		15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Max	Bal.	40	5	3	3	10	10	5	3	3	5	2	1
Pas		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01	0,01

3.2.2. Réduction du nombre d'objectifs

Parmi les alliages non dominés de cette optimisation générale, une grande majorité possède des teneurs faibles ou nulles en vanadium, cobalt et azote. Dans la mesure où l'on souhaite *in fine* concevoir des alliages sans cobalt, l'absence de cet élément dans nombre d'alliages optimisés est intéressante car elle indique qu'il n'est pas indispensable. Il en va de même pour l'azote, dont le contrôle de la teneur lors d'opérations de type soudage est délicat. Le vanadium n'est pas à éviter par principe, mais sa plus-value semble ici minime étant données les très faibles concentrations (de l'ordre de 0,1 % mass.) trouvées la plupart du temps. Cette réduction « naturelle » a donc été forcée dans la suite de l'étape de conception, en relançant une optimisation visant aussi à minimiser les teneurs élémentaires en V, Co et N, jusqu'à l'obtention de plusieurs dizaines d'alliages non dominés dont la teneur en ces éléments est nulle.

Au fur et à mesure des optimisations successives qui ont été réalisées, le nombre d'objectifs a été diminué au profit des contraintes. Certains alliages issus des résultats d'optimisations précédentes et des alliages de la bibliographie ont été introduits comme graines pour ensemencher la population de la première génération en veillant à ce qu'ils respectent les contraintes imposées. Ces individus imposés dans la première génération donnent une base à l'algorithme génétique afin d'optimiser des compositions dont les performances ont déjà été jugées bonnes précédemment. Dans cette configuration, plusieurs combinaisons de contraintes et objectifs ont été testées.

Il est intéressant de noter que, pour certaines combinaisons d'objectifs et contraintes, la teneur en chrome a augmenté jusqu'à plus de 35 % mass., atteignant même parfois la borne supérieure (40 % mass.). Ces optimisations comptaient parmi leurs objectifs la maximisation de la dureté et du taux de chrome libre. Cela s'explique par la compétition entre chrome libre (dans l'austénite) et chrome participant à l'augmentation de dureté (c'est-à-dire présent dans les phases dures). De plus, il a été montré précédemment qu'une teneur élevée en chrome (supérieure à 30 % mass.) mène à une incertitude sur la prédiction de la nature de la solution solide (ferrite, martensite ou austénite) après refroidissement (section 2.2.1). Un critère, de minimisation de la teneur nominale en chrome dans les alliages, a donc été ajouté à ces

combinaisons. On cherche alors, entre autres, un compromis entre la maximisation de la teneur en chrome libre dans l'austénite et la minimisation de la teneur nominale en chrome dans l'alliage.

3.2.3. Optimisation finale

Lorsque les teneurs en vanadium, cobalt et azote sont devenues nulles et que les combinaisons d'objectifs et contraintes ne possédaient plus que trois ou quatre objectifs (il a fallu une vingtaine d'optimisations différentes pour arriver à cette étape), l'optimisation finale a été effectuée. Les objectifs et contraintes de cette combinaison sont résumés dans le Tableau III-7. Le nombre d'individus a été augmenté à 500 par génération pour cette combinaison, et le nombre de générations ayant mené aux alliages résultats est de 557, ce qui représente environ 25 000 compositions évaluées pour cette dernière étape.

Tableau III-7 - Combinaison d'objectifs et contraintes de l'optimisation ayant conduit au choix des alliages testés pour la validation des modèles. Le critère « Phases autorisées » correspond au pourcentage cumulé des phases acceptables (ferrite δ , austénite, $M_{23}C_6$, MC, M_7C_3 et M_2B) à l'issue de la solidification.

Objectifs			Contraintes		
	Min	Max		Min	Max
Dureté [HV]		X	Dureté [HV]	450	
Rang de résistance à l'usure [-]	X		Rang de résistance à l'usure [-]		19
BTR [K]	X		Chrome dans l'alliage [% mass.]	20	
Chrome libre [% mass.]		X	Phases autorisées [% mass.]	99,95	
			Ferrite δ [% mass.]	1	10
			M_s [°C]	10	80

3.3. Résultats et choix des alliages

Cette dernière combinaison d'objectifs et contraintes a fourni 1335 alliages non dominés. Les résultats sont présentés sur la Figure III-16. Le nombre d'objectifs de cette combinaison est de quatre, ce qui est difficilement représentable sur un graphique. Cependant, le domaine de températures de fragilité à la solidification (BTR) de tous les alliages non dominés est relativement bas, compris entre 25 et 135 K, et présente a priori peu de risque de fissuration à chaud. En effet, plusieurs auteurs ont montré que pour des aciers inoxydables austénitiques, la BTR peut atteindre 170 K sans fissuration lors du soudage [141]–[143]. La représentation a donc été faite en trois dimensions, en occultant la BTR, l'abscisse et l'ordonnée correspondant respectivement à la dureté et au rang de résistance à l'usure. La troisième dimension est

donnée par la couleur des points représentant la teneur en chrome libre conformément à l'échelle à droite du graphique. La notion de compromis apparaît alors assez clairement ; par exemple, pour une dureté élevée et un rang faible, la teneur en chrome libre sera proche de 10 % mass. ; inversement, les alliages présentant les teneurs en chrome libre les plus élevées sont les moins durs et les moins résistants à l'usure.

Parmi les 1335 alliages non dominés issus de cette combinaison d'objectifs et contraintes, tous sont « meilleurs les uns que les autres » (par définition du concept de non domination). Il est impossible de trouver un alliage parfait parmi les résultats. La sélection a donc été faite en privilégiant certains critères par rapport à d'autres. Grâce à la contrainte sur la dureté, celle-ci est supérieure à 450 HV pour tous les alliages. De plus, comme le montre la Figure III-16, le rang de résistance à l'usure est faible (compris entre 10 et 14) en comparaison à celui de la Stellite (19). En premier lieu, aucune limitation n'a donc été faite sur ces deux critères, qui étaient déjà satisfaisants dans leur définition. Cependant, la teneur en chrome libre dans les alliages s'étend de 11,2 à 19,8 % mass. environ. Or, un des critères importants de cette étude est la tenue en corrosion des alliages en condition de service. De ce fait, les alliages ont été triés par teneur en chrome libre ; seuls les alliages les plus riches (teneur supérieure à 17 % mass. de Cr dans la matrice) ont été retenus. Ces alliages ont ensuite été triés par dureté décroissante ; le premier alliage de cette liste a été sélectionné comme l'alliage « AS1 ». Dans une gamme de teneur en chrome libre légèrement plus faible (entre 16 et 17 % mass.), le même tri par dureté décroissante a été effectué ; l'alliage qui en ressort en première position a été sélectionné comme l'alliage « AS2 ».

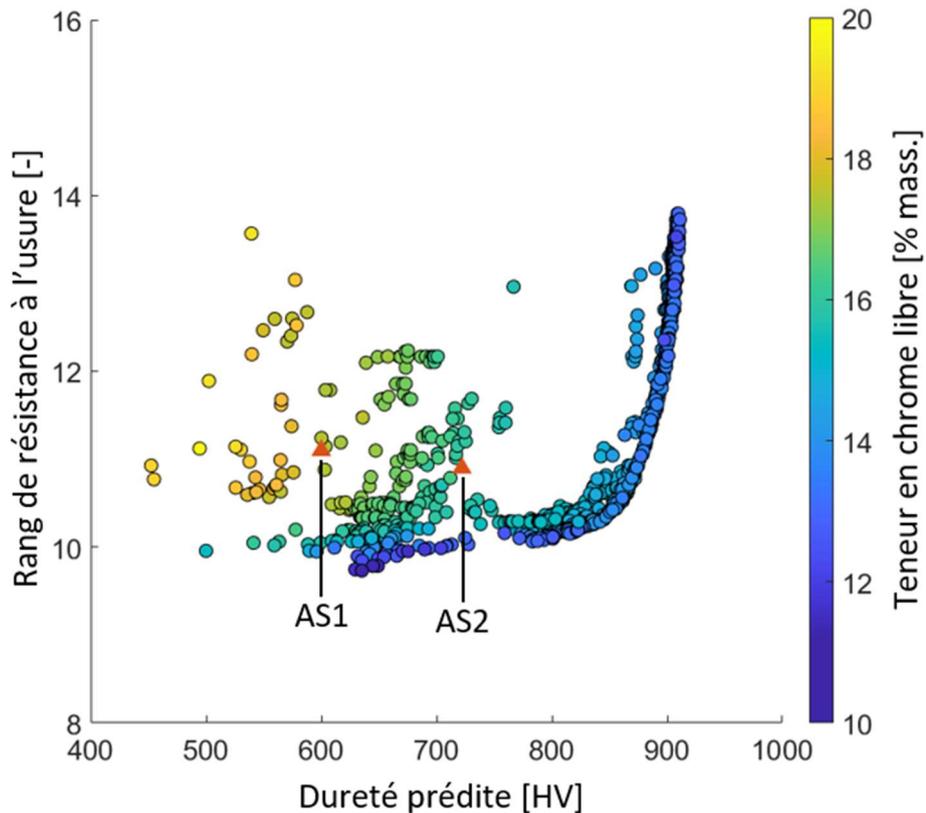


Figure III-16 - Résultats de l'optimisation, ayant conduit à la sélection des alliages AS1 et AS2. Le positionnement de ces alliages est représenté par des triangles bruns.

Finalement, les compositions des alliages AS1 et AS2, présentées dans le Tableau III-8, sont assez proches. Leur structure calculée est présentée dans le Tableau III-9 et leurs propriétés prédites dans le Tableau III-10. L'alliage AS1 contient du manganèse et davantage de chrome, ce qui a pour effet d'augmenter le taux de chrome libre et la quantité de carbures et borures. Le second alliage, AS2, contient du silicium et moins de chrome et de nickel. La fraction de carbures et borures est alors moins importante de la même manière que le taux de chrome libre. Il est tout de même intéressant de constater qu'avec 6 % mass. en moins de carbures et borures, AS2 est prédit plus dur que AS1 de 120 HV.

En comparaison avec les alliages de référence, les alliages AS1 et AS2 ont des points forts et des points faibles. Par exemple, la teneur en chrome libre du NOREM 02 est supérieure à celle des alliages conçus. Cependant, ces derniers ont un meilleur rang de résistance à l'usure, une dureté plus élevée ou encore une teneur en phases dures plus importante. D'un autre côté, FeCrB pourrait avoir de meilleurs résultats en usure, mais sa teneur en chrome libre est insuffisante et la ferrite est absente à la solidification. Les alliages conçus, dont le taux de chrome libre et la quantité de ferrite δ respectent le cahier des charges, ont de ce fait une résistance à l'usure moindre, mais tout de même satisfaisante.

Tableau III-8 - Composition chimique (en % mass.) des alliages AS1 et AS2 sélectionnés parmi les alliages non dominés de l'optimisation.

	Fe	Cr	Si	Mn	Mo	Ni	Nb	C	B
AS1	Bal.	25	-	2	0,2	1	1,1	1,2	1
AS2	Bal.	22	0,6	-	0,2	0,3	1,1	1,2	1

Tableau III-9 - Comparaison de la structure prédite (type et quantité de phases) des alliages AS1 et AS2, avec les alliages de référence à base de fer (NOREM02 et FeCrB). Quantités de phases en % mass.

	Austénite	Ferrite δ	M ₂₃ C ₆	MC	M ₇ C ₃	M ₂ B	Carbures/Borures
AS1	70,5	5,0	12,9	1,2	-	10,4	24,5
AS2	77,7	4,1	-	1,2	6,1	10,9	18,2
FeCrB-SE*	79,0	-	2,8	-	11,0	7,2	21,0
NOREM 02*	86,8	2,8	1,2	-	9,2	-	10,4

Tableau III-10 - Comparaison des propriétés prédites des alliages conçus, AS1 et AS2, avec les alliages référence.

	Dureté [HV]	Rang de résistance à l'usure [-]	M _s [°C]	BTR [K]	Chrome libre [% mass.]
AS1	600	11,1	43	50	17,2
AS2	722	10,9	76	15	15,9
FeCrB-SE*	719	7,8 (1)**	64	50	12,8
NOREM 02*	620	18,4 (15)**	- 83	45	19,4
Stellite 6	400 – 450 ***	18,6 (19)**	-	-	-

* Les prédictions de structure et propriétés du NOREM 02 et de FeCrB-SE ont été faites à partir des modèles.

** Le premier nombre correspond au rang prédit par le modèle de régression multi-variables, alors que le second, entre parenthèses, correspond au rang attribué par l'algorithme *SpringRank*.

*** Ces données proviennent de publications de Ding *et al.* [31] et Corchia *et al.* [144].

4. Résumé et conclusion

Deux alliages, AS1 et AS2, ont été conçus à l'aide d'un algorithme génétique multi-objectifs avec contraintes. Cette approche requiert des modèles, basés sur des outils de fouille de données (*machine learning*) ou des calculs thermodynamiques (méthode Calphad), qui ont été mis au point afin de calculer les différentes valeurs des critères d'optimisation (objectifs et contraintes).

Dans un premier temps, des modèles basés sur la fouille de données ont été mis au point pour la dureté et la résistance à l'usure. Le modèle de dureté, construit à partir de la composition de 85 alliages à base de fer de la bibliographie par une régression non linéaire et multi-variables, montre une bonne performance malgré un ratio données/variables assez faible. La mise en place du second modèle, prédisant la résistance à l'usure à partir de la composition nominale de l'alliage, est légèrement différente. En effet, les données mesurées de résistance à l'usure sont difficilement comparables du fait de conditions d'essais différentes pour chaque jeu de données. Un algorithme de comparaison de paires a donc été utilisé afin d'établir un classement des alliages de la base de données ; un rang leur a été attribué en fonction de leur place dans le classement. Ce rang a pu ensuite être corrélé à la composition nominale des alliages par le même type de régression que le premier modèle. Ce second modèle montre une performance moindre du fait du plus faible ratio données/variables (35 alliages pour douze variables) et de la nature très diverse des moyens de mesure ayant produit les données. De plus, le modèle a été construit à partir d'alliages à base de fer, nickel et cobalt, ce qui augmente l'étendue de la gamme de compositions pour ces trois éléments. Une tendance correcte semble néanmoins avoir été identifiée.

Ensuite, la méthode Calphad, par l'utilisation du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TCFE9, a permis de mettre au point des modèles thermodynamiques. Cet outil permet en particulier de simuler certaines caractéristiques de la microstructure des alliages par le modèle de solidification de Scheil-Gulliver. En comparant la microstructure d'alliages de la bibliographie avec leur résistance à l'usure, une microstructure type a été identifiée comme devant être visée. Cette dernière doit être composée d'austénite et d'un ou plusieurs mélanges eutectiques composés de phases dures ($M_{23}C_6$, M_7C_3 , MC et/ou M_2B) et d'austénite. La composition moyenne de l'austénite a été utilisée pour la détermination de la tenue à la corrosion grâce au chrome libre, mais aussi pour le calcul de la température de début de transformation martensitique à l'aide d'un modèle empirique, qui permettra de prédire la capacité d'un alliage à avoir un comportement TRIP en conditions d'usure. Enfin, pour limiter le risque de fissuration à chaud lors du soudage, l'alliage devra former une faible quantité de

ferrite δ en début de solidification et avoir un domaine de solidification peu étendu, caractérisé par une faible BTR.

Ces modèles ont été implémentés dans un algorithme génétique multi-objectifs avec contraintes, afin d'optimiser les compositions au regard du cahier des charges. Plusieurs combinaisons d'objectifs et de contraintes ont mené à la sélection de deux alliages, AS1 et AS2, pour l'étape ultérieure de validation des modèles. Bien que les compositions de ces deux alliages soient proches, chacun présente des caractéristiques théoriques différentes. L'alliage AS1 est plus riche en chrome libre et montre une fraction de carbures et borures plus élevée, alors que AS2, moins riche en chrome libre, présente une dureté plus élevée (722 HV contre 600 HV pour AS1). Aucun de ces deux alliages n'atteint la teneur en chrome libre du NOREM 02, ou la résistance à l'usure de FeCrB. Cependant, aucun des alliages non dominés ne présentait un tel rang de résistance à l'usure que le second, ou un taux de chrome libre aussi élevé que le premier sans diminuer la dureté de plusieurs centaines de HV. La sélection des deux alliages a donc été une affaire de compromis.

Chapitre IV. Validation de la première étape de conception d'alliages : évaluation expérimentale de AS1 et AS2

Ce chapitre est consacré à l'étude microstructurale, mécanique et tribologique des alliages sélectionnés préalablement, AS1 et AS2. Cette étude permettra de confronter les modèles prédictifs qui ont été mis en place dans le chapitre précédent (Chapitre III) à l'analyse des alliages issus de la démarche de conception numérique. Dans un premier temps, les alliages seront élaborés selon la méthode décrite dans le Chapitre I et la qualité métallurgique des lingots coulés (composition chimique, homogénéité) sera vérifiée. L'évaluation expérimentale des alliages sera réalisée en trois parties :

- L'analyse de la microstructure et la comparaison de celle-ci avec les prédictions thermodynamiques ;
- La caractérisation mécanique des alliages avec des essais de dureté et de compression à différentes températures ;
- La caractérisation tribologique avec des essais de type bille-plan (« *ball-on-disc* »).

1. Composition chimique et homogénéité des alliages coulés

La composition chimique des alliages est reportée dans le Tableau IV-1. Les teneurs obtenues en éléments métalliques et interstitiels sont en accord avec les teneurs nominales. Cependant, dans les deux alliages, la teneur en bore est légèrement plus élevée (1,2 au lieu de 1 % mass.), ce qui peut avoir un impact sur les phases formées et sur les propriétés. Les prédictions, thermodynamiques et des propriétés, seront donc à nouveau effectuées avec la composition réelle des lingots. Notons aussi que la teneur en soufre, qui n'a pas été prise en compte dans la démarche de conception d'alliages, reste très faible, grâce au procédé de fusion utilisé, qui permet l'élaboration d'alliages à partir des éléments chimiques purs.

Tableau IV-1 - Composition chimique (en % mass.) nominale et réelle des alliages AS1 et AS2. Analyses par ICP-OES et LECO.

Nuance		Fe	Cr	Si	Mn	Mo	Ni	Nb	C	B	S (ppm)
AS1	Nominale	68,5	25	-	2	0,2	1	1,1	1,2	1	-
	Réelle	67,1	25,7	-	2,27	0,22	1,12	1,18	1,2	1,21	8,2
AS2	Nominale	73,6	22	0,6	-	0,2	0,3	1,1	1,2	1	-
	Réelle	73,1	22,1	0,7	-	0,23	0,34	1,10	1,22	1,2	7,6

L'homogénéité et la santé des lingots ont ensuite été caractérisées au microscope optique. Premièrement, la microstructure est dendritique, ce qui est typique de cet état métallurgique. Aucune fissure n'a été observée dans les lingots de AS1 et AS2.

La finesse de la microstructure peut influencer sur les propriétés mesurées, comme par exemple la dureté ; nous nous sommes donc intéressés à l'hétérogénéité des structures coulées. Trois zones des lingots (notées L_1 , L_2 et L_3 en référence à la Figure IV-1) ont été observées en microscopie optique. La Figure IV-2 montre la microstructure, observée à faible grossissement, des deux alliages dans ces zones. Le Tableau IV-2 répertorie la taille des dendrites et leur fraction volumique en fonction de la zone d'étude et de l'alliage. Il est intéressant de constater que les dendrites sont légèrement plus petites dans la zone L_3 que dans les autres zones. Ce résultat concorde avec la proximité des tubes de refroidissement de la nacelle d'élaboration et donc avec une vitesse de solidification localement plus élevée.

En ce qui concerne la fraction volumique des dendrites, elle s'élève à environ 40 % vol. pour les deux alliages et présente des écarts entre les différentes zones du lingot (entre 37 et 40 % vol. pour AS1, entre 35 et 45 % vol. pour AS2), qui résultent peut-être d'une réelle dispersion mais qui pourraient aussi s'expliquer par une forte incertitude. En effet, chaque mesure de fraction des dendrites est unique et n'a été effectuée que sur une seule image au microscope optique.

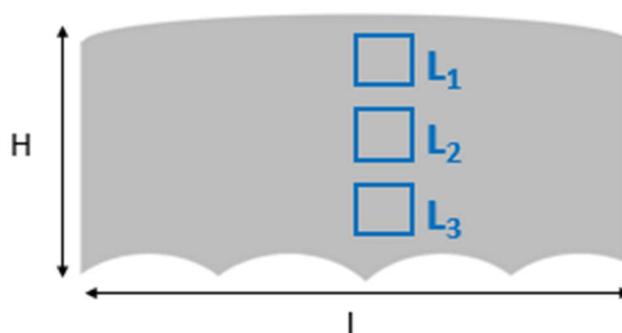


Figure IV-1 - Schéma en coupe transversale d'un lingot montrant les différentes zones d'observation, où « l » est la largeur du lingot et « H » sa hauteur. La zone L_3 est la plus proche des tubes de refroidissement de la nacelle.

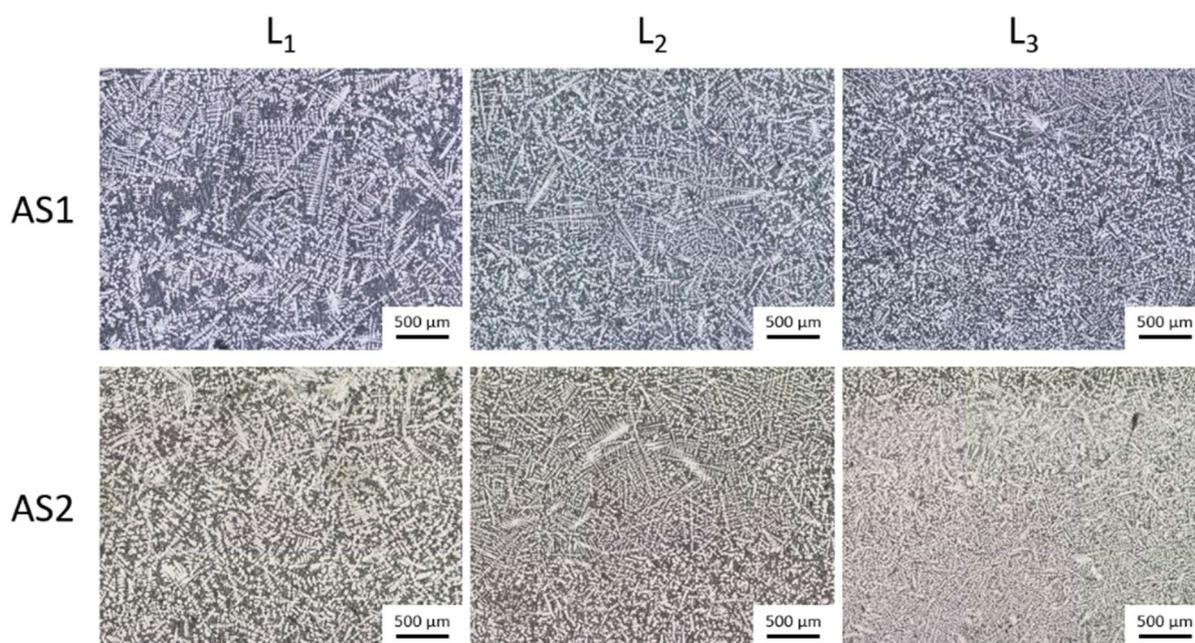


Figure IV-2 - Structure des lingots des alliages AS1 et AS2 : différentes zones d'observation (cf. Figure IV-1). Images au microscope optique après attaque électrolytique.

Tableau IV-2 - Fraction volumique (en % vol.) et taille moyenne (en μm) des dendrites. Alliages AS1 et AS2. Résultats obtenus par analyse d'images en microscopie optique, avec une moyenne de dix mesures de taille de dendrite pour chaque zone analysée.

Alliage		L ₁	L ₂	L ₃
AS1	Fraction des dendrites	40 %	38 %	37 %
	Taille (μm)	22 ± 3	21 ± 2	15 ± 3
AS2	Fraction des dendrites	40 %	35 %	45 %
	Taille (μm)	20 ± 6	21 ± 6	18 ± 3

2. Caractérisation microstructurale des alliages bruts de coulée

Afin d'analyser la structure de nos alliages, et la comparer aux prédictions des modèles, nous étions amenés à faire appel à un ensemble large de techniques analytiques. En effet, chacune d'entre elles nous fournit des informations incomplètes correspondant à des échelles différentes. Cependant, leur complémentarité permet l'identification précise de la microstructure des alliages.

En premier lieu, prenons l'exemple de la diffraction de rayons X (DRX). Cette méthode permet d'identifier la présence d'une phase cristalline et donne sa structure et les paramètres de maille, mais reste peu sensible à sa composition chimique, sauf si des différences de composition entraînent une modification du paramètre de maille ou provoquent des extinctions.

De plus, cette analyse, de caractère global, ne permet pas de localiser précisément une phase dans l'échantillon macroscopique étudié.

Ensuite, la microscopie électronique en balayage (MEB) donne une bonne appréciation de la morphologie des différentes phases, avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Couplée à l'EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), elle permet une analyse chimique locale avec une résolution spatiale de l'ordre de $1\ \mu\text{m}^3$, mais la détectabilité des éléments légers, comme le carbone et le bore, reste semi-quantitative. Dans le cas qui nous intéresse, cette technique ne permettra donc pas, seule, de distinguer entre les différentes phases contenant de tels éléments, telles que les carbures, borures ou carbo-borures.

Le couplage du MEB est aussi possible avec l'EBSA (*Electron BackScatter Diffraction*). Cette technique permet d'identifier une phase de la même manière que la DRX, mais elle apporte en plus un lien avec l'imagerie et permet de relier la phase avec la morphologie de l'ensemble de la microstructure. Si la taille des cristallites est suffisante, un couplage MEB/EDX/EBSA permet finalement d'identifier une phase et de déterminer sa composition chimique. Une autre information est aussi donnée par cette technique : le caractère polycristallin ou monocristallin d'une phase ainsi que l'orientation des cristallites dans l'espace et par rapport aux autres. Dans certains cas, cette information peut apporter des éléments pour l'identification de l'origine de la phase : par exemple, « vient-elle de la solidification du matériau, ou bien résulte-t-elle d'une transformation à l'état solide ? ».

Cette étude fera aussi appel à des techniques dont la résolution se situe à l'échelle du nanomètre ou de sa fraction, comme la microscopie électronique en transmission (MET) ou la Sonde Atomique Tomographique (SAT ; *Atom Probe Tomography*, APT). Le MET permet aussi, en exploitant la diffraction électronique, d'identifier la structure d'une phase, ses paramètres de maille et de déterminer ses relations d'orientation avec son voisinage, alors que la SAT indique la composition chimique, atome par atome, d'un échantillon à une échelle très locale (de quelques dizaines de nanomètres). Outre la précision de détermination de la composition, la SAT apporte sa capacité à détecter et à quantifier la présence des éléments légers (B et C).

Enfin, nos résultats expérimentaux seront systématiquement confrontés aux calculs thermodynamiques par le logiciel Thermo-Calc, utilisé pour la prédiction des structures de solidification (modèle de Scheil-Gulliver), notamment en termes de nature et de composition chimique des phases en présence.

2.1. Analyse de la microstructure de AS2

Dans un premier temps, la microstructure de l'alliage AS2 sera analysée en détail et comparée aux prédictions thermodynamiques. La microstructure de l'alliage AS1 sera analysée dans un second temps par comparaison avec celle de AS2.

2.1.1. Prédictions thermodynamiques et microstructure

Le diagramme de solidification calculé par le logiciel Thermo-Calc et utilisant le modèle de Scheil-Gulliver (SG) pour l'alliage AS2 est présenté sur la Figure IV-3. Le calcul a été réalisé à partir de la composition réelle de l'alliage (Tableau IV-1).

Au refroidissement de l'alliage AS2, la solidification commencerait à la température de 1283°C avec la formation de ferrite δ , suivie à partir de 1276°C par la solidification d'un carbure de type NbC. Ensuite, se solidifieraient l'austénite à partir de 1272°C puis deux mélanges eutectiques, contenant de l'austénite et respectivement une phase dure de type M_2B (à partir de 1248°C) et une autre de type M_3X_7 (à partir de 1239°C), où M est un métal (Cr et Fe principalement) et X le carbone et/ou le bore. Les fractions des phases prédites en fin de solidification sont présentées dans le Tableau IV-3. Rappelons que le modèle de Scheil-Gulliver permet de calculer la structure au cours de la solidification : ainsi, il ne tient pas compte des transformations de phases à l'état solide, ni pendant la solidification, ni durant le refroidissement ultérieur de l'alliage. Il est donc possible que la structure observée dans l'alliage refroidi à température ambiante diffère des calculs ainsi réalisés, sans que ceci enlève de la valeur à l'approche thermodynamique utilisée.

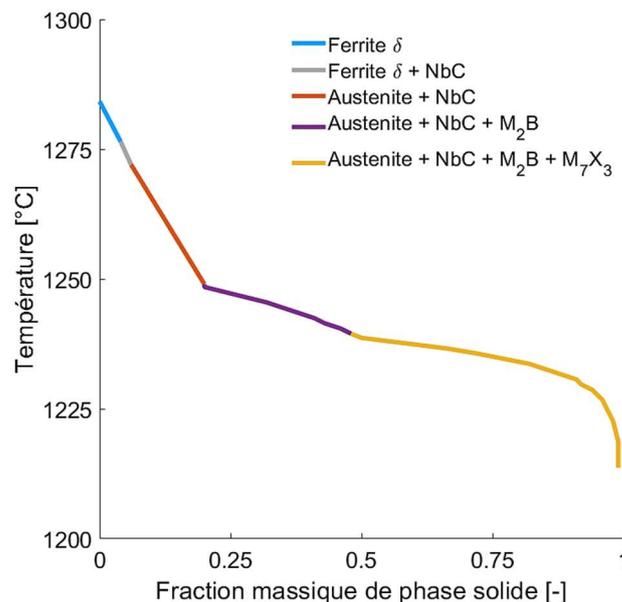


Figure IV-3 - Diagramme de solidification pour l'alliage AS2. Calcul Thermo-Calc, modèle de solidification de Scheil-Gulliver, base de données TCFE9.

Tableau IV-3 – Fractions en phases (en % mass.), en fin de solidification, d'après les prédictions thermodynamiques pour l'alliage AS2.

	Ferrite δ	Austénite	NbC	M ₂ B	M ₇ X ₃
AS2	5,9	75,1	1,2	10,8	6,1

Le diagramme de SG calculé avec Thermo-Calc peut être comparé, de manière qualitative, à un diagramme de solidification expérimental, qui a été réalisé par mesure de la température à l'aide d'un pyromètre à infrarouge lors de la solidification d'un lingot de AS2 dans la nacelle froide (Figure IV-4). Cette mesure est semi-quantitative en raison de l'émissivité de la surface dont la valeur est inconnue et qui peut varier lors du refroidissement, ce qui fausse les mesures de température. De plus, la vitesse de formation des phases solides n'est pas constante tout au long de la solidification. Cependant, il est intéressant de constater une première baisse assez rapide de température (entre 1505 et 1380°C) qui doit correspondre à la solidification des dendrites. Ensuite, deux paliers eutectiques sont observés à environ 1380 et 1280°C, caractérisés par un maintien de ces températures pendant plusieurs secondes. Notons que ces paliers sont nettement plus marqués que dans le cas de la courbe de solidification prévue par le calcul par le modèle de SG.

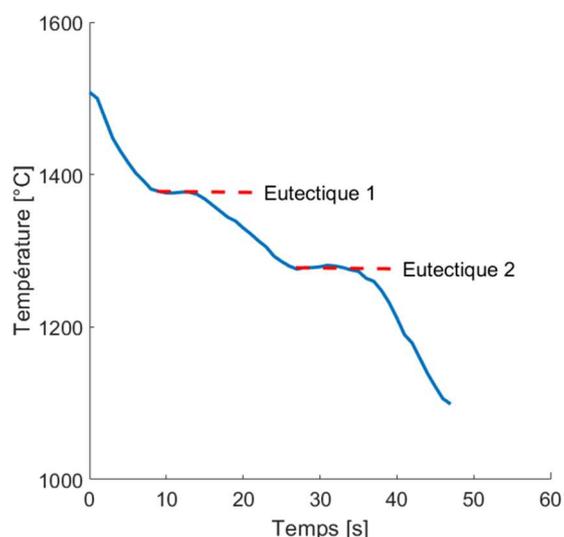


Figure IV-4 - Diagramme de solidification pour l'alliage AS2. Mesure pyrométrique au centre du lingot pendant la solidification.

La microstructure de l'alliage AS2 est montrée sur la Figure IV-5. L'alliage présente une structure coulée typique d'une composition hypoeutectique, complexe et multiéléments. La différence de composition entre ces phases est à l'origine de leur contraste en électrons rétrodiffusés. La zone notée « A », qui apparaît en gris clair, semble correspondre à des bras ou lobes de dendrites, et correspond ainsi vraisemblablement à la solidification primaire. En

fin de solidification, trois mélanges eutectiques se forment, constitués d'une partie semblable à la zone « A » et d'une phase dure (carbure ou borure) :

- La zone « A » correspond à la phase primaire et apparaît en gris clair ;
- La zone « B » représente l'eutectique majoritaire, dont la phase dure apparaît en gris foncé ;
- La zone « C » représente l'eutectique dont la phase dure apparaît en blanc ;
- La zone « D » représente l'eutectique dont la phase dure apparaît en noir.

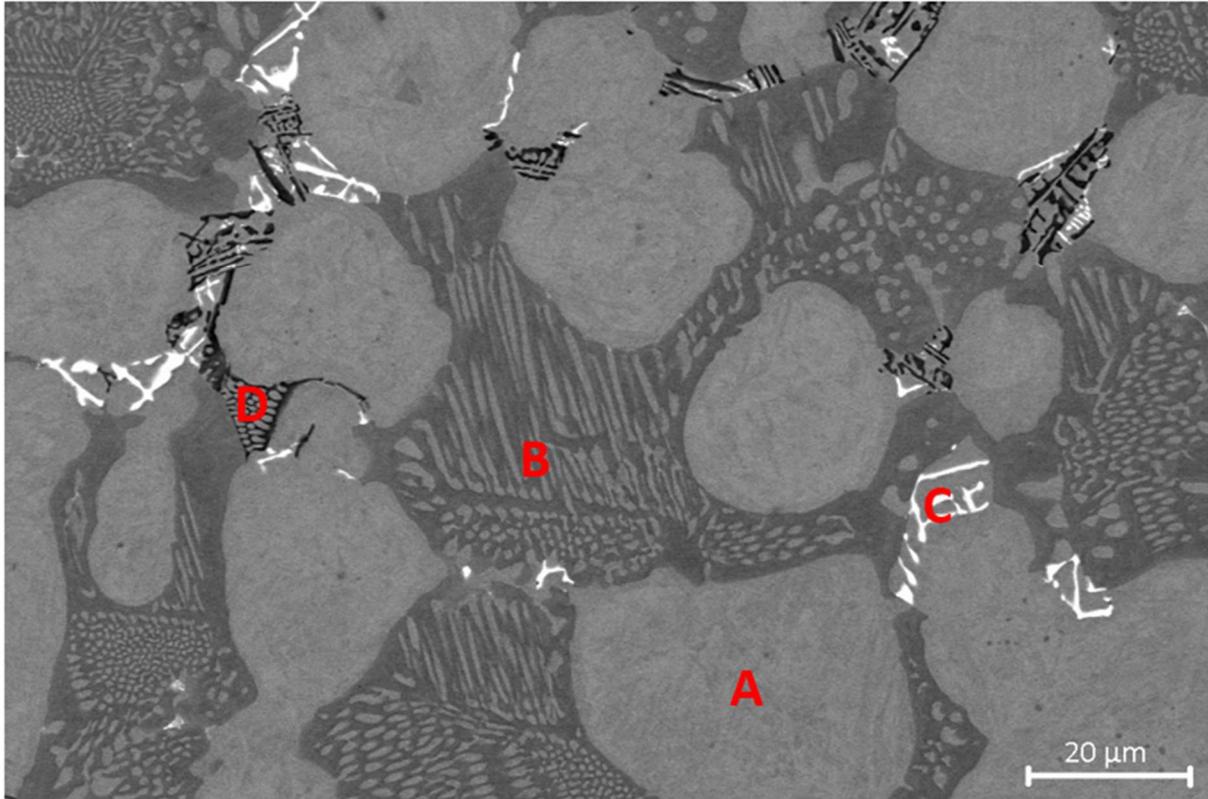


Figure IV-5 - Microstructure de l'alliage AS2. Image au MEB, contraste en électrons rétrodiffusés (BSE). La zone annotée A correspond aux dendrites, les zones décrites par des lettres B, C et D sont des mélanges eutectiques dont une des phases apparaît respectivement en gris foncé, blanc et noir.

Le diffractogramme des rayons X de l'alliage AS2 est présenté sur la Figure IV-6. On y constate la présence de quatre phases : l'austénite, la ferrite et deux carbures de type $M_{23}X_6$ et $(Mo,Nb)C$. La description détaillée des phases identifiées est donnée dans le Tableau IV-4.

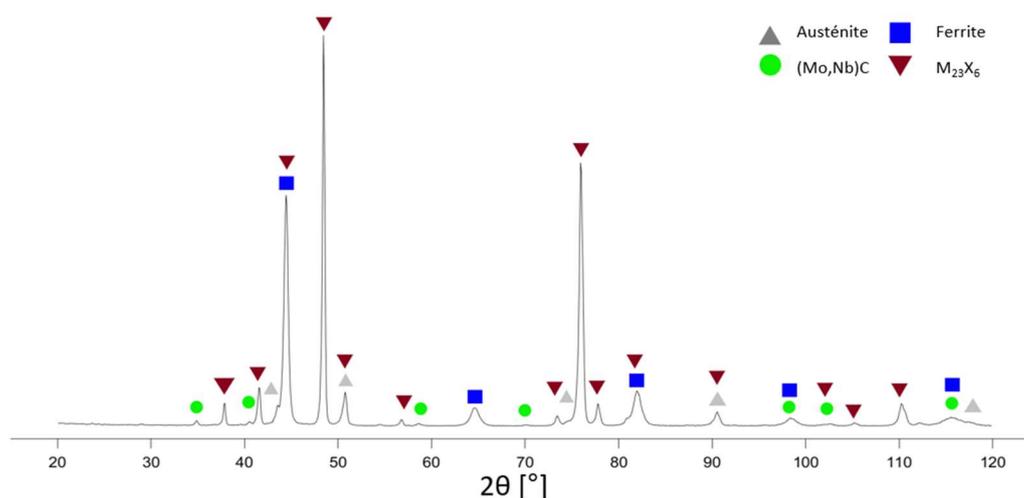


Figure IV-6 - Diffractogramme des rayons X de l'alliage AS2.

Tableau IV-4 - Description des phases identifiées sur le diffractogramme de l'alliage AS2 (Figure IV-6).

Phase	Structure	Paramètre de maille [nm]	Composition « générique »	N° de fiche PDF
Ferrite	$Im\bar{3}m$ (229)	$a = 0,287$	$Fe_{0.97}Mo_{0.03}$	04-004-2483
Austénite	$Fm\bar{3}m$ (225)	$a = 0,360$	Fe	04-014-0264
$M_{23}X_6$	$Fm\bar{3}m$ (225)	$a = 1,067$	$Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$	04-019-8564
(Mo,Nb)C	$Fm\bar{3}m$ (225)	$a = 0,446$	NbC	01-075-3087

Plusieurs différences entre les prédictions thermodynamiques et la microstructure réelle de AS2 sont constatées.

Dans un premier temps, l'analyse par DRX montre une présence importante de la phase $M_{23}X_6$, qui n'est pourtant pas prédite par le calcul thermodynamique. Si l'on peut se questionner sur la quantification de la fraction réelle de cette phase à partir d'une analyse sur un matériau massif, sa présence reste indéniable. À l'inverse, la phase dure majoritairement prédite, M_2B , n'apparaît pas sur le diffractogramme.

Ensuite, on constate sur le même diffractogramme une présence significative (non quantifiée pour des raisons évoquées précédemment) de la phase ferritique à température ambiante en quantité probablement plus importante que ce qui était attendu. D'après les prédictions, la quantité de ferrite δ formée en début de solidification n'est que de 5,9 % mass. ; de plus, au cours du refroidissement, cette phase devrait être transformée entièrement en austénite comme c'est le cas dans des alliages similaires, avec formation de phases secondaires mais pas de ferrite. La microstructure de notre alliage ne semble donc pas correspondre à ce schéma de transformation. Cette question sera traitée dans le paragraphe suivant.

L'identification des phases de l'alliage AS2 demande des analyses plus fines de chaque zone.

2.1.2. Structure des dendrites

La présence de ferrite identifiée par l'analyse en DRX suggère une quantité importante de cette phase. De plus, le contraste des zones dendritiques au MEB, ainsi que la cartographie EBSD (Figure IV-7) suggèrent une structure perturbée, non monophasée, de ces zones. Sur la base de ces éléments, des analyses plus approfondies de la structure d'une dendrite ont été réalisées par au MET, sur une lame prélevée au FIB. La Figure IV-8a montre une surprenante structuration interne de la dendrite : elle présente un mélange de grains sous forme de plaquettes, d'épaisseur de l'ordre de 200 nm, de ferrite et d'austénite. Une telle structure ne peut pas provenir de la solidification depuis le liquide, car la dendrite serait monocristalline, avec une orientation cristalline quasi identique en tous points. Ainsi, la dendrite observée a dû subir une transformation au cours du refroidissement, à l'état solide. Le diagramme de diffraction électronique (Figure IV-8b), montre la présence simultanée de ferrite et d'austénite, avec la relation d'orientation de Bain [145] : $(1\ 1\ 0)_{\text{CFC}} // (1\ 0\ 0)_{\text{CC}}$ et $[0\ 0\ 1]_{\text{CFC}} // [0\ 0\ 1]_{\text{CC}}$. Il est donc certain que cette structure provient d'une transformation de l'austénite pendant le refroidissement.

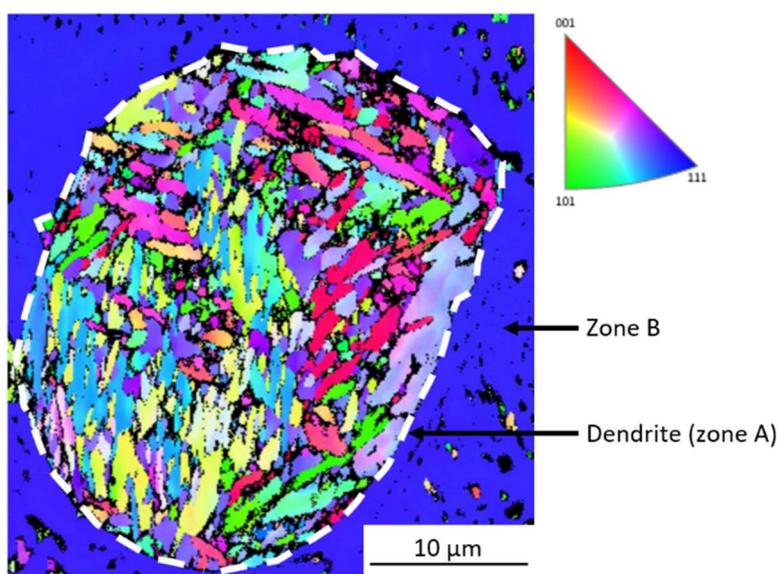


Figure IV-7 - Structure interne d'une dendrite de l'alliage AS2. Présence de grains de taille sub-micronique. La zone « bleue » correspond à l'eutectique de la zone « B » (cf. Figure IV-5). Cartographie EBSD en contraste d'orientation.

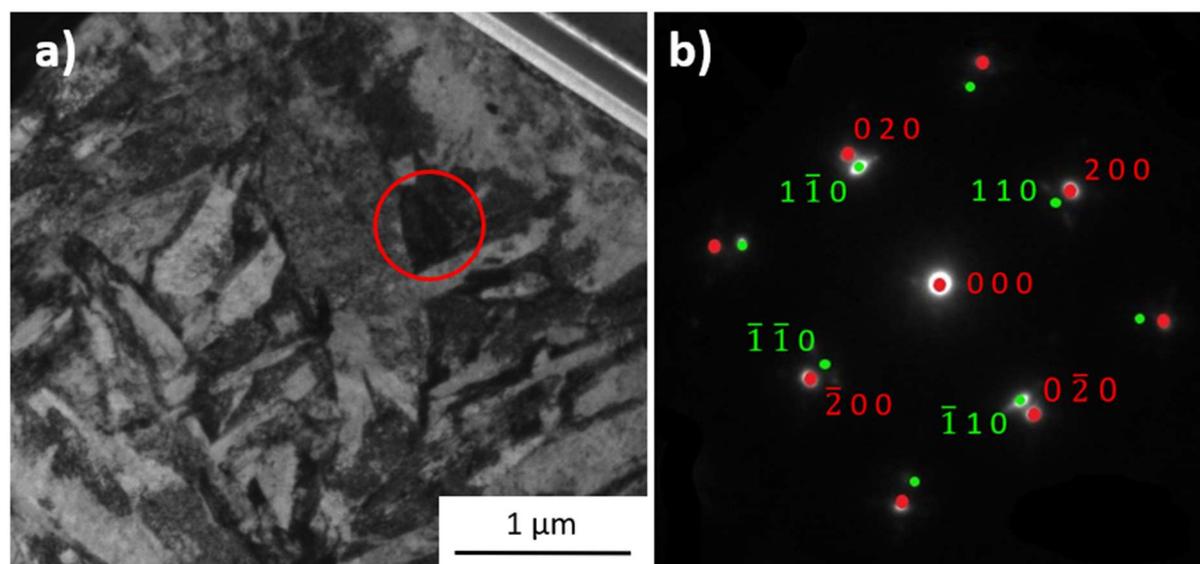


Figure IV-8 - a) Structuration submicronique d'une dendrite. Image MET en champ clair sur une lame prélevée au FIB. b) Diagramme de diffraction d'une zone représentée par un cercle rouge sur l'image a), montrant la présence simultanée de ferrite (en vert, axe de zone [0 0 1]) et d'austénite (en rouge, axe de zone [0 0 1]).

Notons enfin qu'une telle morphologie de l'austénite transformée, avec la présence de lattes (ou de plaquettes) peut être assimilée à la présence de martensite, comme ont pu l'observer Guo *et al.* [146] pour un acier martensitique en fabrication additive (*laser cladding*), ou DeMello *et al.* [147] pour un acier Cr-Mo coulé. Cependant, nos analyses par diffraction des rayons X ou par diffraction électronique n'ont pas permis d'identifier clairement la maille quadratique de la martensite et donc une transformation displacive de l'austénite. Cependant, au vu d'un refroidissement relativement lent de nos alliages à l'état solide, la diffusion du carbone semble possible, ce qui pourrait résulter en une martensite auto-revenue. En diffraction électronique, aucun carbure n'est observé dans les dendrites ; la présence d'une structure bainitique classique n'a donc pas été démontrée mais il existe des bainites sans carbures, partiellement transformées, dans lesquelles le carbone retourne dans l'austénite résiduelle en cours de transformation [148], résultant en une faible distorsion quadratique de la ferrite. Par la suite, le terme « ferrite » sera utilisé pour cette phase sans preuve formelle de la présence de ferrite, bainite ou martensite (auto-revenue).

2.1.3. Zone « B » : $M_{23}X_6$ ou M_2B ?

Le mélange eutectique de la zone « B » (Figure IV-5, dont un extrait est présenté sur la Figure IV-9a et une image MET sur la Figure IV-9b) constitue un élément de microstructure majeur de l'alliage AS2 puisqu'il en occupe un volume significatif (de l'ordre de 50%vol.) ; il se forme certainement dès la fin de solidification des dendrites primaires. Aussi, son identification est nécessaire afin de comprendre le comportement de l'alliage. Notons que selon les prédictions thermodynamiques ce mélange devrait contenir un borure, M_2B , non détecté par DRX.

En accord avec les résultats de la DRX, les diagrammes de diffraction électronique de la zone eutectique « B », dont un exemple est présenté sur la Figure IV-9c, montrent la présence d'une phase de type $M_{23}X_6$. L'unique orientation de cette phase (MET Figure IV-9a et EBSD Figure IV-7) sur des larges zones d'analyse confirme que la phase s'est formée depuis le liquide lors de la solidification et non à la suite d'une transformation de phases au refroidissement. La phase complémentaire à $M_{23}X_6$ dans cet eutectique est un mélange de ferrite et d'austénite, issu de la transformation au refroidissement de l'austénite primaire, comme cela a été identifié pour les dendrites dans le paragraphe précédent.

Cette observation confirme sans ambiguïté le désaccord entre la prédiction et l'analyse expérimentale de la phase dure de la zone « B ». La phase existante n'étant pas le borure M_2B , la question de la localisation du bore dans l'alliage s'est donc posée. Les analyses SAT (réalisées par M. Frédéric Danoix au GPM de Rouen) n'ont montré aucune trace de bore dans les dendrites. En revanche, cette même technique, utilisée pour l'analyse de l'eutectique de la zone « B » a permis d'identifier la phase dure, de type $M_{23}X_6$, comme étant un carbo-borure de composition atomique $Fe_{14}Cr_9B_3C_3$.

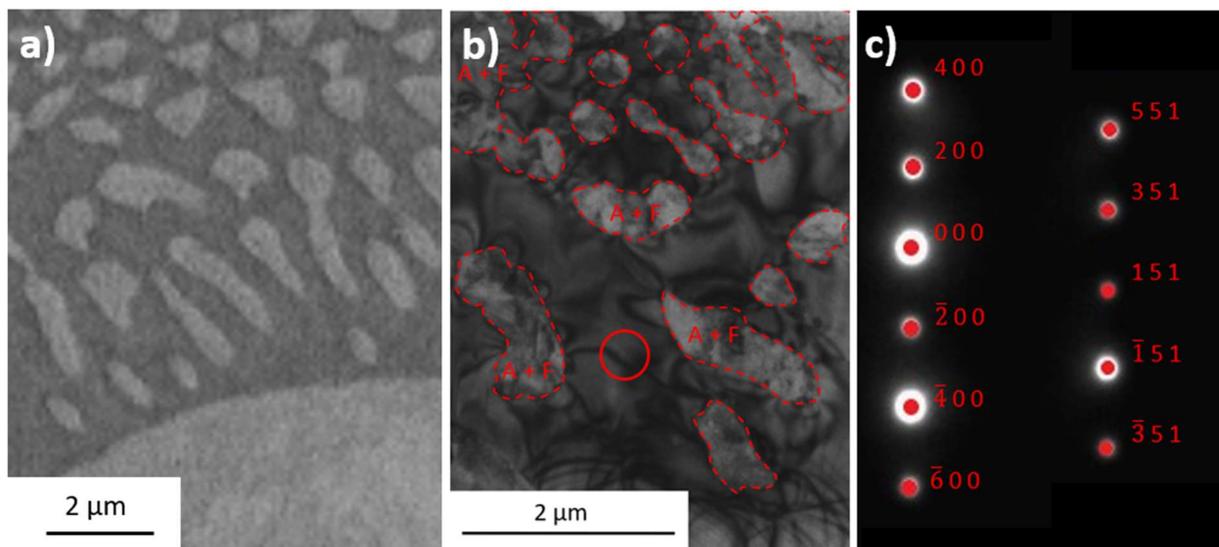


Figure IV-9 - a) Agrandissement de la zone « B » de la microstructure de l'alliage AS2. Image au MEB, contraste en électrons rétrodiffusés. b) Mélange eutectique de la zone « B » contenant une phase dure ($M_{23}X_6$) et la phase initialement austénitique (transformée au refroidissement en un mélange ferrite/austénite, cf. Figure IV-8), notée « A+F ». Image MET en champ clair sur une lame prélevée au FIB. c) Diagramme de diffraction électronique provenant de la zone représentée par un cercle rouge, identifiée comme une phase de type $M_{23}X_6$, orientée en axe de zone $[\bar{1} 0 5]$.

2.1.4. Mélanges eutectiques « C » et « D »

Le carbure de niobium (NbC), identifié par DRX, correspond à la phase « blanche » de la zone « C », observée au MEB avec un contraste en électrons rétrodiffusés. Cette phase, riche en éléments chimiques lourds dont la densité électronique est plus élevée que celle de la matrice, apparaît alors plus claire sur les images. Ce résultat est confirmé par l'analyse EDX présentée

sur la Figure IV-10 qui montre que le niobium est principalement concentré dans cette phase de la zone « C ».

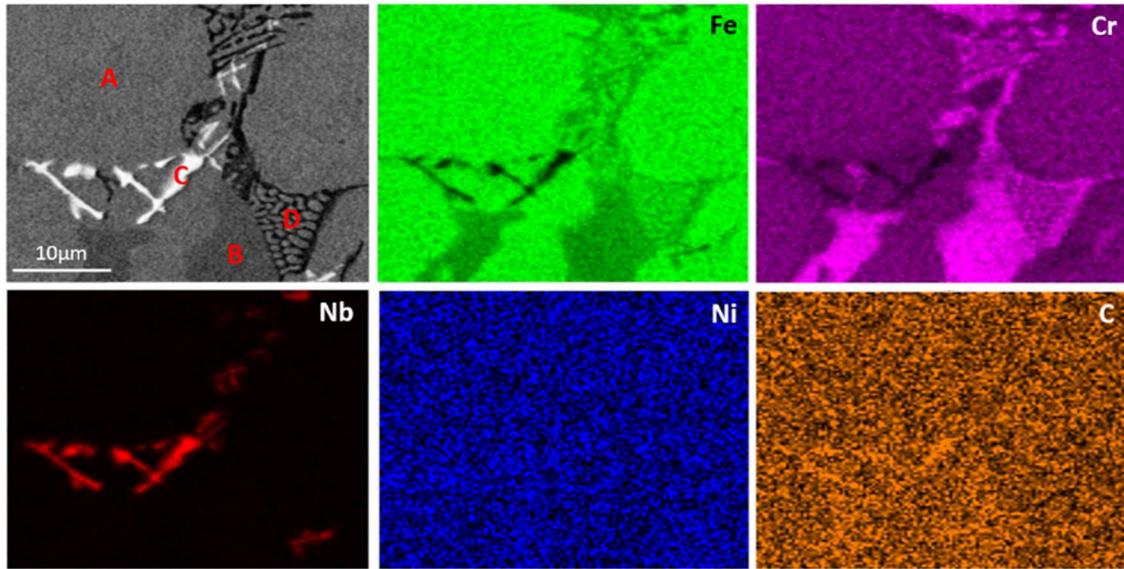


Figure IV-10 - Cartographies EDX de l'alliage AS2 pour les éléments Fe, Cr, Nb, Ni et C.

La phase dure de la zone « D » (Figure IV-11a), dont la présence n'est pas détectée par DRX, a été analysée à l'aide d'une lame FIB au MET (Figure IV-11b). Notons que cette phase présente un contraste sombre (« noir ») dans les images MEB avec un contraste en électrons rétrodiffusés, certainement dû à une densité électronique plus faible que dans les phases avoisinantes. Les diagrammes de diffraction de cette phase, dont un exemple est présenté sur la Figure IV-11c, montrent qu'il s'agit d'un carbure ou carbo-borure de type M_7X_3 . Comme précédemment, la « phase » qui complète ce mélange eutectique est une austénite primaire, transformée au refroidissement en un mélange de ferrite et d'austénite.

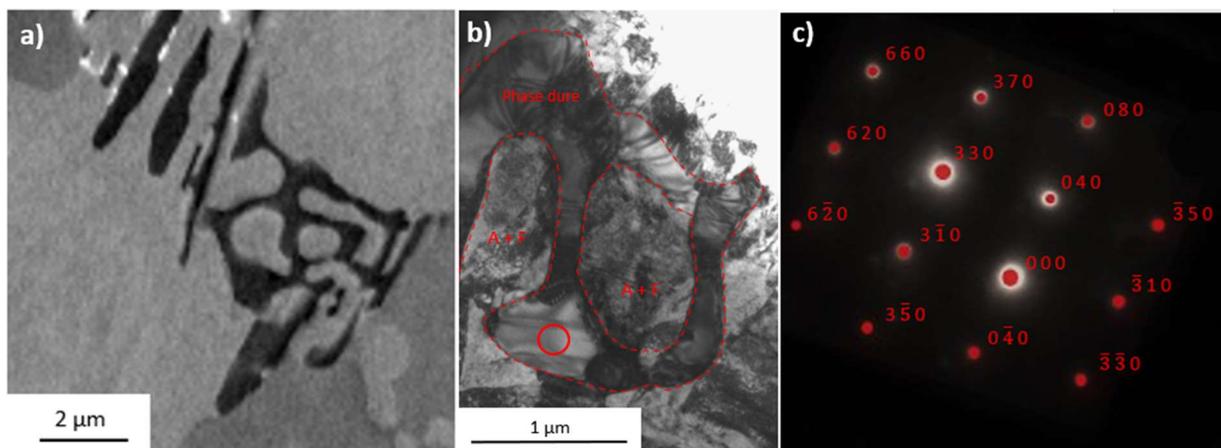


Figure IV-11 - a) Agrandissement de la zone « D » de la microstructure de AS2. Image au MEB, contraste en électrons rétrodiffusés. b) Mélange eutectique de la zone « D » contenant une phase dure (M_7X_3) et la phase initialement austénitique (transformée au refroidissement en un mélange ferrite/austénite, cf. Figure IV-8), noté « A+F ». Image MET en champ clair sur une lame prélevée au FIB. c) Diagramme de diffraction électronique provenant de la zone représentée par un cercle rouge, identifiée comme une phase de type M_7X_3 , orientée en axe de zone $[0\ 0\ 1]$.

2.2. Microstructure de AS1 par comparaison avec AS2

Le diagramme de solidification (SG) de AS1, présenté sur la Figure IV-12, diffère légèrement de celui de AS2. Les fractions de phases calculées sont répertoriées dans le Tableau IV-5. Deux principales différences par rapport à l'alliage AS2 sont identifiées : (1) la solidification de faibles quantités (1,2 % mass.) d'un carbure de type NbC en tant que première phase solide, avant même la ferrite δ et l'austénite et (2) la présence d'une dizaine de pourcents massiques de $M_{23}X_6$. Notons que le début de solidification de cette phase se situe à quelques degrés à peine au-dessus de la température calculée du début de formation de M_2B (1225°C pour $M_{23}X_6$ et 1222°C pour M_2B).

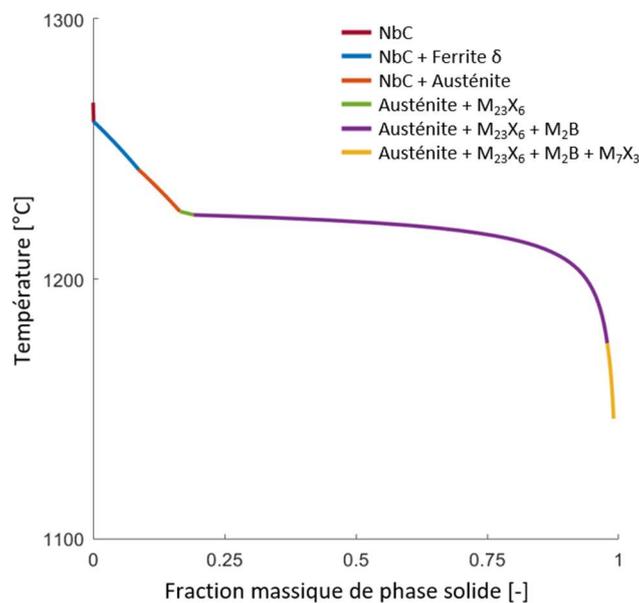


Figure IV-12 - Diagramme de solidification pour l'alliage AS1. Calcul Thermo-Calc, modèle de solidification de Scheil-Gulliver, base de données TCFE9.

Tableau IV-5 - Fractions en phases (en % mass.), en fin de solidification, d'après les prédictions thermodynamiques pour l'alliage AS1.

	Ferrite δ	Austénite	NbC	$M_{23}X_6$	M_2B	M_7X_3
AS1	8,3	66,6	1,2	12,7	10,2	0,1

La microstructure de l'alliage AS1 est présentée sur la Figure IV-13. Similairement à ce qui a été observé pour AS2, cet alliage est constitué de quatre phases : une « phase » sous forme de dendrites ainsi que trois phases dures qui prennent part dans chacun des trois mélanges eutectiques, dont la phase complémentaire est la « phase » composant également les dendrites. L'image MEB en électrons rétrodiffusés montre la même différence de contraste dans les dendrites, comme cela avait été observé dans l'alliage AS2. On peut donc penser que l'austénite formée lors de la solidification des dendrites se transforme partiellement en ferrite lors du refroidissement. La cartographie d'orientation présentée en Figure IV-14 est

semblable à celle présentée pour l'alliage AS2 (Figure IV-7), laissant apparaître des grains de taille submicronique dans les dendrites. Les phases identifiées par la DRX (Figure IV-15 et Tableau IV-6) sont identiques à celles de l'alliage AS2. La présence de ferrite et d'austénite dans l'analyse par DRX laisse penser que le même mécanisme de transformation des dendrites au refroidissement se produit. Les analyses en EDX couplées au MEB (Figure IV-16) ont permis de mettre en évidence une forte teneur en niobium dans la phase apparaissant en blanc, que l'on identifie comme le carbure NbC ; les phases « grise » et « noire » sont riches en chrome et carbone.

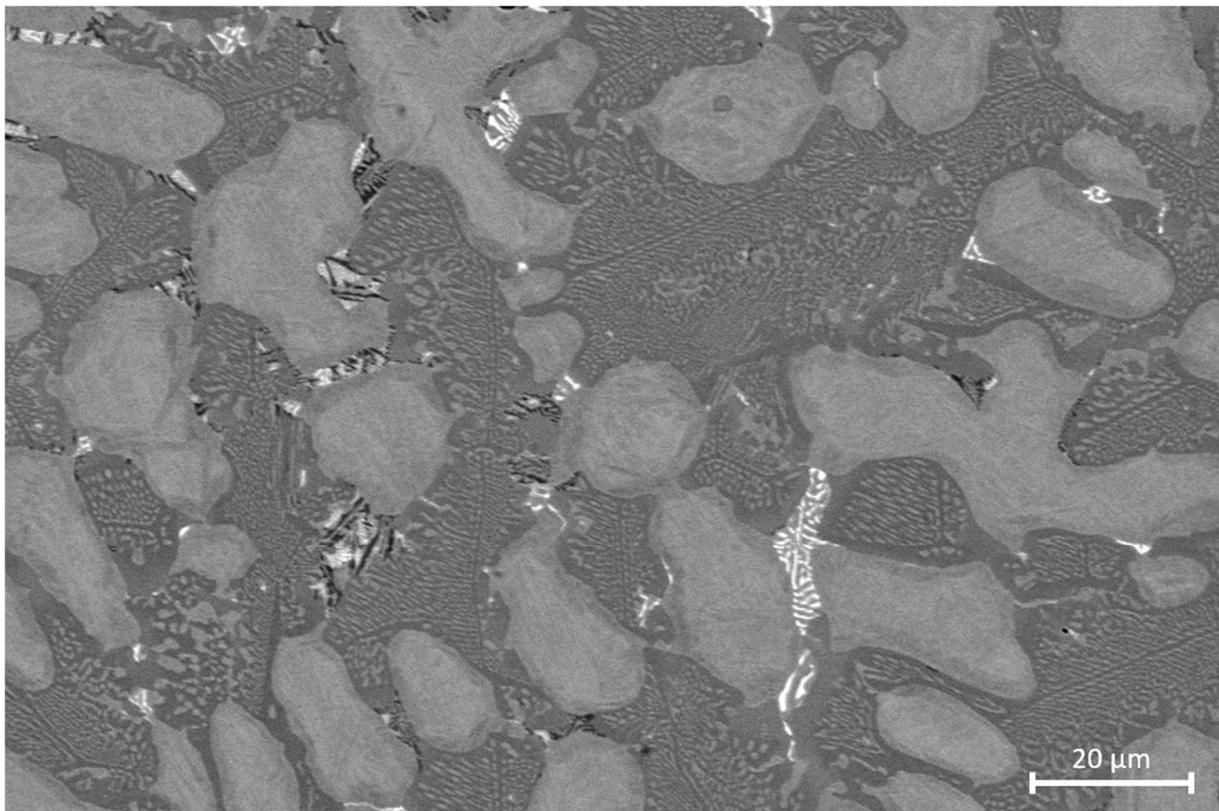


Figure IV-13 - Microstructure de l'alliage AS1. Image au MEB, contraste en électrons rétrodiffusés (BSE).

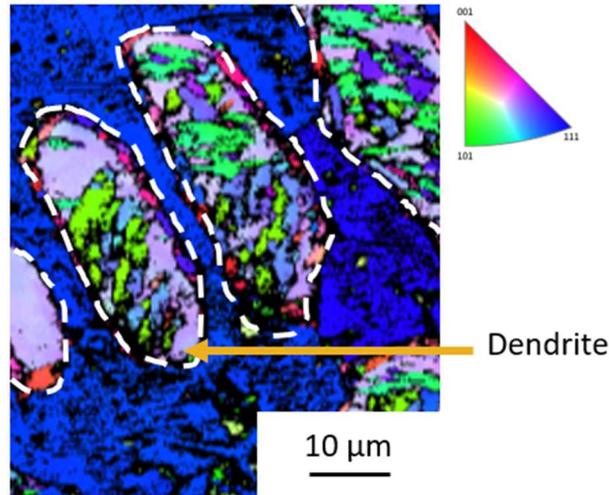


Figure IV-14 - Structure interne d'une dendrite de l'alliage AS1. Présence de grains de taille sub-micronique. La zone bleue correspond à de l'eutectique majoritaire. Cartographie EBSD en contraste d'orientation.

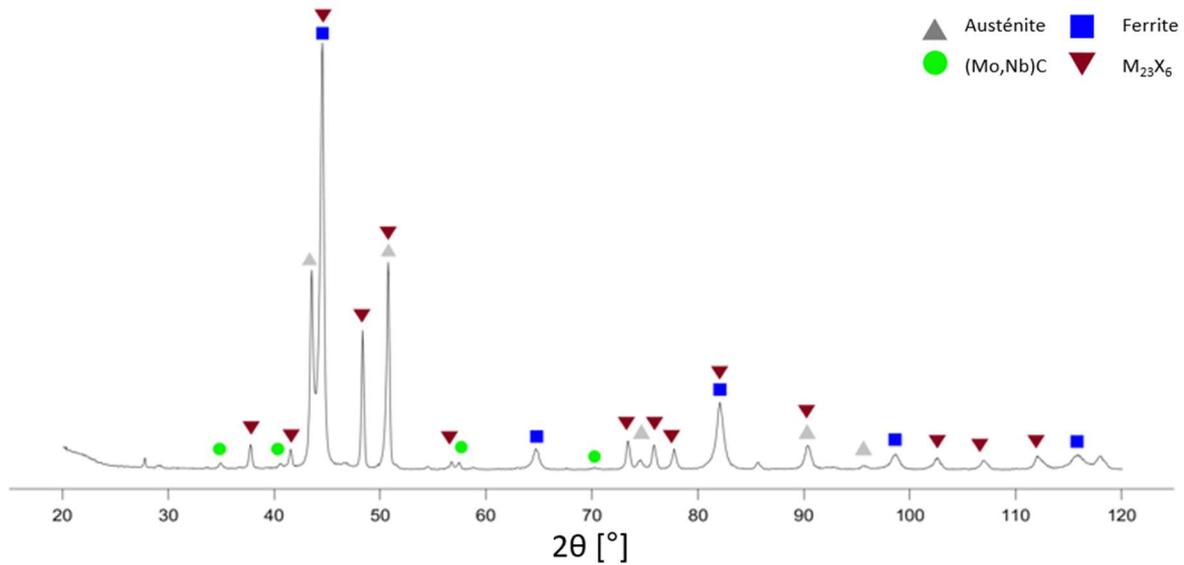


Figure IV-15 - Diffractogramme des rayons X de l'alliage AS1.

Tableau IV-6 - Description des phases identifiées sur le diffractogramme de l'alliage AS1 (cf. Figure IV-15).

Phase	Structure	Paramètre de maille [nm]	Composition « générique »	N° de fiche PDF
Ferrite	$Im\bar{3}m$ (229)	$a = 0,287$	$Fe_{0.97}Mo_{0.03}$	04-004-2483
Austénite	$Fm\bar{3}m$ (225)	$a = 0,360$	Fe	04-014-0264
$M_{23}X_6$	$Fm\bar{3}m$ (225)	$a = 1,067$	$Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$	04-019-8564
(Mo,Nb)C	$Fm\bar{3}m$ (225)	$a = 0,446$	NbC	01-075-3087

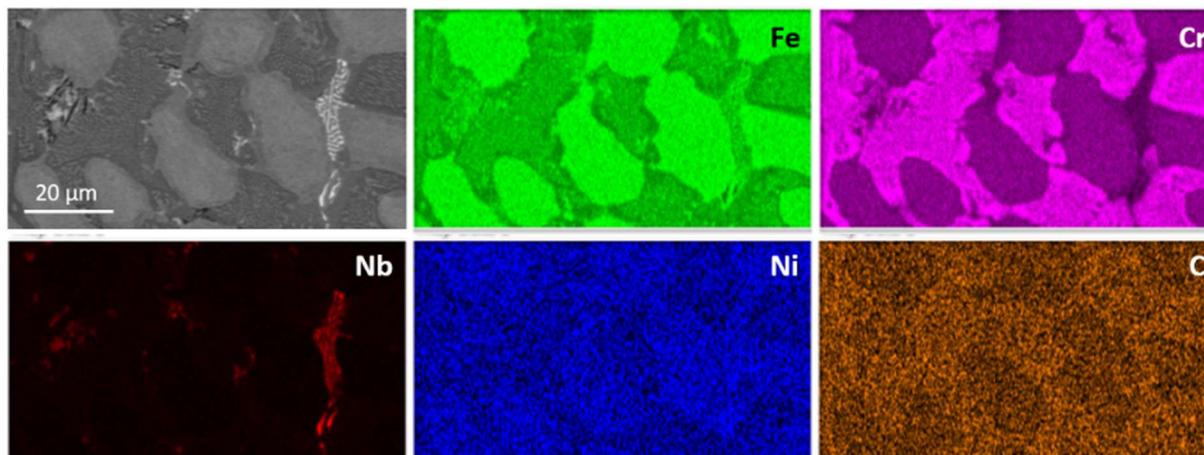


Figure IV-16 - Cartographies EDX de l'alliage AS1 pour les éléments Fe, Cr, Nb, Ni et C.

Dans l'alliage AS1, la phase M_2B n'est pas observée. Cependant, contrairement à l'alliage AS2, une dizaine de pourcents massiques de la phase $M_{23}X_6$ est prédite et observée dans l'alliage AS1. Comme dans AS2, les dendrites se sont décomposées lors du refroidissement en un mélange de grains austénitiques et ferritiques de taille submicronique. Ainsi, les deux alliages, AS1 et AS2, ont des points communs et partagent des divergences entre les prédictions et les observations.

3. Prédiction versus étude expérimentale : discussion des différences observées

3.1. Chemin de solidification

Face à de nombreuses divergences constatées entre les prédictions et les observations expérimentales, nous nous proposons d'analyser le chemin de solidification d'un alliage en comparant les deux ensembles des données : numériques (diagramme de SG) et expérimentales (analyses DRX, MEB, MET). L'analyse sera ici présentée pour l'alliage AS2 mais un raisonnement similaire peut s'appliquer à l'alliage AS1. Les résultats des prédictions thermodynamiques et de l'analyse microstructurale de l'alliage AS2 sont résumés dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7 - Comparaison des phases prédites et observées pour l'alliage AS2. Les phases dures sont inscrites dans l'ordre d'apparition lors du refroidissement.

	Prédictions	Observations
Matrice	Ferrite δ et austénite	Austénite et ferrite α
Phases dures	NbC, M_2B , M_7X_3	$M_{23}X_6$, M_7X_3 , NbC

En premier lieu, selon le modèle de SG, les dendrites se forment avec la solidification de ferrite δ suivie par celle de l'austénite. Les observations expérimentales effectuées ne permettent pas de conclure sur la nature de cette première phase. Si la morphologie observée à température ambiante ne donne pas de preuve de la présence de ferrite δ à haute température, son absence peut résulter de sa transformation en austénite lors du refroidissement ; rappelons qu'un tel résultat serait en accord avec nos attentes. Ensuite, dans le même temps que la croissance des dendrites austénitiques, un premier mélange eutectique est prédit, constitué de la phase dure M_2B et d'austénite ; or dans l'alliage réel, l'eutectique majoritaire est composé d'austénite et d'un carbo-borure de type $M_{23}X_6$, de composition $(Fe,Cr)_{23}(C,B)_6$. En fin de solidification de l'alliage réel, les deux derniers mélanges eutectiques se forment, constitués d'austénite et respectivement d'un carbure de type NbC et d'un carbure riche en chrome de type M_7X_3 . Notons que les prédictions du modèle montrent correctement la présence de M_7X_3 en fin de solidification ; en revanche, elles désignent le carbure NbC comme première phase à solidifier. Cependant, la morphologie observée nous amène à penser que cette phase est formée en fin de solidification, dans un mélange eutectique avec la phase austénitique.

Enfin, dans l'alliage réel, après solidification complète et au cours du refroidissement, l'austénite présente dans les dendrites et mélanges eutectiques se transforme partiellement, faisant apparaître de la ferrite. Notons qu'une des principales hypothèses du modèle de solidification de SG statue que toute phase solide formée conserve sa structure et sa composition jusqu'à température ambiante. Aucune transformation de phases au refroidissement n'est donc prise en compte. Cependant, l'observation de la transformation de l'austénite indique un manque de stabilité de cette phase à l'état solide. Dans le chapitre précédent, la température M_s calculée pour l'alliage AS2 devait assurer la présence d'austénite à température ambiante et l'absence de transformation lors du refroidissement. Ces résultats sont donc en désaccord avec le modèle de l'effet TRIP qui semble sous-estimer la température M_s .

Il est important de constater que l'ordre de solidification et la nature des phases ne sont pas non plus en accord avec les prédictions thermodynamiques. Ce point fera l'objet d'une analyse

ultérieure. Plusieurs hypothèses sont formulées ci-après afin d'expliquer ces divergences entre les résultats numériques et expérimentaux.

3.2. Sources possibles des divergences constatées

3.2.1. Alliages réels : composition et vitesse de refroidissement

Tout d'abord, la composition chimique réelle de nos alliages, légèrement différente de la composition souhaitée, pourrait éventuellement modifier la stabilité des phases. Cependant, les prédictions thermodynamiques ont été refaites avec les compositions réelles des alliages. De plus, la seule différence importante consiste en une teneur en bore supérieure (1,2 % mass. au lieu de 1 %). Ceci pourrait renforcer la stabilité des borures ; or, c'est le phénomène contraire qui est observé : le borure prédit est remplacé en réalité par une phase de type carbo-borure, de stœchiométrie et de structure différente.

Ensuite, il est justifié de se questionner sur les conditions de solidification de nos alliages, notamment en termes de différences de vitesse de refroidissement, par rapport aux conditions décrites dans le modèle de Scheil-Gulliver, qui supposent un refroidissement suffisamment rapide pour éviter la diffusion dans le solide mais suffisamment lent pour permettre l'homogénéité du liquide à chaque instant. Pour tester cette dernière hypothèse, nous nous servons d'un alliage de référence de cette étude, FeCrB-SE (dont la composition est basée sur des travaux de Yoo *et al.* [65]), coulé dans les mêmes conditions que AS1 et AS2. Sa microstructure a été caractérisée et comparée aux prédictions (Figure IV-17 et Figure IV-18). Les analyses en DRX (Figure IV-19), montrent la présence d'austénite et de ferrite ainsi que celle de deux phases dures, M_7C_3 et M_2B . La nature des phases dures composant les mélanges eutectiques concorde avec les prédictions par le modèle de SG présentées sur la Figure IV-18, mais la présence de ferrite n'est pas prédite par Thermo-Calc. Cependant, Yoo *et al.* ont observé que cet alliage comportait de la martensite après élaboration par fusion à l'arc. La ferrite et la martensite ayant des structures cristallines proches, il est difficile de les différencier en DRX mais de toute manière, cette phase se forme par transformation à l'état solide au refroidissement et ne peut donc pas être présente dans la simulation de la solidification du lingot.

Ainsi, étant donné que, dans certains alliages élaborés au laboratoire, la structure de solidification réelle est correctement décrite par le modèle de solidification de SG, les conditions de solidification de nos alliages semblent en accord avec les hypothèses du modèle. L'absence de M_2B dans les lingots de AS1 et AS2, alors que cette phase est prédite, ne peut donc pas provenir du procédé d'élaboration des alliages.

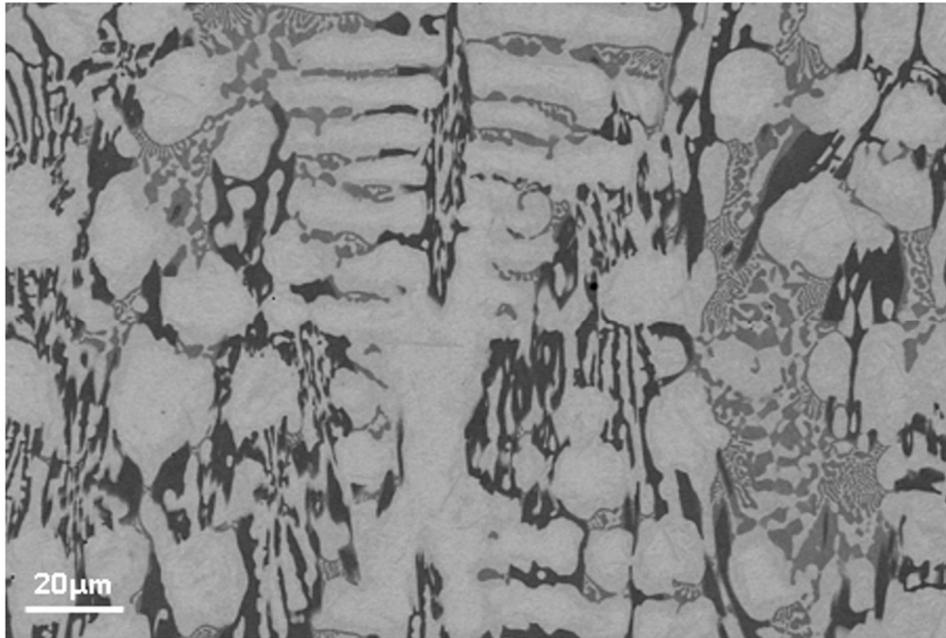


Figure IV-17 - Microstructure de l'alliage FeCrB-SE. Image au MEB, contraste en électrons rétrodiffusés (BSE).

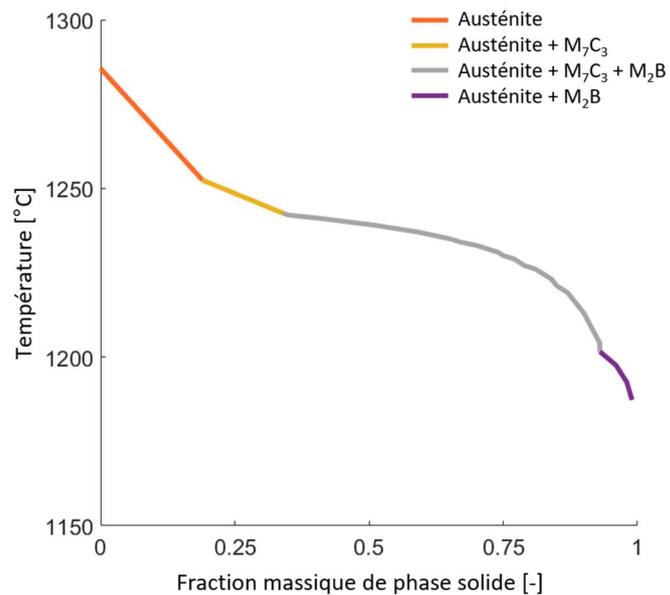


Figure IV-18 - Diagramme de solidification pour l'alliage FeCrB-SE. Calcul Thermo-Calc, modèle de solidification de Scheil-Gulliver, base de données TCFE9.

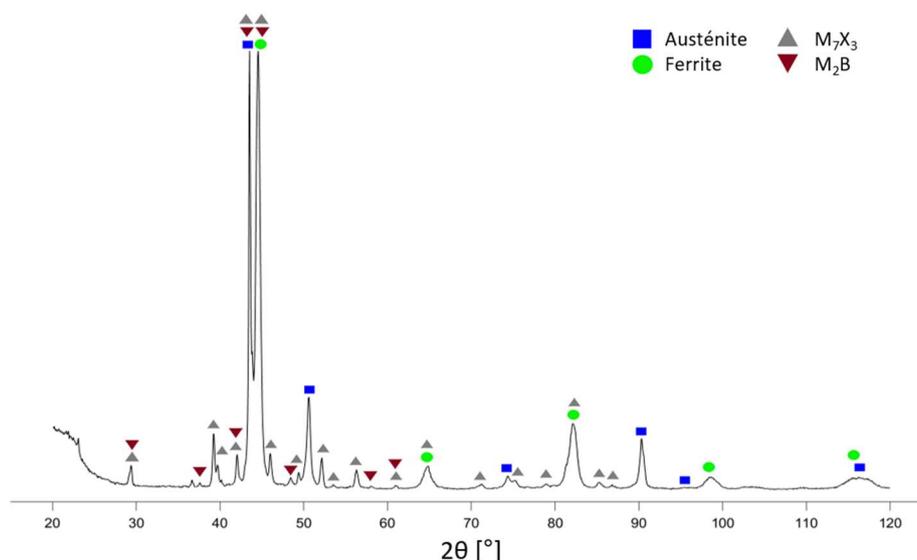


Figure IV-19 - Diffractogramme aux rayons X de l'alliage FeCrB-SE.

3.2.2. Pertinence de la base de données thermodynamiques

Nous nous sommes intéressés à la validité des descriptions des phases en présence, prédites ou observées, dans les bases de données du logiciel Thermo-Calc. Tout d'abord, nous avons cherché à savoir si, les phases nommées « M₂₃C₆ » et « M₇C₃ » dans la base de données TCFE9, peuvent accepter la présence de bore. Si tel n'était pas le cas, la stabilité d'une phase riche en bore, comme M₂B ou MB, pourrait se trouver « forcée » dans le calcul, tout simplement car le bore doit être placé dans une phase. Cependant, cette hypothèse a pu être facilement infirmée : selon les informations de la base de données TCFE9 et en ne considérant que les éléments présents dans nos alliages, peuvent entrer dans la composition de ces phases : (Ni,Fe,Mn,Cr,Mo)₂₃(C,B)₆ et (Si,Ni,Fe,Mn,Mo,Cr,Nb)₇(C,B)₃. De plus, selon les prédictions de la structure de AS1, on trouve 1,7 % at. de bore dans la phase M₂₃X₆, ce qui montre que cette phase peut accepter du bore dans les simulations. Toutefois, dans la fiche technique de la base de données TCFE9⁷, qui recense les diagrammes ternaires au moins partiellement renseignés, le système ternaire B-C-Cr n'est pas présent. Cela peut expliquer la difficulté à prédire le carbo-borure de chrome Cr₂₃(C,B)₆.

3.2.3. Effet de NbC primaire sur la stabilité des phases au bore

La formation du carbure de niobium NbC est prédite en début de solidification. Cependant, l'analyse de la microstructure et de la morphologie des phases montre que NbC ne se forme qu'en fin de solidification. Ce carbure, s'il se formait en premier, modifierait légèrement la composition du bain liquide lors de l'apparition de l'austénite et du premier eutectique : il l'appauvrirait en carbone et l'enrichirait en bore. Il est donc raisonnable d'évaluer si cette

⁷ Notons enfin que le système ternaire B-C-Cr n'est pas non plus décrit dans la version la plus récente de la base de données thermodynamiques (TCFE12).

différence pourrait modifier la stabilité de la phase dure dans l'eutectique, en faveur du borure M_2B . Pour étudier cet effet, nous avons supprimé le niobium de la composition de l'alliage AS2 en le remplaçant par du fer. Le diagramme de solidification (SG) de ce « nouvel » alliage est présenté sur la Figure IV-20. En premier lieu, et en comparaison avec la Figure IV-3, la formation de ferrite δ en début de solidification n'apparaît plus. Ensuite, outre l'absence du carbure de niobium, la suite de la solidification reste inchangée, avec la formation d'austénite, et de deux phases dures, M_2B et M_7C_3 . Le niobium et la prédiction précoce du carbure de niobium ne semblent donc pas influencer, dans le calcul, la formation de M_2B au lieu de $M_{23}X_6$.

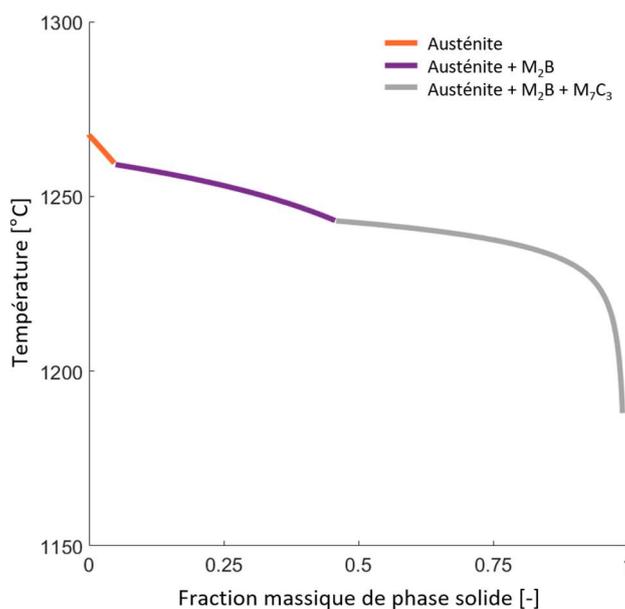


Figure IV-20 - Diagramme de solidification pour l'alliage basé sur la composition de l'alliage AS2 sans niobium. Calcul Thermo-Calc, modèle de solidification de Scheil-Gulliver, base de données TCFE9.

3.3. Prédiction en interdisant la phase M_2B

N'ayant pas de réponse claire pour expliquer les différences entre le calcul et l'observation expérimentale, nous nous tournerons dans un premier temps vers une solution pragmatique : nous interdrons, dans la simulation par le modèle de SG, la présence de la phase M_2B . De nouvelles simulations thermodynamiques ont ainsi été réalisées en modifiant les paramètres du logiciel Thermo-Calc. La démarche a été d'interdire la formation de la phase M_2B (correspondant à deux phases nommées $M2B_CB$ et $M2B_C16$ dans la base de données thermodynamiques TCFE9). Les diagrammes de Scheil-Gulliver ainsi obtenus pour les alliages AS1 et AS2 sont présentés sur la Figure IV-21.

Le début de la solidification reste inchangé par rapport aux simulations précédentes ; les différences observées entre les diagrammes de Scheil-Gulliver n'apparaissent donc qu'à partir de la température à laquelle la phase M_2B devrait se former (1248°C). Les prédictions indiquent que la solidification se termine par la formation de deux phases dures, $M_{23}X_6$ et MB . Ces phases sont accompagnées de la formation d'austénite, ce qui peut se traduire comme

des mélanges eutectiques d'une phase dure et d'austénite. La fraction de chaque phase est donnée dans le Tableau IV-5. Une forte diminution de la quantité de solution solide (ferrite δ et austénite) est observée. Ce changement est accompagné d'une augmentation de la fraction en phases dures.

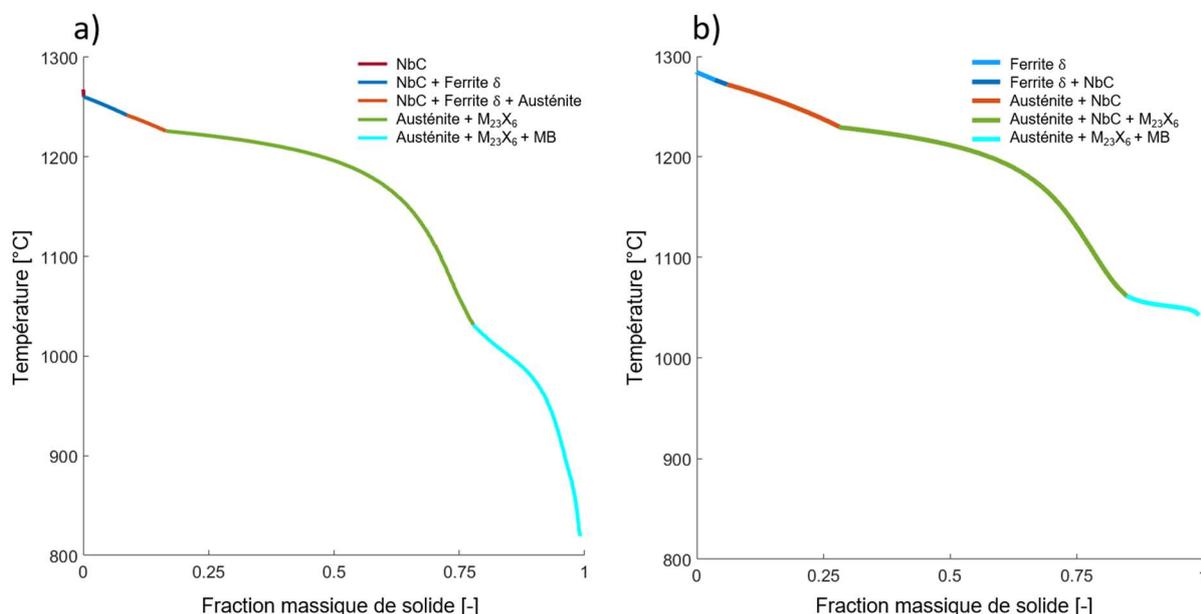


Figure IV-21 – Diagrammes de solidification des alliages a) AS1 et b) AS2, en interdisant la formation des phases M_2B ($M2B_CB$ et $M2B_C16$). Calcul Thermo-Calc, modèle de solidification de Scheil-Gulliver, base de données TCFE9.

Tableau I-6 - Fractions en phases (en % mass.), d'après les prédictions thermodynamiques, en interdisant la phase M_2B , pour les alliages AS1 et AS2.

	Ferrite δ	Austénite	NbC	$M_{23}X_6$	MB
AS1	8,3	58,9	1,2	29,9	1,7
AS2	5,9	59,0	1,4	32,1	1,6

Ces prédictions sont plus proches des observations en termes de phases dures. De même, la forme de la courbe de solidification de l'alliage AS2 ainsi calculée, contenant deux plateaux (autour de 1230 et 1080 °C), est plus proche de la courbe expérimentale (Figure IV-4). Cependant, une erreur persiste toujours avec la prédiction d'une faible quantité de borure de type MB en fin de solidification, au lieu de la phase M_7X_3 . Comme il a été vu précédemment, malgré l'acceptation de bore dans la phase $M_{23}X_6$ ou M_7X_3 , le ternaire B-C-Cr n'étant pas décrit dans la base de données TCFE9 (et plus récentes), la prédiction d'un carbo-borure de chrome est incertaine. L'erreur globale est cependant réduite, dans la mesure où elle concerne des phases mineures.

4. Caractérisation mécanique

4.1. Dureté

La microdureté des alliages AS1 et AS2 a été mesurée (sous une charge de 50 g) séparément pour les zones « A » (dendrites) et « B » (mélange eutectique $M_{23}X_6$ /matrice). Les résultats sont présentés sur la Figure IV-22. Ces mesures révèlent une dureté élevée des dendrites (455 et 645 HV pour AS1 et AS2, respectivement). La structure submicronique des dendrites est probablement à l'origine de ces valeurs élevées⁸.

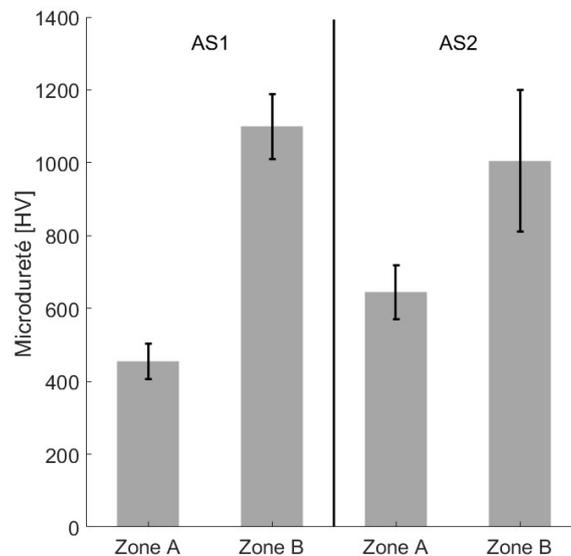


Figure IV-22 - Microdureté de la zone « A » (dendrite) et de la zone « B » (eutectique $M_{23}X_6$ /matrice) pour les alliages AS1 et AS2. Mesures réalisées sous charge de 50g. Les résultats présentent les valeurs moyennes sur une dizaine des mesures.

La dureté macroscopique (sous une charge de 10 kgf) de nos alliages a été tracée en fonction de la dureté prédite par le modèle (Figure IV-23 et Tableau IV-8). Ces résultats sont complétés par des mesures réalisées pour l'alliage FeCrB-SE qui a été choisi comme référence des alliages au bore pour cette étude. Un très bon accord est constaté entre les mesures et les prédictions. Pour les alliages AS1 et AS2, il pourrait sembler surprenant de constater un bon accord mesure/prédiction alors que la microstructure observée est différente de celle attendue. Néanmoins, il convient de rappeler que les modèles microstructuraux et de dureté sont indépendants et reposent sur des principes différents : si la thermodynamique prédictive

⁸ Notons aussi que cette dureté très élevée de la dendrite primaire paraissait surprenante et intéressante, puisqu'un alliage massif de sa composition chimique pourrait présenter un fort potentiel en termes de propriétés mécaniques. Ainsi, en marge de la présente étude, la composition des dendrites de AS2 (Fe-Cr-Ni-Si-C) a été déterminée par des analyses en sonde atomique tomographique (SAT) au GPM (Rouen). Un alliage de cette composition a été élaboré et étudié (dans le cadre d'un projet étudiant puis d'un stage de Master [149]) afin de reproduire, par un traitement thermique, cette structuration des dendrites et d'évaluer le comportement mécanique de l'alliage.

produit des résultats partiellement erronés pour des raisons précédemment évoquées, la fouille de données ne s'appuie quant à elle que sur la composition et semble ainsi capable de prédire correctement la dureté pour une variété de microstructures. La dureté macroscopique de l'alliage résulte d'une réponse mécanique des deux parties principales des structures observées : les dendrites primaires et les mélanges eutectiques. Ces derniers présentent une dureté nettement supérieure à celle des dendrites ; l'ensemble résulte en une dureté intermédiaire.

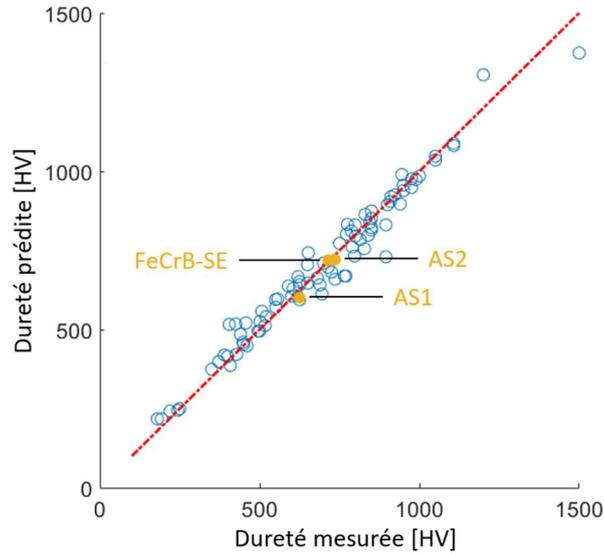


Figure IV-23 - Dureté macroscopique (en HV) pour les alliages AS1, AS2 et FeCrB-SE : comparaison des mesures avec les prédictions du modèle de dureté. Mesures réalisées sous une charge de 10 kgf. Les résultats présentés sont les valeurs moyennes de dix mesures. Les points bleus sont les alliages de la base de données (cf. Chapitre III.1.2.2.b)

Tableau IV-8 - Valeurs de dureté (prédiction et mesures, en HV) pour les alliages AS1, AS2 et FeCrB-SE. Mesures réalisées sous une charge de 10kgf. Les résultats présentés sont les moyennes de dix mesures.

	Prédiction	Mesure
AS1	631	625 ± 15
AS2	721	735 ± 40
FeCrB-SE	719	715 ± 36

4.2. Compression à chaud

Des essais de compression des deux alliages conçus (AS1 et AS2) et de deux références (FeCrB-SE et Stellite 6) ont été réalisés à différentes températures : 25°C (Figure IV-25), 100°C (Figure IV-26) et 180°C.



Figure IV-24 - Éprouvettes de compression cylindriques de l'alliage AS2, avant et après essais de compression à différentes températures (25 et 180°C).

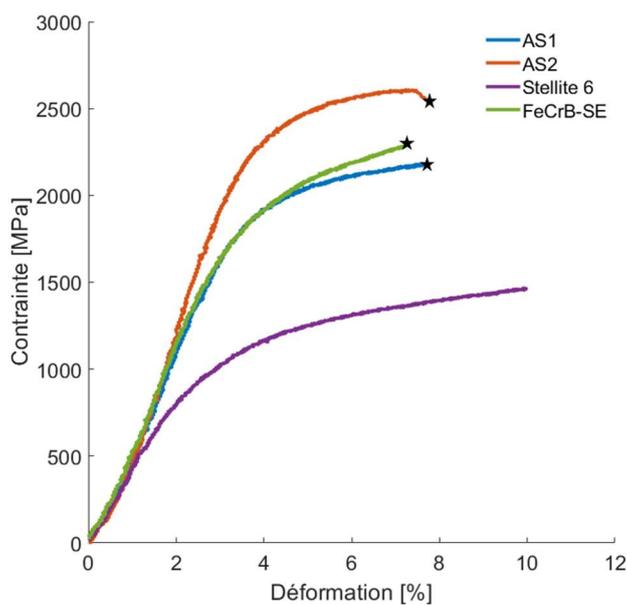


Figure IV-25 - Courbes de compression des alliages AS1, AS2, Stellite 6 et FeCrB-SE à 25°C. L'étoile noire symbolise que l'échantillon a rompu avant d'atteindre les 10 % de déformation imposés.

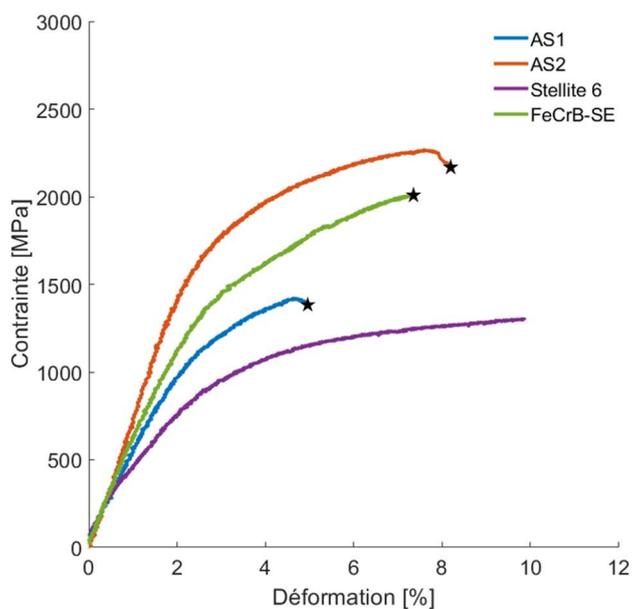


Figure IV-26 - Courbes de compression des alliages AS1, AS2, Stellite 6 et FeCrB-SE à 100°C. L'étoile noire symbolise que l'échantillon a rompu avant d'atteindre les 10 % de déformation imposés.

Tout d'abord, on constate pour les alliages contenant du bore (AS1, AS2 et FeCrB-SE) que leur rupture se produit prématurément en comparaison à la Stellite 6, bien avant d'atteindre la déformation imposée de 10 %. Cependant, la présence d'un début de déformation plastique de ces alliages permet d'estimer une valeur de leur limite d'élasticité conventionnelle ($R_{p0,2}$), reportée dans le Tableau IV-9 et sur la Figure IV-27 en fonction de la température de l'essai et de l'alliage testé. En effet, ces trois alliages contenant du bore présentent une limite d'élasticité conventionnelle supérieure à celle de la Stellite 6. Ce résultat est en accord avec les valeurs de dureté mesurées et la littérature [150]. Enfin, le plus résistant des alliages coulés est AS2, avec une $R_{p0,2}$ de plus de 2000 MPa, ce qui est en accord avec sa dureté plus élevée. Cependant, en augmentant la température des essais à 100 et 180°C, on constate une diminution de la résistance mécanique des alliages AS1 et AS2 ; une caractéristique qui est moins marquée pour les alliages de référence.

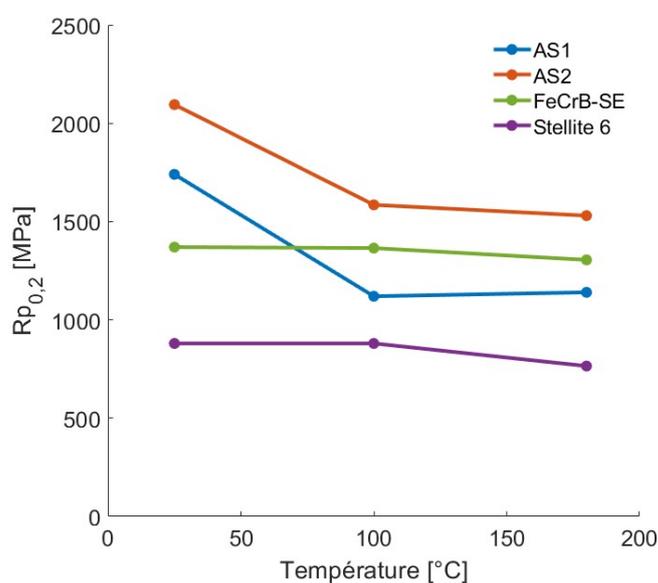


Figure IV-27 - Limite d'élasticité conventionnelle ($R_{p0,2}$) des alliages AS1 et AS2 et des alliages de référence (Stellite 6 et FeCrB-SE) en fonction de la température. Mesures effectuées en compression à différentes températures (25, 100 et 180°C).

Tableau IV-9 - Limite d'élasticité conventionnelle ($R_{p0,2}$, en MPa) des alliages AS1 et AS2 et des alliages de référence (Stellite 6 et FeCrB-SE). La contrainte à la rupture (en MPa) est indiquée entre parenthèses, pour les éprouvettes concernées. Mesures effectuées en compression à différentes températures (25, 100 et 180°C).

	25°C	100°C	180°C
AS1	1740 (2167)	1120 (1422)	1140 (1113)
AS2	2095 (2545)	1585 (2273)	1530 (1871)
FeCrB-SE	1370 (2275)	1365 (2007)	1305 (1907)
Stellite 6	880	880	765

En résumé, la forte baisse de la résistance mécanique des alliages AS1 et AS2 avec la température, et surtout leur fragilité diminuent leur intérêt potentiel et peuvent être rédhibitoires pour leur application.

5. Caractérisation tribologique

Dans la suite de l'étude, des essais tribologiques de type « *ball-on-disc* » (bille-plan) ont été réalisés afin de quantifier l'usure et de déterminer le mécanisme responsable de la détérioration de la surface. Pour chaque alliage, au moins deux essais ont été effectués dans le but de vérifier la reproductibilité des analyses. Afin d'optimiser les conditions expérimentales, la campagne d'essais d'usure a été précédée de tests sur l'alliage le plus dur (AS2) et le moins dur (Stellite 6). Ces essais préliminaires ont permis de calibrer la durée des essais (la longueur parcourue par la bille de contre-matériau sur le disque) conduisant à l'obtention d'une usure suffisante et exploitable sur l'ensemble des matériaux étudiés.

5.1. Quantification de l'usure

5.1.1. Mesure de l'usure par profilométrie confocale

Après chaque essai d'usure, une cartographie du disque entier a été effectuée par profilométrie à optique confocale. Un exemple d'image ainsi obtenue est montré sur la Figure IV-28. Pour chaque disque, huit profils de la piste d'usure ont été extraits de la cartographie, à des intervalles de 45°. Un aperçu de ces profils est présenté sur la Figure IV-29. Ainsi, plusieurs caractéristiques des pistes (hauteur maximale, hauteur moyenne et largeur) ont pu être relevées. Ces valeurs sont compilées dans le Tableau IV-10.

Tout d'abord, on constate que la largeur des pistes d'usure est proche d'un alliage à un autre. Cela est dû au diamètre fixe de la bille de contre-matériau et à l'usure plutôt faible de tous les alliages. Ensuite, l'alliage le plus résistant à l'usure dans ces conditions est FeCrB-SE, ce qui est en accord avec le modèle de résistance à l'usure. Les alliages AS1 et AS2 ont une

résistance à l'usure supérieure à celle de la Stellite 6 et du NOREM-SE, conformément à ce qui est prédit par le modèle correspondant. Enfin, on peut constater que la Stellite 6 et le NOREM-SE ont une usure semblable, ce qui est cohérent avec la littérature pour des essais à température ambiante [53], [62].

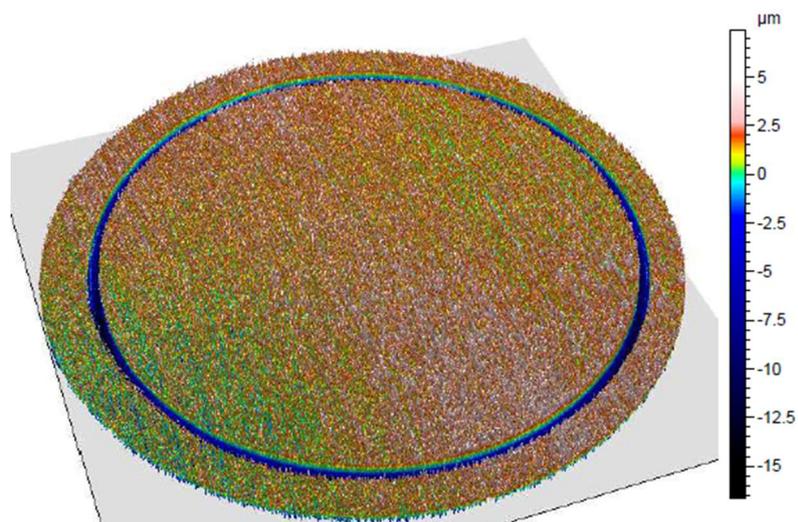


Figure IV-28 - Cartographie en trois dimensions d'un disque usé de Stellite 6, réalisé au microscope à optique confocale.

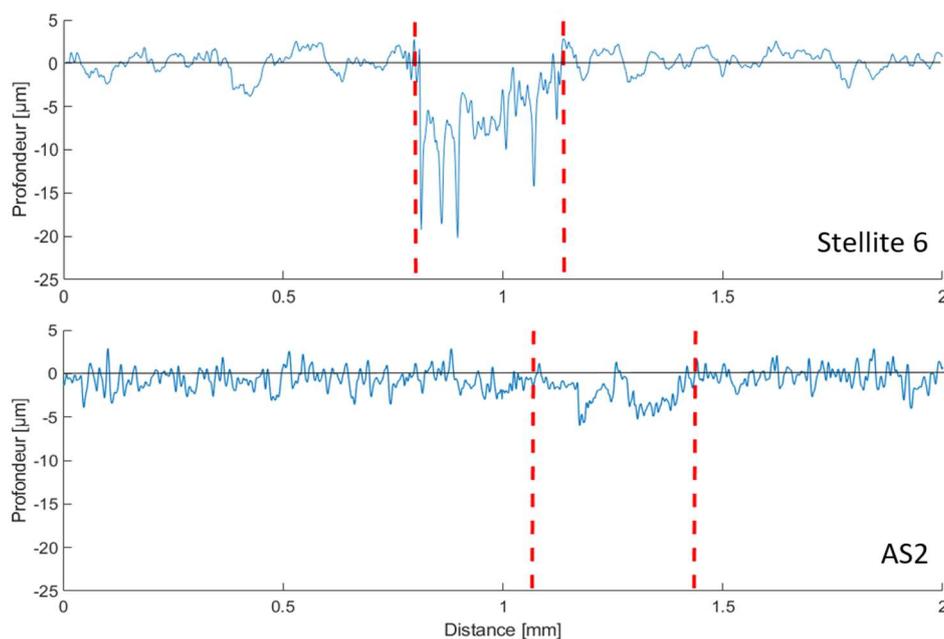


Figure IV-29 - Comparaison des profils de piste d'usure acquis avec un profilomètre à optique confocale pour la Stellite 6 et pour AS2. Les pointillés rouges délimitent la piste d'usure. La « distance » en abscisse correspond à la longueur du profil extrait.

Tableau IV-10 - Hauteur maximale, hauteur moyenne et largeur des pistes d'usure. Alliages AS1 et AS2 et trois alliages de référence (FeCrB-SE, NOREM-SE et Stellite 6). Mesures par profilométrie confocale sur les disques après essais d'usure. Valeurs moyennes calculées à partir des huit profils de chaque disque, avec deux disques par alliage.

	Hauteur maximale [μm]	Hauteur moyenne [μm]	Largeur [mm]
AS1	$3,3 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
AS2	$2,1 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$
FeCrB-SE	$1,6 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$
NOREM-SE	$12,2 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$
Stellite 6	$11,8 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$

5.1.2. Taux d'usure spécifique

Le taux d'usure spécifique, noté W (en $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), est calculé à partir de la formule (IV-1). Le volume usé (V , en mm^3) est obtenu à partir des cartographies 3D en profilométrie confocale. Pour l'ensemble de nos essais, la distance parcourue par la bille sur le disque (L) est constante et vaut 150 m et la charge normale (F_n) est de 10 N.

$$W = \frac{V}{F_n L} \quad (\text{IV-1})$$

Les valeurs de taux d'usure spécifique W pour chaque alliage testé sont présentées sur la Figure IV-30 et confrontées aux rangs d'usure prédits, selon la procédure expliquée au Chapitre III. Le taux d'usure spécifique des alliages AS1 et AS2, de la même manière que les grandeurs présentées dans le Tableau IV-10, est faible. Cela révèle une très bonne résistance à l'usure de ces nouveaux alliages. On note en outre deux groupes d'alliages, avec d'un côté les alliages sans bore (Stellite 6 et NOREM-SE), les moins résistants, et d'un autre les alliages contenant du bore (AS1, AS2 et FeCrB-SE), plus résistants. Ensuite, le classement des alliages donné par les prédictions de rang de résistance à l'usure respecte la tendance expérimentale, sans toutefois avoir de valeur qualitative ; en effet, le rang n'est pas proportionnel à une grandeur mesurable dans un essai d'usure. De plus, rappelons que l'erreur prédictive est assez grande ; la conception visait à exploiter les tendances en gageant qu'elles seraient correctes, ce qui semble confirmé.

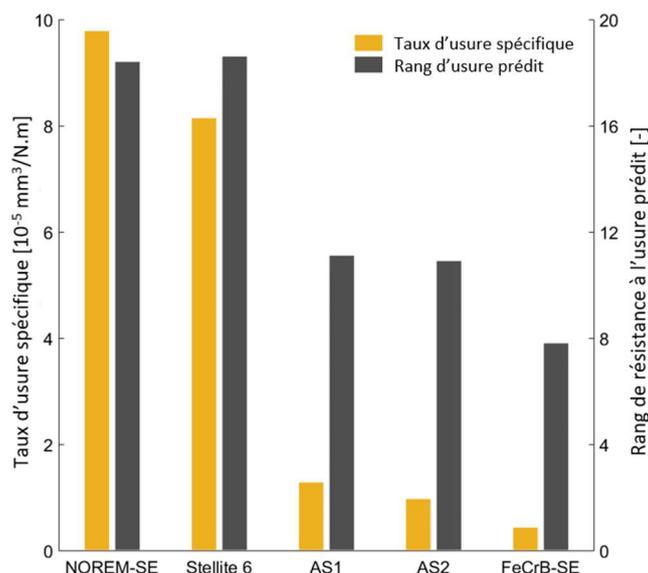


Figure IV-30 - Taux d'usure spécifique et rangs de résistance à l'usure prédits par le modèle de fouille de données pour les deux alliages conçus, AS1 et AS2, et les trois alliages de référence, NOREM-SE Stellite 6 et FeCrB-SE. Essai bille-disque, bille en carbure de tungstène, charge normale de 10 N, 3000 cycles (soit une distance de 150 m), à température ambiante et sans lubrifiant.

5.1.3. Mesure du coefficient de frottement

Au cours des essais d'usure, la force tangentielle (F_t), qui s'oppose au mouvement et traduit le frottement, a été enregistrée afin de calculer le coefficient de frottement selon l'équation (I-1).

L'enregistrement de la force tout au long de l'essai permet de tracer la valeur du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille sur le disque (Figure IV-31). Le coefficient de frottement des alliages contenant du bore (AS1, AS2 et FeCrB-SE) est supérieur à celui de la Stellite 6 et du NOREM-SE. La Stellite 6 et le NOREM-SE présentent un coefficient de frottement moyen de 0,42 et 0,43 respectivement alors que celui des alliages contenant du bore est de 0,64 et 0,65 pour AS1 et AS2 et 0,63 pour FeCrB-SE.

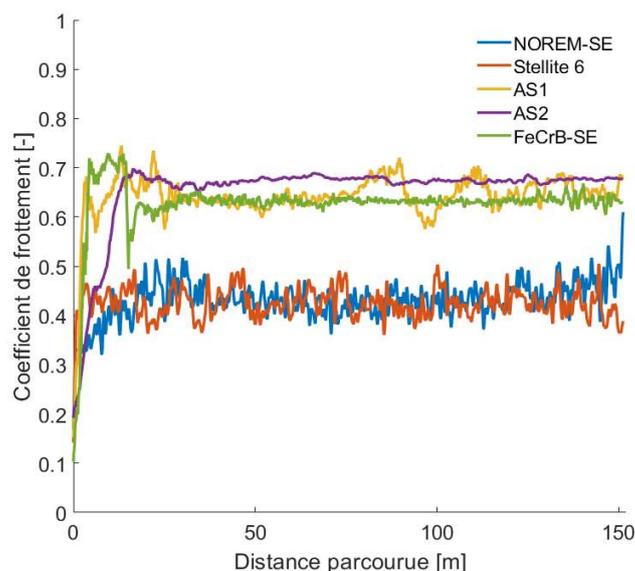


Figure IV-31 - Coefficients de frottement en fonction de la distance de glissement pour les deux alliages conçus, AS1 et AS2, et les trois alliages de référence, NOREM-SE, Stellite 6 et FeCrB-SE.

On peut identifier deux parties sur les courbes de coefficient de frottement : la période de rodage et le régime stationnaire.

Tout d'abord, la période de rodage correspond à l'usure des crêtes de rugosités causant un frottement non permanent de la bille sur la surface du disque et diminuant donc le coefficient de frottement. Cette période dure de 10 à 30 m (environ 500 cycles dans nos conditions expérimentales) selon l'alliage étudié, ce qui n'est pas significatif pour les conditions de service.

Ensuite, le régime stationnaire se traduit par un coefficient de frottement constant. On peut donc supposer que le mécanisme d'usure ne change pas, au moins sur la durée de l'essai. Cependant, on constate quelques irrégularités pour l'alliage AS1, la Stellite 6 et le NOREM-SE. Cela peut être lié à des événements tribologiques, comme par exemple l'arrachement et le dégagement de débris. Cela est clairement visible pour l'alliage AS1 (à 80 et 105 m) où une forte augmentation ponctuelle du coefficient de frottement se produit, suivie d'une diminution.

5.2. Analyse des pistes d'usure et discussion

Les observations des pistes d'usure à la loupe binoculaire (Figure IV-32) permettent de constater l'existence de fortes différences entre les alliages en termes de la quantité de débris et de l'aspect général de la piste.

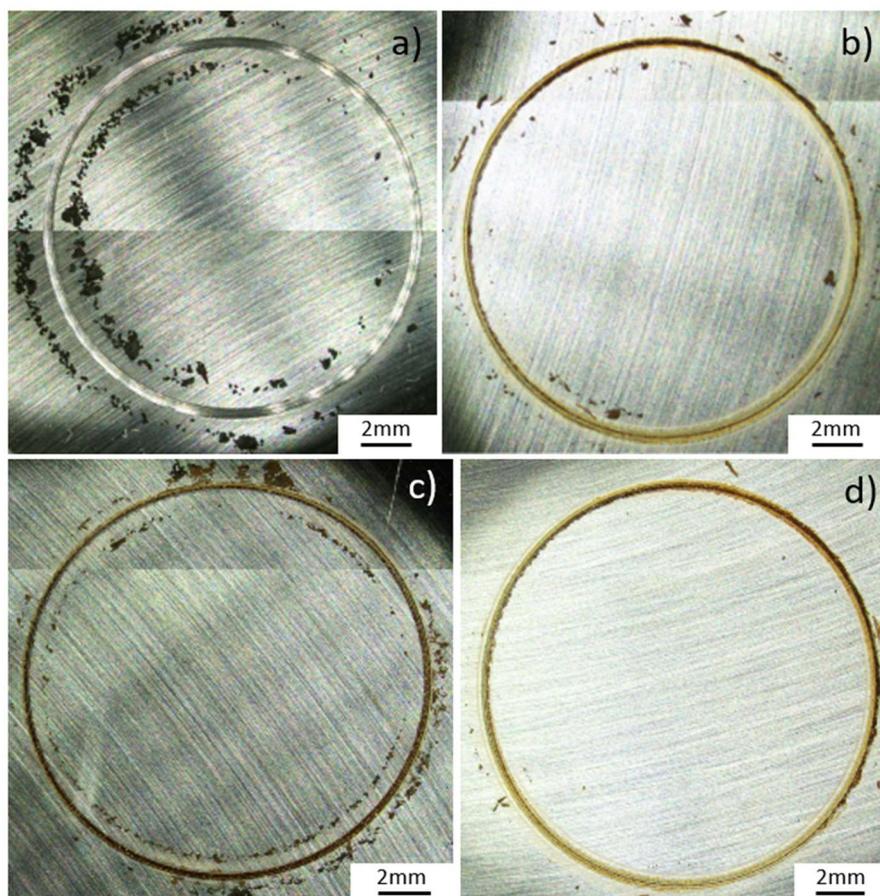


Figure IV-32 - Aspect général des disques de a) Stellite 6, b) FeCrB-SE, c) AS1 et d) AS2 après essai d'usure. Observation optique à la loupe binoculaire.

Qualitativement, la quantité de débris autour de la piste d'usure semble relativement importante pour le disque de Stellite 6 et pour la nuance AS1. Elle est faible pour les deux autres alliages au bore, AS2 et FeCrB-SE. Il est aussi intéressant de constater la couleur brune de la piste d'usure et des débris observée dans les trois alliages au bore. Ceci suggère une oxydation survenue lors des passages répétés de la bille sur le disque. Afin de mieux comprendre les mécanismes d'usure, des observations plus détaillées des pistes au microscope électronique à balayage ainsi que des analyses chimiques locales par EDX ont été effectuées.

5.2.1. Cas de la Stellite 6 et du NOREM-SE : usure abrasive

L'observation au MEB des pistes d'usure de la Stellite 6 et du NOREM-SE (Figure IV-33), montre la présence de stries parallèles dans le sens du glissement de la bille sur le disque. Cette morphologie est caractéristique d'une usure abrasive (*severe wear*), c'est-à-dire d'un enlèvement de matière et d'un labourage de la surface par la bille et/ou par les débris métalliques s'étant détachés du disque [151].

Avec un grossissement plus important, il est possible d'observer des particules de débris fragmentés restant dans les stries (Figure IV-34). Ces débris, souvent agglomérés entre eux,

sont éjectés de la piste et forment les particules observées en dehors de celle-ci, comme le montre la Figure IV-32a.

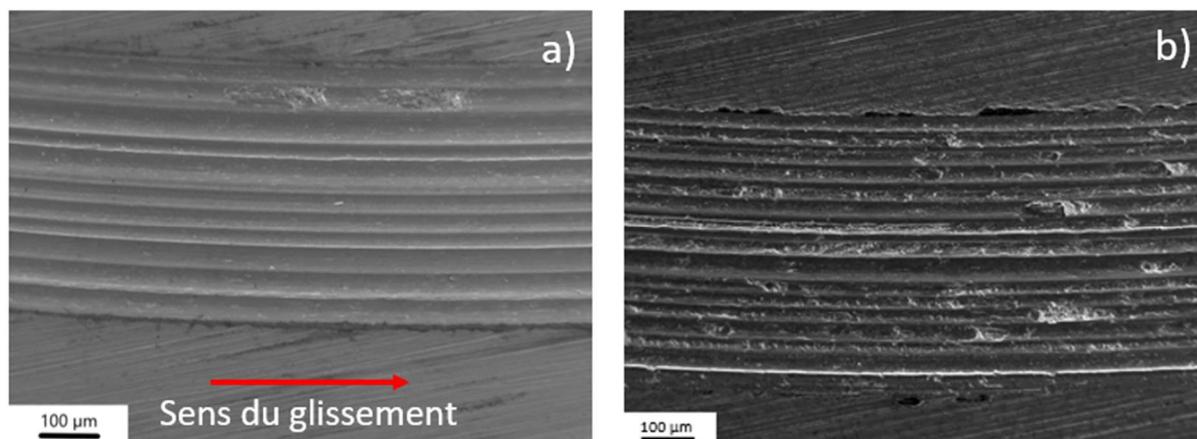


Figure IV-33 - Pistes d'usure a) de la Stellite 6 et b) du NOREM-SE. Le sens de glissement est le même pour les deux clichés (de gauche à droite). Images au MEB, en constrate des électrons secondaires (SE).

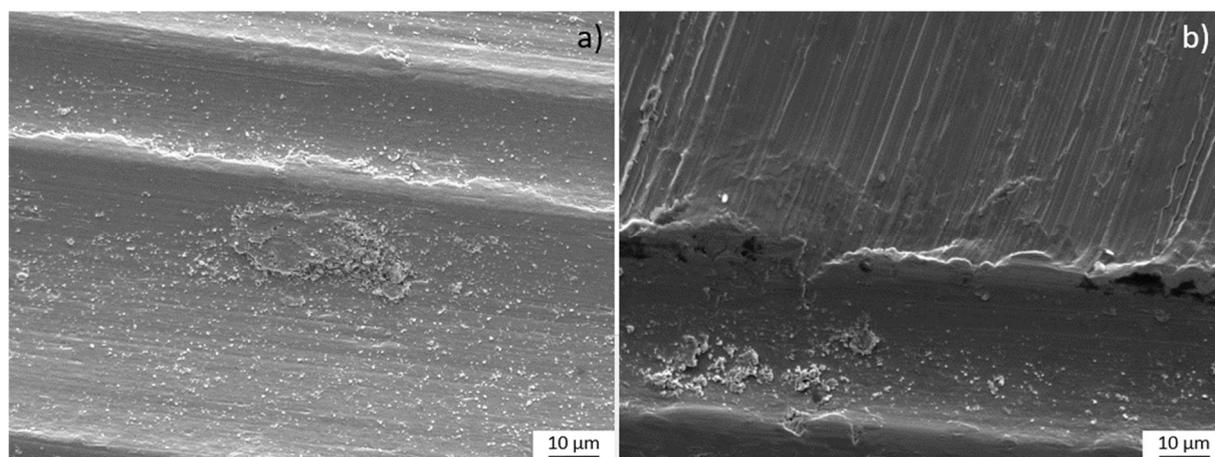


Figure IV-34 - Détails des pistes d'usure a) de la Stellite 6 et b) du NOREM-SE, sur lesquels des débris d'usure sont visibles. Images au MEB, en constrate des électrons secondaires (SE).

Ce mécanisme pourrait être responsable de l'usure relativement plus importante des disques, créant une plus grande quantité de débris autour de la piste d'usure que ce qui est constaté pour les alliages au bore.

L'analyse des courbes de coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement indique que la période de rodage est courte. L'abrasion des aspérités de surface (rugosités) entraîne un coefficient de frottement instable notamment à cause de la surface irrégulière des disques. Une fois le régime stationnaire atteint, ces alliages ont un coefficient de frottement similaire, d'environ 0,4. Cependant, même après cette période de rodage, le coefficient de frottement n'est pas stable et son amplitude varie de près de 0,15. Cette variation est attribuée à des événements tribologiques, comme l'évacuation du troisième corps en dehors de la piste d'usure.

5.2.2. Cas des alliages AS1, AS2 et FeCrB-SE : usure oxydative

Le second type d'usure observé dans cette étude est commun aux alliages AS1, AS2 et FeCrB-SE. En effet, une couche est présente à la surface des pistes d'usure de ces trois alliages (Figure IV-35).

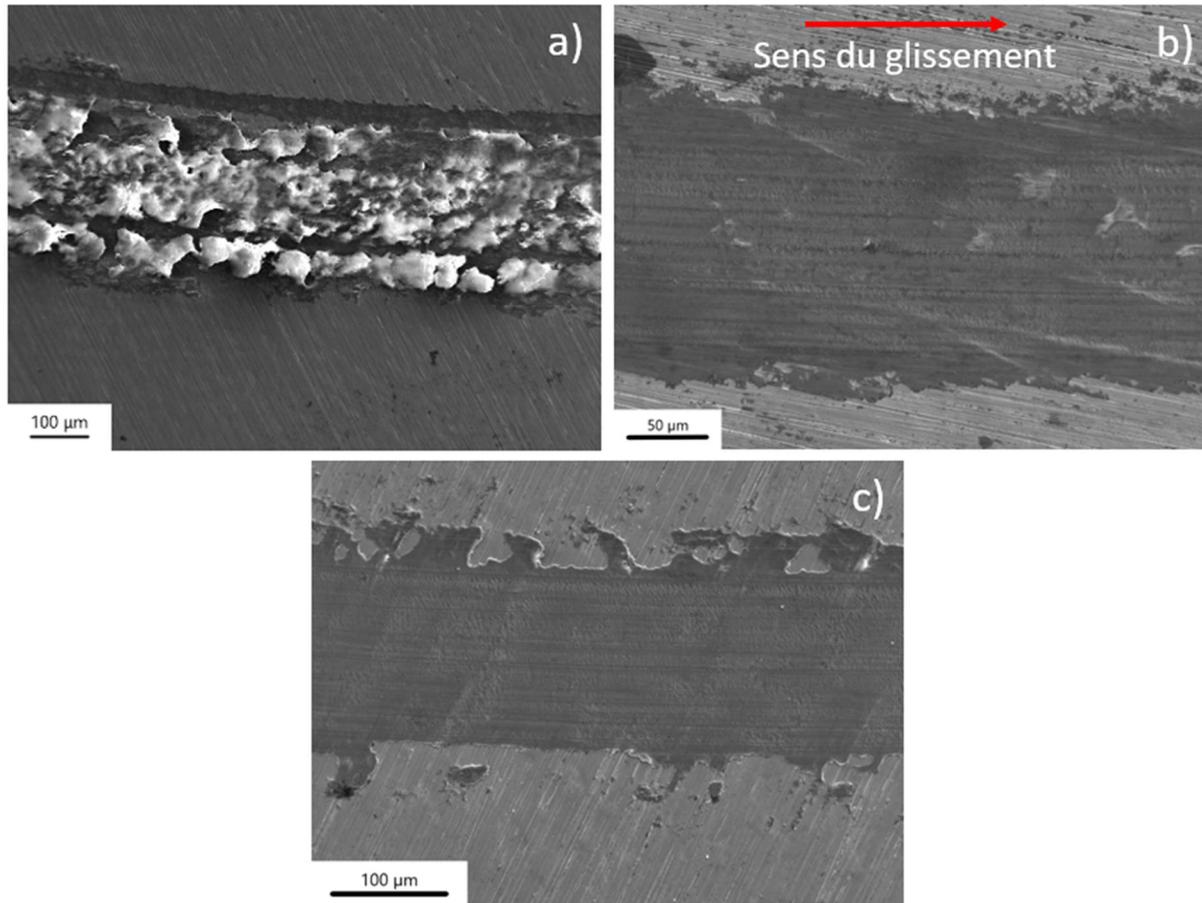


Figure IV-35 - Pistes d'usure de a) AS1, b) AS2 et c) FeCrB-SE. Images au MEB, en contraste des électrons secondaires (SE). Le sens de glissement est le même pour les trois clichés (de gauche à droite).

Nous avons analysé la composition de la couche de surface des alliages AS1 et AS2 par EDX (Tableau IV-11). Outre l'oxygène, la présence de chrome, de fer et de tungstène a été constatée. Un taux élevé d'oxygène nous permet d'en déduire qu'il s'agit d'un mécanisme d'usure dit oxydatif (*mild wear*) [21], [152], avec la présence d'un oxyde en tant que troisième corps [19], [153].

Tableau IV-11 - Analyse quantitative par EDX (en % mass.) du film de la piste de AS1 et AS2.

	O	Fe	Cr	W	Nb, Ni, Mo
AS1	45	35	12	5	< 3
AS2	16	54	21	8	< 2

La formation du film d'oxyde peut provenir de deux mécanismes différents [19], [21] : l'oxydation de la surface métallique en contact avec l'oxygène de l'air, ou la compaction de débris métalliques oxydés. Dans ce deuxième cas, les particules métalliques détachées, ou troisième corps, jouent donc un rôle abrasif, labourant la surface du disque et créant ces sillons. Ces particules métalliques produites dans les premières secondes de l'essai se fragmentent et s'oxydent, formant un lit de débris oxydés qui s'agglomèrent. Ce troisième corps compact protège alors les surfaces d'un contact métal/bille. Le processus est régi par un équilibre entre la dégradation du lit de débris compactés et l'adhésion de nouvelles particules oxydées au tribo-film. Les deux mécanismes peuvent tout de même prendre part à la formation du film de manière conjointe.

Cependant, la composition élémentaire des oxydes présents appelle quelques commentaires. Les alliages testés ne contenant pas de tungstène, cet élément ne peut provenir que du contre-matériau, c'est-à-dire de la bille en carbure de tungstène. Toutefois, la dureté de la bille en WC vaut 2000 HV et est donc nettement supérieure à la dureté des alliages testés (625 à 735 HV pour AS1 et AS2, respectivement) ; aussi, il semble difficile que celle-ci ait pu s'abraser. La présence de tungstène dans l'oxyde s'explique probablement par une réaction superficielle de cet élément avec l'oxygène présent dans l'atmosphère de l'essai, sous effet de la contrainte mécanique et d'une température localement plus élevée.

Notons aussi que le film d'oxyde à la surface de la piste de AS1 présente une morphologie différente de celui de AS2 ou FeCrB-SE. Cette couche d'oxyde apparaît irrégulière en épaisseur. Des observations avec un plus grand grossissement ont mis en évidence des zones lisses présentant des fissures (Figure IV-36a), ou encore des zones rugueuses créées par des arrachements de la couche (Figure IV-36b). Ces arrachements surviennent lorsque les fissures se rejoignent, et alors des débris d'oxydes sont expulsés à l'extérieur de la piste d'usure.

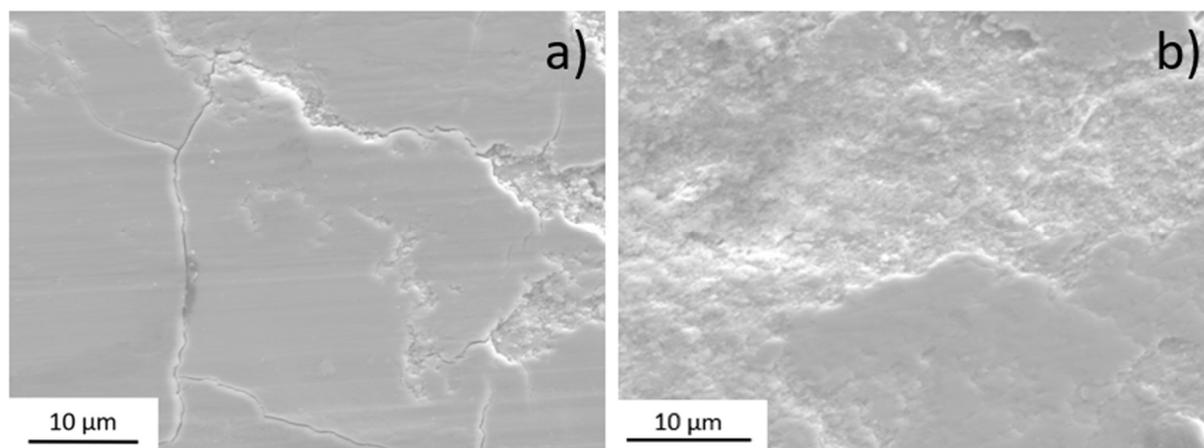


Figure IV-36 - Détails de la piste d'usure de AS1 avec a) des fissures et b) des zones où le film est arraché. Images au MEB, en contraste des électrons secondaires (SE).

À la fin des essais, les particules situées autour de la piste d'usure de AS1 ont été récupérées, observées au MEB (Figure IV-37) et analysées par EDX. L'analyse montre la présence des mêmes éléments que dans le film (O, Fe, Cr et W), ce qui montre que ces particules sont issues du film d'oxyde créé dans la piste d'usure de AS1 et qui ont été arrachées au fur et à mesure des passages de la bille. Le détachement de ces débris d'oxyde explique la quantité plus importante de débris autour de la piste de AS1 (Figure IV-32b) qu'autour des pistes de AS2 et FeCrB-SE (Figure IV-32c et d), alors que les taux d'usure spécifiques des trois alliages sont semblables. De plus, ce phénomène est probablement responsable de l'instabilité du coefficient de frottement de l'alliage AS1 au cours de l'essai.

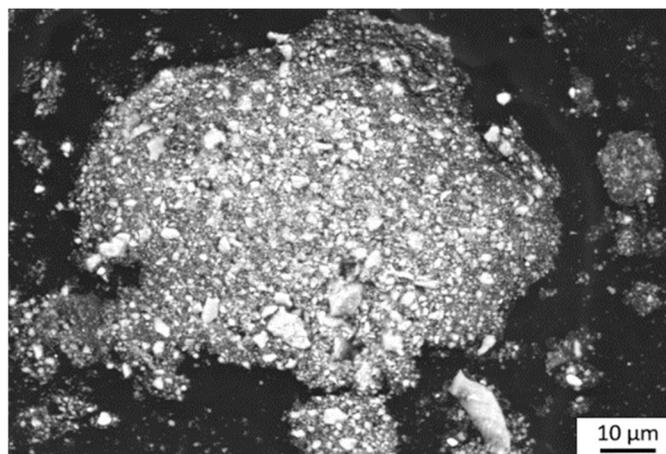


Figure IV-37 - Particules d'oxyde arrachées du film et prélevées autour de la piste d'usure de AS1. Image au MEB, contraste en électrons secondaires (SE).

Afin de confirmer la mauvaise qualité du film d'oxyde sur la piste d'usure de AS1, une coupe transversale de la piste d'usure a été effectuée et observée (Figure IV-38).

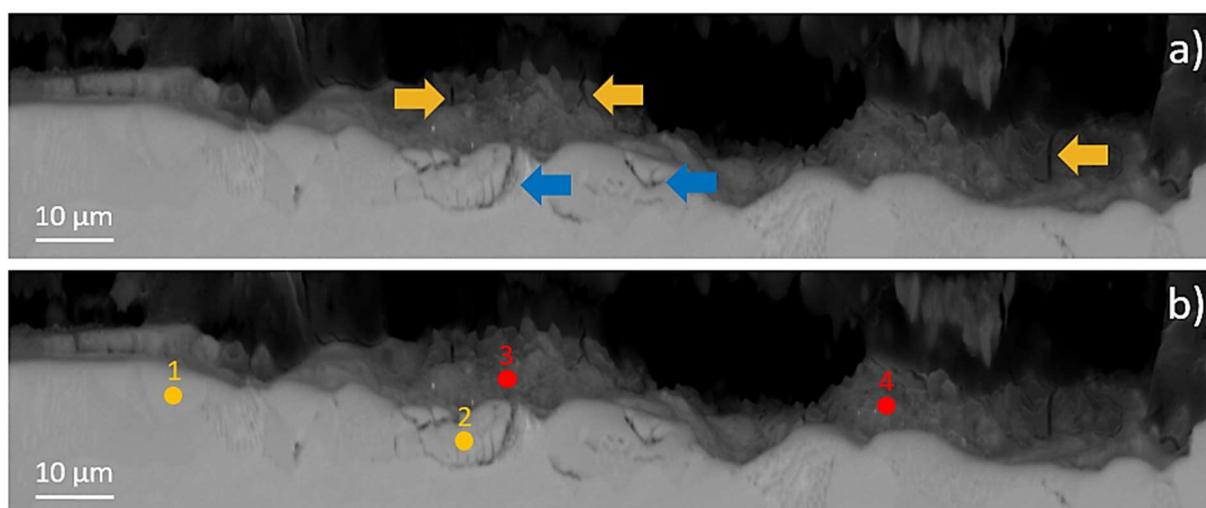


Figure IV-38 - Vue transversale de la piste d'usure sur le disque de AS1. a) Les flèches jaunes indiquent la position de fissures dans la couche d'oxyde et les flèches bleues, de fissures de fatigue dans l'alliage, b) position des analyses EDX. Images au MEB, contraste en électrons secondaires (SE).

Tout d'abord, des creux caractéristiques de l'usure abrasive sont visibles. Cela montre que les débris métalliques durs détachés au début de l'essai sont emprisonnés entre les deux premiers corps et labourent la surface du disque, ce qui l'endommage et augmente l'usure. Ensuite, des fissures sont aussi visibles dans la partie métallique (flèches bleues sur la Figure IV-38a). Ces fissures s'apparentent à un phénomène de fatigue, mais il est difficile de dire si celles-ci se sont formées lors du labourage au début de l'essai d'usure, ou après le début de la croissance de l'oxyde. Enfin, des amas d'oxyde sont visibles au-dessus de la piste d'usure, ce qui est confirmé par les analyses chimiques (points 3 et 4, Tableau IV-12) montrant une teneur massique en oxygène de 30 % mass. environ. La présence de tels amas, à la place d'une couche uniforme, montre que le film n'est pas compact et ne recouvre pas d'une épaisseur constante la largeur de la piste d'usure. De plus, des fissures dans le film d'oxyde sont aussi visibles et pénètrent jusqu'à la surface métallique de la piste d'usure (Figure IV-38a). Ces fissures, identifiées aussi sur une vue de dessus de la piste, sont responsables de la création de débris d'oxyde retrouvés autour de la piste.

Tableau IV-12 - Analyse quantitative EDX du profil de la piste d'usure de AS1. Les numéros font référence aux zones identifiées sur la Figure IV-38b.

	1	2	3	4
Fe	80	69	52	52
Cr	16	28	8	7
O	-	-	30	32
W	-	-	7	7
Autres	Mo,Nb,Mn,Ni	Mo,Nb,Ni	Mo,Nb,Ni	Mo,Nb,Ni

Ce phénomène n’est pas présent sur les pistes d’usure des alliages AS2 ou FeCrB-SE, pour lesquels le film n’est pas fissuré. Pour ces deux alliages, une déformation plastique du film est observée sur la partie la plus centrale de la couche (Figure IV-39a). Par les passages répétés de la bille, des agglomérats d’oxyde sont arrachés de la couche et se redéposent en adhérant à nouveau sur le film. Un phénomène similaire a été observé par Berthier *et al.* [153] sur un acier de type 900A (utilisé pour la fabrication des rails par exemple) lorsque la vitesse de glissement et l’adhésion sont suffisamment élevées. Le bord de la piste d’usure n’est pas déformé et reste lisse (Figure IV-39b), la contrainte étant plus faible dans cette zone, ce qui diminue l’adhésion.

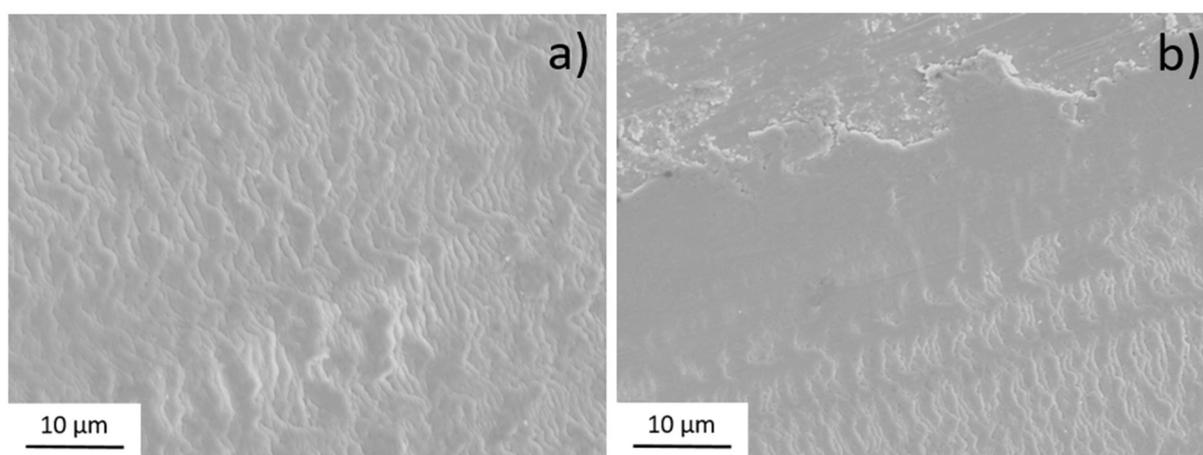


Figure IV-39 - Détails de la piste d'usure de AS2 : a) centre de la piste d'usure et b) bord extérieur de la piste d'usure. Images au MEB, contraste en électrons secondaires (SE).

6. Conclusions

Dans cette partie de l’étude, les alliages sélectionnés à l’issue de la première étape de conception, AS1 et AS2, ont été élaborés par fusion par induction en nacelle froide. Leur microstructure et leurs propriétés mécaniques et tribologiques ont été caractérisées afin de valider les modèles mis en place précédemment. Le comportement de ces alliages a été

comparé aux alliages de référence sélectionnés : la Stellite 6 (élaboré par CIC), le NOREM-SE et un alliage similaire à celui proposé par Yoo *et al.* [65], FeCrB-SE. Notons que ces deux derniers alliages ont été élaborés au laboratoire dans les conditions identiques à la préparation de AS1 et AS2.

L'analyse de la microstructure des alliages AS1 et AS2 montre une structure hypoeutectique, avec une « phase » primaire sous forme de dendrites. Austénitique lors de la solidification, cette phase se décompose en un mélange de ferrite et d'austénite au refroidissement, la notion de ferrite étant ici entendue au sens large dans la mesure où le mécanisme de sa formation n'a pas été strictement identifié. Les espaces interdendritiques sont composés de trois mélanges eutectiques de carbures et borures, $M_{23}X_6$, M_7X_3 et NbC, respectivement, la phase complémentaire entrant dans les mélanges eutectiques étant similaire à celle provenant de l'austénite primaire des dendrites.

Nous avons constaté plusieurs différences entre les prédictions thermodynamiques des structures de solidification de nos alliages et leur structure réelle. La décomposition des dendrites primaires que nous avons observée peut être facilement expliquée par une transformation de phases à l'état solide, non prise en compte par notre modèle. En revanche, les différences constatées quant à la nature de la phase dure majoritaire n'ont pas d'explication simple et sont à l'origine des difficultés significatives pour la conception d'alliages. En effet, la phase prédite, de type M_2B , n'apparaît pas dans les alliages coulés. Après vérification que cet écart ne provient pas des facteurs expérimentaux (écarts de composition chimique ou méthode d'élaboration des alliages), nous avons cherché à identifier les raisons thermodynamiques des différences constatées. Cependant, en première approche, nous n'avons appliqué qu'une démarche pragmatique, en interdisant la présence de la phase M_2B dans les calculs thermodynamiques. Les simulations réalisées dans de telles conditions sont en meilleur accord avec les observations.

La dureté mesurée pour les alliages AS1 et AS2 est en accord avec les valeurs prédites par le modèle de fouille de données. Leur dureté est en effet très élevée (respectivement 625 et 735 HV) et notamment, nettement supérieure à celle d'alliages de référence (400 à 500 HV pour la Stellite 6, 360 à 520 HV pour le NOREM 02). Les essais de compression ont révélé une fragilité importante de ces alliages ainsi qu'une perte de résistance mécanique à plus haute température (180°C). Ce dernier point a aussi été constaté pour le NOREM 02 par Beaurin *et al.* [61] et L. Adnane [154], il constitue un des défauts majeurs du NOREM 02 et un des points auxquels notre démarche de conception d'alliages est censée remédier.

La caractérisation tribologique des alliages AS1 et AS2 a été réalisée à partir des essais de type *ball-on-disc* à température ambiante. Le taux d'usure des alliages contenant du bore est

beaucoup plus faible que celui du NOREM-SE ou de la Stellite 6, en accord avec le modèle de résistance à l'usure. L'analyse des pistes d'usure permet d'attribuer ce faible taux d'usure à la présence d'un film d'oxyde formé au cours des essais à la surface des pistes. Le mécanisme d'usure de ces alliages à température ambiante est donc double : principalement abrasif en début d'essai (période de rodage) et oxydatif avec l'adhésion d'un film d'oxyde dans les conditions stationnaires. Notons qu'une telle couche n'est en effet pas présente dans les conditions de nos essais sur les pistes d'usure de la Stellite 6 et du NOREM-SE. Conformément aux données bibliographiques (Kashani *et al.* [39]), le mécanisme d'usure de ces alliages est principalement abrasif, ce qui conduit à une détérioration plus rapide de la surface et à un taux d'usure plus élevé. Enfin, malgré un taux d'usure plus faible, le coefficient de frottement des alliages au bore est plus élevé que ceux du NOREM-SE et de la Stellite. Le troisième corps (film d'oxyde) joue donc un rôle protecteur mais non lubrifiant.

La caractérisation de ces premiers alliages conçus a donc permis de constater quelques faiblesses de nos modèles et surtout d'envisager des pistes d'amélioration pour une étape suivante de conception. En premier lieu, la dureté élevée, corrélée à une fraction massique importante de phases dures, entraîne une fragilité importante. Ensuite, nous avons constaté plusieurs différences majeures entre les prédictions thermodynamiques et la structure des alliages réels. Enfin, contrairement à nos attentes, nous avons constaté la transformation, au cours du refroidissement, de l'austénite des dendrites primaires en ferrite. Aussi, l'activation de l'effet TRIP lors de la déformation du matériau en conditions d'un essai tribologique n'a pas pu avoir lieu puisqu'elle aurait requis une structure majoritairement austénitique.

Dans le chapitre suivant, une nouvelle étape de conception d'alliages, basée sur des modifications des modèles à la suite des résultats de l'étude des alliages AS1 et AS2, sera présentée.

Chapitre V. Seconde étape de conception : l'alliage AS3

Dans ce chapitre, les modèles et critères seront tout d'abord ajustés au regard des faiblesses constatées lors de la caractérisation des alliages AS1 et AS2, puis implémentés dans l'algorithme génétique pour une seconde étape de d'optimisation. Parmi les résultats non dominés, un alliage, nommé AS3, sera sélectionné et élaboré. Sa caractérisation suivra la même démarche que celle décrite au chapitre précédent.

1. Ajustement des modèles et critères

Dans cette seconde étape de conception, la décision pragmatique, c'est-à-dire non entièrement satisfaisante mais dont une explication scientifique sera proposée ultérieurement à la lumière des résultats du présent chapitre, d'interdire la phase M_2B dans les simulations thermodynamiques a été prise. De plus, nous avons constaté précédemment, par la caractérisation des alliages AS1 et AS2, deux défauts de ces alliages qui mènent à des pistes d'amélioration :

- L'instabilité de l'austénite à température ambiante, l'amenant à une transformation partielle en ferrite au cours du refroidissement ;
- Leur fragilité, corrélée à une dureté élevée (supérieure à celle de la Stellite 6), reliée à une fraction massique en phases dures élevée et donc à une trop faible fraction massique de matrice en solution solide.

1.1. Stabilité de l'austénite

La transformation partielle de l'austénite en ferrite au cours du refroidissement des alliages AS1 et AS2 montre que la phase CFC n'est pas stable à température ambiante. Cependant, la température M_s calculée (respectivement 43 et 76°C pour AS1 et AS2) lors de la conception de ces alliages, qui était comprise entre les bornes imposées (entre 10 et 80°C) aurait dû assurer une telle stabilité.

Lorsque la phase M_2B est interdite dans les simulations thermodynamiques, les phases solidifiées en dessous de sa température de formation sont modifiées, en particulier la composition chimique de l'austénite (mais aussi sa quantité), ce qui amène à un changement des températures M_s calculées. Dans cette approche, nous avons donc recalculé ces valeurs pour les alliages AS1 et AS2, avec cette nouvelle composition de l'austénite. Les valeurs ainsi obtenues sont respectivement de 105 et 141°C ; elles sortent donc de la gamme de températures M_s initialement visée et sont alors cohérentes avec la formation de martensite « de trempe ».

Ensuite, les valeurs de M_s ont été recalculées, de la même manière que pour AS1 et AS2, pour les alliages de la bibliographie composant le modèle de l'effet TRIP ; la Figure V-1 montre le lien entre le comportement de ces alliages après un essai d'usure et leur température M_s recalculée. Il est intéressant de constater que, par rapport au modèle précédent, ces nouvelles valeurs de M_s permettent de mieux séparer les comportements « TRIP » et « Trempe + TRIP ». Le positionnement des alliages AS1 et AS2, en fonction de leur température M_s , est reporté sur cette même figure. La ligne rouge continue de gauche et la ligne rouge en pointillés délimitent l'effet TRIP potentiel (comportements « TRIP » et « Trempe + TRIP »). Cependant, les deux lignes rouges continues permettent l'exclusion des alliages AS1 et AS2 pour lesquels la fraction massique en austénite n'est pas suffisante et l'effet TRIP n'a pas pu être activé.

Une nouvelle gamme de températures M_s est définie pour la seconde étape d'optimisation, dans le cas de prédictions interdisant la phase M_2B , entre les températures de 0 et 100°C.

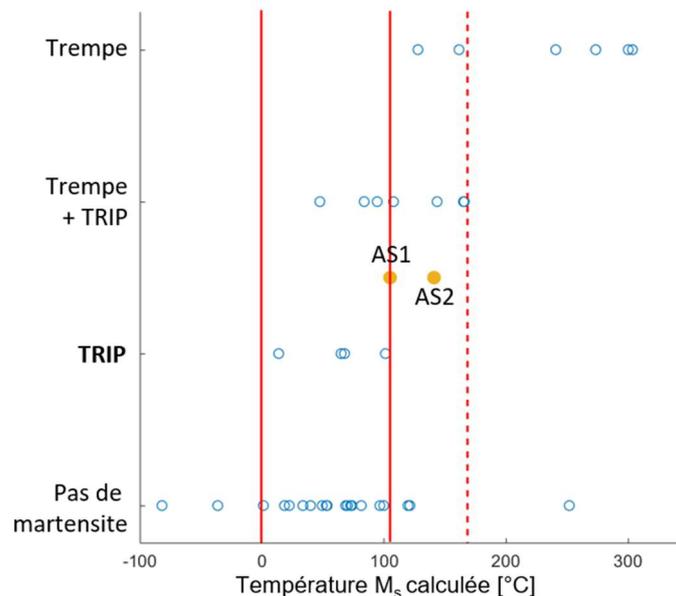


Figure V-1 - Comportement des alliages de la base de données en fonction de leur température M_s calculée à partir de la composition de l'austénite en interdisant les phases M_2B . Les lignes rouges délimitent la zone de températures pour laquelle l'effet TRIP est susceptible de se produire. La position des alliages AS1 et AS2 est aussi représentée.

Un constat a été fait lors de ces nouvelles simulations : dans l'ensemble, le domaine de solidification des alliages est plus large, si dans le calcul, la présence de la phase M_2B est interdite (cf. Tableau V-1, où on constate une BTR plus élevée). Ce résultat est tout de même cohérent puisque la phase qui se forme à la place du borure est stable à partir d'une température inférieure à celle du début de formation de M_2B . Cependant, cette augmentation est différente pour les deux alliages. Si pour AS2, l'augmentation de BTR n'est que de 35 K, ce qui implique que l'alliage reste dans le domaine des BTR faibles, pour l'alliage AS1, la BTR

prédite vaut 200 K, valeur qui est supérieure aux BTR d'aciers inoxydables austénitiques qui avaient servi de référence lors de la première étape de conception. Notons tout de même que cet alliage ne présentait aucune trace de fissure après une coulée par fusion par induction en nacelle froide.

Tableau V-1 – Valeurs de BTR (en K) dans les simulations thermodynamiques autorisant et interdisant la phase M_2B pour les alliages AS1 et AS2.

	BTR si M_2B autorisée	BTR si M_2B interdite
AS1	50	200
AS2	15	45

1.2. Fragilité des alliages

Le deuxième défaut des alliages AS1 et AS2 est leur fragilité, principalement due à la fraction massique importante de phases dures, et donc à la quantité insuffisante d'austénite, ce qui est aussi à l'origine d'une dureté importante (respectivement de 625 et 735 HV pour AS1 et AS2). Afin d'éviter le problème de la fragilité des futurs alliages, deux pistes d'amélioration sont envisagées : nous chercherons donc des alliages de dureté plus faible et contenant une teneur en phases dures inférieure.

Dans la première étape de conception, la dureté était maximisée, avec une valeur minimale imposée de 450 HV. Les valeurs de dureté mesurées pour le NOREM 02 et la Stellite 6 sont comprises entre 360 et 520 HV. **Pour cette nouvelle étape de conception, nous chercherons à optimiser des compositions avec une gamme de dureté comprise entre 300 et 550 HV**, le domaine étant légèrement élargi par rapport aux caractéristiques des alliages de référence, pour ne pas imposer des contraintes trop strictes sur l'optimisation.

La diminution de fragilité peut aussi être obtenue par réduction de la fraction de phases dures en présence (carbures et/ou borures). Les simulations thermodynamiques de la structure du NOREM 02 indiquent que la fraction de phases dures est comprise entre 10 et 12 % mass. selon la teneur en éléments interstitiels (carbone et azote). Ce résultat numérique est cohérent avec des observations expérimentales [61]. Afin de se situer dans un cadre similaire, **dans la seconde étape de conception, la fraction de phases dures devra être comprise entre 10 et 12 % mass.**

Notons enfin que le critère de la fraction massique de ferrite δ n'étant pas modifié (comprise entre 1 et 10 % mass.), la diminution de la quantité de phases dures provoquera directement l'augmentation de la fraction massique d'austénite, pouvant être disponible pour la transformation de phase par effet TRIP.

2. Seconde étape de conception

2.1. Stratégie d'optimisation

Tout d'abord, comme lors de la première phase de conception, une méthode d'optimisation générale a été mise en place avec l'ensemble des critères considérés comme objectifs et sans aucune contrainte. Cette optimisation générale permet de ne pas limiter le système et de parcourir un grand espace de faisabilité, à la recherche de « graines » pour l'ensemencement des combinaisons suivantes. Ainsi, plusieurs optimisations ont été réalisées, avec des combinaisons différentes, certains objectifs ayant été redéfinis en tant que contraintes afin de rendre la convergence plus efficace, aidée par un ensemencement issu des combinaisons précédentes.

Les dernières combinaisons d'objectifs et de contraintes, jugées les plus fructueuses, sont présentées dans le Tableau V-2. Conformément aux critères justifiés et décidés auparavant, dans ces optimisations, les valeurs de température M_s autorisées sont comprises entre 0 et 100°C, et la fraction de phases dures est comprise entre 10 et 12 % mass. (en gras dans le Tableau V-2). L'enchaînement des trois combinaisons montre le passage du critère « dureté » des objectifs aux contraintes (entre les combinaisons n°1 et n°2 ; en bleu dans le Tableau V-2) et de même pour la fraction de phases autorisées, entre les combinaisons n°2 et n°3 (en orange dans le Tableau V-2).

Parmi tous les résultats de ces trois combinaisons d'objectifs et de contraintes, aucun alliage n'a de dureté supérieure à 380 HV, ce qui est inférieur aux valeurs atteintes par la Stellite 6. Ceci peut s'expliquer par une limitation de la fraction massique en phases dures et donc indirectement en éléments chimiques durcissants. Notons de plus que, comme il avait été remarqué précédemment (alliages AS1 et AS2) et malgré une minimisation systématique, la BTR des alliages non dominés est en général plus élevée que lors de la première étape de conception, avec des valeurs dépassant 300 K pour les deux premières combinaisons ; seule la dernière combinaison (n°3) a permis d'obtenir des alliages dont la BTR est inférieure à 200 K. Pour rappel, au-delà d'une valeur de 170 K, le risque de fissuration à chaud devient significatif [141]–[143]. Néanmoins, il a été constaté au début de ce chapitre qu'avec une BTR calculée de 200 K, l'alliage AS1 ne présentait aucune fissure de solidification, ce qui élargit la gamme de BTR acceptables. Cependant, les valeurs obtenues pour les alliages issus des combinaisons n°1 et 2 sont plus élevées ; ainsi, pour limiter les risques de fissuration de solidification, seuls les résultats de la combinaison n°3 ont été pris en compte pour la sélection de l'alliage AS3.

Tableau V-2 - Combinaisons d'objectifs et contraintes des optimisations ayant conduit à la sélection du troisième alliage. Les phases dites « autorisées » sont la ferrite δ , l'austénite et les phases dures identifiées dans le Chapitre III ($M_{23}X_6$, M_7X_3 , MC) et la dureté « en U » correspond à la fonction mathématique pour l'optimisation sur une gamme de valeurs comprise entre 300 et 550 HV.

N°	Objectifs		Contraintes			
		Min	Max		Min	Max
1	BTR [K]	X		Rang de résistance à l'usure [-]		19
	Chrome libre [% mass.]		X	M_s [°C]	0	100
	Phases autorisées [% mass.]		X	Ferrite δ [% mass.]	1	10
	Dureté « en U »	X		Phases dures [% mass.]	10	12
2	BTR [K]	X		Rang de résistance à l'usure [-]		19
	Chrome libre [% mass.]		X	M_s [°C]	0	100
	Phases autorisées [% mass.]		X	Ferrite δ [% mass.]	1	10
				Phases dures [% mass.]	10	12
			Dureté [HV]	300	550	
3	BTR [K]	X		Rang de résistance à l'usure [-]		19
	Chrome libre [% mass.]		X	M_s [°C]	0	100
				Ferrite δ [% mass.]	1	10
				Phases dures [% mass.]	10	12
				Dureté [HV]	300	550
			Phases autorisées [% mass.]	98		

2.2. Sélection d'un nouvel alliage : AS3

L'optimisation avec la combinaison d'objectifs et de contraintes ayant conduit à la sélection de l'alliage AS3 a été arrêtée après 122 générations, comptant chacune 500 individus. Cela représente l'évaluation des caractéristiques de plus de 60 000 compositions chimiques.

Il est intéressant de constater que les résultats de la combinaison n°3 ne comportent que dix alliages non dominés. Cependant, parmi ces compositions, certaines sont très proches les unes des autres avec par exemple, une différence de 0,01 % mass. de bore ou de carbone. Finalement, seulement deux groupes d'alliages vraiment distincts ont pu être identifiés ; leurs compositions chimiques sont données dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 - Composition chimique (en % mass.) des alliages issus de l'étape de conception.

N° d'alliage	Fe	Cr	Mn	W	Ni	Nb	Si	C	B
31	67,0	21	2,2	-	6,7	2	-	0,45	0,7
32	66,7	20,2	3	1,3	5,5	2	0,3	1	-

Les principales caractéristiques des alliages n°31 et 32 sont présentées sur la Figure V-2. La dureté (environ 300 HV) et la teneur en chrome libre (environ 17,5 % mass.) de ces deux alliages sont équivalentes ; ces critères n'ont donc pas été déterminants. Les alliages non dominés dont la dureté est la plus élevée (jusqu'à 380 HV) sont également ceux pour lesquels la BTR est supérieure à 300 K, c'est-à-dire issus des combinaisons n°1 et n°2 qui ont été précédemment éliminées pour éviter le risque de fissuration à chaud. Le compromis a donc été fait entre le rang de résistance à l'usure et la BTR. Cette dernière étant, dans les deux cas, inférieure à la limite pour laquelle le risque devient trop grand, le choix s'est porté sur un rang de résistance à l'usure plus faible. En effet, le rang de résistance à l'usure de l'alliage n°31 est plus bas que celui du n°32, avec une différence de 5 places environ dans le classement. C'est donc l'alliage n°31 qui a été sélectionné pour l'élaboration et l'évaluation expérimentale ; il sera désormais nommé AS3. L'ensemble de ses caractéristiques prédites (mécaniques, tribologiques et thermodynamiques) sont regroupées dans le Tableau V-4.

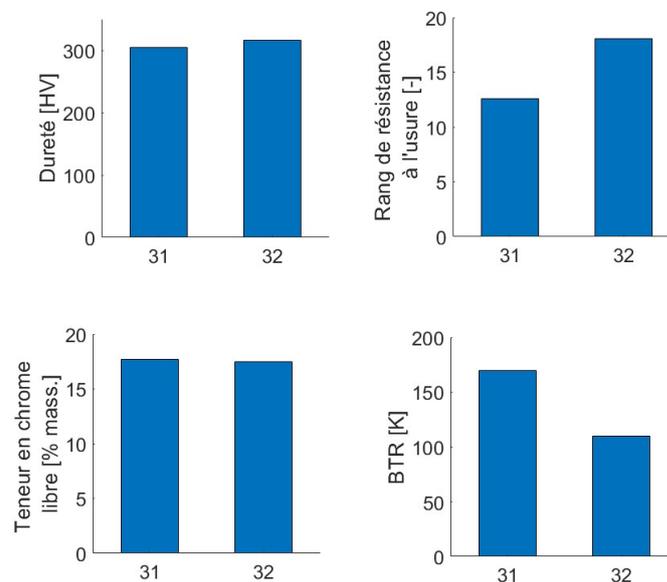
**Figure V-2** - Caractéristiques principales prédites des alliages n°31 et 32.

Tableau V-4 - Structure (type et quantité de phases, en % mass.) et propriétés prédites de l'alliage AS3 (n°31).

	Ferrite δ	Austénite	Phases dures	MC	M ₂₃ C ₆	MB
Structure	7,8	80,4	11,8	2,1	8,2	1,5
	Dureté [HV]	Rang de résistance à l'usure [-]	Teneur en chrome libre [% mass.]	M _s [°C]	BTR [K]	
Propriétés	304	12,6	17,7	72	170	

3. Caractérisation expérimentale de l'alliage AS3

3.1. Composition

Les compositions chimiques nominale et réelle de l'alliage AS3 sont présentées dans le Tableau V-5. On constate un bon accord entre la composition souhaitée et celle obtenue dans l'alliage coulé. Les seules différences constatées (composition réelle enrichie de 0,3 % mass. en Ni et appauvrie de 0,6 % mass. en Fe) n'ont pas d'influence significative sur les propriétés et la structure prédites.

Tableau V-5 - Composition chimique (en % mass.) nominale et réelle de l'alliage AS3. Analyses par ICP-OES et LECO.

	Fe	Cr	Mn	Ni	Nb	C	B	S (ppm)
Nominale	67,0	21	2,2	6,7	2,0	0,45	0,7	-
Réelle	66,4	21,1	2,2	7,0	2,1	0,47	0,71	7,2

3.2. Analyse microstructurale et comparaison aux prédictions

3.2.1. Prédictions thermodynamiques

Le diagramme de solidification de Scheil-Gulliver de AS3, calculé à partir de la composition réelle de l'alliage, est présenté sur la Figure V-3. La solidification commencerait à la température de 1333°C par la formation de ferrite δ , suivie, à partir de 1313°C, par la formation d'austénite. Enfin, trois mélanges eutectiques se forment avec d'une part l'austénite et d'autre part trois phases dures de type MC (à partir de 1291°C), M₂₃C₆ (à partir de 1157°C) et MB (à partir de 1032°C). Les fractions de chaque phase, en fin de solidification, sont données dans le Tableau V-4.

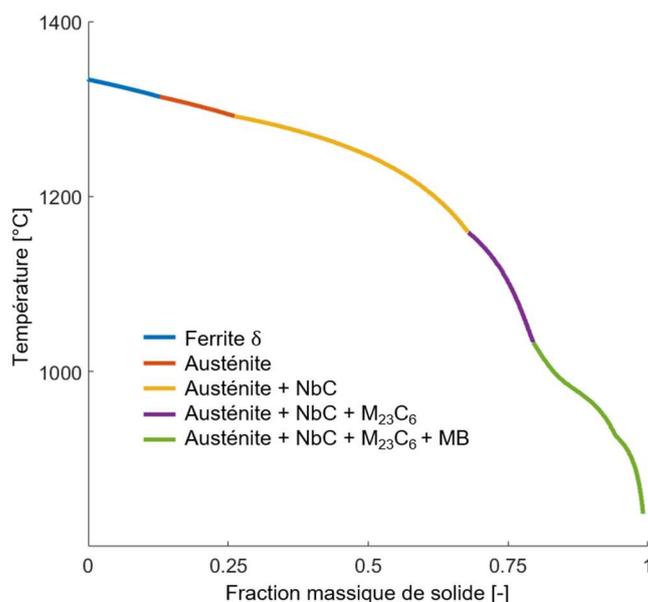


Figure V-3 - Diagramme de solidification de l'alliage AS3. Calcul Thermo-Calc, modèle de solidification de Scheil-Gulliver, base de données TCFE9. Le calcul est réalisé en interdisant la formation de la phase M_2B .

3.2.2. Identification des phases

La microstructure de l'alliage AS3 est présentée sur la Figure V-4. Celle-ci est dendritique avec, dans les espaces interdendritiques, deux mélanges eutectiques, dont la phase dure apparaît avec un contraste différent en électrons rétrodiffusés :

- la zone « B » correspond à l'eutectique dont la phase dure apparaît en noir ;
- la zone « C » correspond à l'eutectique dont la phase dure apparaît en blanc.

L'analyse locale en EDX des éléments métalliques (Fe, Cr, Ni et Nb) est présentée sur la Figure V-5. La phase dure de la zone « C » apparaît comme étant riche en niobium alors que celle de la zone « B » est riche en chrome. Le diffractogramme aux rayons X, présenté sur la Figure V-6, montre la présence d'austénite, et de deux phases dures de type NbC et M_2B . La présence du borure de type M_2B dans les résultats de diffraction aux rayons X est en désaccord avec les prédictions : en effet, sur la base des analyses des alliages AS1 et AS2, nous avons interdit la présence de cette phase dans les calculs.

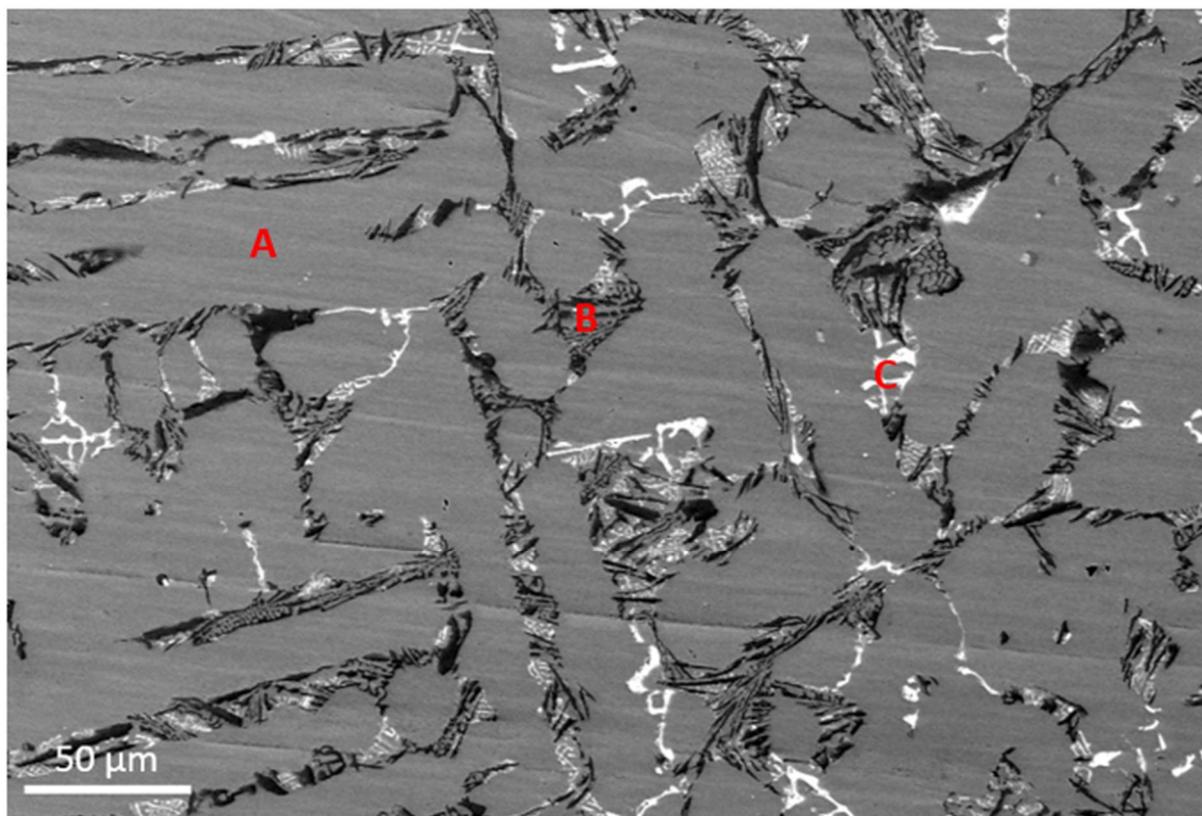


Figure V-4 - Microstructure de l'alliage AS3. Image au MEB, contraste en électrons rétrodiffusés (BSE).

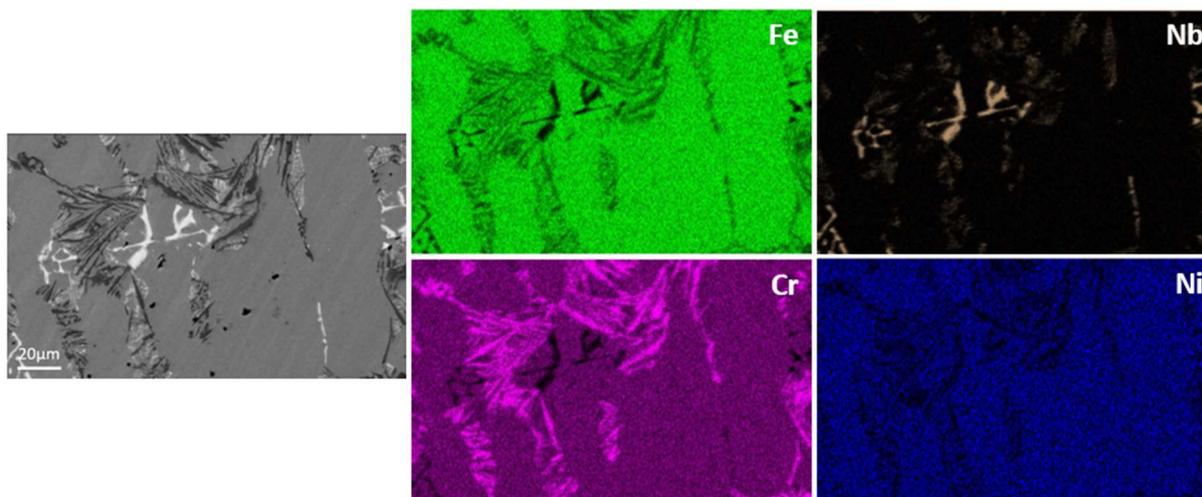


Figure V-5 - Cartographies EDX de l'alliage AS3 pour les éléments Fe, Cr, Ni et Nb.

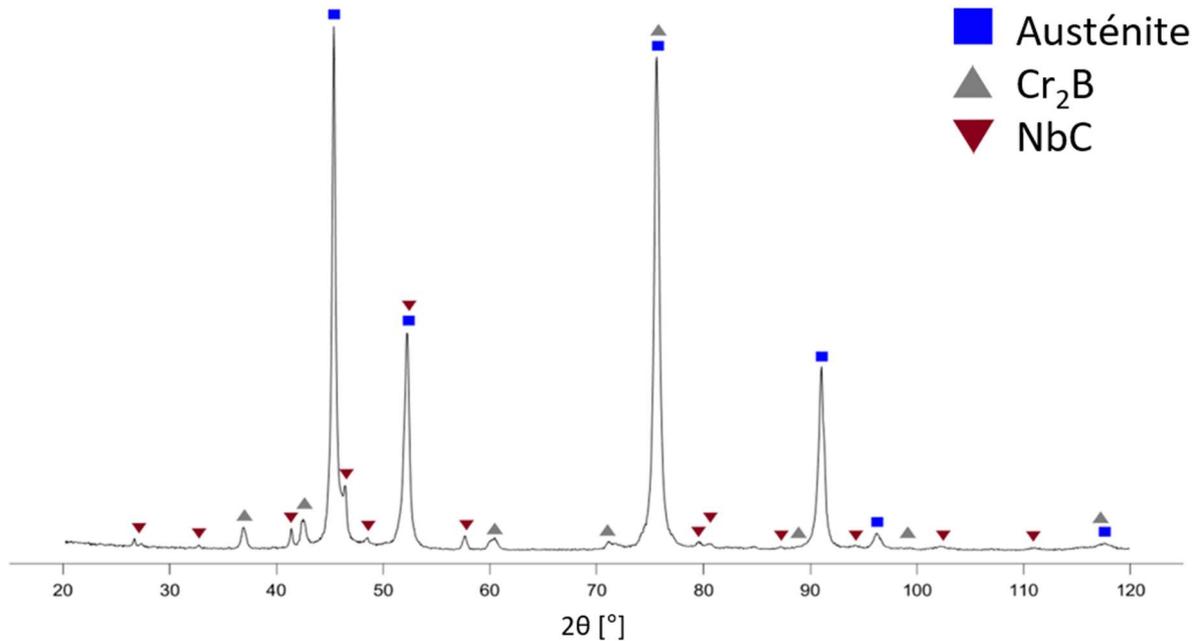


Figure V-6 - Diffractogramme des rayons X de l'alliage AS3.

Il est toutefois satisfaisant de constater l'absence de la phase ferritique dans les analyses par diffraction des rayons X. Ainsi, les dendrites présentent une structure austénitique en accord avec nos attentes et les prédictions thermodynamiques. L'absence de traces de ferrite implique donc que, même si la ferrite δ s'est formée au début de la solidification, elle s'est entièrement transformée en austénite lors du refroidissement. Ainsi, l'austénite est stable à température ambiante et donc disponible pour une éventuelle transformation par effet TRIP. Enfin, la phase dure de l'eutectique « C » est identifiée comme le carbure de niobium, NbC, et celle de la zone « B » comme un borure de chrome de type Cr_2B .

3.2.3. Prédictions versus observation

La solution solide composant les dendrites est austénitique en accord avec les prédictions thermodynamiques. Cependant, l'observation de la phase Cr_2B , interdite dans les simulations de cette seconde étape de conception, remet en cause notre approche pragmatique d'élimination de cette phase ; sa prédiction semble plus compliquée, et ne peut pas être limitée à l'interdiction de sa formation lors des calculs. Il sera nécessaire, pour une meilleure prédiction des phases et une conception d'alliages plus efficace, de chercher un critère de présence de la phase M_2B ; cet aspect sera discuté ultérieurement. De nouvelles simulations thermodynamiques en autorisant de nouveau la formation de la phase M_2B ont donc été effectuées. Leurs résultats sont présentés sous la forme du diagramme de Scheil-Gulliver sur la Figure V-7. Les fractions massiques des phases présentes en fin de solidification sont données dans le Tableau V-6.

Le début de la solidification est identique aux prédictions précédentes : la ferrite δ est la première phase à se solidifier. Les différences entre les deux diagrammes apparaissent à partir de 1224°C avec la formation du borure M_2B puis d'une faible fraction massique de $M_{23}C_6$ (à partir 1201°C).

Ces nouvelles prédictions sont en accord avec la structure observée et analysée. La seule différence vient toutefois la prédiction de la présence de $M_{23}X_6$. Prédite en quantité très faible (inférieure à 1 % mass.) en fin de solidification, elle n'est pas observée dans la microstructure de l'alliage. Cependant cette quantité peut être considérée comme négligeable et de plus, pas détectable par certaines des techniques analytiques utilisées, telles que la diffraction des rayons X.

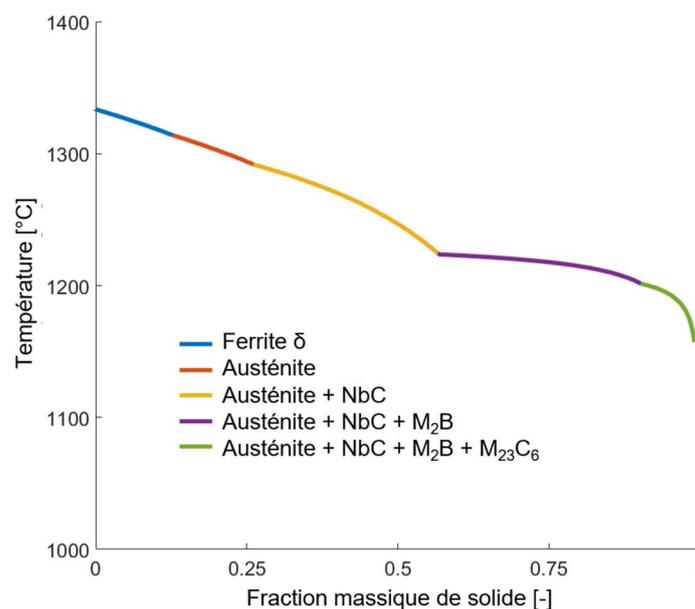


Figure V-7 - Diagramme de solidification de l'alliage AS3 en autorisant la formation de la phase M_2B . Calcul Thermo-Calc, modèle de solidification de Scheil-Gulliver, base de données TCFE9.

Tableau V-6 - Fractions massiques des phases en présence (en % mass.) d'après les prédictions thermodynamiques, en autorisant la formation de la phase M_2B , pour l'alliage AS3.

	Ferrite δ	Austénite	Phases dures	NbC	M_2B	$M_{23}X_6$
AS3	7,8	81,4	10,7	2,2	7,6	0,9

3.3. Caractérisation mécanique

3.3.1. Essais de dureté

Les mesures de dureté Vickers ont été réalisées selon la méthode présentée dans le Chapitre I. La comparaison des valeurs expérimentales avec celles prédites par le modèle de fouille de données est montrée sur la Figure V-8, où les valeurs de dureté (prédite et mesurée)

des alliages AS1 et AS2 sont également représentées. Notons un bon accord entre la dureté mesurée de AS3 avec la prédiction par le modèle.

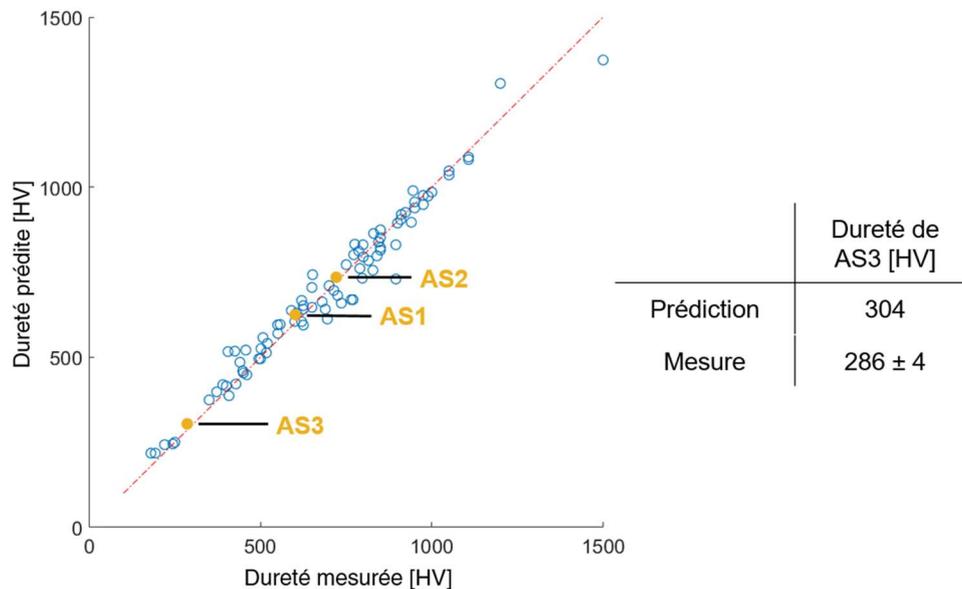


Figure V-8 - Dureté macroscopique (en HV) pour l'alliage AS3 : comparaison des mesures avec les prédictions du modèle de dureté et les valeurs obtenues pour les alliages AS1 et AS2. Mesures réalisées sous une charge de 10 kgf. Les résultats présentés sont des valeurs moyennes de dix mesures.

3.3.2. Essais de compression

Un premier essai de compression a été réalisé sur une éprouvette parallélépipédique non normalisée de 13x6x6 mm, jusqu'à la rupture, pour étudier le comportement de l'alliage lors d'une grande déformation à température ambiante. Une image de cet échantillon après rupture est présentée sur la Figure V-9. La rupture s'est faite dans un plan incliné à environ 45° par rapport à la direction de sollicitation. Nous remarquerons que l'alliage AS3 a pu supporter une déformation totale de plus de 20%. Il présente donc une ductilité satisfaisante, contrairement à ce qui a été observé pour ses prédécesseurs AS1 et AS2.

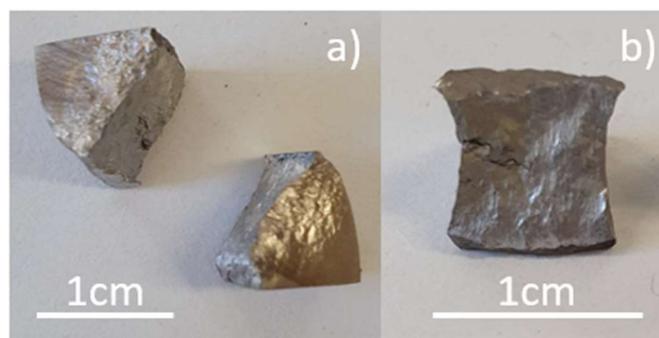


Figure V-9 - a) Éprouvette de compression à température ambiante de l'alliage AS3, après rupture. Vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} . b) Surface de rupture.

Outre la mise en évidence du caractère fragile ou ductile de l'alliage, un objectif de cet essai consistait en la recherche de l'existence d'un effet TRIP. Un tel effet devrait conduire à la transformation de l'austénite en martensite lors de la déformation plastique. Nous avons donc réalisé une cartographie EBSD à proximité de la surface de rupture, qui est probablement la plus déformée. Cependant, l'état de contraintes, trop important dans le matériau déformé, a rendu les mesures infructueuses.

Nous avons donc cherché d'autres moyens d'identifier la présence locale de martensite. Contrairement à l'austénite, la martensite et la ferrite étant des phases ferromagnétiques [155], un matériau les contenant devrait être attiré par un aimant. Un tel essai, simple et purement qualitatif, a été réalisé sur notre éprouvette déformée. Avant déformation, l'alliage AS3 n'est pas magnétique ; par contre, une fois déformé, le matériau présente un caractère ferromagnétique puisqu'il peut être soulevé par un aimant (Figure V-10). Cet essai nous a donc permis de mettre en évidence la transformation martensitique sous contrainte par effet TRIP de l'alliage AS3 lors d'essais de compression à température ambiante.

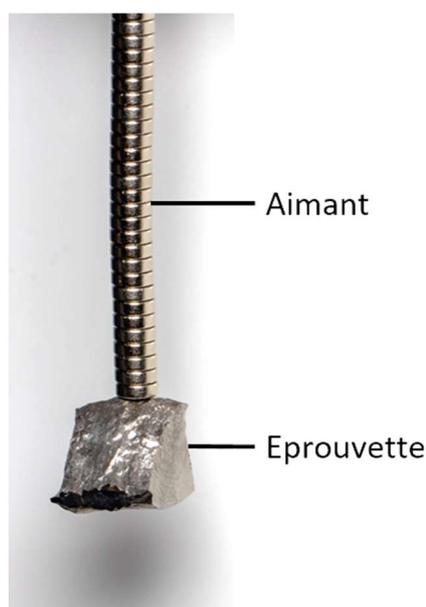


Figure V-10 - Méthode d'identification du caractère ferromagnétique des éprouvettes de compression de l'alliage AS3, par contact avec un aimant.

Des essais de compression sur éprouvettes cylindriques normalisées (5 mm de hauteur et 3 mm de diamètre) ont été réalisés à différentes températures (25°C, 100°C et 180°C), jusqu'à atteindre une déformation de 10 %. Les courbes de compression sont présentées sur la Figure V-11.

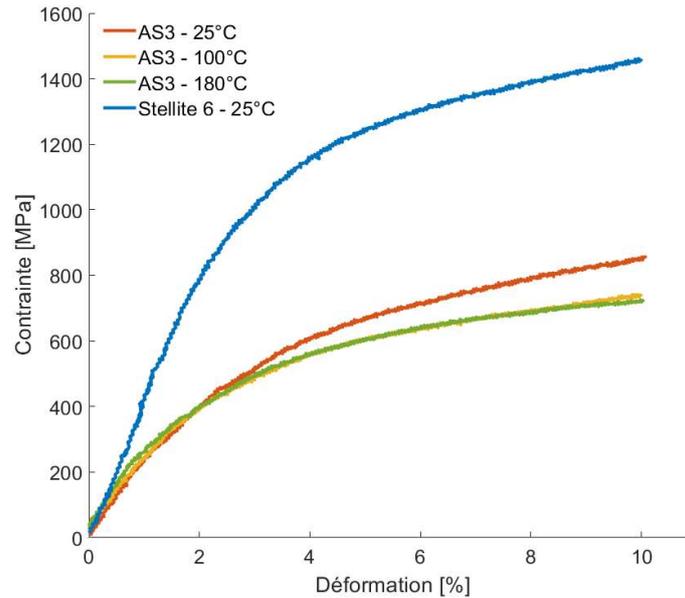


Figure V-11 - Essais de compression de l'alliage AS3 à trois températures différentes (25, 100 et 180°C). Vitesse de déformation $10^{-3} s^{-1}$. La courbe bleue correspond à l'essai réalisé dans les mêmes conditions sur la Stellite 6 à température ambiante.

Notons tout d'abord que toutes les éprouvettes déformées ont montré le caractère ferromagnétique, dans le test de contact avec un aimant. Ces résultats mettent en évidence une transformation martensitique sous contrainte par effet TRIP, jusqu'à 180°C.

Sans surprise, la résistance mécanique de l'alliage AS3 est plus faible que celle de la Stellite 6, en accord avec sa dureté plus faible. La limite d'élasticité conventionnelle ($R_{p0,2}$) a été mesurée pour chaque essai et reportée dans le Tableau V-7. Une diminution de 70 MPa (soit environ 15 %) pour la $R_{p0,2}$ est observée entre 25 et 100°C. Contrairement à ce qui avait été constaté pour les alliages AS1 et AS2, cette baisse est ici minime.

Tableau V-7 - Limite d'élasticité conventionnelle ($R_{p0,2}$, en MPa) de l'alliage AS3. Mesures effectuées en compression à différentes températures (25, 100 et 180°C).

25°C	100°C	180°C
430	360	355

3.4. Caractérisation tribologique

Les essais d'usure de l'alliage AS3 ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux des alliages AS1 et AS2. Un nouvel essai de calibrage a été réalisé sur la Stellite 6 afin de s'assurer la cohérence et la comparabilité de l'ensemble des résultats.

3.4.1. Quantification de l'usure

Après les deux essais d'usure sur l'alliage AS3, les disques ont été analysés par profilométrie à optique confocale. Les moyennes des hauteurs maximale et moyenne et de la largeur de la piste sont présentées dans le Tableau V-8.

Tableau V-8 - Hauteur maximale, hauteur moyenne et largeur des pistes. Alliage AS3. Mesures par profilométrie confocale sur les disques après essais d'usure. Valeurs moyennes calculées à partir des huit profils de chaque disque, sur deux disques de cet alliage.

Hauteur maximale [μm]	Hauteur moyenne [μm]	Largeur [mm]
9,2 \pm 0,5	4,8 \pm 0,1	0,5 \pm 0,1

À partir des valeurs relevées en profilométrie, le taux d'usure spécifique de l'alliage AS3 a été calculé et comparé sur la Figure V-12 à ceux des alliages testés lors de la première campagne d'essais. Sur cette même figure, les rangs de résistance à l'usure prédits ont aussi été reportés. Il est intéressant de noter que ces valeurs pour l'alliage AS3 sont intermédiaires à, d'un côté, la Stellite 6 et le NOREM-SE et, de l'autre, les alliages AS1, AS2 et FeCrB-SE. Cependant, elles sont plus proches de celles de la Stellite 6 et du NOREM-SE. Par conséquent, la dureté plus faible de l'alliage AS3 montre de nouveau que la dureté n'est pas le seul paramètre déterminant pour l'usure. Ce résultat est en accord avec le rang d'usure prédit pour cet alliage qui est intermédiaire à ceux de la Stellite 6 et des alliages AS1 et AS2 ; l'ordre prédit de résistance à l'usure est globalement correct pour l'ensemble des alliages.

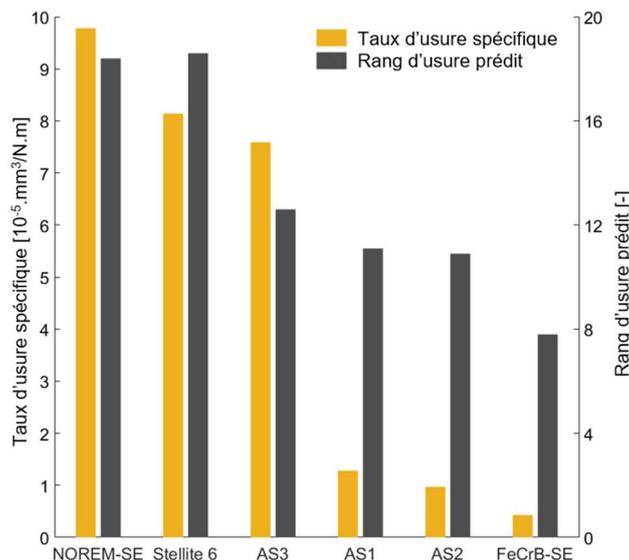


Figure V-12 - Taux d'usure spécifique et rangs de résistance à l'usure prédits par le modèle de fouille de données pour les trois alliages conçus, AS1, AS2 et AS3, et les trois alliages de référence, NOREM-SE, Stellite 6 et FeCrB-SE. Essai bille-disque, bille en carbure de tungstène, charge normale de 10 N, 3000 cycles (soit une distance de 150 m), à température ambiante et sans lubrifiant.

3.4.2. Coefficient de frottement

L'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement pour l'alliage AS3 est présentée sur la Figure V-13. Premièrement, il est difficile de mesurer un coefficient de frottement moyen car la courbe est irrégulière. On constate une augmentation du coefficient de frottement au cours de l'essai, ce qui semble montrer que le régime stationnaire n'a pas encore été atteint après les 150 m de l'essai. Cependant, à ce stade des essais le coefficient de frottement de AS3 est plus faible que celui de AS1 et AS2 (inférieur à 0,6).

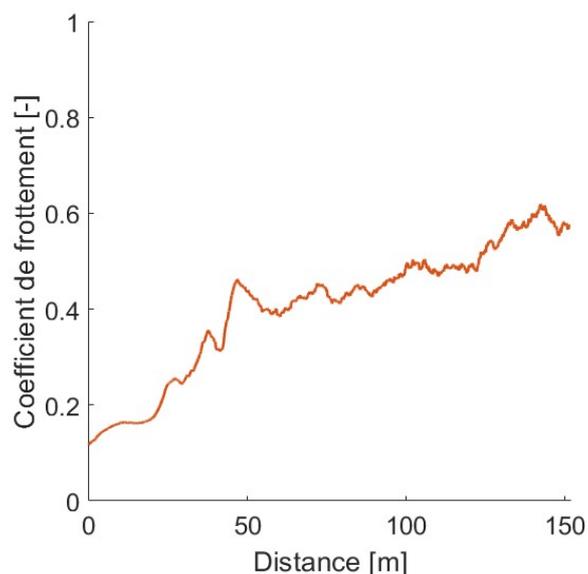


Figure V-13 - Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement pour l'alliage AS3. Essai bille-disque, bille en carbure de tungstène, charge normale de 10 N, 3000 cycles (soit une distance de 150 m), à température ambiante et sans lubrifiant.

3.4.3. Identification des mécanismes d'usure

Dans un premier temps, l'aspect macroscopique de la piste d'usure a été analysé, à la loupe binoculaire, et l'image a été comparée à celle de la Stellite 6 sur la Figure V-14. La quantité de débris autour de la piste d'usure est importante ; elle reste toutefois similaire à ce qui est observé pour la Stellite 6. Rappelons que le taux d'usure est calculé à partir du volume usé : ces observations sont donc cohérentes avec les taux d'usure spécifiques proches de ces deux alliages.

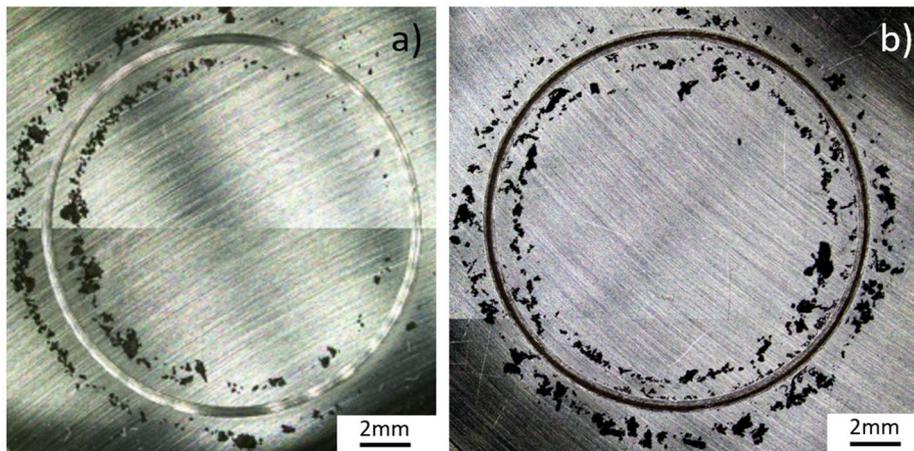


Figure V-14 - Aspect général de la piste d'usure de a) la Stellite 6 et b) AS3, après essais d'usure. Observation optique à la loupe binoculaire.

La piste d'usure de l'alliage AS3 a ensuite été observée plus finement au MEB ; une image est présentée sur la Figure V-15. À cette échelle, l'aspect de la piste est différent de ce qui a été observé pour la Stellite 6 et le NOREM-SE (usure abrasive) ou pour les alliages AS1, AS2 et FeCrB-SE (usure oxydative). En premier lieu, des stries parallèles dans le sens du glissement sont visibles (en jaune sur la Figure V-15), ce qui traduit une usure abrasive mais, de plus, au centre de la piste, sur environ un tiers de la largeur (en bleu sur la Figure V-15), un troisième corps semble avoir adhéré à la piste d'usure.

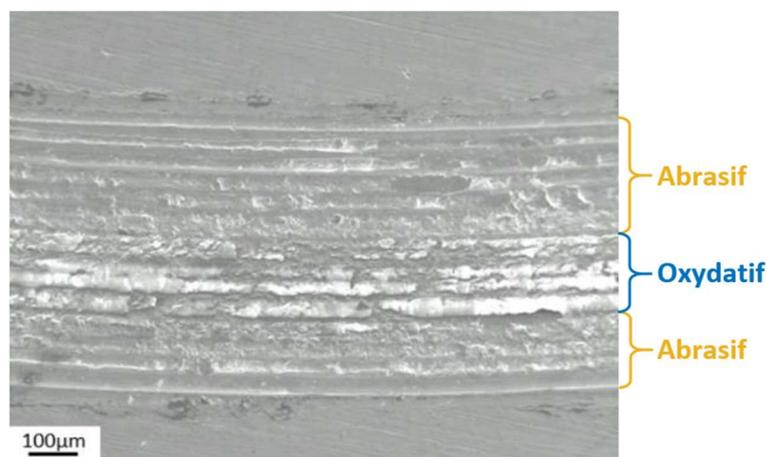


Figure V-15 - Piste d'usure de AS3. La zone indiquée en jaune correspond à une usure abrasive et la zone en bleu à une usure oxydative. Le sens de glissement est de gauche à droite. Image au MEB, contraste en électrons secondaires (SE).

Une coupe transversale de la piste d'usure est montrée sur la Figure V-16. Les stries caractéristiques de l'usure abrasive sont très visibles. Notons, de plus, la présence de bourrelets sur les bords de la piste d'usure (trace du phénomène appelé labourage), ce qui apporte une preuve supplémentaire d'un comportement ductile de cet alliage. Cependant, dans les zones où un troisième corps dans la piste d'usure est présent, un mécanisme d'usure différent a été identifié. Un agrandissement cette zone est présenté sur la Figure V-17. Ce

troisième corps se présente comme un film compact, plutôt fragile. L'analyse chimique par EDX de ce film (Tableau V-9) suggère qu'il s'agit d'un oxyde de fer et de chrome. Les particules ayant formé ce film proviennent donc uniquement de l'abrasion de l'alliage AS3, contrairement à ce qui a été observé en surface des alliages AS1 et AS2, dans lesquels le film de surface contenait du tungstène provenant d'un transfert de matière de la bille au disque.

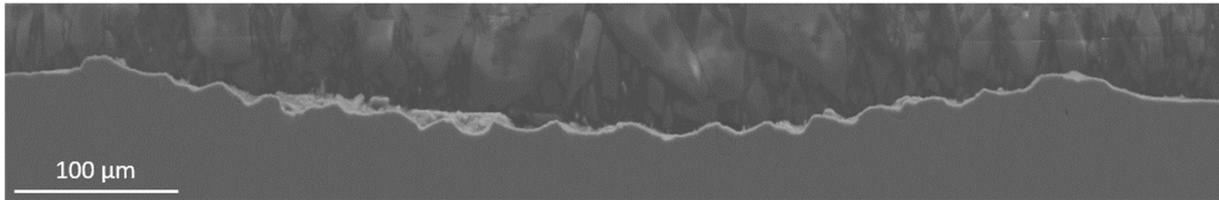


Figure V-16 - Coupe transversale de la piste d'usure de l'alliage AS3, vue globale. Image au MEB, contraste en électrons secondaires (SE).

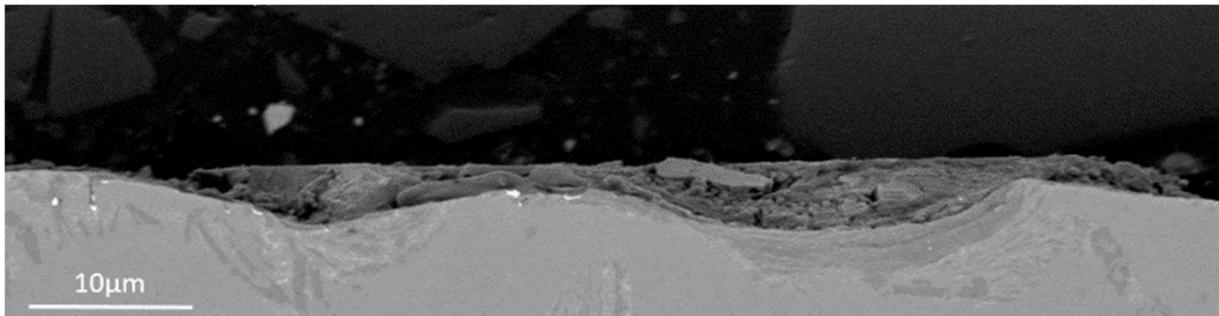


Figure V-17 - Coupe transversale de la piste d'usure de l'alliage AS3, détail de la zone présentant une couche d'oxyde. Image au MEB, contraste en électrons rétrodiffusés (BSE).

Tableau V-9 - Analyse quantitative par EDX (en % mass.) du film de la piste d'usure de l'alliage AS3.

	O	Fe	Cr	Ni	Nb, Mn
Film	21	43	31	5	< 1
Débris	25	53	15	5	< 1

Cependant, ce film d'oxyde n'est pas présent sur l'ensemble de la largeur de la piste d'usure, ce qui amène à deux hypothèses. Premièrement, la couche d'oxyde pourrait commencer à se former par oxydation et compaction des particules métalliques mais la durée de l'essai n'est pas suffisamment longue pour que la couche d'oxyde couvre entièrement la piste d'usure. La deuxième hypothèse est que la couche d'oxyde ne serait pas suffisamment adhérente à la surface de la piste et ainsi les passages répétés de la bille useraient ce film. Quand ce film serait complètement usé, un contact métal/bille se produirait de nouveau et une nouvelle couche d'oxyde se formerait, par oxydation et compaction de débris métalliques.

Afin de vérifier les hypothèses précédentes, les débris d'usure présents autour de la piste ont été prélevés et observés au MEB, comme le montre la Figure V-18. En premier lieu, ces débris

sont de taille diverse, atteignant la dizaine de micromètres. Leur aspect varie aussi : certains sont formés de particules très fines et partiellement compactées alors que d'autres sont lisses. La composition chimique de ces débris a été analysée en EDX et reportée dans le Tableau V-9. Les éléments principaux de ces débris sont le fer, le chrome et l'oxygène, ce qui signifie que les débris sont des particules issues du film d'oxyde.

Par conséquent, l'hypothèse qui semble la plus proche de ces observations est la seconde : la couche d'oxyde est fragile et peu adhérente à la surface métallique, ce qui entraîne son détachement avec les passages répétés de la bille. Ce détachement de la couche d'oxyde pourrait notamment avoir un caractère aléatoire et aussi entraîner les fluctuations du coefficient de frottement qui ont été observées précédemment sur la Figure V-13.

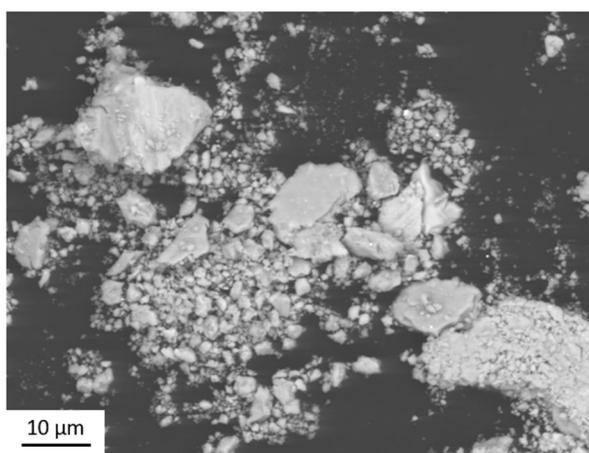


Figure V-18 - Débris prélevés autour de la piste d'usure de AS3. Image au MEB, contraste en électrons rétrodiffusés (BSE).

4. Conclusion

Dans ce chapitre, une seconde étape de conception d'alliages a été décrite. Quelques points de faiblesse de nos modèles et hypothèses ainsi que des pistes d'amélioration ont été identifiés sur la base des résultats précédents, lors de la caractérisation des alliages AS1 et AS2, sélectionnés à l'issue de la première étape de conception. Ensuite, un troisième alliage (AS3) a été sélectionné, élaboré et caractérisé, afin de comparer son comportement aux alliages de référence et aux alliages conçus précédemment et de valider les modèles.

Dans un premier temps, les points nécessaires à l'amélioration des modèles et critères ont été identifiés. Il s'agit surtout de l'instabilité de l'austénite à température ambiante et de la fragilité des alliages AS1 et AS2. La structure des alliages ayant servi à construire le modèle de prédiction de l'effet TRIP a été recalculée en interdisant la formation de la phase M_2B . En effet, ce nouveau système de prédiction a un impact sur la composition de l'austénite et donc sur la température de début de transformation martensitique M_s . Avec ces prédictions, une nouvelle gamme de températures M_s , pour laquelle la probabilité d'obtenir l'effet TRIP semble plus

élevée, a été identifiée. Enfin, la fragilité des alliages et la quantité d'austénite insuffisante ont été traitées ensemble grâce à la réduction de la dureté et de la fraction massique en phases dures imposées. Ces nouveaux critères ont été implémentés dans l'algorithme génétique multi-objectifs pour une seconde étape de conception, à l'issue de laquelle l'alliage AS3 a été sélectionné.

L'analyse de la microstructure de l'alliage AS3 montre une structure dendritique austénitique et deux mélanges eutectiques composés d'austénite et respectivement du borure M_2B et du carbure MC . Cependant, la présence du borure M_2B contredit l'approche qui – sur la base des structures observées dans les alliages AS1 et AS2 – nous a conduit à interdire la présence de cette phase dans les simulations thermodynamiques. La microstructure observée est en revanche en bon accord avec les prédictions autorisant la formation de la phase M_2B . L'investigation de ces différences entre prédictions et observations sera traitée dans le chapitre suivant.

Bien que la dureté de l'alliage soit en accord avec le modèle de fouille de données, elle très faible comparée à avec celle de la Stellite 6. De plus, une légère diminution (70 MPa) de la limite d'élasticité conventionnelle à partir de 100°C est observée. Les essais de compression ont tout de même mis en évidence que l'alliage AS3 est ductile et que la transformation martensitique par effet TRIP se produit jusqu'à 180°C, comme il est recherché pour cette application.

Enfin, les essais tribologiques sur l'alliage AS3 ont montré un meilleur taux d'usure spécifique que celui de la Stellite 6 mais le régime stationnaire du coefficient de frottement n'est pas atteint à la fin de l'essai. Les observations microscopiques de la piste d'usure indiquent la présence de deux mécanismes d'usure : une usure abrasive et oxydative. Cependant, des analyses plus fines indiquent que le film d'oxyde n'est pas adhérent à la surface du matériau et se dégrade avec les passages répétés de la bille.

En résumé, l'alliage AS3 présente une résistance à l'usure comparable à celle de la Stellite 6, voire légèrement améliorée, tout en n'étant pas fragile (contrairement à AS1 et AS2), mais n'est pas assez dur pour envisager sereinement son utilisation, et son coefficient de frottement reste un peu élevé. Hormis les considérations sur les mécanismes d'usure et le coefficient de frottement qu'il est difficile d'appréhender de manière prédictive avec les moyens à disposition, des voies d'amélioration seraient une meilleure prédiction des phases dures (présence ou absence de M_2B notamment), et une optimisation visant une résistance à l'usure et une dureté comparables à celle de la Stellite 6, c'est-à-dire une résistance à l'usure proche de celle d'AS3 mais avec une dureté comprise entre celle d'AS3 et celles d'AS1 et AS2. Le chapitre suivant présente une tentative de conception en ce sens.

Chapitre VI. Troisième étape de conception : nouveau critère de prédiction des phases et alliages AS4 et AS5.

Ce chapitre traitera les différences entre les prédictions et les observations, qui ont été relevées dans les deux étapes précédentes du travail. La création d'un nouveau modèle et des calculs thermodynamiques qui s'en suivront permettront d'identifier un critère pour l'amélioration de la prédiction des phases dures, qui sera implémenté dans l'algorithme génétique pour une troisième étape de conception.

1. Prédictions versus observations : différences et solution

1.1. Constat

Au cours des deux étapes précédentes de conception, des différences entre les prédictions thermodynamiques et les observations ont été révélées. Tout d'abord, les alliages AS1 et AS2 ont été élaborés et analysés ; cette analyse a montré que la phase dure majoritaire est un carbo-borure de type $M_{23}X_6$ contrairement aux prédictions, qui indiquaient un borure de type M_2B . Pour améliorer les prédictions lors de la seconde étape d'optimisation, qui a conduit à la sélection de l'alliage AS3, la phase M_2B a été interdite dans les prédictions, puisque cette stratégie permettait une meilleure description des phases dures dans les alliages AS1 et AS2. Cependant, l'analyse de la microstructure de ce troisième alliage a montré la formation de la phase M_2B comme phase dure majoritaire. De plus, pour un des alliages de référence de cette étude provenant d'une publication de Yoo *et al.* [65], qui a été coulé dans les mêmes conditions que les trois alliages issus des étapes de conception et nommé « FeCrB-SE », les prédictions thermodynamiques indiquent la présence de la phase M_2B , en accord avec les observations expérimentales. De même, nous avons pu constater (Tableau III-4), que pour certains alliages la phase M_2B est prédite et se forme, mais que pour d'autres alliages elle est prédite mais ne forme pas. Cette caractéristique était donc connue avant la conception de l'alliage AS3. Ainsi, nos approches précédentes visant à prévoir la présence de cette phase se sont montrées inefficaces. Il était cependant escompté que, grâce à la similitude des objectifs et contraintes fixés lors de l'optimisation, le comportement des alliages conçus serait proche de celui de AS1 et AS2, pour lesquels l'interdiction de M_2B dans les calculs thermodynamiques conduit à des prédictions plus proches de la réalité. L'alliage AS3 ne se comporte manifestement pas de la même manière. Ce qui suit vise ainsi à identifier des causes aux disparités observées, sur la base des résultats précédents.

La composition chimique des quatre alliages étudiés expérimentalement au cours des chapitres précédents est rappelée dans le Tableau VI-1. Par exemple, la plus forte teneur en bore ou en chrome dans les alliages (AS1 et AS2), pour lesquels la phase M_2B n'est pas

observée, est une tendance surprenante. De plus, les interactions complexes entre les éléments lors de la solidification ne semblent pas permettre de conclure sur les raisons d'une telle différence entre prédictions et observations.

Tableau VI-1 - Composition chimique (en % mass.) des alliages AS1, AS2, AS3 et FeCrB-SE, et présence ou absence de la phase M_2B , qui est prédite dans tous les cas lorsqu'elle est autorisée dans le calcul.

	Fe	Cr	Si	Mn	Mo	Ni	Nb	C	B	Phase M_2B observée
AS1	67,1	25,7	-	2,27	0,22	1,12	1,18	1,2	1,21	✘
AS2	73,1	22,1	0,7	-	0,23	0,34	1,10	1,22	1,2	✘
AS3	66,4	21,1	-	2,24	-	6,98	2,09	0,47	0,71	✔
FeCrB-SE	77	19,6	1,0	-	-	-	-	1,82	0,70	✔

1.2. Températures de formation de M_2B et $M_{23}X_6$

Ce paragraphe traite une des pistes explorées pour tenter d'améliorer les prédictions thermodynamiques. Elle concerne l'analyse de la différence des températures de formation des phases concernées à savoir M_2B et $M_{23}X_6$. En effet, lors de la solidification, ces deux phases se trouvent en compétition puisqu'il semble que la deuxième soit observée lorsque les calculs thermodynamiques prédisent la présence de la première mais qu'elle ne se forme pas. Afin d'expliquer la démarche ainsi que les calculs qui seront effectués pour chacun des quatre alliages cités précédemment, l'exemple de l'alliage AS2 sera traité en détail ; ensuite, les calculs seront généralisés aux trois autres alliages réels (AS1, AS3 et FeCrB-SE) ainsi qu'à certains alliages de la littérature.

1.2.1. Exemple de AS2

La Figure VI-1 rappelle les diagrammes de solidification de SG pour l'alliage AS2, en autorisant ou en interdisant la formation de la phase M_2B . Évidemment, les conditions de début de solidification ne sont pas affectées par la présence du borure et ceci jusqu'à la formation de la phase M_2B (1248°C). Notons maintenant T_1 température de début de formation du borure M_2B . De manière analogue, dans les prédictions interdisant la formation de la phase M_2B , la température à laquelle se forme la phase $M_{23}X_6$ est notée T_2 : elle vaut 1231°C. L'écart entre ces températures, noté ΔT (équation (VI-1)), est de 17 K pour l'alliage AS2.

$$\Delta T = T_1 - T_2 \quad \text{(VI-1)}$$

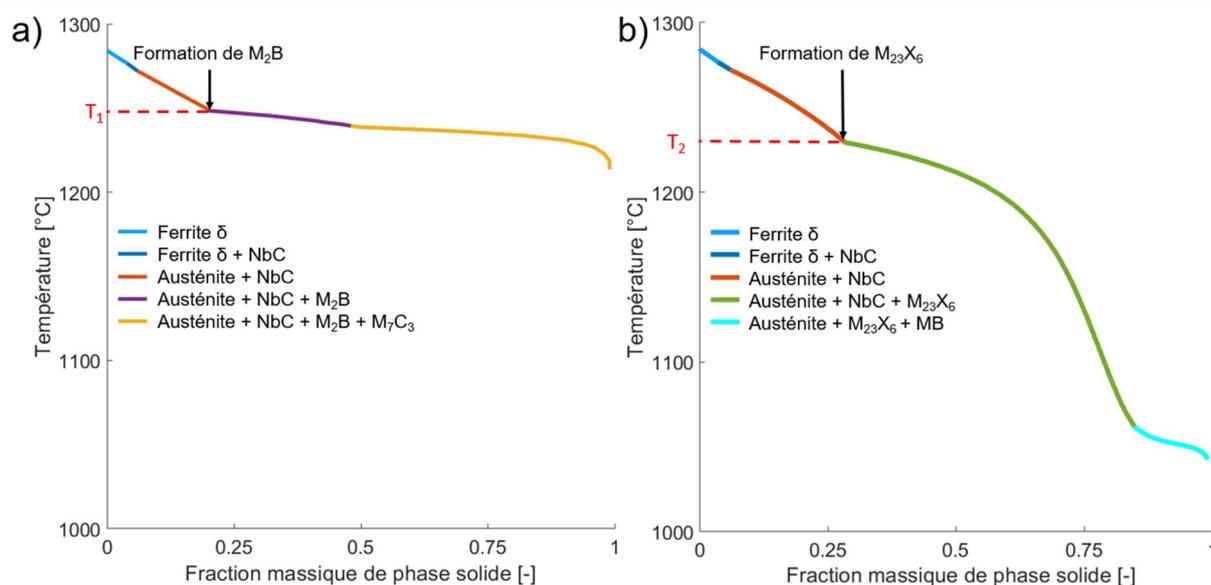


Figure VI-1 - Diagrammes de solidification pour l'alliage AS2, a) en autorisant la formation de la phase M_2B , b) en interdisant la formation de la phase M_2B . Calcul Thermo-Calc, modèle de solidification de Scheil-Gulliver, base de données TCFE9.

Dans les simulations interdisant la phase M_2B , il est tout de même possible de détecter la température à partir de laquelle la formation du borure serait possible dans des simulations acceptant cette phase, par le biais de sa force motrice de formation. Cette dernière doit théoriquement devenir favorable en dessous de la température T_1 , ce qui est confirmé sur la Figure VI-2. En effet, pour une température supérieure à celle du début de formation de la phase M_2B (T_1 , égale à 1248°C pour l'alliage AS2), la force motrice de formation de cette phase est négative ; elle change de signe lorsque la température devient inférieure à T_1 . La température à laquelle ce changement de signe se produit coïncide bien avec la température T_1 relevée sur le diagramme de solidification de SG en acceptant la formation de la phase M_2B . De cette manière, en effectuant une seule simulation de solidification sur le modèle de SG, en interdisant la formation de M_2B , il est possible de détecter les deux températures T_1 et T_2 , et ainsi de calculer ΔT .

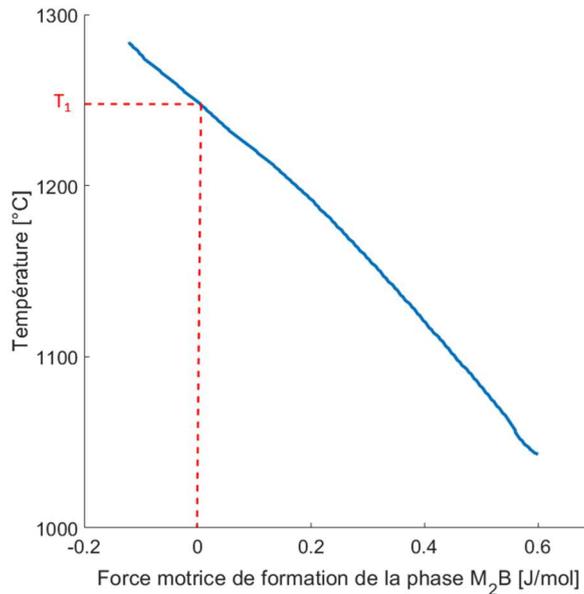


Figure VI-2 - Evolution de la force motrice de formation de la phase M_2B au cours de la solidification, lorsque cette phase est interdite. Calcul Thermo-Calc, solidification de Scheil-Gulliver, base de données TCFe9.

1.2.2. Introduction d'un nouveau critère dans l'optimisation

1.2.2.a. Autres alliages réels (AS1, AS3 et FeCrB-SE)

Les calculs de ΔT ont été effectués pour les trois autres alliages étudiés précédemment (AS1, AS3 et FeCrB-SE). Ces valeurs sont confrontées à la présence ou l'absence du borure M_2B constatée expérimentalement dans les alliages coulés sur la Figure VI-3. Une tendance est observée : pour des différences de températures faibles ou négatives, la phase M_2B n'est pas présente dans les alliages réels (cas de AS1 et AS2) alors que pour des différences de températures plus grandes, le borure est observé (cas de AS3 et FeCrB-SE). La valeur seuil de ΔT , qui sépare les deux groupes d'alliages, semble comprise entre 17 et 38 K.

Deux origines possibles semblent envisageables pour expliquer une telle relation.

Tout d'abord, et comme évoqué précédemment (Chapitre IV), une erreur de prédictions peut venir simplement du manque des données thermodynamiques pertinentes et notamment, de l'absence du diagramme ternaire B-C-Cr dans la base de données. De ce fait, les grandeurs thermodynamiques prédites, lorsqu'une phase implique ces trois éléments, sont extrapolées à partir d'autres diagrammes binaires ou ternaires (B-C, B-Cr, B-Cr-Fe...). Elles peuvent donc présenter une erreur de prédiction plus élevée, ce qui pourrait conduire à un décalage en température de la stabilité de certaines phases, dont M_2B et/ou $M_{23}X_6$.

Cependant, une origine liée aux propriétés thermodynamiques des phases peut aussi être envisagée. En effet, si la nucléation de la phase M_2B nécessitait une surfusion significative, contrairement à la phase $M_{23}X_6$, il se peut que pour une ΔT faible (en gris sur la Figure VI-3), la formation de M_2B serait empêchée par la formation de la phase $M_{23}X_6$. Inversement, lorsque

la différence de températures du début de solidification des phases M_2B et $M_{23}X_6$ (ΔT) est suffisamment grande (en jaune sur la Figure VI-3), une surfusion suffisante peut se produire pour M_2B avant que $M_{23}X_6$ germe et conduire à la présence du borure, en accord avec les prédictions thermodynamiques.

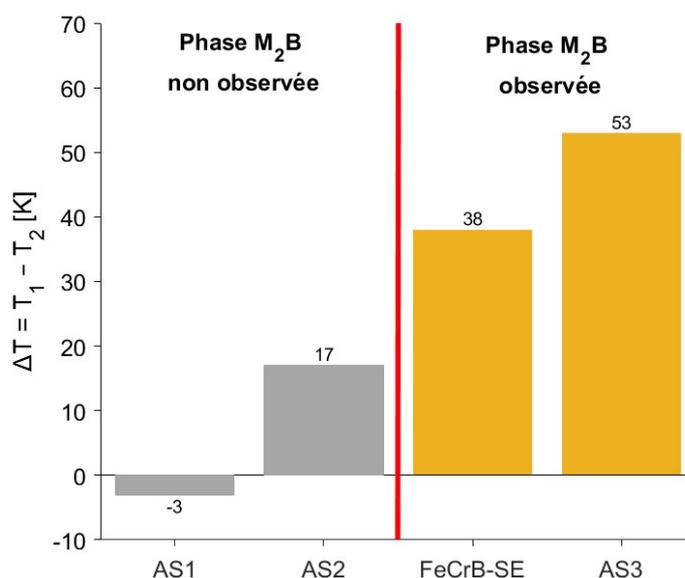


Figure VI-3 - Différence de températures de formation des phases M_2B et $M_{23}X_6$ pour les alliages AS1, AS2, AS3 et FeCrB-SE.

1.2.2.b. Alliages de la littérature

Dans le Chapitre III, le Tableau III-4 liste les différences entre prédiction thermodynamique des phases et observation pour des alliages étudiés dans la littérature. Deux catégories ont été identifiées parmi les alliages coulés : ceux pour lesquels M_2B est prédite mais $M_{23}X_6$ est observée (comme pour AS1 et AS2), et ceux pour lesquels la phase M_2B est prédite et observée mais $M_{23}X_6$ n'est ni prédite, ni observée (comme pour AS3 et FeCrB-SE). Parmi les alliages de la littérature, aucun n'a été identifié comme faisant partie de la première catégorie ; les différences entre prédiction et observation pour les alliages AS1 et AS2 ne pouvaient donc pas être anticipées avant la première étape de conception. Cette partie de l'analyse portera donc uniquement sur des alliages de la seconde catégorie (cas identique à AS3 et FeCrB-SE).

Plusieurs alliages présents dans ce tableau font ainsi partie de la deuxième catégorie, correspondant aux numéros 18, 54, 59 et de 69 à 72 du Tableau A-1 (Annexe A), dont les compositions sont rappelées dans le Tableau VI-2. Les valeurs de ΔT de ces alliages ont été calculées et comparées aux valeurs obtenues pour les alliages réels sur la Figure VI-4. Les résultats de deux des alliages de la littérature, les alliages n°54 et 59 (dont les ΔT sont respectivement de 8 et 10 K), sont en désaccord avec les observations précédentes pour les alliages ici étudiés, contrairement aux cinq autres alliages pour lesquels les résultats suivent la tendance observée. Cela peut être expliqué par la teneur en bore très élevée pour ces

alliages (supérieure à 3,5 % mass.), qui semble stabiliser le borure. Cependant, cette stabilisation n'est pas systématique ; la différence de températures pour les alliages n°54 et 59 et pour AS2 montre aussi que la teneur en bore n'est pas le seul facteur de stabilisation du borure, puisque l'alliage AS2 contient moins de bore que ces deux alliages de la littérature.

Tableau VI-2 - Composition chimique (en % mass.) des alliages de la littérature pour lesquels la phase M_2B est prédite et observée mais $M_{23}X_6$ n'est ni prédite, ni observée.

N°	Fe	Cr	Mn	Si	C	B
18	70,8	19,6	0,14	0,49	3,85	5,1
54	76,3	20,5	0,7	-	1,6	0,87
59	70,7	25	1	-	2,5	0,8
69	95,4	-	0,75	-	0,17	3,7
70	94	-	0,75	-	0,17	5,8
71	92,9	-	0,75	-	0,17	6,9
72	92,6	-	0,75	-	0,17	7,2

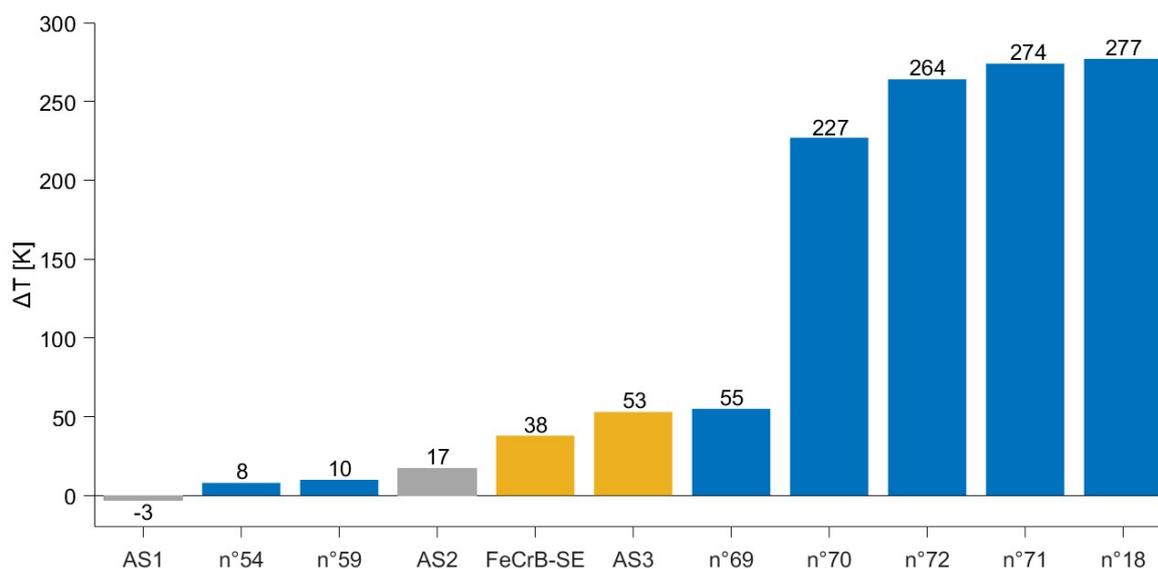


Figure VI-4 - Différence de températures de formation des phases M_2B et $M_{23}X_6$ pour les alliages de la littérature (n°18, 54, 59 et de 69 à 72), comparés aux alliages AS1, AS2, AS3 et FeCrB-SE. Les données représentées en gris sont les alliages réels pour lesquels la phase M_2B n'est pas observée (mais prédite), alors que celles représentées en jaune sont les alliages réels pour lesquels la phase M_2B est prédite et observée. Les données en bleu représentent les alliages de la littérature pour lesquels la phase M_2B est prédite et observée par les auteurs.

1.2.2.c. Influence des éléments d'alliage sur ΔT

Enfin, nous avons cherché à décrire l'effet de certains éléments d'alliage sur la valeur de ΔT , avec la modification des teneurs en certains éléments chimiques entrant dans la composition

de l'alliage FeCrB (bore, carbone, chrome et silicium) indépendamment les uns des autres, comme le montre la Figure VI-5. Tout d'abord, contrairement à ce qui a été observé pour les alliages réels, la valeur de ΔT augmente avec la teneur en bore, ce qui montre que cet élément stabilise le borure. Cependant, notons la rupture de pente entre 1 et 1,5 % mass. en bore. De même que pour le bore, le silicium est un élément stabilisant le borure M_2B puisque la valeur de ΔT augmente quasi linéairement avec la teneur en cet élément. Les teneurs en carbone et chrome influent différemment sur la valeur de ΔT : la tendance change au cours de l'augmentation de la teneur de ces deux éléments. Lors de l'ajout de carbone, ΔT commence par diminuer fortement jusqu'à une valeur minimale de 30 K à une teneur en carbone proche de 1 % mass., puis augmente à nouveau légèrement alors que l'on pourrait s'attendre à ce que la phase $M_{23}X_6$ soit de plus en plus favorisée lorsque la teneur en carbone augmente. Pour le chrome, le comportement inverse est observé : une augmentation de ΔT jusqu'à une teneur proche de 20 % mass., suivie d'une forte diminution, qui d'après les observations précédentes, pourrait conduire à la formation du borure M_2B au lieu de la phase $M_{23}X_6$. Ce résultat peut être expliqué par la stœchiométrie des deux phases : dans la phase M_2B une plus grande proportion de chrome peut être acceptée en comparaison avec la phase $M_{23}X_6$.

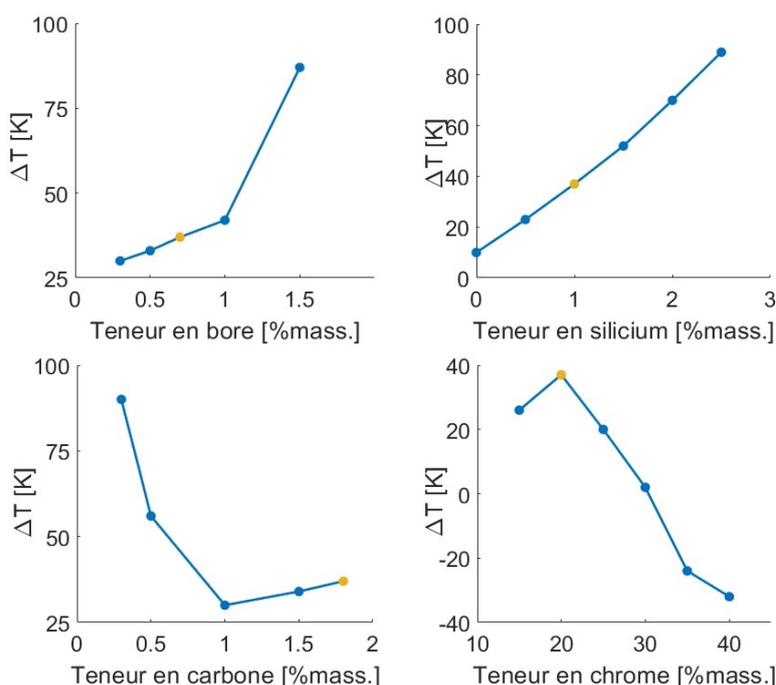


Figure VI-5 - Influence des teneurs en éléments d'alliages de FeCrB sur la différence de températures de formation des phases M_2B et $M_{23}X_6$. Chaque variation de composition est faite indépendamment et au détriment de la teneur massique en fer. Sur chaque graphique, le point jaune correspond à FeCrB.

1.2.2.d. ΔT : pour une meilleure prédiction des phases M_2B et $M_{23}X_6$?

Dans un premier temps, au regard des résultats présentés ci-dessus (étude sur les alliages AS1, AS2, AS3 et FeCrB-SE et ceux issus de la littérature), **la valeur seuil de ΔT a été fixée**

à 20 K. Cette valeur a été choisie pour rendre compte en priorité des alliages expérimentalement étudiés au cours du présent travail, à savoir différencier le comportement des alliages AS1 et AS2 d'une part, de celui des alliages AS3 et FeCrB-SE d'autre part (Figure VI-3). Cela permet de s'appuyer sur des alliages élaborés et caractérisés dans les mêmes conditions, au risque de décrire un peu moins bien certains alliages de la littérature (ΔT de 8 et 10 K pour les alliages n°54 et 59) pour lesquels nous ne connaissons pas tous les paramètres expérimentaux. La valeur seuil de ΔT (20 K) est ainsi comprise entre celle d'AS2 (17 K) et de FeCrB-SE (38 K), tout en étant plus proche de celle des alliages n°54 et 59. Si la différence de températures calculée entre la formation de M_2B et celle de $M_{23}X_6$ est supérieure à 20 K, alors les prédictions de phases et de grandeurs qui en découlent seront effectuées avec le système thermodynamique « complet », c'est-à-dire en autorisant la formation du borure M_2B : dans le cas contraire, la formation de M_2B sera interdite dans le calcul.

Ce choix du système thermodynamique dans lequel sont effectuées les prédictions a une incidence sur la composition de l'austénite, et donc sur la valeur de M_s qui est calculée et ainsi sur le modèle de l'effet TRIP. En effet, une analyse semblable à celle menée aux Chapitres II et V a montré que la gamme de températures pour laquelle l'effet TRIP est susceptible de se produire est légèrement modifiée en fonction du système thermodynamique : si les prédictions sont effectuées en interdisant la formation du borure, la gamme de températures favorables à l'effet TRIP est comprise entre 0 et 100°C, et dans le cas où la phase M_2B est autorisée, entre 10 et 80°C.

2. Troisième étape de conception

Dans cette étape de conception d'alliage, d'une part nous avons ajouté un critère de sélection de la phase dure (M_2B ou $M_{23}X_6$), basé sur l'analyse présentée ci-dessus, pour tenter d'améliorer les prédictions de phases, et d'autre part certains critères ont été modifiés au regard des résultats de l'étape de conception précédente (Chapitre V).

2.1. Critères d'optimisation

2.1.1. Dureté

Dans le chapitre précédent, il a été constaté que l'alliage AS3 a une dureté trop faible en comparaison avec la Stellite 6 (286 HV mesurée pour l'alliage AS3 contre 400 à 500 HV pour la Stellite 6). Cela a été attribué au fait que la quantité de phases dures est limitée à 12 % mass. au maximum. Ainsi, pour la troisième étape de conception, la quantité de phases dures (borures et carbures) autorisée a été augmentée jusqu'à 15 % mass., afin d'atteindre la même gamme de dureté que celle de la Stellite 6. Cependant, pour ne pas contraindre

davantage le système, les alliages ayant une dureté comprise entre 315 et 400 HV seront tout de même acceptés dans un premier temps.

2.1.2. Synthèse des critères d'optimisation utilisés

Les objectifs et contraintes de l'optimisation ayant conduit à la présélection des alliages de cette étape de conception sont présentés dans le Tableau VI-3. Cette optimisation a été effectuée sur 1000 générations comportant chacune 500 individus. La différence de températures ΔT n'est ni un objectif, ni une contrainte, qui permet de sélectionner le système thermodynamique dans lequel les phases sont prédites, c'est-à-dire en autorisant ou interdisant la phase M_2B , et les grandeurs qui en découlent. Devant la difficulté à obtenir des alliages non dominés dont les valeurs de fraction massique de ferrite δ et de températures M_s sont comprises dans les gammes visées, ces grandeurs ont été conservées comme objectifs, contrairement au rang de résistance à l'usure, à la dureté et à la teneur en phases dures, qui sont devenues des contraintes au fur et à mesure de l'optimisation. De plus, dans cette étape d'optimisation, il a été difficile d'atteindre des teneurs en chrome libre acceptables sans obtenir des alliages non dominés dont la teneur en chrome nominale soit très élevée aussi (supérieure à 30 % mass.). Ainsi, la teneur en chrome libre a été maximisée dans le même temps que la teneur en chrome dans l'alliage a été minimisée. Ces objectifs antagonistes sont volontairement introduits, car ils peuvent également affecter d'autres caractéristiques ; en effet, une telle mesure devrait conduire à placer, dans la phase primaire, la plus grande teneur possible de chrome disponible, et donc à limiter la fraction en phases dures riches en chrome.

Tableau VI-3 - Combinaison d'objectifs et contraintes de l'optimisation ayant conduit à la sélection de nouveaux alliages. La mention « en U » signifie que l'optimisation est faite sur une gamme.

Objectifs	Contraintes	
	Min	Max
BTR [K]	X	
Chrome dans l'alliage [% mass.]	X	
Ferrite δ « en U »	X	
M_s « en U »	X	
Chrome libre [% mass.]		X
Phases autorisées [% mass.]		X

2.2. Sélection des alliages AS4 et AS5

L'optimisation a produit 13162 alliages non dominés : ce nombre est élevé par rapport aux précédentes étapes de conception, en raison du plus grand nombre d'objectifs. En effet, quand le nombre d'objectifs augmente, l'espace des solutions est plus grand (une dimension supplémentaire vient avec chaque objectif ajouté) ; au contraire, quand le nombre de contraintes augmente, le nombre de solutions diminue. Le grand nombre d'alliages obtenu, et la diversité de leurs propriétés calculées, permettent toutefois d'éliminer d'emblée de nombreux candidats, par exemple sur la base d'une dureté trop faible par rapport à ce qui est attendu (inférieure à 400 HV). De la même manière, une dureté ou une BTR très élevées (respectivement supérieures à 500 HV ou à 300 K) représentent un risque de fragilité et de fissuration à chaud : les alliages correspondants ont donc également été écartés.

Pour faire une présélection parmi les alliages restants, les alliages dont la dureté est supérieure à 450 HV, ont été classés de deux manières différentes. La priorité a été donnée, dans l'ordre :

- (1) à une BTR la plus faible possible, puis à une teneur en ferrite δ dans la gamme visée et enfin à la teneur en chrome libre la plus élevée possible ;
- (2) à une teneur en ferrite δ contenue dans la gamme visée, puis à la température M_s aussi dans la gamme visée et enfin à la teneur en chrome libre la plus élevée possible.

Pour chaque chemin de sélection décrit précédemment, le premier alliage du classement a été choisi ; la composition chimique indicative⁹ de ces deux alliages, nommés AS4 et AS5 par la suite, est donnée dans le Tableau VI-4. Le Tableau VI-5 présente les caractéristiques sur lesquelles ces alliages ont été jugés. Il est important de noter que le critère ΔT a permis prévoir des caractéristiques de ces alliages, en acceptant la formation de la phase M_2B (alliage « A » pour « avec », Tableau VI-4) ou en l'interdisant (alliage « S » pour « sans », Tableau VI-4).

Les deux alliages présélectionnés ont une dureté proche de 450 HV, leur rang de résistance à l'usure et la teneur en chrome libre sont aussi similaires et acceptables. Cependant, un des alliages présente une BTR modérée (145 K), mais une température M_s en dehors de la gamme visée (alliage AS4, avec une gamme de M_s visée comprise entre 10 et 80°C), et l'autre présente un risque élevé de fissuration à chaud, avec une BTR de 300 K, mais sa température M_s se situe dans la gamme visée (alliage AS5, avec une gamme de M_s visée comprise entre 0 et 100°C).

⁹ Pour des raisons de confidentialité, les compositions chimiques de ces deux alliages ne sont pas données précisément.

Le choix d'un alliage repose donc sur le compromis entre la santé du lingot (ou, à terme, du dépôt) et la capacité de durcissement de la surface par effet TRIP lors du frottement, qui sont deux caractéristiques importantes de cette étude. L'alliage AS4 sera donc élaboré pour vérifier sa capacité à former de la martensite sous contrainte (par effet TRIP) et l'alliage AS5 pour la santé du lingot après élaboration par fusion par induction en nacelle froide.

Tableau VI-4 - Composition chimique (en % mass.) des alliages présélectionnés après la troisième étape de conception. Dans la colonne « Système », le « A » correspond à des simulations acceptant la formation du borure M_2B , et le « S » à des simulations l'interdisant.

Alliage	Fe	Cr	Mn	Mo	W	Ni	Nb	Si	C	B	Système
AS4	60-70	15-25	< 3	< 5	< 3	5-10	< 3	< 3	< 1,5	< 1,5	A
AS5	60-70	15-25	< 5	< 3	< 3	5-10	< 3	< 5	< 1,5	< 1	S

Tableau VI-5 - Propriétés et structures prédites des alliages présélectionnés à l'issue de la troisième étape de conception. Les valeurs en rouge sont en dehors des gammes visées, et les valeurs en vert sont comprises dans ces gammes.

Alliage	M_s [°C]	BTR [K]	Dureté [HV]	Rang d'usure [-]	Chrome libre [% mass.]	Ferrite δ [% mass.]	Austénite [% mass.]	Phases dures [% mass.]
AS4	99	145	455	12	15,3	8,0	76,4	13
AS5	90	300	450	14,2	15,5	11,9	77,1	9,9

Ces alliages ont été élaborés dans les mêmes conditions que les précédents ; l'inspection préliminaire des lingots n'y a détecté aucun défaut macroscopique. La caractérisation expérimentale des alliages est en cours.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de concevoir des alliages sans cobalt, afin de remplacer la Stellite 6. Cet alliage montre un ensemble de propriétés très satisfaisantes pour l'application : sa résistance à l'usure aussi bien à température ambiante qu'à la température de fonctionnement (250 à 300°C), la présence d'une couche d'oxyde et l'effet TRIP en conditions d'usure ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. La démarche de ce travail consistait en une alternance de développements numériques et expérimentaux afin de permettre d'ajuster et d'améliorer progressivement les modèles et critères de conception.

Des compositions chimiques originales, dont l'ensemble des propriétés et des caractéristiques répondent aux mêmes exigences que celles de la Stellite 6, ont donc été recherchées. Ces propriétés (mécaniques, thermodynamiques ou microstructurales) ont constitué l'ensemble de critères de conception pris en compte dans ce travail de thèse. Il a donc été proposé d'utiliser des outils de fouille de données et de thermodynamique prédictive afin de mettre en place des modèles pour le calcul de ces critères, utilisés par la suite dans un algorithme génétique multi-objectifs pour l'optimisation des compositions chimiques.

Tout d'abord, la microstructure des alliages conçus devait être analogue à celle de la Stellite 6. Nous avons donc recherché des structures hypoeutectiques, composées d'une matrice austénitique en tant que phase primaire, susceptible de conduire à un renforcement par effet TRIP, et de phases dures (carbures et borures) pour assurer une dureté et une résistance à l'usure suffisantes. De plus, le procédé de dépôt des alliages impose une structure brute de solidification : pour cette raison, dans nos simulations thermodynamiques le modèle de solidification de Scheil-Gulliver a été utilisé. D'autres conséquences de la méthode de dépôt ont imposé la mise en place de modèles pour éviter la fissuration à chaud. Ensuite, un modèle capable de prédire la dureté à partir de la composition nominale d'un alliage a été construit grâce à une régression de type processus gaussien. Ce modèle s'est avéré très performant pour une catégorie d'alliages spécifique, à savoir les alliages à base de fer dont la structure provient directement de la solidification et qui comportent des mélanges eutectiques contenant des phases dures (carbures ou borures).

Par contre, la même méthode ne pouvait pas être appliquée pour la mise en place d'un modèle de résistance à l'usure des alliages en raison du faible nombre de données disponibles et de leur disparité dans la littérature. La méthode qui a été adoptée pour la construction de ce modèle est une innovation dans le domaine de la science des matériaux : un algorithme de comparaison de paires a été utilisé afin de ranger les alliages en fonction de leur résistance à l'usure, puis ce rang a été relié à la composition nominale des alliages par un processus gaussien. Bien que moins précis que le modèle de dureté, ce modèle nous a tout de même

permis d'indiquer une tendance de résistance à l'usure qui s'est confirmée dans la suite de l'étude.

L'ensemble des modèles a été implémenté dans un algorithme génétique multi-objectifs pour l'optimisation des compositions. Parmi les résultats appartenant aux ensembles de Pareto calculés (entre 1000 et 10000 compositions d'alliages, selon l'étape d'optimisation), aucune solution idéale n'a pu être trouvée. Des choix ont donc dû être faits afin de sélectionner et fabriquer un très petit nombre d'alliages (un ou deux après chaque étape d'optimisation) dans le but de valider les modèles en vérifiant l'accord entre le comportement de l'alliage et les prédictions.

Lors des étapes de conception successives, diverses difficultés ont été rencontrées, ce qui a amené plusieurs modifications de modèles ou de critères afin d'obtenir des alliages avec des propriétés plus proches du cahier des charges. À l'issue de la première étape de conception, les deux alliages élaborés et testés (AS1 et AS2) se sont avérés trop durs et trop fragiles en raison de leur fraction élevée en phases dures, qui a été par la suite diminuée pour concorder avec celle qui est observée dans la Stellite 6 ou d'autres alliages similaires. De plus, l'austénite, formée lors de la solidification, s'est montrée instable à température ambiante puisqu'elle s'est transformée en ferrite lors du refroidissement. L'effet TRIP attendu n'a donc pas pu se produire lors des essais d'usure. Pour remédier à ce défaut de conception, le modèle permettant l'estimation de la température du début de la transformation martensitique (M_s) a dû être modifié. De même, un fort désaccord entre prédictions et observations en termes de type de phases dures a été constaté : le borure M_2B est prédit par le calcul thermodynamique mais est remplacé dans l'alliage élaboré par un carbo-borure de type $M_{23}X_6$. Pour pallier cette incohérence, plusieurs approches ont été explorées ; celle qui a été initialement retenue consiste à interdire la formation de la phase M_2B lors de l'étape de conception suivante. Après la seconde étape de conception, un troisième alliage, AS3, a été élaboré. En accord avec nos attentes, l'austénite, formée à la solidification de l'alliage, s'est montrée stable à température ambiante, une très faible baisse de limite d'élasticité conventionnelle et l'effet TRIP ont été observés à l'issue d'essais de compression. Cependant, la dureté de l'alliage s'est avérée trop faible en comparaison avec celle de la Stellite 6. De plus, la microstructure ne correspondait pas aux simulations qui ont été effectuées en interdisant la formation de la phase M_2B ; cependant, lorsque cette phase a été de nouveau autorisée dans le calcul, les structures prédites et observées concordaient. Lors de la troisième étape d'optimisation, il a été proposé d'instaurer un nouveau critère, basé sur les températures théoriques de formation des phases M_2B et $M_{23}X_6$, afin de sélectionner au mieux le « système » (c'est-à-dire en autorisant ou interdisant la formation de la phase M_2B) dans lequel les simulations thermodynamiques devaient être effectuées. Ce critère est accompagné d'une modification du critère de la dureté

de l'alliage : une légère augmentation a été imposée par rapport à l'étape précédente, afin de s'approcher de celle de la Stellite 6.

Le modèle de résistance à l'usure indique de bonnes tendances pour les trois alliages (AS1, AS2 et AS3) : dans les conditions d'essais réalisés, leur usure est plus faible que celle de la Stellite 6. Toutefois, leur coefficient de frottement est plus élevé que celui de la Stellite 6 (environ 0,6 contre 0,4 pour la Stellite 6 dans les conditions testées dans ce travail). L'ajout des alliages AS1 et AS2, puis de l'alliage AS3, aux données du modèle aurait été possible entre les étapes successives de conception ; cependant, le modèle de résistance à l'usure a prédit des tendances qui ont été confirmées par les résultats expérimentaux de ces trois alliages. Le choix a donc été de focaliser les efforts sur la microstructure et particulièrement sur la prédiction des phases. Les différences constatées entre les prédictions de phases et les observations peuvent provenir de l'absence du diagramme ternaire B-C-Cr dans la base de données thermodynamiques ; or, un carbo-borure de chrome constitue la phase dure majoritaire des alliages conçus. Enfin, l'optimisation des compositions a souvent été réalisée par l'algorithme génétique en évaluant par le calcul de quelques dizaines de milliers de compositions alors que l'état de l'art préconise un nombre d'évaluations environ dix fois supérieur [156]. Cette limitation a été nécessaire en raison du temps de calcul du chemin de solidification par le modèle de Scheil-Gulliver, qui demande plusieurs dizaines ou centaines de calculs d'équilibres thermodynamiques successifs pour chaque alliage. Les résultats indiquent malgré tout de meilleurs ensembles de propriétés calculées que pour les alliages préexistants. Ainsi, l'optimisation, si elle n'a peut-être pas toujours atteint un niveau de convergence idéal, semble tout de même avoir été relativement efficace. Cette limitation de la méthode, en cas de recours à des outils prédictifs gourmands en temps de calcul, appelle de nouveaux développements algorithmiques permettant une conception optimale avec un nombre réduit d'évaluations [157].

Enfin, notre étude a validé dans son ensemble la démarche de conception d'alliages proposée. Plusieurs modèles se sont montrés en adéquation avec les mesures expérimentales effectuées sur les alliages conçus dans le cadre fixé (dureté, résistance à l'usure). Une nouvelle gamme d'alliages a été ainsi proposée. À base de fer et riches en chrome, ces alliages sont proches de la gamme NOREM ; cependant, leur durcissement est assuré par des phases riches en carbone et/ou bore et ils présentent un effet TRIP.

Ce travail, à caractère fortement exploratoire, a apporté tout naturellement de nombreuses questions et ouvert des voies de progrès futurs.

Tout d'abord, notons que parmi les alliages issus d'études et développements pour le remplacement de la Stellite 6 (alliages à base de fer, de nickel ou sans élément majoritaire), aucun ne parvient à obtenir un coefficient de frottement comparable à celui de l'alliage à base de cobalt, malgré des taux d'usure inférieurs. Ce constat soulève donc la question de la prédiction du coefficient de frottement. Lors de la construction des modèles par fouille de données, le nombre de valeurs de coefficients de frottement disponibles était encore plus faible que pour la résistance à l'usure ; le coefficient de frottement de seulement quatorze alliages a été caractérisé dans la base de données construites dans cette étude. Il n'était donc pas envisageable de construire un tel modèle pour le coefficient de frottement. En outre, dans le contexte multi-objectifs présenté dans ce travail, l'ajout d'un critère sur le coefficient de frottement diminuerait l'espace de faisabilité (si le critère est une contrainte) ou dégraderait au moins une autre caractéristique calculée (si c'est un objectif). Lors de la troisième étape de conception, certaines exigences ont déjà dû être revues à la baisse (température M_s pour AS4, BTR pour AS5) ; l'ajout d'un critère sur le coefficient de frottement demanderait donc d'abandonner une partie des autres caractéristiques au profit de celle-ci. C'est évidemment l'adéquation avec l'application qui pourrait guider un tel choix.

Un axe de recherche possible serait donc de s'orienter vers la compréhension des mécanismes (type et composition de l'oxyde, par exemple) menant aux valeurs du coefficient de frottement aussi faibles de la Stellite 6 et la possibilité de les reproduire sur un alliage sans cobalt.

Un travail additionnel sur la précision des modèles pourrait peut-être, en apportant un meilleur niveau de confiance aux prédictions, permettre de donner plus de latitude et d'espérer concevoir des alliages répondant pleinement, en termes de caractéristiques calculées, au cahier des charges. En particulier, une meilleure compréhension de la thermodynamique des alliages étudiés pourrait être apportée grâce à la caractérisation du système ternaire B-C-Cr, aujourd'hui absent des bases de données thermodynamiques. Cette information semble indispensable à la prédiction des phases et grandeurs thermodynamiques dans les aciers inoxydables au bore. En améliorant la prédiction de certaines phases telles que M_2B et $M_{23}X_6$, c'est l'ensemble des prédictions thermodynamiques qui gagnerait en précision, pouvant ainsi permettre d'éviter de faire des choix comme cela a dû être fait pour les alliages AS4 et AS5.

La démarche de conception utilisée dans ce travail pourrait être généralisée à d'autres catégories d'alliages. Il est envisageable de s'intéresser par la suite aux alliages concentrés complexes (ACC), à matrice austénitique, aptes à une transformation par effet TRIP en

conditions d'usure, et renforcés par une certaine fraction de mélanges eutectiques contenant des phases dures intermétalliques. Malgré l'actuelle impossibilité de construire tout modèle basé sur la fouille de données, faute de données expérimentales existantes suffisamment nombreuses et variées, il semble possible d'imaginer une conception d'alliages basée principalement sur des critères thermodynamiques, et sur une optimisation de composition au regard de la microstructure et des propriétés qui en découlent (résistance à la corrosion, effet TRIP, fissuration à chaud...).

Enfin, pour un alliage très prometteur, dont toutes les propriétés et caractéristiques concorderaient avec celles de la Stellite 6, il serait nécessaire de réaliser des essais en conditions réelles d'utilisation, plus coûteux. Il s'agirait par exemple de tester la fabricabilité de l'alliage par un procédé de type soudage (fil ou poudre) ainsi que son comportement en usure dans des conditions proches de l'environnement réel (pression, température et milieu) et durant une durée de test suffisamment importante pour que le fonctionnement en régime permanent puisse être atteint.

Annexe A. Base de données des modèles

Tableau A-1 - Ensemble des alliages de la base de données ayant servis dans au moins un modèle (dureté, résistance à l'usure, structure). Les alliages sont numérotés (#) pour les citations dans le manuscrit. Leur présence dans un modèle est représentée par une croix ("x") dans la colonne adéquate. Dans les colonnes de la composition, la lettre « B » indique que cet élément fait le complément à 100 % mass.

#	Composition [% mass.]														Dureté	Usure	Structure	Réf.
	Fe	C	Cr	Mn	Mo	V	W	Co	Ni	B	Nb	Si	N					
BASE FER																		
1	B	0,35													x			[20]
2	B	4	16												x			[20]
3	B	2	5												x			[20]
4	B	5	30												x			[20]
5	B	3	25	2											x			[20]
6	B	1,9	28	0,11	5,5				15			0,36			x			[20]
7	B	1,66	29,9	2,75	4,33				9,7			0,86			x			[20]
8	B	1,89	28	0,1	6,85				6,85			0,1			x			[20]
9	B	1,84	27,8	0,1			9,83	15,7				0,15			x			[20]
10	B	1,2	30	0,5			4,5	2,25				1			x			[20]
11	B	1,2	26	5,5	2				5			3,4	0,1		x			[55]
12	B	1,23	25,1	4,4	2,03				4,13			3,23	0,18		x	x		[40]
13	B	2	25	0,9	3,5	0,5						0,4			x	x		[55]
14	B	1,1	24	5	3				4			3	0,4		x			[64]
15	B		22	5	2,25							12	0,3		x			[30]
16	B	2,52	24	0,09					0,19	6,64		0,21			x		x	[158]
17	B	3,6	33,9	0,09					0,19	3,58		0,57			x		x	[158]
18	B	3,85	19,6	0,14						5,1		0,49			x		x	[158]
19	B	4,93	29,5	0,14						2,04		0,85			x		x	[158]
20	B	0,11	8,81	0,49		0,15	2	0,99		0,01	0,03	0,38	0,01		x			[159]
21	B	0,05	8,97	0,48		0,15	1,98	1,01		0,01	0,04	0,37	0,01		x			[159]
22	B	0,03	18	2	3				10			7			x	x		[160]
23	B	0,03	18	2	3				10			7			x	x		[55]
24	B	1,7	17	0,3	1	3						0,4			x	x		[160]
25	B	1,7	17	0,3	1	3						0,4			x	x		[55]
26	B	2	26	0,5								1			x	x		[160]
27	B	2	26	0,5								1			x	x		[55]
28	B	2	20,5						9,5		7,5	5	0,1		x			[34]
29	B	2,16	18,1								0,11	1,4			x		x	[161]
30	B	2,11	18,5							0,42	0,12	1,3			x		x	[161]
31	B	1,44	12,6							1,19	0,12	1,1			x		x	[161]

Annexe A. Base de données des modèles

#	Composition [% mass.]													Dureté	Usure	Structure	Réf.
	Fe	C	Cr	Mn	Mo	V	W	Co	Ni	B	Nb	Si	N				
32	B	4,02	36,5							0,13	0,24			x		x	[161]
33	B	4,36	41,3							0,56	0,14	0,24		x		x	[161]
34	B	3,45	30,9							2,9	0,12	0,24		x		x	[161]
35	B	1	18	0,4	13					3,5	10,5	2,3		x			[70]
36	B	0,99	16,8	0,22						4,6	4,6	0,22		x			[162]
37	B	0,75	2,1	0,42		45						1,1		x			[163]
38	B	4,98	19	0,06							6,3	1,19		x			[163]
39	B	3,18	28	0,82					0,2			1,01		x			[163]
40	B	0,4	3	0,8								0,6		x			[164]
41	B	0,4	8	0,6	0,5							0,5		x			[164]
42	B	0,08	10	0,48								0,01		x			[164]
43	B	0,1	18	1	0,75				0,6			0,9		x			[164]
44	B	5	27	1,5								1,5		x			[165]
45	B	2	18							6	5	2		x			[166]
46	B	0,03	17	1	2,5				12			0,5		x			[167]
47	B	0,35	11	0,8						0		0,7		x			[117]
48	B	0,35	11	0,8						0,4		0,7		x			[117]
49	B	0,35	11	0,8						0,8		0,7		x			[117]
50	B	0,35	11	0,8						1,4		0,7		x			[117]
51	B	0,35	11	0,8						2		0,7		x			[117]
52	B	1,7	20	0,68										x		x	[168]
53	B	1,7	19,5	0,64						0,17				x		x	[168]
54	B	1,6	20,5	0,7						0,87				x		x	[168]
55	B	2	17	0,7					2,9					x		x	[168]
56	B	2	16	0,7					1,8	0,4				x		x	[168]
57	B	2,2	17,1	0,75					3,1	0,6				x		x	[168]
58	B	2,6	24	0,7										x		x	[168]
59	B	2,5	25	1						0,8				x		x	[168]
60	B	1,4	20											x		x	[168]
61	B	1,4	19							0,78				x		x	[168]
62	B	1,4	20						5,7	0,7				x		x	[168]
63	B	1,64	20,3							0,01		0,98		x	x	x	[65]
64	B	1,74	19,3							0,34		0,9		x	x	x	[65]
65	B	1,73	19,9							0,71		1,02		x	x	x	[65]
66	B	1,72	19,7							1,05		0,94		x	x	x	[65]
67	B	1,72	19,5							2		0,92		x	x	x	[65]
68	B	0,17		0,75										x			[169]
69	B	0,17		0,75						3,7				x		x	[169]
70	B	0,17		0,75						5,8				x		x	[169]

Annexe A. Base de données des modèles

#	Composition [% mass.]													Dureté	Usure	Structure	Réf.
	Fe	C	Cr	Mn	Mo	V	W	Co	Ni	B	Nb	Si	N				
71	B	0,17		0,75						6,9				x		x	[169]
72	B	0,17		0,75						7,2				x		x	[169]
73	B	2,52	20,0									1,05		x		x	[116]
74	B	2,45	19,7							0,3		0,97		x		x	[116]
75	B	2,43	19,3							0,6		0,97		x		x	[116]
76	B	2,41	19,9							1,08		0,91		x		x	[116]
77	B	2,41	20,2							1,68		1,11		x		x	[116]
78	B	2,35	20,0							1,89		0,87		x		x	[116]
79	B	1,49	14,3	0,39	3,2		5,7			4,8	5,5			x			[170]
80	B	1,6	14,9	0,39	3,4		6,1			4,9	5,7			x			[170]
81	B	1,6	17,1	0,34	4		7,5			5,1	7,2			x			[170]
82	B	1,7	18,1	0,37	4,1		7,8			5,1	7,3			x			[170]
83	B	8,64	29,5	3,71								2,21		x		x	[171]
84	B	7,58	29,1	3,71								2,21		x		x	[171]
85	B	0,3	26	1						0,3				x		x	[171]
86	B	5	25													x	[118]
87	B	5	25								7					x	[118]
88	B	5	25			1					7					x	[118]
89	B	0,9	25	5	2				8			3	0,15		x		[38]
90	B	1	25	9,3	2				4,02			3,3	0,1		x		[1]
91	B	1,05	24,8	12	1,96				8,05			5,17	0,23		x		[1]
92	B	1,2	26	5,5	2				5			3,4			x		[160]
93	B	2	35						12	10		5			x		[38]

BASE NICKEL

94	2,5	0,45	10						B	2,5		2,3			x		[160]
95	4	0,6	13						B	3		4			x		[160]
96	4,6	0,5	12,6						B	2,5		4			x		[38], [52]
97	3,8	0,73	14,6					0,09	B	3,37		4,28			x		[50], [51]
98	1,4	2	20				34		B	1		1,4			x		[172]
99	3,95	0,84	14,8				17,4		B	3,18		3,91			x		[50], [172], [173]
100	3	0,85	10				2		B	0,5		5,3			x		[38]
101	5,5	0,3	17,5				1		B	1		6,8			x		[38]
102	0	0,08	16		32			1,5	B			3,4			x		[1], [174]
103	5	0,08	16,8		33,7			1,58	B			3,58			x		[174]
104	10	0,09	17,8		35,6			1,67	B			3,78			x		[174]
105	15	0,09	18,8		37,7			1,77	B			4			x		[174]

Annexe A. Base de données des modèles

#	Composition [% mass.]													Dureté	Usure	Structure	Réf.
	Fe	C	Cr	Mn	Mo	V	W	Co	Ni	B	Nb	Si	N				
106	2,86	1,58	9,56				25,9		B	2,15		2,8			x		[50]
107	1	0,05	21		9				B						x		[39]

BASE COBALT

108	2,01	1,2	29	0,13	1,5		4,5	B	1,8			0,84			x		[1], [31], [38], [39], [65], [160], [172], [173]
109	2	1,8	29				8,5	B	3			1,5			x		[41], [172]
110	3	0,25	27	1	5,5			B	2,5			1,5			x		[1], [39], [40]
111	0,93	1,76	29,5	0,52	1,65		8,75	B	2,08	0,7		0,93			x		[31]
112			11					B	20		6,5	0,75			x		[175]
113		0,1	8,5		28,5			B				2,6			x		[41], [175]

L'alliage n°12 correspond au NOREM 02, le n°108 à la Stellite 6. Le n°65 est un acier au bore développé et testé en usure par Yoo *et al.* [65], élaboré comme référence dans ce travail sous le nom « FeCrB-SE ».

Références bibliographiques

- [1] H. Ocken, « Performance of NOREM™ Hardfacing Alloys », Electric Power Research Institute (EPRI), Palo Alto, Rapport interne TR-112993 Final Report, 1999. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.epri.com/research/products/TR-112993>
- [2] G. Huser, I. Demirci, P. Aubry, I. Guillot, L. Perrière, E. Rigal, et H. Maskrot, « Study of the elaboration of high entropy material from powder by laser additive manufacturing », *Procedia CIRP*, vol. 94, p. 270-275, 2020, doi: 10.1016/j.procir.2020.09.051.
- [3] L. Kaufman et H. Bernstein, *Computer calculation of phase diagrams with special reference to refractory metals*. New York: Academic Press, 1970.
- [4] H. K. D. H. Bhadeshia, « Neural Networks in Materials Science », *ISIJ International*, vol. 39, n° 10, p. 966-979, 1999, doi: 10.2355/isijinternational.39.966.
- [5] C. A. L. Bailer-Jones, H. K. D. H. Bhadeshia, et D. J. C. MacKay, « Gaussian process modelling of austenite formation in steel », *Materials Science and Technology*, vol. 15, n° 3, p. 287-294, mars 1999, doi: 10.1179/026708399101505851.
- [6] P. Das, S. Mukherjee, S. Ganguly, B. K. Bhattacharyay, et S. Datta, « Genetic algorithm based optimization for multi-physical properties of HSLA steel through hybridization of neural network and desirability function », *Computational Materials Science*, vol. 45, n° 1, p. 104-110, mars 2009, doi: 10.1016/j.commatsci.2008.03.050.
- [7] E. Menou, G. Ramstein, E. Bertrand, et F. Tancret, « Multi-objective constrained design of nickel-base superalloys using data mining- and thermodynamics-driven genetic algorithms », *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 24, n° 5, p. 055001, juin 2016, doi: 10.1088/0965-0393/24/5/055001.
- [8] IEA, « France - Country & Region - IEA », *IEA*. <https://www.iea.org/countries/france> (consulté le 1 septembre 2022).
- [9] EDF, « Le nucléaire en chiffres | EDF », 29 janvier 2021. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres> (consulté le 29 août 2022).
- [10] IRSN, « Le parc des réacteurs nucléaires français en exploitation - Introduction ». https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/0-sommaire-parc-reacteurs-nucleaires-France.aspx#.Y2kfgHbMKUk (consulté le 29 août 2022).
- [11] RTE, « RTE Bilan électrique 2021 ». <https://bilan-electrique-2021.rte-france.com/> (consulté le 1 septembre 2022).
- [12] « Les différents types de réacteurs nucléaires », 28 août 2018. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/les-differents-types-de-reacteurs-nucleaires> (consulté le 28 novembre 2022).
- [13] « Parc nucléaire américain: état des lieux et projections futures », 3 novembre 2015. <https://www.connaissancedesenergies.org/etats-unis-quelles-perspectives-pour-le-plus-grand-parc-nucleaire-du-monde-220218> (consulté le 28 novembre 2022).
- [14] ASN, « La sûreté des centrales nucléaires - ASN ». <https://www.asn.fr/l-asn-informe/dossiers-pedagogiques/la-surete-des-centrales-nucleaires#:~:text=En%20fonctionnement%20normal&text=L'autorisation%20de%20l'ASN,En%202021%2C%20%20322%20jours>. (consulté le 1 septembre 2022).
- [15] P. Kapsa et M. Cartier, « Usure des contacts mécaniques - Manifestations de l'usure », *Techniques de l'ingénieur, ref BM5067*, p. 17, 2001, doi: <https://doi.org/10.51257/a-v2-bm5067>.
- [16] K. Kato et K. Adachi, « Chapter 7: Wear Mechanisms », in *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*, Bharat Bhushan., vol. 1, CRC Press, 2000, p. 273-300. doi: 10.1201/9780849377877.
- [17] S. C. Lim et M. F. Ashby, « Wear-Mechanism maps », *Acta Metallurgica*, vol. 35, n° 1, p. 1-24, janv. 1987, doi: 10.1016/0001-6160(87)90209-4.

- [18] K.-H. Z. Gahr, « Wear by hard particles », *Tribology International*, vol. 31, n° 10, p. 587-596, oct. 1998, doi: 10.1016/S0301-679X(98)00079-6.
- [19] F. H. Stott, « High-temperature sliding wear of metals », *Tribology International*, vol. 35, n° 8, p. 489-495, août 2002, doi: 10.1016/S0301-679X(02)00041-5.
- [20] S. Atamert, « Stability, wear resistance and microstructure of iron, nickel-based alloys », Thèse de Doctorat, University of Cambridge, 1989.
- [21] F. H. Stott, D. S. Lin, et G. C. Wood, « The structure and mechanism of formation of the 'glaze' oxide layers produced on nickel-based alloys during wear at high temperatures », *Corrosion Science*, vol. 13, n° 6, p. 449-469, janv. 1973, doi: 10.1016/0010-938X(73)90030-9.
- [22] F. H. Stott, « The role of oxidation in the wear of alloys », *Tribology International*, vol. 31, n° 1, p. 61-71, janv. 1998, doi: 10.1016/S0301-679X(98)00008-5.
- [23] H. Kato et K. Komai, « Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces », *Wear*, vol. 262, n° 1-2, p. 36-41, janv. 2007, doi: 10.1016/j.wear.2006.03.046.
- [24] V. D. Tran, « Contribution au remplacement des revêtements durs par traitement de surface non conventionnel dans les réacteurs à neutrons rapides », Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Paris, 2014.
- [25] L. Zhang, Y. Wang, X. Wang, B. Gao, A. Mi, et Y. Mao, « Study of the Impact of Stellite Material on PWR Co-60 Contamination », présenté à 2017 25th International Conference on Nuclear Engineering, Shanghai, China, 2017, vol. 7: Fuel Cycle, Decontamination and Decommissioning, Radiation Protection, Shielding, and Waste Management; Mitigation Strategies for Beyond Design Basis Events. doi: <https://doi.org/10.1115/ICONE25-67859>.
- [26] « Robinet-vanne - Velan ». https://www.velan.com/fr/products?product_id=143 (consulté le 1 décembre 2022).
- [27] « Documentation on austenitic stainless steels », *Aperam*. <https://www.aperam.com/pt-br/documentation/> (consulté le 31 octobre 2022).
- [28] B. Gerard, J. Antunes, J.-M. Bonnel, B. Bouquin, et A. Michel, « Fundamentals of Hardfacing by arc welding », Welding Alloys Group, 2016. [En ligne]. Disponible sur: https://www.welding-alloys.com/wp-content/uploads/2021/12/Fundamentals_of_hardfacing_A5.pdf
- [29] « Soudage sous argon ou procédé T.I.G ». <https://precisoudure.com/procedes-tig.html> (consulté le 6 septembre 2022).
- [30] P. Aubry, « Survey on Stellite Substitutes for Hardfacing in Nuclear Environments », Program FP7-EURATOM-FISSION, Project MATTER - Grant Agreement no.269706 Deliverable WP 7.2, 2012. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.matterfp7.it>
- [31] Y. Ding, R. Liu, J. Yao, Q. Zhang, et L. Wang, « Stellite alloy mixture hardfacing via laser cladding for control valve seat sealing surfaces », *Surface and Coatings Technology*, vol. 329, p. 97-108, nov. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.018.
- [32] Q. Lai, R. Abrahams, W. Yan, C. Qiu, P. Mutton, A. Paradowska, M. Soodi, et X. Wu, « Influences of depositing materials, processing parameters and heating conditions on material characteristics of laser-cladded hypereutectoid rails », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 263, p. 1-20, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.07.035.
- [33] R. Liu, J. H. Yao, Q. L. Zhang, M. X. Yao, et R. Collier, « Sliding wear and solid-particle erosion resistance of a novel high-tungsten Stellite alloy », *Wear*, vol. 322-323, p. 41-50, janv. 2015, doi: 10.1016/j.wear.2014.10.012.
- [34] D. Bowden, D. Stewart, et M. Preuss, « Understanding the microstructural evolution of silicide-strengthened hardfacing steels », *Materials & Design*, vol. 161, p. 1-13, janv. 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2018.09.015.
- [35] S. Atamert et H. K. D. H. Bhadeshia, « Comparison of the microstructures and abrasive wear properties of stellite hardfacing alloys deposited by arc welding and laser cladding », *Metall Mater Trans A*, vol. 20, n° 6, p. 1037-1054, juin 1989, doi: 10.1007/BF02650140.

- [36] « Comparatif entre les différents procédés de rechargement sur un dépôt Stellite® 6 », *DMA LASER - Dépôt de métal par laser*. <http://dmalaser.fr/comparatif-de-rechargement-stellite-6/> (consulté le 7 novembre 2022).
- [37] L. Cachon, J. Denape, F. Sudreau, et L. Lelait, « Tribological qualification of cobalt-free coatings for pressurized water reactor primary-circuit gate valve applications », *Surface and Coatings Technology*, vol. 85, n° 3, p. 163-169, nov. 1996, doi: 10.1016/0257-8972(95)02672-X.
- [38] B. V. Cockeram, R. F. Buck, et W. L. Wilson, « Laboratory galling tests of several commercial cobalt-free weld hardfacing alloys », *Surface and Coatings Technology*, vol. 94-95, p. 495-500, oct. 1997, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00276-4.
- [39] H. Kashani, A. Amadeh, et H. M. Ghasemi, « Room and high temperature wear behaviors of nickel and cobalt base weld overlay coatings on hot forging dies », *Wear*, vol. 262, n° 7, p. 800-806, mars 2007, doi: 10.1016/j.wear.2006.08.028.
- [40] D. H. E. Persson, S. Jacobson, et S. Hogmark, « Effect of temperature on friction and galling of laser processed Norem 02 and Stellite 21 », *Wear*, vol. 255, n° 1-6, p. 498-503, août 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00122-4.
- [41] A. Renz, B. Prakash, J. Hardell, et O. Lehmann, « High-temperature sliding wear behaviour of Stellite®12 and Tribaloy®T400 », *Wear*, vol. 402-403, p. 148-159, mai 2018, doi: 10.1016/j.wear.2018.02.013.
- [42] R. Turrubiates-Estrada, A. Salinas-Rodriguez, et H. Lopez, « FCC to HCP transformation kinetics in a Co–27Cr–5Mo–0.23C alloy », *Journal of Materials Science*, vol. 46, p. 254-262, oct. 2010, doi: 10.1007/s10853-010-4969-3.
- [43] V. L. Ratia, D. Zhang, M. J. Carrington, J. L. Daure, D. G. McCartney, P. H. Shipway, et D. A. Stewart, « The effect of temperature on sliding wear of self-mated HIPed Stellite 6 in a simulated PWR water environment », *Wear*, vol. 420-421, p. 215-225, févr. 2019, doi: 10.1016/j.wear.2018.09.012.
- [44] J.-K. Kim et S.-J. Kim, « The temperature dependence of the wear resistance of iron-base NOREM 02 hardfacing alloy », *Wear*, vol. 237, n° 2, p. 217-222, févr. 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(99)00326-9.
- [45] T. S. Sidhu, S. Prakash, et R. D. Agrawal, « Hot corrosion studies of HVOF NiCrBSi and Stellite-6 coatings on a Ni-based superalloy in an actual industrial environment of a coal fired boiler », *Coatings Technology*, p. 11, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.02.047.
- [46] « NY690 », *Aubert & Duval Francais*. <https://www.aubertduval.com/fr/nuance/724/> (consulté le 5 septembre 2022).
- [47] T. L. M. Exchange, « Home | London Metal Exchange », *Lme*. <https://www.lme.com/> (consulté le 29 août 2022).
- [48] IFPEN, « IFPEN | Le cobalt dans la transition énergétique : quels risques d’approvisionnements ? », *IFPEN*. <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/article/cobalt-transition-energetique-quels-risques-dapprovisionnement> (consulté le 30 août 2022).
- [49] « USGS - Mineral Commodity Summaries », 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/mineral-commodity-summaries>
- [50] Q. Ming, L. C. Lim, et Z. D. Chen, « Laser cladding of nickel-based hardfacing alloys », *Surface and Coatings Technology*, vol. 106, n° 2, p. 174-182, août 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00524-6.
- [51] H. Zhang, Y. Shi, M. Kutsuna, et G. J. Xu, « Laser cladding of Colmonoy 6 powder on AISI316L austenitic stainless steel », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 240, n° 10, p. 2691-2696, oct. 2010, doi: 10.1016/j.nucengdes.2010.05.040.
- [52] D. Kesavan et M. Kamaraj, « The microstructure and high temperature wear performance of a nickel base hardfaced coating », *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 24, p. 4034-4043, sept. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.05.022.

- [53] H. Ocken, « The galling wear resistance of new iron-base hardfacing alloys: a comparison with established cobalt- and nickel-base alloys », vol. 76-77, p. 456-461, 1995, doi: 10.1016/0257-8972(95)02573-1.
- [54] C. B. Bahn, B. C. Han, J. S. Bum, I. S. Hwang, et C. B. Lee, « Wear performance and activity reduction effect of Co-free valves in PWR environment », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 231, n° 1, p. 51-65, juin 2004, doi: 10.1016/j.nucengdes.2004.02.001.
- [55] J. Vikström, « Galling resistance of hardfacing alloys replacing Stellite », *Wear*, vol. 179, n° 1-2, p. 143-146, déc. 1994, doi: 10.1016/0043-1648(94)90232-1.
- [56] S. Kim et J. Kim, « Effects of temperature and contact stress on the sliding wear of Ni-base Deloro 50 hardfacing alloy », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 288, n° 2, p. 163-169, févr. 2001, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00711-X.
- [57] M. Prince, A. J. Thanu, et P. Gopalakrishnan, « Improvement in wear and corrosion resistance of AISI 1020 steel by high velocity oxy-fuel spray coating containing Ni-Cr-B-Si-Fe-C », vol. 31, n° 2, p. 149-155, avr. 2012, doi: 10.1515/htmp-2012-0009.
- [58] R. N. Johnson et D. G. Farwick, « Friction, wear and corrosion of laves-hardened nickel alloy hardsurfacing in sodium », *Thin Solid Films*, vol. 53, n° 3, p. 365-373, sept. 1978, doi: 10.1016/0040-6090(78)90229-8.
- [59] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, M. Montorsi, F. P. Mantini, et M. Barletta, « Microstructural and tribological comparison of HVOF-sprayed and post-treated M–Mo–Cr–Si (M=Co, Ni) alloy coatings », *Wear*, vol. 263, n° 7, p. 1397-1416, sept. 2007, doi: 10.1016/j.wear.2006.12.002.
- [60] E. K. Ohriner, E. P. Whelan, T. Wada, et H. Ocken, « Cobalt-free, iron-base hardfacing alloys », Patent n°US4803045A, 7 février 1989 Consulté le: 29 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US4803045A/en>
- [61] G. Beaurin, J.-P. Mathieu, E. Gauthier, D. Nelias, M. Coret, et F. Arnoldi, « Microstructural and mechanical properties evolutions of plasma transferred arc deposited Norem02 hardfacing alloy at high temperature », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n° 15, p. 5096-5105, juin 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.02.077.
- [62] K.-Y. Lee, G. G. Kim, J. H. Kim, S.-H. Lee, et S.-J. Kim, « Sliding wear behavior of hardfacing alloys in a pressurized water environment », *Wear*, vol. 262, n° 7, p. 845-849, mars 2007, doi: 10.1016/j.wear.2006.08.015.
- [63] R. T. Smith, T. Lolla, S. S. Babu, D. W. Gandy, J. A. Siefert, J. F. Gregory, L. Lherbier, et D. Novotnak, « Cobalt-free, galling and wear resistant austenitic stainless steel hard-facing alloy », Patent n°EP3158098A1, 26 avril 2017 Consulté le: 2 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/EP3158098A1/en>
- [64] D. Gandy, R. Smith, L. Lherbier, S. Babu, et D. Sandusky, « Development of a Cobalt-free Hardfacing Alloy—NitroMaxx-PM for Nuclear Applications », p. 1.
- [65] J. W. Yoo, S. H. Lee, C. S. Yoon, et S. J. Kim, « The effect of boron on the wear behavior of iron-based hardfacing alloys for nuclear power plants valves », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 352, n° 1-3, p. 90-96, juin 2006, doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.02.071.
- [66] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, et A. J. B. Vincent, « Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375-377, p. 213-218, juill. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [67] M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, et J.-W. Yeh, « Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys », *Acta Materialia*, vol. 59, n° 16, p. 6308-6317, sept. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.06.041.
- [68] Y. Li et Y. Shi, « Microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of Al_xCrFeCoNiCu high-entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding », *Optics & Laser Technology*, vol. 134, p. 106632, févr. 2021, doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106632.
- [69] J. Wang, Y. Chen, Y. Zhang, W. Dai, Q. Xu, W. Li, et Y. Liu, « Corrosion and slurry erosion wear performances of coaxial direct laser deposited CoCrFeNiCu_{1-x}Mox high-entropy coatings by modulating the second-phase precipitation », *Materials & Design*, vol. 212, p. 110277, déc. 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.110277.

- [70] H. Abed, F. Malek Ghaini, et H. R. Shahverdi, « Characterization of Fe49Cr18Mo7B16C4Nb6 high-entropy hardfacing layers produced by gas tungsten arc welding (GTAW) process », *Surface and Coatings Technology*, vol. 352, p. 360-369, oct. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.019.
- [71] G. Huser, « Etude et sélection d'alliages à composition complexe sans cobalt à finalité tribologique », Thèse de Doctorat, Paris-Saclay, 2020.
- [72] F. Tancret, H. K. D. H. Bhadeshia, et D. J. C. Mackay, « Comparison of Artificial Neural Networks with Gaussian Processes to Model the Yield Strength of Nickel-base Superalloys », *ISIJ International*, vol. 39, n° 10, p. 1020-1026, 1999, doi: 10.2355/isijinternational.39.1020.
- [73] F. Tancret et H. K. D. H. Bhadeshia, « Design of a creep resistant nickel base superalloy for power plant applications: Part 2 - Phase diagram and segregation simulation », *Materials Science and Technology*, vol. 19, n° 3, p. 291-295, 2003, doi: 10.1179/026708303225009797.
- [74] H. M. Lee, S. M. Allen, et M. Grujicic, « Coarsening resistance of M₂C carbides in secondary hardening steels: Part II. Alloy design aided by a thermochemical database », *Metallurgical Transactions A*, vol. 22, n° 12, p. 2869-2876, 1991, doi: 10.1007/BF02650248.
- [75] F. Tancret, « Computational thermodynamics, Gaussian processes and genetic algorithms: combined tools to design new alloys », *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 21, n° 4, p. 045013, avr. 2013, doi: 10.1088/0965-0393/21/4/045013.
- [76] M. Mahfouf, « Optimal Design of Alloy Steels Using Genetic Algorithms », in *Advances in Computational Intelligence and Learning: Methods and Applications*, H.-J. Zimmermann, G. Tselentis, M. van Someren, et G. Dounias, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2002, p. 425-436. doi: 10.1007/978-94-010-0324-7_30.
- [77] W. Xu, P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo, et S. van der Zwaag, « Designing nanoprecipitation strengthened UHS stainless steels combining genetic algorithms and thermodynamics », *Computational Materials Science*, vol. 44, n° 2, p. 678-689, déc. 2008, doi: 10.1016/j.commatsci.2008.05.003.
- [78] W. Xu et S. van der Zwaag, « Property and Cost Optimisation of Novel UHS Stainless Steels via a Genetic Alloy Design Approach », *ISIJ Int.*, vol. 51, n° 6, p. 1005-1010, 2011, doi: 10.2355/isijinternational.51.1005.
- [79] G. Beibly, « Pioneers of Metallurgy », *Nature*, vol. 112, n° 2815, p. 561-561, oct. 1923, doi: 10.1038/112561a0.
- [80] R. Jha, F. Pettersson, G. S. Dulikravich, H. Saxen, et N. Chakraborti, « Evolutionary Design of Nickel-Based Superalloys Using Data-Driven Genetic Algorithms and Related Strategies », *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 30, n° 4, p. 488-510, avr. 2015, doi: 10.1080/10426914.2014.984203.
- [81] J. F. Pei, C. Z. Cai, X. J. Zhu, et G. L. Wang, « Investigation on the processing-properties of hot deformed TA15 titanium alloy via support vector regression », *Materials Science Forum*, vol. 689, p. 134-143, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.689.134.
- [82] C. E. Rasmussen et C. K. I. Williams, *Gaussian processes for machine learning*. Cambridge, Mass: MIT Press, 2006.
- [83] F. Tancret, I. Toda-Caraballo, E. Menou, et P. E. J. Rivera Díaz-Del-Castillo, « Designing high entropy alloys employing thermodynamics and Gaussian process statistical analysis », *Materials & Design*, vol. 115, p. 486-497, févr. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.11.049.
- [84] O. Mamun, M. F. N. Taufique, M. Wenzlick, J. Hawk, et R. Devanathan, « Uncertainty quantification for Bayesian active learning in rupture life prediction of ferritic steels », *Sci Rep*, vol. 12, n° 2083, déc. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-06051-8.
- [85] A. Karolczuk et M. Słoński, « Application of the Gaussian process for fatigue life prediction under multiaxial loading », *Mechanical Systems and Signal Processing*, vol. 167, n° B, p. 108599, mars 2022, doi: 10.1016/j.ymsp.2021.108599.
- [86] « MathWorks – Editeur de MATLAB et Simulink ». <https://fr.mathworks.com/> (consulté le 5 août 2022).

- [87] I. Nabney, *NETLAB: algorithms for pattern recognitions*. MATLAB Central File Exchange, 2002. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/2654-netlab>
- [88] S. Brin et L. Page, « The anatomy of a large-scale hypertextual Web search engine », *Computer Networks and ISDN Systems*, vol. 30, n° 1-7, p. 107-117, avr. 1998, doi: 10.1016/S0169-7552(98)00110-X.
- [89] I. Ali, W. D. Cook, et M. Kress, « On the Minimum Violations Ranking of a Tournament », *Management Science*, vol. 32, n° 6, p. 660-672, juin 1986, doi: 10.1287/mnsc.32.6.660.
- [90] F. Fogel, M. Vojnovic, et A. d'Aspremon, « Serialrank: Spectral ranking using seriation », *Advances in Neural Information Processing Systems*, p. 900-908, 2014.
- [91] C. De Bacco, D. B. Larremore, et C. Moore, « A physical model for efficient ranking in networks », *arXiv:1709.09002 [physics]*, juin 2018, Consulté le: 12 mars 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://arxiv.org/abs/1709.09002>
- [92] « Thermo-Calc Software and Databases », *Thermo-Calc Software*. Consulté le: 8 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://thermocalc.com/>
- [93] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, et B. Sundman, « Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science », *Calphad*, vol. 26, n° 2, p. 273-312, juin 2002, doi: 10.1016/S0364-5916(02)00037-8.
- [94] G. H. Gulliver, « The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys », *J. Inst. Met.*, vol. 9, 1913.
- [95] E. Scheil, « Bemerkungen zur Schichtkristallbildung », *International Journal of Materials Research*, vol. 34, n° 3, p. 70-72, 1942, doi: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1942-340303>.
- [96] B. Bocklung, L. D. Bobbio, R. A. Otis, A. M. Beese, et Z.-K. Liu, « Scheil-Gulliver simulations for the design of functionally graded alloys by additive manufacturing using pycalphad », *Materials Science*, 2020, Consulté le: 16 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2001/2001.11611.pdf>
- [97] T. Keller, G. Lindwall, S. Ghosh, L. Ma, B. M. Lane, F. Zhang, U. R. Kattner, E. A. Lass, J. C. Heigel, Y. Idell, M. E. Williams, A. J. Allen, J. E. Guyer, et L. E. Levine, « Application of finite element, phase-field, and CALPHAD-based methods to additive manufacturing of Ni-based superalloys », *Acta Materialia*, vol. 139, p. 244-253, oct. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.05.003.
- [98] J. C. Lippold, J. W. Sowards, G. M. Murray, B. T. Alexandrov, et A. J. Ramirez, « Weld Solidification Cracking in Solid-Solution Strengthened Ni-Base Filler Metals », in *Hot Cracking Phenomena in Welds II*, T. Böllinghaus, H. Herold, C. E. Cross, et J. C. Lippold, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008, p. 147-170. doi: 10.1007/978-3-540-78628-3_9.
- [99] E. Kozeschnik, « A scheil-gulliver model with back-diffusion applied to the microsegregation of chromium in Fe-Cr-C alloys », *Metall and Mat Trans A*, vol. 31, n° 6, p. 1682-1684, juin 2000, doi: 10.1007/s11661-000-0179-y.
- [100] P. Schaffnit, C. Stallybrass, J. Konrad, F. Stein, et M. Weinberg, « A Scheil-Gulliver model dedicated to the solidification of steel », *Calphad*, vol. 48, p. 184-188, mars 2015, doi: 10.1016/j.calphad.2015.01.002.
- [101] E. Menou, F. Tancret, I. Toda-Caraballo, G. Ramstein, P. Castany, E. Bertrand, N. Gautier, et P. E. J. Rivera Díaz-Del-Castillo, « Computational design of light and strong high entropy alloys (HEA): Obtainment of an extremely high specific solid solution hardening », *Scripta Materialia*, vol. 156, p. 120-123, nov. 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.07.024.
- [102] M. Kumar, P. Nallagownden, et I. Elamvazuthi, « Advanced Pareto Front Non-Dominated Sorting Multi-Objective Particle Swarm Optimization for Optimal Placement and Sizing of Distributed Generation », *Energies*, vol. 9, p. 982, nov. 2016, doi: 10.3390/en9120982.
- [103] « Table de conversion des duretés - Aubert & Duval ». Consulté le: 18 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.aubertduval.com/wp-media/uploads/sites/2/2017/07/Conversion_table-1.pdf

- [104] « Calculateur conversion de la dureté de l'acier | Stainless France ». Consulté le: 18 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.stainless.eu/calculateur-conversion-de-la-durete-de-lacier/>
- [105] N. Axén, S. Hogmark, et S. Jacobson, « Friction and Wear Measurement Techniques », in *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*, vol. 5, CRC Press, 2000. doi: 10.1201/9780849377877.ch13.
- [106] J. Campbell, « Linear contraction », in *Castings*, John Campbell., Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann, 2003, p. 232-266. doi: 10.1016/B978-075064790-8/50025-5.
- [107] S. Sasabe, « Weld cracking and joint strength of 2219 by MIG welding », *Welding International*, vol. 26, n° 9, p. 672-682, sept. 2012, doi: 10.1080/09507116.2011.590684.
- [108] L. Li et J. Messler, « The effects of phosphorus and sulfur on susceptibility to weld hot cracking in austenitic stainless steels », *Welding Journal (Miami)*, vol. 78, n° 12, déc. 1999, Consulté le: 16 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/20005573>
- [109] T. Ogawa et E. Tsunetomi, « Hot Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steels », *Welding Journal*, vol. 3, p. 82-93, 1982.
- [110] F. Matsuda, H. Nakagawa, T. Uehara, S. Katayama, et Y. Arata, « A New Explanation for Role of Delta-Ferrite Improving Weld Solidification Crack Susceptibility in Austenitic Stainless Steel », *Transactions of JWRI*, vol. 8, n° 1, p. 105-112, 1979.
- [111] P. Kirkwood, « The weldability of modern niobium microalloyed structural steels », *Proceedings of the Value-Added Niobium Microalloyed Construction Steels Symposium*, p. 31-54, 2015.
- [112] W. Rindler, E. Kozeschnik, et B. Buchmayr, « Computer simulation of the brittle-temperature-range (BTR) for hot cracking in steels », *Steel Research*, vol. 71, n° 11, p. 460-465, nov. 2000, doi: 10.1002/srin.200005715.
- [113] M. Rappaz, J. Drezet, et Gremaud, « A new hot-tearing criterion », *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 30, p. 449-455, 1999.
- [114] P. J. Grobner, « The 885° f (475° c) embrittlement of ferritic stainless steels », *MT*, vol. 4, n° 1, p. 251-260, janv. 1973, doi: 10.1007/BF02649625.
- [115] A. A. Tavassoli, A. Bisson, et P. Soulat, « Ferrite decomposition in austenitic stainless steel weld metals », *Metal Science*, vol. 18, n° 7, p. 345-350, juill. 1984, doi: 10.1179/030634584790419908.
- [116] J. H. Kim, K. H. Ko, S. D. Noh, G. G. Kim, et S. J. Kim, « The effect of boron on the abrasive wear behavior of austenitic Fe-based hardfacing alloys », *Wear*, vol. 267, n° 9, p. 1415-1419, sept. 2009, doi: 10.1016/j.wear.2009.03.017.
- [117] H. Zhang, H. Fu, Y. Jiang, H. Guo, Y. Lei, R. Zhou, et Q. Cen, « Effect of boron concentration on the solidification microstructure and properties of Fe-Cr-B alloy », *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 42, n° 8, p. 765-770, 2011, doi: 10.1002/mawe.201100753.
- [118] F. Sadeghi, H. Najafi, et A. Abbasi, « The effect of Ta substitution for Nb on the microstructure and wear resistance of an Fe-Cr-C hardfacing alloy », *Surface and Coatings Technology*, vol. 324, p. 85-91, sept. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.067.
- [119] T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, et K. Fukuya, « Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water—Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen— », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 45, n° 10, p. 975-984, oct. 2008, doi: 10.1080/18811248.2008.9711883.
- [120] R. T. Smith, T. Lolla, D. Gandy, L. Wu, G. Faria, A. J. Ramirez, S. S. Babu, et P. M. Anderson, « In situ X-ray diffraction analysis of strain-induced transformations in Fe- and Co-base hardfacing alloys », *Scripta Materialia*, vol. 98, p. 60-63, mars 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.11.003.
- [121] G. George et H. Shaikh, « Introduction to Austenitic Stainless Steels », in *Corrosion of Austenitic Stainless Steels*, H. S. Khatak et B. Raj, Éd. Woodhead Publishing, 2002, p. 1-36. doi: 10.1533/9780857094018.37.
- [122] G. Luan, O. Volkova, et J. Mola, « Design of Fully Austenitic Medium Manganese Steels », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 373, p. 012002, juin 2018, doi: 10.1088/1757-899X/373/1/012002.

- [123] M. J. Merwin, « Hot- and Cold-Rolled Low-Carbon Manganese TRIP Steels », *SAE Transactions*, vol. 116, p. 8-19, 2007.
- [124] D. Kaoumi et J. Liu, « Deformation induced martensitic transformation in 304 austenitic stainless steel: In-situ vs. ex-situ transmission electron microscopy characterization », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 715, p. 73-82, févr. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2017.12.036.
- [125] A. Zahid, « Introduction to Engineering Materials | Lectures | 2019 | Undergraduate », 2019, doi: 10.13140/RG.2.2.27770.52169.
- [126] W. M. Rainforth, R. Stevens, et J. Nutting, « Deformation structures induced by sliding contact », *Philosophical Magazine A*, vol. 66, n° 4, p. 621-641, oct. 1992, doi: 10.1080/01418619208201580.
- [127] Z. Nishiyama, « Introduction to Martensite and Martensitic Transformation », in *Martensitic Transformation*, Elsevier, 1978, p. 1-13. doi: 10.1016/B978-0-12-519850-9.50006-5.
- [128] G. B. Olson et M. Cohen, « A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC → HCP transformation », *Metall Mater Trans A*, vol. 7, n° 12, p. 1897-1904, déc. 1976, doi: 10.1007/BF02659822.
- [129] S. Banerjee et P. Mukhopadhyay, Éd., « Chapter 1 - Phases and Crystal Structures », in *Pergamon Materials Series*, vol. 12, Pergamon, 2007, p. 1-86. doi: 10.1016/S1470-1804(07)80054-X.
- [130] M. Bignon, « Contribution à la conception computationnelle d'alliages de titane ou à haute entropie », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2019.
- [131] K. Ishida, « Calculation of the effect of alloying elements on the Ms temperature in steels », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 220, n° 1-2, p. 126-131, avr. 1995, doi: 10.1016/0925-8388(94)06002-9.
- [132] S. M. C. van Bohemen, « Bainite and martensite start temperature calculated with exponential carbon dependence », *Materials Science and Technology*, vol. 28, n° 4, p. 487-495, avr. 2012, doi: 10.1179/1743284711Y.0000000097.
- [133] D. Barbier, « Extension of the Martensite Transformation Temperature Relation to Larger Alloying Elements and Contents », *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, n° 1, p. 122-127, 2014, doi: 10.1002/adem.201300116.
- [134] K. W. Andrews, « Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures », *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 203, p. 721-727, 1965.
- [135] W. Steven et A. G. Haynes, « The Temperature of Formation of Martensite and Bainite in Low-Alloy Steels », *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 183, n° 8, p. 349-359, 1956.
- [136] A. E. Nehrenberg, « The Temperature Range of Martensite Formation », *Trans. AIME*, vol. 167, p. 494-498, 1946.
- [137] E. S. Rowland et S. R. Lyle, « The application of ms points case depth measurement », *Trans. Am. Soc. Met.*, vol. 37, p. 27-47, 1946.
- [138] R. A. Grange et H. M. Stewart, « The Temperature Range of Martensite Formation », *Trans. AIME*, vol. 167, p. 467-494, 1946.
- [139] C. Y. Kung et J. J. Rayment, « An examination of the validity of existing empirical formulae for the calculation of ms temperature », *Metall Mater Trans A*, vol. 13, n° 2, p. 328-331, févr. 1982, doi: 10.1007/BF02643327.
- [140] P. Payson et H. Savage, « Martensite Reactions in Alloy Steels », *Trans. Am. Soc. Met.*, vol. 33, p. 261-280, 1944.
- [141] J. Lee, S. Yamashita, T. Ogura, et K. Saida, « Effects of cooling rate on solidification cracking behaviour in 310S stainless steel », *Journal of Advanced Joining Processes*, vol. 3, p. 100044, janv. 2021, doi: 10.1016/j.jajp.2021.100044.
- [142] E.-J. Chun, S.-J. Lee, J. Suh, N. Kang, et K. Saida, « Solidification Cracking Behavior in Austenitic Stainless Steel Laser Welds (Part 1) - Evaluation of Solidification Cracking Susceptibility by Laser Beam Welding Vrestraint Test - », *Journal of Welding and Joining*, vol. 34, p. 54-60, oct. 2016, doi: 10.5781/JWJ.2016.34.5.54.

- [143] D. Wang, K. Kadoi, K. Shinozaki, et M. Yamamoto, « Evaluation of Solidification Cracking Susceptibility for Austenitic Stainless Steel during Laser Trans-Varestraint Test Using Two-dimensional Temperature Measurement », *ISIJ International*, vol. 56, p. 2022-2028, oct. 2016, doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-302.
- [144] M. Corchia, P. Delogu, F. Nenci, A. Belmondo, S. Corcoruto, et W. Stabielli, « Microstructural aspects of wear-resistant stellite and colmonoy coatings by laser processing », *Wear*, vol. 119, n° 2, p. 137-152, sept. 1987, doi: 10.1016/0043-1648(87)90105-0.
- [145] E. C. Bain, « The nature of martensite », *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 70, p. 25-35, 1924.
- [146] W. Guo, X. Li, N. Ding, G. Liu, J. He, L. Tian, L. Chen, et F. Zaïri, « Microstructure characteristics and mechanical properties of a laser clad Fe-based martensitic stainless steel coating », *Surface and Coatings Technology*, vol. 408, p. 126795, févr. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126795.
- [147] J. D. B. DeMello, M. Durand-Charre, et S. Hamar-Thibault, « Solidification and solid state transformations during cooling of chromium-molybdenum white cast irons », *MTA*, vol. 14, n° 9, p. 1793-1801, sept. 1983, doi: 10.1007/BF02645549.
- [148] H. K. D. H. Bhadeshia, « Large chunks of very strong steel », *Materials Science and Technology*, vol. 21, n° 11, p. 1293-1302, nov. 2005, doi: 10.1179/174328405X63999.
- [149] J. Makuszewski, Ecoles des Mines de Saint-Etienne, Rapport de stage, 2022.
- [150] E. J. Pavlina et C. Vantyne, « Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels », *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 17, p. 888-893, déc. 2008, doi: 10.1007/s11665-008-9225-5.
- [151] T. H. C. Childs, « The sliding wear mechanisms of metals, mainly steels », *Tribology International*, vol. 13, n° 6, p. 285-293, déc. 1980, doi: 10.1016/0301-679X(80)90092-4.
- [152] T. F. J. Quinn, « Review of oxidational wear: Part I: The origins of oxidational wear », *Tribology International*, vol. 16, n° 5, p. 257-271, oct. 1983, doi: 10.1016/0301-679X(83)90086-5.
- [153] Y. Berthier, S. Descartes, M. Busquet, E. Niccolini, C. Desrayaud, L. Baillet, et M. C. Baietto-Dubourg, « The role and effects of the third body in the wheel-rail interaction », *Fat Frac Eng Mat Struct*, vol. 27, n° 5, p. 423-436, mai 2004, doi: 10.1111/j.1460-2695.2004.00764.x.
- [154] L. Adnane, « Microstructure versus mechanical behavior of hardfacing metallic materials: Stellite6, Norem02 and Nitromax », Framatome, MINES Saint-Etienne, Saint-Etienne, Master thesis, 2019.
- [155] U. Gonser, C. J. Meechan, A. H. Muir, et H. Wiedersich, « Determination of Néel Temperatures in fcc Iron », *Journal of Applied Physics*, vol. 34, n° 8, p. 2373-2378, août 1963, doi: 10.1063/1.1702749.
- [156] E. Menou, « Conception d'alliages par optimisation combinatoire multiobjectifs : thermodynamique prédictive, fouille de données, algorithmes génétiques et analyse décisionnelle », Thèse de Doctorat, Université Bretagne Loire, Nantes, 2016.
- [157] G. Ramstein et F. Tancret, « Accelerated alloy design by batch constrained multiobjective optimization using surrogate models », présenté à TMS 2022, Anaheim, USA, 2022.
- [158] H. Durmuş, N. Çömez, C. Gül, M. Yurddaşkal, et M. Yurddaşkal, « Wear performance of Fe-Cr-C-B hardfacing coatings: Dry sand/rubber wheel test and ball-on-disc test », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 77, p. 37-43, déc. 2018, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.07.006.
- [159] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, G. Sauthoff, et A. R. Kaysser-Pyzalla, « 9%Cr heat resistant steels: Alloy design, microstructure evolution and creep response at 650°C », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n° 15, p. 5164-5176, juin 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.03.037.
- [160] J. Vikström, « Galling resistance of hardfacing alloys replacing Stellite », *Wear*, vol. 179, n° 1-2, p. 143-146, déc. 1994, doi: 10.1016/0043-1648(94)90232-1.
- [161] N. Yüksel et S. Şahin, « Wear behavior–hardness–microstructure relation of Fe–Cr–C and Fe–Cr–C–B based hardfacing alloys », *Materials & Design*, vol. 58, p. 491-498, juin 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.02.032.

- [162] A. Gualco, C. Marini, H. Svoboda, et E. Surian, « Wear Resistance of Fe-based Nanostructured Hardfacing », *Procedia Materials Science*, vol. 8, p. 934-943, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.154.
- [163] N. G. Chaidemenopoulos, P. P. Psyllaki, E. Pavlidou, et G. Vourlias, « Aspects on carbides transformations of Fe-based hardfacing deposits », *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, p. 651-661, janv. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.061.
- [164] A. Singh Kang, G. Singh, et G. Singh Cheema, « Improving wear resistance via hardfacing of cultivator shovel », *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, n° 8, p. 7991-7999, janv. 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.07.136.
- [165] K. Günther, J. P. Bergmann, et D. Suchodoll, « Hot wire-assisted gas metal arc welding of hypereutectic FeCrC hardfacing alloys: Microstructure and wear properties », *Surface and Coatings Technology*, vol. 334, p. 420-428, janv. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.059.
- [166] M. Bahoosh, H. R. Shahverdi, et A. Farnia, « Macro-indentation fracture mechanisms in a super-hard hardfacing Fe-based electrode », *Engineering Failure Analysis*, vol. 92, p. 480-494, oct. 2018, doi: 10.1016/j.engfailanal.2018.06.021.
- [167] V. Balasubramanian, A. Lakshminarayanan, R. Varahamoorthy, et S. Babu, « Application of Response Surface Methodology to Prediction of Dilution in Plasma Transferred Arc Hardfacing of Stainless Steel on Carbon Steel », *Journal of Iron and Steel Research, International*, vol. 16, n° 1, p. 44-53, janv. 2009, doi: 10.1016/S1006-706X(09)60009-1.
- [168] L. S. Livshits, V. S. Shcherbakova, et N. A. Grinberg, « Influence of boron on the structure and properties of hard-facing alloys », *Met Sci Heat Treat*, vol. 9, n° 6, p. 467-469, juin 1967, doi: 10.1007/BF00657598.
- [169] L. Bourithis, S. Papaefthymiou, et G. D. Papadimitriou, « Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties », *Applied Surface Science*, vol. 200, n° 1, p. 203-218, nov. 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00901-7.
- [170] J. Gramajo, A. Gualco, et H. Svoboda, « Study of the welding procedure in nanostructured super-hard Fe- (Cr, Mo, W) - (C, B) hardfacing », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 88, p. 105178, avr. 2020, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105178.
- [171] V. E. Buchanan, « Solidification and microstructural characterisation of iron–chromium based hardfaced coatings deposited by SMAW and electric arc spraying », *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, n° 23, p. 3638-3646, août 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.05.051.
- [172] W. Wu et L.-T. Wu, « The wear behavior between hardfacing materials », *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, p. 10.
- [173] J. Singh, S. Kumar, et S. K. Mohapatra, « Erosion tribo-performance of HVOF deposited Stellite-6 and Colmonoy-88 micron layers on SS-316L », *Tribology International*, p. 105262, juin 2018, doi: 10.1016/j.triboint.2018.06.004.
- [174] P. Aubry, C. Blanc, I. Demirci, C. Gorny, et H. Maskrot, « Analysis of a Ni-Fe-Cr-Mo-Si hardfacing alloy manufactured by laser cladding: influence of the iron content on the wear resistance properties », *Procedia CIRP*, vol. 74, p. 210-213, 2018, doi: 10.1016/j.procir.2018.08.096.
- [175] R. Liu, M. X. Yao, P. C. Patnaik, et X. Wu, « Effects of Heat Treatment on Mechanical and Tribological Properties of Cobalt-Base Triballoy Alloys », *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 14, n° 5, p. 634-640, oct. 2005, doi: 10.1361/105994905X64567.

Titre : Conception et caractérisation d'alliages métalliques durs pour des applications de résistance à l'usure

Mots clés : Conception d'alliage, processus gaussien, Thermo-Calc, revêtements résistants à l'usure, application nucléaire

Résumé : L'objectif de ce travail est de concevoir des alliages originaux pour le remplacement de la Stellite 6, un alliage à base de cobalt, utilisé dans l'industrie du nucléaire. Notre démarche consiste en une alternance d'approches numériques et expérimentales.

Plusieurs critères de conception d'alliages ont été choisis, concernant les propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure) ou la microstructure et les propriétés qui en découlent (phases en présence, résistance à la corrosion, effet TRIP). Leur modélisation a fait appel à plusieurs méthodes numériques, telles que la fouille de données (processus gaussien, algorithme de comparaison de paires) et la thermodynamique prédictive (méthode Calphad).

L'optimisation des compositions des alliages a été opérée par un algorithme génétique multi-objectifs avec contraintes. Sur la base de ces résultats numériques, plusieurs alliages ont été élaborés et caractérisés expérimentalement (MEB, MET, DRX, essais mécaniques et d'usure).

Plusieurs étapes de conception et de validation expérimentale ont été nécessaires afin de parvenir à la définition d'alliages prometteurs avec, notamment, une résistance à l'usure proche de celle de la Stellite 6. Riches en Fe et Cr, dopés au C, leur originalité vient d'un renforcement par le bore. Les résultats expérimentaux apportent aussi une validation de la démarche de conception d'alliages développée dans ce travail.

Title: Design and characterization of hard alloys for wear resistance applications

Keywords: Alloy design, Gaussian process, Thermo-Calc, wear-resistant coatings, nuclear application

Abstract: The objective of this work is to design original alloys to replace Stellite 6, a cobalt-based alloy used in the nuclear industry. Our approach consists in alternating numerical and experimental approaches.

Several alloy design criteria were chosen, concerning mechanical properties (hardness, wear resistance) or microstructure and the properties that depend on it (presence of phases, corrosion resistance, TRIP effect). Their modelling involved several numerical methods, such as data mining (Gaussian process, pairwise comparison algorithm) and predictive thermodynamics (Calphad method).

The optimisation of alloy compositions was performed by a multi-objective genetic algorithm with constraints. Based on these numerical results, several alloys were elaborated and experimentally characterised (SEM, TEM, XRD, mechanical and wear tests).

Several stages of design and experimental validation were necessary in order to define promising alloys with, in particular, a wear resistance close to that of Stellite 6. Rich in Fe and Cr, doped with C, their originality comes from a reinforcement by boron. The results of this work also provide a validation of the alloy design approach developed.