



HAL
open science

Précipitation des nitrures d'aluminium (AlN) dans un acier maraging à très faible teneur en azote : influence de la déformation plastique à chaud

Guillaume Jeanmaire

► **To cite this version:**

Guillaume Jeanmaire. Précipitation des nitrures d'aluminium (AlN) dans un acier maraging à très faible teneur en azote : influence de la déformation plastique à chaud. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0162 . tel-01752058

HAL Id: tel-01752058

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752058>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée par :

GUILLAUME JEANMAIRE

Précipitation des nitrures d'aluminium (AlN) dans un acier maraging à très faible teneur en azote – influence de la déformation plastique à chaud

Thèse soutenue publiquement le 26 Octobre 2015 à Nancy devant le jury composé de :

M. Alexandre Legris	Professeur, Université de Lille	Président du jury
Mme Muriel Veron	Professeur, INP Grenoble	Rapporteur
Mme Véronique Massardier-Jourdan	Maître de conférences, INSA Lyon	Rapporteur
Mme Sabine Denis	Professeur, Université de Lorraine	Examineur
M. Benoît Appolaire	Maître de recherche, Onera	Examineur
M. Sylvain Puech	Docteur, Aubert&Duval (Les Ancizes)	Invité
M. Laurent Ferrer	Docteur, Snecma (Villaroche)	Invité
M. Moukrane Dehmas	Maître de conférences, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
M. Abdelkrim Redjaïmia	Professeur, Université de Lorraine	Directeur de thèse

*Institut Jean Lamour – UMR 7198 – Département SI2M
Parc de Saurupt – CS 50840 – 54011 NANCY Cedex*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie au sein de l'Institut Jean Lamour de Nancy. Réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE avec les sociétés Aubert&Duval et Snecma, je tiens à remercier Messieurs Denis Béchet et Laurent Ferrer ainsi que Monsieur Jean-Yves Guédou pour la confiance qu'ils m'ont accordé. J'associe à ces remerciements Messieurs Sylvain Puech (Aubert&Duval), Guillaume Fribourg (Snecma) et Alexandre Devaux (Aubert&Duval) qui ont suivi de près ce travail et pour leurs conseils pertinents.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes encadrants de thèse, Abdelkrim Redjaïmia et Moukrane Dehmas, de m'avoir soutenu au cours de cette thèse. Leurs conseils et leurs encouragements m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Je remercie encore tout particulièrement Moukrane pour tout le temps qu'il m'a accordé et son soutien au cours des 5 années passées au cours du master métallurgie et au cours de ma thèse. Je souhaite lui témoigner toute ma reconnaissance et mon amitié.

J'exprime toute ma gratitude envers Alexandre Legris pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse. Je remercie Muriel Véron et Véronique Massardier-Jourdan pour l'intérêt qu'elles ont porté à cette étude en acceptant d'en être les rapporteurs. Je souhaite également remercier Benoît Appolaire pour avoir accepté de participer au jury et pour ses nombreux conseils quant à l'amélioration de mes travaux.

Je suis très reconnaissant envers Sabine Denis, d'une part pour avoir accepté de faire partie du jury, d'autre part pour son implication tout au long de ma formation de métallurgiste.

Je voudrais remercier tous les membres de l'équipe 303, et les membres de l'IJL en général, qui ont participé de près ou de loin à mes travaux de thèse. Je pense, entre autres, à Benoît Denand pour les essais de dilatométrie et pour son aide précieuse sur la modification du dispositif Dithem, Florimonde Lebel pour les expériences au microscope confocal, Sylvie Migot pour les observations MET, Christine Gendarme pour l'utilisation du MEB et pour la mise en place du logiciel METIS, Erwan Etienne pour la préparation métallographique et David Bonina pour les traitements thermiques. Merci à Patrice Poirot et Jacques Paties de l'atelier mécanique pour leur aide sur la conception des éprouvettes. Je tiens à remercier tous les permanents et doctorants que j'ai pu croiser au cours de ma thèse, et je n'oublie pas l'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire qui a contribué au bon déroulement de cette thèse.

Enfin, je souhaite remercier mes parents et mes amis pour leur soutien tout au long de ce travail et pour les bons moments qui m'ont permis de réussir ces études.

Ma dernière pensée ira naturellement à Mélissa, qui partage ma vie, et qui a su m'encourager pour cette fin de thèse.

Tables des matières

Introduction	7
Chapitre 1 Etat de l'art sur la précipitation des AlN dans les aciers	10
1.1 Les aciers maraging.....	10
1.1.1 Les aciers maraging « classiques »	11
1.1.2 Les aciers maraging inoxydables.....	11
1.1.3 Les aciers maraging à durcissement duplex carbures – intermétalliques.....	12
1.2 Caractéristiques principales des AlN dans les aciers	13
1.2.1 Structures cristallographiques et propriétés physiques des AlN.....	13
1.2.2 Morphologies des AlN.....	14
1.2.3 Solubilité des AlN dans les aciers.....	17
1.2.3.1 Solubilité dans le liquide.....	18
1.2.3.2 Solubilité dans l'austénite	18
1.2.3.3 Solubilité dans la ferrite.....	20
1.3 Cinétique de précipitation des AlN	21
1.3.1 Précipitation en refroidissement continu.....	22
1.3.1.1 Au cours de la solidification.....	22
1.3.1.2 Précipitation dans l'austénite et la ferrite	22
1.3.2 Précipitations en conditions isothermes	24
1.3.2.1 Précipitation dans le liquide.....	24
1.3.2.2 Précipitation dans l'austénite.....	24
1.3.2.3 Précipitation dans la ferrite	28
1.4 Effet d'une déformation plastique sur les cinétiques de précipitation des AlN	32
1.4.1 Déformation plastique à chaud	32

1.4.2	Déformation plastique à froid	34
1.5	Effets des AlN sur les propriétés mécaniques des aciers	36
1.5.1	Rupture de type « rock candy »	37
1.5.2	Ductilité à chaud	39
1.5.3	Contrôle de la taille de grains.....	40
1.5.4	Défauts pendant le forgeage.....	41
1.5.5	Synthèse des effets des AlN sur les propriétés mécaniques.....	41
1.6	Synthèse bibliographique.....	42
Chapitre 2 Techniques expérimentales – méthodes d’analyse et de calcul		44
2.1	Traitements thermiques.....	44
2.1.1	Les dilatomètres.....	45
2.1.1.1	<i>Le dilatomètre à cycles rapides (DCR)</i>	<i>45</i>
2.1.1.2	<i>Le Dilatomètre Thermomécanique (DITHEM).....</i>	<i>45</i>
2.1.2	Les fours à résistances.....	46
2.2	Essai de torsion à chaud.....	46
2.2.1	Dispositif.....	46
2.2.2	Conditions expérimentales et dépouillement	47
2.2.3	Préparation des échantillons.....	49
2.3	Caractérisations des grandeurs microstructurales	50
2.3.1	Préparation métallographique.....	50
2.3.2	Méthode automatisée de quantification des AlN par MEB-EDS.....	51
2.4	Cristallographie, morphologie et composition chimique des phases... 53	
2.4.1	Diffraction des rayons X	53
2.4.1.1	<i>DRX de laboratoire.....</i>	<i>53</i>
2.4.1.2	<i>DRX in-situ à haute énergie</i>	<i>53</i>
2.4.2	Dissolution chimique sélective.....	55
2.4.3	Microsonde de Castaing.....	57
2.4.4	Microscopie Electronique à Transmission	57
2.4.5	Microscope confocale à balayage laser in situ	58
2.5	Conclusion	58
Chapitre 3 Caractérisation des phases en présence et dissolution des AlN		59
3.1	Matériau étudié, caractérisation de l’état de réception	59
3.1.1	L’acier ML340™	59
3.1.2	Microstructure et morphologies des AlN.....	61

3.1.3	Caractérisation chimique et structurale des AlN	64
3.1.3.1	<i>Analyse par DRX conventionnelle sur poudres issues de la dissolution chimique sélective de la matrice</i>	64
3.1.3.2	<i>Répartition des principaux éléments chimiques</i>	65
3.1.3.3	<i>Caractérisation fine des AlN par MET-EELS</i>	66
3.1.4	Quantification des grandeurs microstructurales relatives aux AlN dans l'état brut de réception	67
3.2	Détermination des températures de transformations et cinétique de changement de phases de la matrice	72
3.2.1	Solidification dirigée	72
3.2.2	Suivi par dilatométrie	73
3.2.3	Caractérisation des phases par DRX in situ haute énergie au cours d'un traitement thermique	74
3.2.4	Détermination de la température Ms par microscopie confocale à balayage laser	83
3.3	Dissolution des AlN	85
3.3.1	Conditions d'équilibre et solvus des AlN	85
3.3.1.1	<i>Approche expérimentale</i>	85
3.3.1.2	<i>Comparaison avec l'équilibre thermodynamique</i>	85
3.3.2	Cinétique de dissolution des AlN	86
3.4	Synthèse	91
Chapitre 4 Cinétique de précipitation des AlN au cours de traitements thermiques		94
4.1	Précipitation des AlN depuis la haute température	94
4.1.1	Précipitation au cours d'un refroidissement en continu	94
4.1.1.1	<i>Détermination de la vitesse de refroidissement critique pour éviter la précipitation des AlN</i>	96
4.1.1.2	<i>Impact de la vitesse de refroidissement</i>	96
4.1.2	Précipitation en condition isotherme	98
4.1.2.1	<i>Effet de la vitesse de refroidissement avant maintien isotherme</i>	99
4.1.2.2	<i>Effet du temps de maintien isotherme</i>	100
4.1.2.3	<i>Effet de la température de maintien isotherme</i>	103
4.1.3	Effet de la taille de grains austénitique	107
4.1.4	Synthèse	109
4.2	Précipitation des AlN depuis la température ambiante	110
4.2.1	Influence du chemin thermique	111
4.2.2	Influence des paramètres thermiques	112
4.2.2.1	<i>Effet de la vitesse de chauffage</i>	112

4.2.2.2	<i>Effet du temps de maintien isotherme.....</i>	116
4.2.2.3	<i>Influence de la température de maintien isotherme.....</i>	117
4.2.3	Synthèse.....	118
4.3	Discussion.....	118
Chapitre 5 Effet d'une déformation plastique à chaud sur la précipitation des AlN		125
5.1	Conditions opératoires et comportement rhéologique du matériau..	125
5.1.1	Plan d'expériences	125
5.1.2	Caractérisation du comportement mécanique du matériau.....	127
5.1.2.1	<i>Courbes expérimentales de torsion.....</i>	127
5.1.2.2	<i>Identification de la loi de comportement à chaud du matériau.....</i>	129
5.2	Influence des paramètres thermomécaniques sur la précipitation des AlN	130
5.2.1	Effet du taux et de la vitesse de déformation	130
5.2.2	Effet de la vitesse de refroidissement avant déformation plastique.	132
5.2.3	Effet du temps de maintien isotherme après déformation plastique	135
5.2.4	Effet de la température de déformation plastique.....	139
5.2.5	Synthèse.....	142
5.3	Discussion.....	145
Conclusions générales – perspectives		147
Annexes		151
Références bibliographiques		164

Introduction

Contexte industriel

Les objectifs d'allègement de structure nécessaire à la réduction de la consommation de carburant, d'émission de bruit, de CO_2 et d'oxydes d'azote (NO_x) motivent les motoristes aéronautiques à développer des matériaux de plus en plus performants. C'est dans ce contexte global que Snecma et General Electric ont lancé un programme de recherche et de développement technologique pour proposer une nouvelle génération de turboréacteur : le LEAP-X. Une des solutions adoptées par le motoriste Snecma est l'accroissement du taux de dilution du turboréacteur (rapport flux d'air total / flux d'air chaud), en réduisant le diamètre de l'arbre de turbine (Figure 0.1). Ainsi, la solution proposée par Aubert&Duval et Snecma est le remplacement de l'acier Maraging 250 actuellement utilisé, par un acier aux propriétés mécaniques à chaud en traction et en fatigue améliorées afin de répondre au cahier des charges. Un brevet a été déposé par Snecma et Aubert&Duval [1] concernant une nouvelle nuance d'acier maraging, le X25NiCoCr13-06-05, connu sous le nom commercial ML340™.

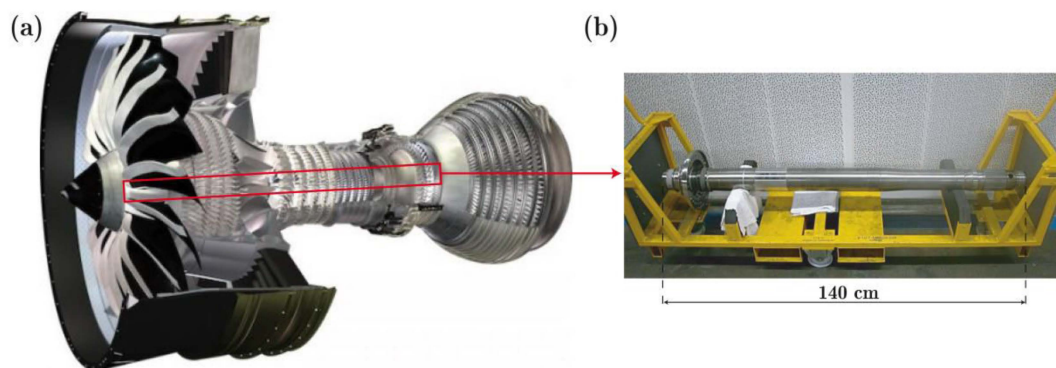


Figure 0.1 : (a) Coupe du turboréacteur Leap 1-A et (b) photographie d'un arbre de turbine en acier maraging.

Les propriétés mécaniques exceptionnelles de cet acier ($R_m \sim 2300 \text{ MPa}$) reposent sur une métallurgie originale conduisant à une structure martensitique renforcée par la précipitation de deux phases durcissantes que sont les carbures $(\text{Cr}, \text{Mo})_2\text{C}$ et les intermétalliques NiAl . L'absence de titane dans cet acier, contrairement aux aciers maraging conventionnels comme le Maraging 250, permet d'éviter la présence de nitrures de titane dommageables en fatigue et laisse escompter un potentiel en fatigue plus élevé nécessaire pour cette application moteur. Cependant, la présence d'aluminium combinée à celle de l'azote, non totalement éliminée lors de l'élaboration se traduit par la précipitation de nitrures d'aluminium (AlN) avec une taille pouvant dépasser la dizaine de microns. Au cours d'essais de fatigue, des éprouvettes en acier ML340™ ont rompu prématurément et l'expertise des faciès de rupture de ces éprouvettes a

montré que les fissures s'initiaient sur ces nitrures d'aluminium avec une morphologie bien spécifique en feuillet. A titre d'exemple, la Figure 0.2 illustre le faciès de rupture à différentes échelles d'une éprouvette rompue après 5000 cycles environ.

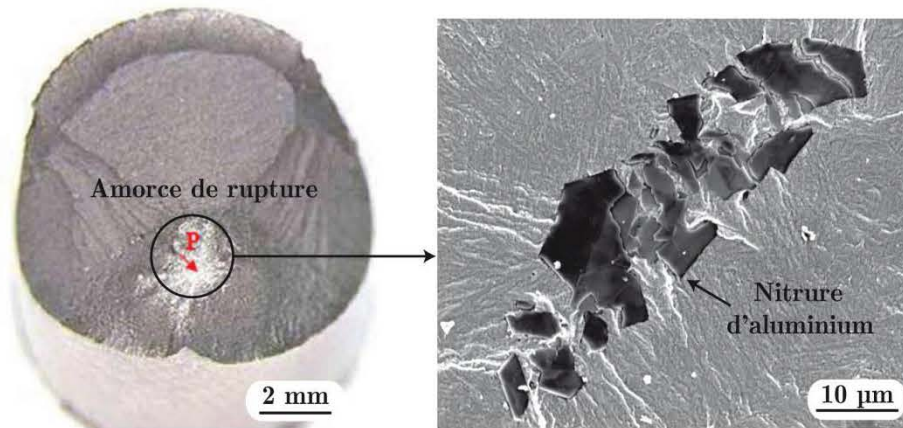


Figure 0.2 : Fractographie d'une éprouvette de fatigue rompue après 5000 cycles montrant l'initiation et la propagation de l'amorce sur un nitrure d'aluminium.

Objectif et démarche de l'étude

La principale difficulté rencontrée lors de l'élaboration de cet acier est que la teneur en azote ne peut pas être réduite à zéro. En effet, les techniques d'élaboration sous vide actuelles (VIM pour Vacuum Induction Melting et VAR pour Vacuum Arc Remelting) ne permettent pas d'éliminer totalement l'azote de l'acier en raison d'une pression partielle résiduelle en azote non nulle dans l'enceinte du four. La présence d'azote en quantité infinitésimale (5,5 ppm dans le ML340™) entraîne ainsi la précipitation de nitrures d'aluminium avec des tailles et des morphologies diverses et variées. L'objectif premier de ce travail de thèse est de comprendre la genèse de ces nitrures d'aluminium et, par la suite, de déterminer les effets des paramètres thermiques, thermomécaniques et chimiques, sur ces tailles et morphologies. Il importe, dans ce travail de thèse, d'identifier des voies métallurgiques qui permettent d'inhiber la formation de ces nitrures ou de limiter leur taille, afin de prévenir la présence de points bas sur la tenue en fatigue liés à des amorçages sur ces précipités. Cette étude s'appuie sur une forte approche expérimentale tout en faisant appel à des outils de simulation thermodynamique et cinétique.

Si on se réfère à la littérature, de nombreuses questions restent en suspens. En effet, sur le plan cristallographique, quelle est la structure cristalline des nitrures d'aluminium présents dans l'acier ML340™, quelles sont les relations d'orientation que ces derniers adoptent avec la matrice ? Sur le plan morphologique, pourquoi les tailles des AlN que l'on observe (1-20 µm) sont-elles nettement supérieures à celles que l'on peut rencontrer dans la littérature ? Sur les plans thermodynamique et cinétique, quels sont les domaines de précipitation de ces AlN et les cinétiques correspondantes compte tenu des fortes disparités que l'on trouve suivant les compositions chimiques des aciers étudiés dans la littérature ? Bien que les travaux issus de la littérature nous permettent de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu lors de la

formation des nitrures d'aluminium, il est impossible d'exprimer une loi globale régissant leur domaine d'existence en température ainsi que leur cinétique d'évolution au cours de traitement thermique et/ou thermomécanique.

Le chapitre I est consacré à un état de l'art sur la précipitation des AlN dans les aciers. Les différentes familles d'aciers maraging seront tout d'abord décrites brièvement ainsi que leur différenciation en termes de microstructures. Nous avons ensuite recensé les différentes morphologies et structures cristallographiques du nitrure d'aluminium dans les aciers. Enfin, nous avons principalement porté notre attention sur les cinétiques de précipitation des AlN dans les domaines austénitique et ferritique et à l'influence d'une déformation plastique à chaud sur ces cinétiques. L'impact de la présence de ces AlN sur les propriétés mécaniques est également abordé.

Le chapitre II dresse les conditions expérimentales des principaux outils utilisés au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous présentons les outils qui nous ont permis de réaliser les traitements thermiques et thermomécaniques. Une grande partie de ce chapitre s'attache ensuite à expliquer la démarche de quantification automatisée au microscope électronique à balayage des grandeurs microstructurales propres aux AlN et à décrire les techniques d'analyse chimique et d'identification cristallographique à différentes échelles.

Dans le chapitre III, nous caractérisons les phases en présence à l'état brut de réception, la structure cristallographique et la morphologie des AlN et nous quantifions les grandeurs microstructurales des AlN. Ensuite, nous déterminons les températures de transformation caractéristiques de l'acier (M_s , Ac_1 , Ac_3 , T_{solidus} et T_{liquidus}) à l'aide de différentes techniques d'analyse. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous étudions la cinétique de dissolution des AlN et déterminons la température de solvus des AlN. Cette démarche préalable est primordiale pour fabriquer une microstructure exempte d'AlN permettant par la suite d'étudier la cinétique de précipitation.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de la cinétique de précipitation des AlN au cours de traitements thermiques. L'influence de la vitesse de chauffage / refroidissement, de la température et du temps de maintien isotherme sur la cinétique de précipitation des AlN depuis une température supérieure à celle du solvus des AlN sont d'abord étudiés. Ensuite, nous proposons un chemin thermique pour réduire considérablement la taille des précipités AlN. Enfin, les résultats sont discutés à la fin de ce chapitre.

Le chapitre V présente l'effet d'une déformation plastique à chaud sur la cinétique de précipitation des AlN. L'aspect recristallisation de la microstructure est évoqué en lien avec la précipitation des AlN.

Enfin, nous terminons par une synthèse des principaux points dégagés au cours de cette étude et nous proposons en perspective quelques idées de prolongement de l'étude.

Chapitre 1

Etat de l'art sur la précipitation des AlN dans les aciers

Ce chapitre fait la synthèse bibliographique des études menées sur la précipitation des nitrures d'aluminium (AlN) dans les aciers. Dans un premier temps, nous aborderons les caractéristiques propres des aciers maraging et ce qui définit ces nouveaux matériaux à haute valeur ajoutée. Nous recenserons ensuite les différentes structures cristallographiques des AlN, leurs morphologies ainsi que leur solubilité dans les aciers. Une partie de ce chapitre sera également consacrée aux cinétiques de précipitation des AlN dans les domaines austénitique et ferritique. Enfin, nous nous intéresserons à l'effet d'une déformation plastique sur les cinétiques de précipitation des AlN et à l'impact de la présence de ces AlN sur les propriétés mécaniques.

1.1 Les aciers maraging

Les premiers aciers maraging ont connus leur essor aux USA vers la fin des années 50 dans un contexte économique et géopolitique de « course à l'espace » et continuent actuellement de faire l'objet de développements et d'investigations importants de par leurs propriétés mécaniques avantageuses par rapport aux aciers dits « classiques ». La littérature [2][3] qui leur est consacrée est à l'échelle de l'intérêt qu'ils suscitent pour les industries de pointe (aéronautique, aérospatiale, défense, sports de haut niveau, *etc.*).

Maraging est l'acronyme des mots **M**artensite **A**ge-**H**ardening, pour durcissement par vieillissement de la martensite, il définit ainsi les grandes lignes de cette famille d'aciers. En d'autres termes, il s'agit d'aciers martensitiques dont les propriétés mécaniques finales sont obtenues à l'issue d'un revenu (ou traitement de vieillissement) au voisinage de 500 °C. Lors de ce revenu, on assiste à une précipitation fine de carbures et/ou d'intermétalliques entraînant ainsi une augmentation significative de la résistance mécanique du matériau, tout en conservant une ténacité satisfaisante. Une des conséquences majeures pour ce type d'acier

est que l'usinage des pièces s'effectue généralement sur l'état « mis en solution », c'est-à-dire non vieilli, de façon à ce qu'il soit plus facile à réaliser. Ensuite le revenu est réalisé pour atteindre les propriétés mécaniques visées. La précipitation des phases durcissantes, lors de ce revenu, s'accompagne d'un très faible changement de volume et c'est pour cette raison que l'on pratique un usinage final aux côtes fonctionnelles [4].

Ces aciers se différencient également par une forte teneur en éléments d'alliage, pouvant atteindre au total jusqu'à 35 % en masse, ce qui leurs confèrent une bonne trempabilité. La température de début de transformation martensitique, M_s , varie selon la nuance d'acier, et il est parfois nécessaire de poursuivre le refroidissement en dessous de la température ambiante pour que la transformation martensitique soit « complète ». Pour ce type d'acier, le carbone est le plus contributeur à la baisse des points de transformation martensitique (M_s et M_f). La présence d'éléments d'alliage en forte proportion tels que le cobalt, le nickel et le molybdène contribue au coût plus élevé de ces aciers maraging par rapport aux aciers dits « classiques » mais en fait une catégorie d'aciers à très hautes caractéristiques mécaniques. Une autre raison du coût plus élevé de ces aciers vient de la technique d'élaboration employée qui nécessite parfois de travailler sous vide (VIM, VAR) pour certains aciers maraging contenant de fortes teneurs en aluminium.

Il existe trois grandes familles d'aciers maraging qui ont évolués au cours de leur développement : les aciers maraging « classiques », les aciers maraging inoxydables et les aciers maraging à durcissement duplex carbures – intermétalliques.

1.1.1 Les aciers maraging « classiques »

Les aciers maraging « classiques » ont été les précurseurs de ce type de matériaux dans les années 50 et 60 et sont eux-mêmes classés en trois sous-familles : 250, 300 et 350 ; ces indices expriment la valeur de leur résistance maximale en unité ksi (soit respectivement environ 1700, 2000 et 2400 MPa). Pour ces aciers, la teneur en carbone est extrêmement faible puisqu'elle n'excède pas 0,03 % en masse. De fait, le durcissement est obtenu par une co-précipitation des phases η -Ni₃Ti et μ -Fe₇Mo₆ lors du vieillissement de la martensite. La teneur élevée en cobalt favorise la précipitation de la phase μ -Fe₇Mo₆ et permet d'augmenter la température M_s , contrairement à ce qui est classiquement observé dans la plupart des aciers [5].

1.1.2 Les aciers maraging inoxydables

Pour la famille des aciers maraging inoxydables, la teneur en carbone est également très faible et celle en chrome est suffisamment élevée pour garantir la formation d'une couche passive. Dans ce type d'aciers, on trouve des sous familles qui se différencient notamment par la présence ou non de certains éléments chimiques (Al, Ti et Cu) influant sur la variété des phases durcissantes précipitées. Au cours du vieillissement de la martensite, la présence de chrome favorise l'apparition des phases B2-NiAl et ϵ -Cu (15-5 PH™) en complément de la phase η -Ni₃Ti pour certains aciers (MLX17™). Dans le même temps, la martensite revenue s'enrichit progressivement en chrome pour atteindre une teneur comprise entre 10 et 13 % en masse pour les aciers maraging les plus récents, valeur suffisante pour assurer l'inoxidabilité de ces aciers. La forte teneur en chrome nécessite une diminution de celle en nickel pour conserver une température M_s suffisamment élevée. Les aciers appartenant à cette famille se

distinguent par le compromis résistance à la corrosion – propriétés en traction – ténacité. Il est tout de même nécessaire de préciser que la résistance maximale de ces aciers est inférieure (1100 – 1700 MPa) à celle des aciers maraging « classiques ». Certains aciers maraging inoxydables plus récents permettent d'atteindre une résistance maximale de 1900 MPa (MLX19TM, *etc.*).

1.1.3 Les aciers maraging à durcissement duplex carbures – intermétalliques

La troisième grande famille de ces aciers concerne les aciers maraging à durcissement duplex carbures – intermétalliques. Notre matériau d'étude, l'acier ML340TM, fait partie de cette famille. Ces aciers maraging à durcissement duplex ont connu leur essor récemment, vers les années 90, et commencent à être utilisés dans le domaine de l'aéronautique, en remplacement de la première famille d'aciers maraging, citée précédemment. Historiquement, la société Carpenter a été la première à développer une nuance d'aciers maraging à durcissement duplex avec la famille des Aermet. Pour ces aciers, le carbone n'est plus un élément d'alliage résiduel (0,1 à 0,3 %) ; il contribue au durcissement lors du vieillissement de la martensite grâce à la précipitation fine et simultanée de carbures du type (Mo, Cr)₂C et de la phase intermétallique B2-NiAl. Un programme de recherche associant à la fois des universitaires et des industriels (General Electric, MIT, Daido, *etc.*) a permis le développement de nouveaux aciers tel que le GE1014TM, possédant une résistance mécanique accrue en conservant un très bon compromis en ténacité [6]. Cependant, les teneurs élevées en nickel et en cobalt en font des alliages plus coûteux par rapport à la première famille d'aciers maraging. Par ailleurs, la fabrication de pièces à partir de ces aciers est difficile (en particulier lors de l'étape d'usinage) car la présence de carbone rend la phase martensitique brute de trempe dure et fragile. Pour pallier le coût plus important de ces aciers, la société Aubert&Duval, en partenariat avec Snecma, a développé un nouvel acier (ML340TM) avec une teneur en cobalt plus faible et une teneur en aluminium plus élevée que l'acier GE1014TM. La complexité des microstructures au sein de cette sous-famille d'aciers a conduit à la mise en place d'un programme de recherche ANR baptisé AMARAGE (**A**ciers **M**ARTensitiques **A**lliés de nouvelle **G**énération) afin de comprendre la métallurgie, les mécanismes de précipitation et les relations entre précipitation et propriétés mécaniques de ces nouveaux aciers en vue d'améliorer le compromis résistance mécanique / ténacité. Les travaux de thèse de Bellot [7] et Mauriès [8] ont contribué à mieux appréhender les séquences de précipitation dans ces aciers martensitiques à très hautes résistances mécaniques.

Dans cette sous-famille d'aciers maraging à durcissement duplex, le titane est présent uniquement à l'état de traces, ce qui permet d'améliorer la durée de vie en fatigue de ces aciers en évitant la formation de nitrures de titane (TiN) lors de l'élaboration de l'acier. Pour compenser l'absence de précipités durcissants η -Ni₃Ti, la teneur en aluminium est plus élevée afin d'augmenter la quantité de précipités durcissants B2-NiAl et garantir ainsi de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, il apparaît tout de même des inclusions non-métalliques du type nitrures car les techniques d'élaboration sous vide actuelles (VIM pour Vacuum Induction Melting et VAR pour Vacuum Arc Remelting) ne permettent pas d'éliminer totalement l'azote de l'acier. La présence d'azote en quantité infinitésimale (< 10 ppm) entraîne ainsi la précipitation de nitrures d'aluminium (AlN) avec des tailles supérieures à la

dizaine de microns, et qui sont dommageables pour les propriétés en fatigue de ces aciers maraging. Ces aciers à durcissement duplex étant des matériaux récents, aucune étude poussée n'a été réalisée sur la précipitation des AlN au sein de ces aciers. Les paragraphes suivants s'attachent à faire un état de l'art sur la précipitation des AlN dans les aciers en général, leurs structures cristallographiques, leurs morphologies et leurs impacts sur les propriétés mécaniques des aciers.

1.2 Caractéristiques principales des AlN dans les aciers

Cette partie concerne les principales caractéristiques des nitrures d'aluminium, à savoir, leurs structures cristallographiques, leurs morphologies et leurs solubilités pour différents états microstructuraux de la matrice.

1.2.1 Structures cristallographiques et propriétés physiques des AlN

Le nitrure d'aluminium se présente comme un matériau cristallin blanc et translucide d'une densité de $3,255 \text{ g.cm}^{-3}$ à température ambiante [9]. Quand il est chauffé sous un flux d'azote, l'AlN manifeste un point de fusion d'environ $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ [9]. Il s'hydrolyse facilement dans l'eau en libérant de l'ammoniac [10]. L'AlN de très haute pureté peut être synthétisé en faisant léviter une charge d'aluminium fondu entre $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ et $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ dans une atmosphère constituée d'azote [11] et en récupérant, à la fin de la réaction, l'AlN synthétisé dans une atmosphère exempte d'oxygène.

Dans les aciers, la maille cristallographique la plus stable des nitrures d'aluminium est la structure hexagonale de type wurtzite [12][13]. Sous cette forme cristallographique, l'AlN possède les paramètres de maille suivants : $a = 0,3111 \text{ nm}$ et $c = 0,4978 \text{ nm}$, ce qui donne un rapport c/a de $\sqrt{8/3}$ [14]. Le groupe d'espace correspondant est $P6_3mc$ (186) avec 2 atomes d'aluminium et 2 atomes d'azote par maille unitaire. Ce type de structure résulte de la combinaison de 2 réseaux hexagonaux [15][16] qui s'interpénètrent selon une séquence d'empilement $a\alpha b\beta a\alpha b\beta\dots$ avec a et b représentant les plans atomiques de l'aluminium et α et β ceux de l'azote. Chaque atome d'aluminium est positionné au centre d'un tétraèdre dont les 4 sommets sont occupés chacun par un atome d'azote comme illustrée sur la Figure 1.1 (a).

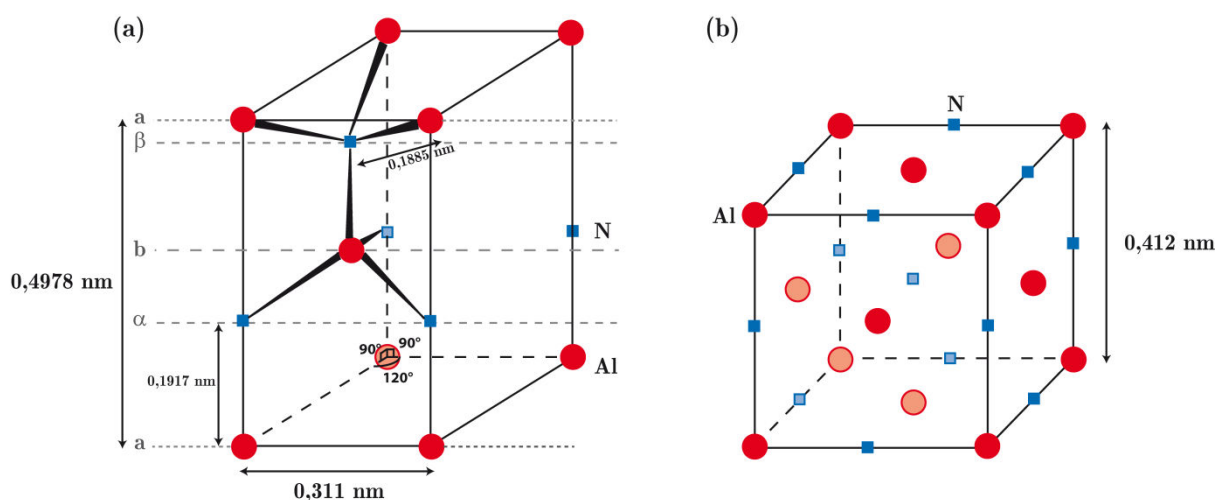


Figure 1.1 : (a) Représentation schématique de la structure cristallographique hexagonale de type wurtzite [17] et (b) cubique à faces centrées de type NaCl [18] du nitrure d'aluminium.

La valeur théorique du paramètre c/a égale à $\sqrt{8/3}$ n'est pas respectée si on considère les paramètres de maille cités précédemment. Jeffrey *et al* [17] expliquent cet écart à l'idéalité par une compression de chaque réseau élémentaire le long de l'axe c et un déplacement d'une maille par rapport à l'autre, en relation avec les concepts d'électronégativité et d'électronéutralité des atomes. Ainsi, un atome d'aluminium n'est plus parfaitement au centre de ces 4 plus proches voisins (azote). Il en résulte que la distance entre un atome d'aluminium et un atome d'azote suivant l'axe c (0,1917 nm) est supérieure à celles des trois autres directions (0,1885 nm). La plupart des travaux, portant sur la précipitation des nitrures d'aluminium dans les aciers, montrent clairement que cette phase est de structure hexagonale. L'identification de cette phase stable est généralement faite par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique en transmission (MET).

Cependant, plusieurs études [14][18][19][20][21][22] ont montré que les AlN pouvaient également précipiter sous une autre structure cristallographique. Wever *et al.* [23] ont été les premiers à identifier une phase de structure cubique à faces centrées contenant jusqu'à 43 % d'aluminium et 12 % d'azote en masse (en complément des nitrures de fer et des AlN de structure hexagonale) dans des aciers bas-carbone avec une teneur en aluminium pouvant atteindre 1 % en masse. Le paramètre de maille varie entre 0,410 nm et 0,417 nm, et est fonction de la teneur en chrome et en molybdène dans l'acier. Hanai *et al.* [24] ont effectué une étude détaillée sur les séquences de précipitation dans des aciers à bas-carbone, laminés à chaud ou à froid suivis d'un revenu. Ils ont identifié, lors des premiers instants du revenu à 600 °C, la présence de précipités, dits de transition, de structure cubique à faces centrées, type NaCl ($a = 0,4047$ nm). Le groupe d'espace correspondant est $Fm\bar{3}m$ avec 4 atomes d'aluminium et 4 atomes d'azote par maille. Dans cette structure cristallographique, illustrée sur la Figure 1.1 (b), les atomes d'aluminium forment un réseau de structure cubique à faces centrées et les atomes d'azote occupent les sites octaédriques de ce réseau.

1.2.2 Morphologies des AlN

La morphologie des nitrures d'aluminium est généralement tributaire de la composition chimique nominale (notamment en aluminium et en azote) et de l'histoire thermique et/ou thermomécanique de l'acier. Ainsi, l'AlN peut se présenter sous forme dendritique, de grande plaquette, de bâtonnet, d'aiguille, voire sous forme rectangulaire/cuboïdale ou prismatique. La Figure 1.2 recense les principales morphologies que l'on peut rencontrer dans les aciers.

Au travers des illustrations portées sur la Figure 1.2, nous pouvons clairement constater que la morphologie des AlN est tributaire à la fois de la composition chimique nominale de l'acier, du procédé d'élaboration ou de mise en forme de l'acier, du chemin thermique à l'état solide ou depuis le domaine liquide. De manière générale, la taille des nitrures d'aluminium rencontrée lors de traitement à l'état solide est inférieure au micron. Ainsi, dans un acier ayant subi un traitement de remise en solution suivi d'un refroidissement lent dans le domaine austénitique, la précipitation des AlN se fait préférentiellement aux joints de grains austénitiques puis à l'intérieur des grains austénitiques avec une cinétique de croissance plus lente (Figure 1.2 (b)). Il est à noter qu'une vitesse de refroidissement plus rapide occasionne l'absence de précipitation des AlN [25][26]. Une des raisons susceptibles d'expliquer une précipitation préférentielle aux joints de grains austénitiques serait une ségrégation chimique

de l'aluminium et de l'azote aux joints de grains, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter le produit de solubilité des AlN [27].

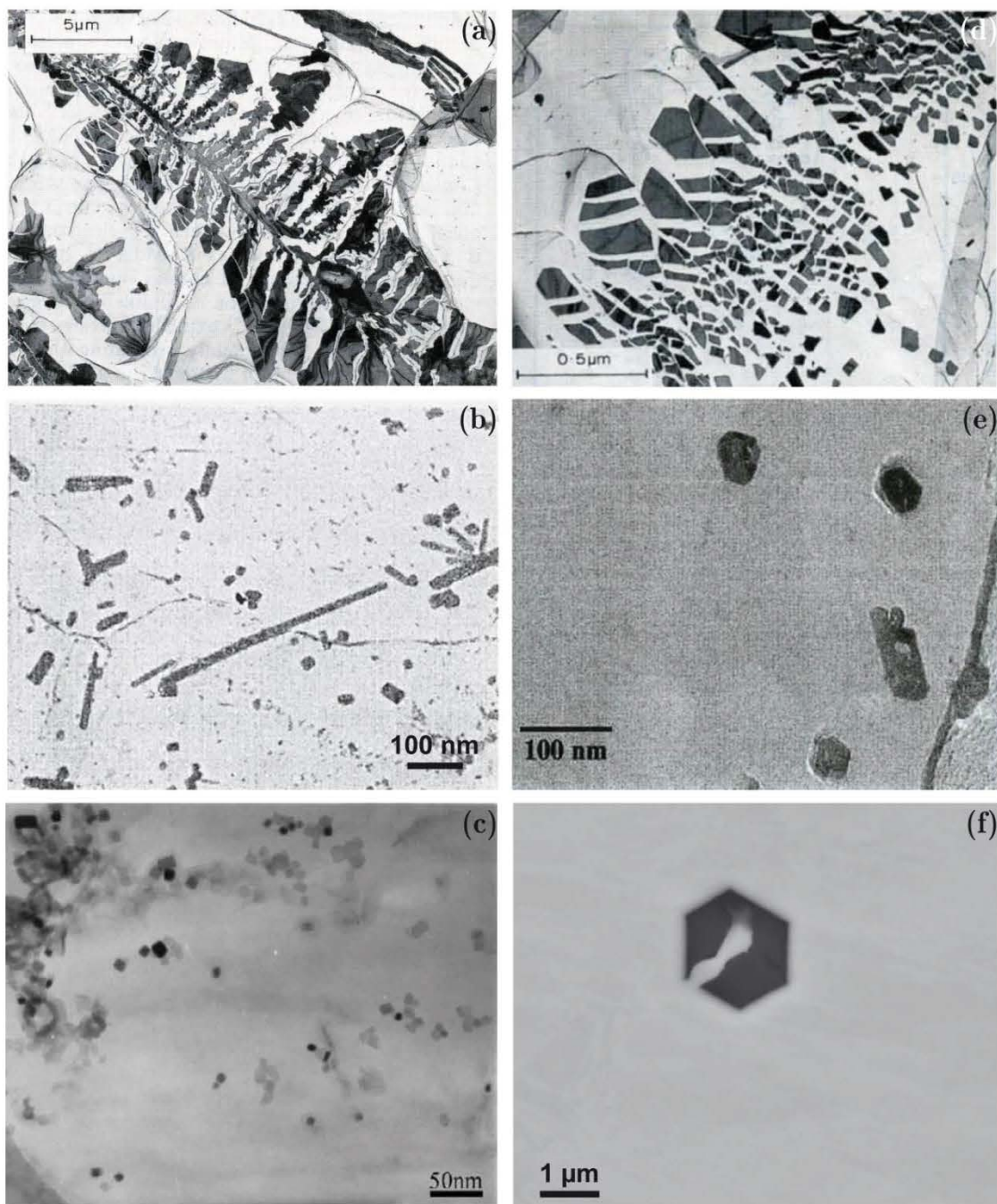


Figure 1.2 : Morphologies principales des AlN (a) AlN dendritiques formés au cours de la solidification d'un acier (0,17 % Al – 170 ppm N) refroidi très lentement ($< 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) [28] (b) AlN en bâtonnets après un revenu à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir d'un état trempé depuis $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,23 % Al – 0,03 % Al) [29] (c) AlN de forme cuboïdale obtenus après un laminage à chaud de tôles en aciers à bas-carbone (0,0338 % Al – 47 ppm N) et bobinés à $640 \text{ }^\circ\text{C}$ [19] (d) AlN en plaquettes après un refroidissement lent depuis le domaine austénitique (0,17 % Al – 170 ppm N) [30] (e) AlN de formes facettées prismatique/hexagonale obtenus après un revenu de 24 h à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ d'un acier bas-carbone (0,04 % Al – 52 ppm N) [21] (f) AlN de forme facettée hexagonal formé dans un bain liquide à $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ pour un acier Fe-Al-N (1,945 % Al – 145 ppm N) [31].

Cependant, il est évident que les différentes morphologies adoptées sont dictées par des considérations énergétiques et cristallographiques. Sennour *et al.* [14] ont montré l'existence de deux variétés d'AlN en fonction du traitement de revenu : la première de structure CFC avec une morphologie en plaquette de petite taille après un revenu de 3 h à 650 °C. Ces nitrures d'aluminium de structure CFC peuvent facilement se former, sous forme de plaquettes cohérentes ou semi-cohérentes, avec une relation d'orientation de Bain avec la matrice ferritique :

$$\begin{array}{l} [110]_{AlN} // [100]_{\alpha-Fe} \\ (001)_{AlN} // (001)_{\alpha-Fe} \end{array}$$

D'après ces auteurs, la croissance de ces plaquettes est gouvernée par la diffusion de l'azote et de l'aluminium mais également par la nature des interfaces avec la matrice. Les interfaces semi-cohérentes ont plus de difficultés à se mouvoir et sont obligées de progresser par un mécanisme de marche tandis que les interfaces incohérentes ont une grande mobilité. La deuxième variété d'AlN, observée après un revenu de 5 h à 700 °C, est de structure hexagonale avec une forme cuboïdale plus grossière et adopte une relation d'orientation particulière avec la ferrite :

$$\begin{array}{l} [2\bar{1}\bar{1}0]_{AlN} // [2\bar{2}\bar{3}]_{\alpha-Fe} \\ (03\bar{3}4)_{AlN} // (110)_{\alpha-Fe} \end{array}$$

Ils ont également observé une transition CFC – hexagonale activée par la germination des AlN sur des sulfures de fer (FeS). Yamanaka *et al.* [32] montrent que la morphologie en baguette (Figure 1.2 (b)) est dictée par une relation d'orientation particulière entre les AlN et l'austénite :

$$\begin{array}{l} [0001]_{AlN} // [\bar{1}10]_{\gamma-Fe} \\ (11\bar{2}0)_{AlN} // (111)_{\gamma-Fe} \end{array}$$

Radis *et al.* [33] ont observé, quant à eux, un panel de morphologies, tels que des cuboïdes (Figure 1.2 (c)), des grandes plaquettes et des formes irrégulières (Figure 1.2 (e)) lors d'un traitement d'austénitisation à 950°C ou 1050 °C dans un acier très bas-carbone (0,14 % Al – 44 ppm N). Cependant, aucun mécanisme n'a été proposé pour expliquer l'existence de l'une des morphologies par rapport à une autre. La germination des AlN aux joints de grains est favorisée à haute température (> 950°C) lorsque la force motrice d'origine chimique est faible et le ratio entre l'énergie du joint de grains et l'énergie interfaciale est grand. Pour des températures inférieures à 900 °C, la précipitation est effective à la fois aux joints de grains et sur les dislocations. Cheng *et al.* [21] ont caractérisé la morphologie et déterminé la distribution en taille et la cinétique de dissolution/croissance des AlN dans un acier bas-carbone (0,04 % Al – 52 ppm N). Ces auteurs ont montré que les AlN ont une morphologie hexagonale après une longue période de vieillissement dans le domaine ferritique, avec une distribution le long des joints de grains ferritiques. Dans le domaine austénitique, les AlN ont également une forme hexagonale dans les premiers instants du maintien isotherme puis tendent vers une forme rectangulaire.

Dans le domaine liquide ou au cours de la solidification de l'acier, la taille des AlN est globalement supérieure au micron (Figure 1.2 (a), (d) et(f)). La formation des AlN dans le domaine liquide conduit à une morphologie de type hexagonal, puisqu'aucune contrainte liée à l'interface avec la matrice n'entraîne de croissance préférentielle du précipité. Lors de la

solidification de l'acier, les nitrures d'aluminium de morphologie dendritique précipite en raison d'un enrichissement du liquide résiduel en soluté (Al et N) à la fin de la solidification [28]. La précipitation des AlN sous forme dendritique sera d'autant plus importante avec l'augmentation de la sursaturation en aluminium et en azote dans le liquide résiduel, et avec la taille des pièces solidifiées. Enfin, en ce qui concerne les AlN sous forme de grandes plaquettes, il a été montré [30] qu'ils précipitent aux joints de grains de l'austénite avec une relation d'orientation avec l'un des deux grains d'austénite :

$$\begin{aligned} [10\bar{1}0]_{AlN} // [1\bar{1}0]_{\gamma-Fe} \\ (0001)_{AlN} // (111)_{\gamma-Fe} \end{aligned}$$

Leur croissance sous forme de fine plaquette permet de minimiser l'énergie de déformation liée au désaccord paramétrique entre AlN et l'austénite. Les AlN en plaquette peuvent germer à partir des AlN dendritiques préexistants.

Au travers de ces quelques exemples de travaux, nous amenons quelques éléments de réponse quant à la précipitation des AlN avec une morphologie de type plaquette de fine épaisseur. En effet, il semble que l'existence d'une telle morphologie soit associée à un refroidissement lent depuis le domaine austénitique. Il est exclu que ce type de précipité se forme dans le domaine liquide pour les raisons évoquées précédemment et peu probable qu'ils apparaissent lors de la solidification de l'acier en raison de l'absence de morphologie dendritique.

1.2.3 Solubilité des AlN dans les aciers

Le seuil de remise en solution/précipitation du nitrure d'aluminium correspond à la réaction d'équilibre suivante :



caractérisée par une enthalpie libre standard de réaction ΔG_0 tel qu'à l'équilibre thermodynamique à la température T :

$$\Delta G_0 = -RT \ln K(T) \quad 1.2$$

Dans cette expression, le produit de solubilité $K(T)$ est proportionnel au produit des activités de l'azote et de l'aluminium en solution solide dans la matrice, c'est-à-dire au produit de leurs concentrations en solution solide. En première approximation, l'évolution du produit de solubilité avec la température est de la forme :

$$\ln K(T) = \ln(w_{Al}^{ss} x w_N^{ss}) = -\frac{Q}{RT} + C \quad 1.3$$

avec w_{Al}^{ss} et w_N^{ss} représentant respectivement les compositions massiques en aluminium et en azote en solution solide dans la matrice, Q l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue (Kelvin) et C une constante. Les constantes Q et C peuvent être déduites connaissant l'enthalpie libre standard de réaction, mais sont plus fréquemment déduites à partir de données expérimentales (taux de phase). La germination d'AlN sera activée lorsque la valeur du produit de solubilité à l'équilibre thermodynamique sera supérieure à celle en condition réelle.

Dans certains travaux [34], le produit de solubilité est défini comme :

$$K_S = \left(Al_{Tot} - \frac{27}{14} N_{AlN} \right) (N_{Tot} - N_{AlN}) \quad 1.4$$

où Al_{Tot} et N_{Tot} , les teneurs massiques nominales respectives en aluminium et en azote, et N_{AlN} , la teneur massique en azote contenue dans la fraction massique d'AlN.

1.2.3.1 Solubilité dans le liquide

Deux techniques expérimentales sont principalement utilisées pour déterminer le produit de solubilité des nitrures d'aluminium dans le liquide. La première [31][35] consiste à tremper des échantillons depuis le domaine liquide pour différentes compositions chimiques nominales (méthode d'échantillonnage) puis à mesurer la quantité de précipités AlN. La seconde [36] consiste à mesurer la solubilité de l'azote dans l'acier grâce à la méthode de Sieverts. Elle consiste à exposer une masse connue d'acier à un volume connu d'azote, à température et à pression constante. En mesurant la variation du volume d'azote, il est possible de connaître précisément la quantité d'azote introduite en solution dans l'acier.

Selon Morita *et al.* [37], la détermination du produit de solubilité des AlN par la technique de Sieverts [38] est supposée plus fiable par rapport à la méthode d'échantillonnage pour une même gamme de température. En effet, ces auteurs ont confronté des données de solubilité issues de la littérature et ont proposé que les valeurs de Wada *et al.* [39] (méthode de Sieverts) étaient les plus fiables sans pour autant donner d'explications tangibles.

Kim *et al.* [31] ont étudié l'effet de l'aluminium sur le produit de solubilité des AlN et la solubilité de l'azote dans le fer liquide. Pour ce faire, plusieurs pressions partielles en azote pour des températures comprises entre 1600 °C et 1700 °C ont été exploitées. Ainsi, ces auteurs ont montré que la solubilité de l'azote dans le liquide décroît continûment avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Les nitrures d'aluminium se forment dans le fer liquide avec une morphologie de type hexagonale pour des teneurs critiques en azote et en aluminium. A partir des résultats expérimentaux, ces auteurs ont proposé une description thermodynamique en s'appuyant sur le formalisme de Wagner [40] pour les paramètres d'interaction et ont pu déduire notamment la constante d'équilibre associée à la formation d'AlN dans le fer liquide :

$$\log K_{AlN} = -\frac{16560}{T} + 7,4 \quad 1.5$$

1.2.3.2 Solubilité dans l'austénite

De nombreuses données sur la solubilité des AlN dans le domaine austénitique sont disponibles dans la littérature. Darken *et al.* [41] ont été les premiers à déterminer le produit de solubilité des AlN dans l'austénite (Fe – 0,1%C – 0,01%Si – 0,4%Mn) par la méthode de Sieverts :

$$\log K_{AlN} = -\frac{7400}{T} + 1.95 \quad 1.6$$

Par la suite, plusieurs travaux ont montré que la solubilité de l'azote dans l'austénite est 2 à 3 fois plus faible que celle constatée par Darken *et al.* [41]. Ces mesures indirectes ont été faites en mesurant la quantité de précipités AlN après dissolution chimique de la matrice (technique de Beeghly [42][43]) pour différentes températures d'austénitisation après trempe. De fait, cette méthode de dissolution chimique peut être sujette à controverse car les précipités de petites tailles ne sont pas détectés.

Cette dispersion constatée sur les produits de solubilité des AlN dans les aciers est une source de motivation pour de nombreux chercheurs depuis plusieurs dizaines d'années. Un

grand nombre de données expérimentales concernant la solubilité des AlN dans le domaine austénitique, pour des aciers de composition chimique nominale relativement proche, ont été résumées par Radis *et al.* [44] et sont reportées dans le Tableau 1.1 et sur la Figure 1.3.

	Log (Al[wt.%]*N[wt.%])	Référence
1	4,382-11085/T	[45]
2	0,528-5938/T	[46]
3	1,79-7184/T	[47]
4	4,5989-11568/T	[48]
5	1,03-6770/T	[49]
6	1,95-7400/T	[41]
7	0,725-6180/T	[50]
8	0,309-6015/T	[50]
9	1,48-7500/T	[51]
10	1,8-7750/T	[52]
11	3,577-10020/T	[53]
12	2,923-9200/T	[53]
13	3,079-9295/T	[53]
14	6,4-14356/T	[19]
15	0,18-5675/T + 2,4 x Al (wt. %)	[54]

Tableau 1.1: Produits de solubilités des nitrures d'aluminium dans l'austénite [44].

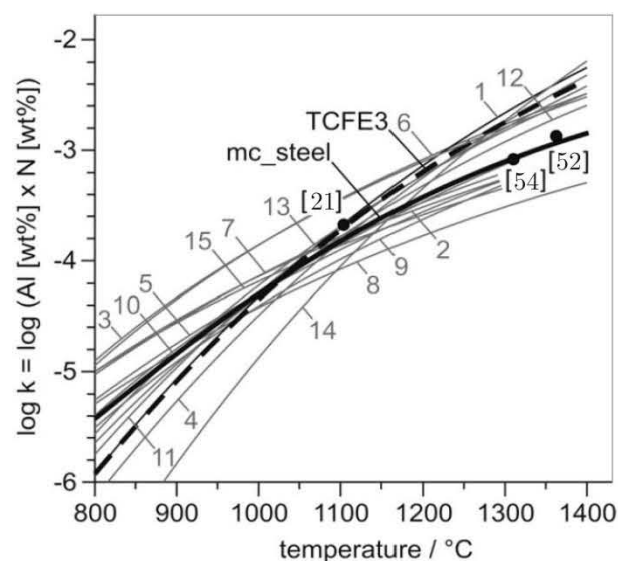


Figure 1.3 : Produits de solubilités des nitrures d'aluminium dans l'austénite [44].

Les données expérimentales et celles issues de calculs thermodynamiques montrent clairement une certaine dispersion. Les calculs effectués avec la base de données commerciale « TCFE3 » [55] sont en accord avec un grand nombre de produits de solubilité obtenus expérimentalement prédisant une température de solvus des AlN assez basse (courbe en traits discontinus sur la Figure 1.3). Par contre, la pente associée à l'évolution calculée du produit de solubilité avec la température semble être plus forte par rapport à la plupart des produits de solubilité obtenus expérimentalement. Ces variations des produits de solubilité peuvent

être attribuées partiellement à la diversité des méthodes de quantification utilisées par les différents auteurs. En effet, le produit de solubilité des AlN est également fortement tributaire de la composition chimique nominale de l'acier. A titre d'exemple, Erasmus [50] a montré qu'une augmentation de 3,5 % en nickel se traduit par une augmentation de la température de solvus des AlN de 100 °C par rapport à un acier au carbone similaire sans nickel (solubilité plus faible de l'azote dans l'austénite). Höner *et al.* [53] ont déterminés trois produits de solubilité différents pour trois aciers différents (Tableau 1.1).

Une autre explication possible est attribuée au fait que l'aluminium peut être substitué par d'autres éléments d'alliages, comme le chrome par exemple [20]. Wilson *et al.* [34] ont comparé les produits de solubilité publiés par différents auteurs et proposent que le produit de solubilité n° 5 [49], reporté sur la Figure 1.4, est celui qui semble le plus probable. Ils se sont appuyés en partie sur les travaux d'Irvine *et al.* [56], qui ont montré que leurs résultats étaient en bon accord avec ceux d'Erasmus [50] et König *et al.* [52]. Les travaux de König *et al.* semblent être particulièrement bien étayés car ils ont étudié le produit de solubilité pour différentes compositions chimiques d'aciers. En utilisant un modèle thermodynamique développé au cours de sa thèse de doctorat [48][57], Cheng a déterminé la température de mise en solution des AlN pour un acier laminé calmé à l'aluminium (Fe – 0,04%Al – 0.0052%N) à partir de l'équation suivante :

$$\log K_{AlN} = -\frac{11568}{T} + 4,5989 \quad 1.7$$

Radis *et al.* [44] se sont basés sur les travaux de Cheng [21], König [52] et Mayroffer [54], pour exprimer l'enthalpie libre de formation de la phase AlN :

$$G_{AlN} - G_{Al}^{SER} - G_N^{SER} = -262982 + 63 \quad 1.8$$

L'évolution avec la température est représentée en trait plein noir sur la Figure 1.3. Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel thermocinétique MatCalc® (version 5.30) [58], la description thermodynamique a été implémentée dans la base de données « mc_steel » [59] et la base de mobilité utilisé « mc_sample_fe » [60]. L'indice 'SER' fait référence à l'état de Référence Standard d'un Elément définit dans la méthode CALPHAD.

1.2.3.3 Solubilité dans la ferrite

Dans la ferrite (α), l'azote montre une solubilité limitée (Figure 1.4). Elle est d'environ 0,1 % massique au maximum à 592 °C à l'équilibre thermodynamique alors qu'elle peut atteindre 2,8 % massique dans l'austénite à 650 °C.

Leslie *et al.* [49] ont montré que la solubilité de l'azote dans la ferrite à l'équilibre thermodynamique pour un acier calmé à l'aluminium (0,04%Al – 60ppm N) est extrêmement faible. Cette faible solubilité a été confirmée par Gladman *et al.* [61] par des mesures de frottement interne à haute fréquence dans le même type d'acier. Ils proposent une teneur en azote dans la ferrite inférieure à 1 ppm.

A notre connaissance, aucune donnée de produit de solubilité des AlN n'est référencée dans la littérature. Nous pouvons tout de même citer le produit de solubilité des AlN dans le domaine ferritique pour des aciers chargés en silicium établi par Sawamura *et al.* [62] et exprimé de la façon suivante :

$$\log K_{AlN} = -\frac{8296}{T} + 1,69 \quad 1.9$$

Ces aciers chargés au silicium sont principalement utilisés pour des applications électrotechniques lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un champ magnétique. Ils peuvent ainsi présenter un domaine ferritique à haute température. Alcântara *et al.* [63] ont également étudié un acier chargé au silicium (3 % Si – 0,0216 % Al – 94 ppm N). Ils ont réussi à déterminer la teneur en azote dissous dans l'acier, à partir des limites de solubilité en azote dans la ferrite et dans l'austénite et, des fractions de phases respectives calculées à l'équilibre thermodynamique avec le logiciel ThermoCalc®.

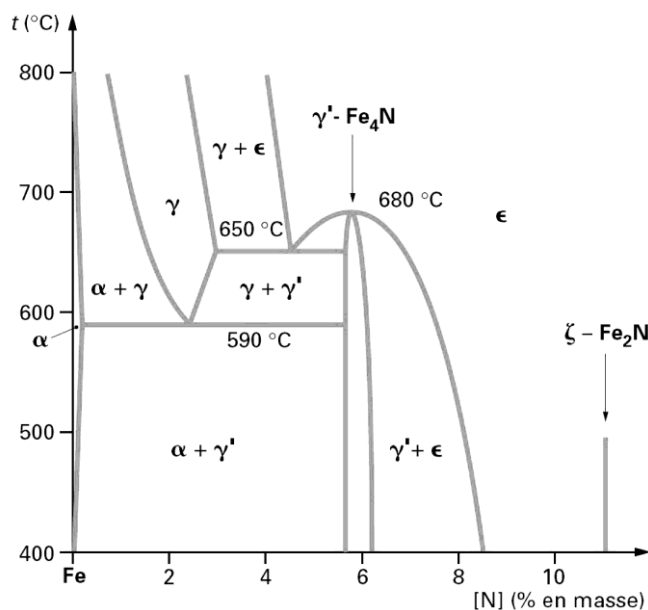


Figure 1.4 : Diagramme binaire Fe-N [38].

1.3 Cinétique de précipitation des AlN

Au même titre que la solubilité des AlN dans les aciers, de nombreuses études portent sur les cinétiques de précipitation des nitrures d'aluminium et sont très disparates. De façon générale, la cinétique de précipitation des AlN dans un acier dépend en grande partie des facteurs suivants :

- la force motrice d'origine chimique, gouvernée par les degrés de sursaturation en aluminium et en azote [34], lesquels sont imposés par la composition chimique nominale de l'acier, la température, le produit de solubilité des AlN et la structure de la matrice (α ou γ),
- la vitesse de diffusion de l'aluminium à une température donnée qui est significativement plus élevée dans la ferrite que dans l'austénite [35]. Ainsi, la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, qui est dépendante de la composition de l'acier et de la vitesse de refroidissement, a un effet significatif sur la cinétique de précipitation des AlN,
- la barrière d'énergie de germination,

- la quantité de défauts cristallins,
- l'énergie élastique stockée,
- le partitionnement des éléments d'alliage: l'azote, comme le carbone, stabilise l'austénite (γ) dans laquelle il manifeste une large solubilité [41]. L'aluminium, quant à lui, est un puissant stabilisateur de la ferrite [64] : il peut partitionner dans les phases α et γ [65].

La contribution relative de ces facteurs est conditionnée par la composition chimique nominale de l'acier ainsi que par son histoire thermomécanique comme nous le verrons par la suite. Les éléments d'addition ont un rôle très important car ils peuvent conduire à modifier notablement la cinétique de précipitation des AlN ainsi que leur domaine d'existence en température. Thermodynamiquement [66], la stabilité des nitrures décroît dans l'ordre ZrN, TiN, (NbN, AlN), (VN, BN)... et en général la solubilité des nitrures dans l'austénite augmente dans le même ordre [34].

1.3.1 Précipitation en refroidissement continu

1.3.1.1 Au cours de la solidification

Il a été montré [67] qu'une augmentation de la teneur en aluminium a pour conséquence de rendre la microstructure de solidification plus grossière et d'étendre la zone dendritique colonnaire. Les raisons restent encore mal comprises mais il semble que la formation des nitrures d'aluminium dans l'intervalle de solidification n'est pas à l'origine de ce phénomène. Cependant, la présence d'une zone colonnaire a une influence significative sur les sites de germination ultérieure des AlN dans les lingots ou sur des produits issus de coulée continue. Une faible densité de flux de chaleur extrait favorise la formation d'AlN sous forme dendritique, dans le liquide, pour des teneurs en aluminium et en azote bien en deçà de celles prédites par le biais du produit de solubilité. Ces observations ont été expliquées [28][30] par le fait que la macroségrégation, en particulier dans les produits volumineux tels que les lingots peut, lors des derniers instants de la solidification, entraîner des teneurs locales en aluminium et en azote dans le liquide suffisantes pour activer la précipitation des AlN.

1.3.1.2 Précipitation dans l'austénite et la ferrite

Comme attendu, la cinétique de précipitation des AlN à l'état solide est particulièrement sensible à la vitesse de refroidissement. La précipitation des AlN peut être totalement inhibée pour des vitesses de refroidissement supérieures à $65 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un acier Cr – Mo – Ni (0,085% Al – 0,024% N) d'après Honer *et al.* [35] (ce qui équivaut à un refroidissement air pour une billette de 50 mm de diamètre). Ils ont établi une loi phénoménologique pour calculer la teneur massique en azote contenue dans la fraction massique totale de phase AlN précipitée (X_V). Elle est définie comme suit :

$$X_V = KV^m \quad 1.10$$

Avec K, une constante dépendante de la teneur initiale en azote et en aluminium, de la taille de grains et des changements microstructuraux au sein de l'acier ; V, la vitesse de refroidissement ($\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$) et m, une constante environ égale à -0,5. Les résultats obtenus par ces auteurs sont reportés sur la Figure 1.5. Ainsi, il a été observé, dans un acier Fe – C – Mn,

que le taux de phase AlN prédit à l'équilibre thermodynamique pouvait être atteint pour des vitesses de refroidissement inférieures à $120 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$. Honer *et al.* [35] (Figure 1.5) notent que pour une vitesse de refroidissement donnée jusqu'à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, le taux de phase AlN précipité est significativement plus important dans l'acier Fe - C - Mn que dans l'acier Fe - C - Cr - Mo - Ni, malgré un produit de solubilité plus faible pour l'acier Fe - C - Mn. Ils expliquent cela en raison d'une plus longue période passée dans le domaine α (diffusion plus rapide de l'aluminium) à cause des températures de transformations plus élevées pour l'acier Fe - C - Mn.

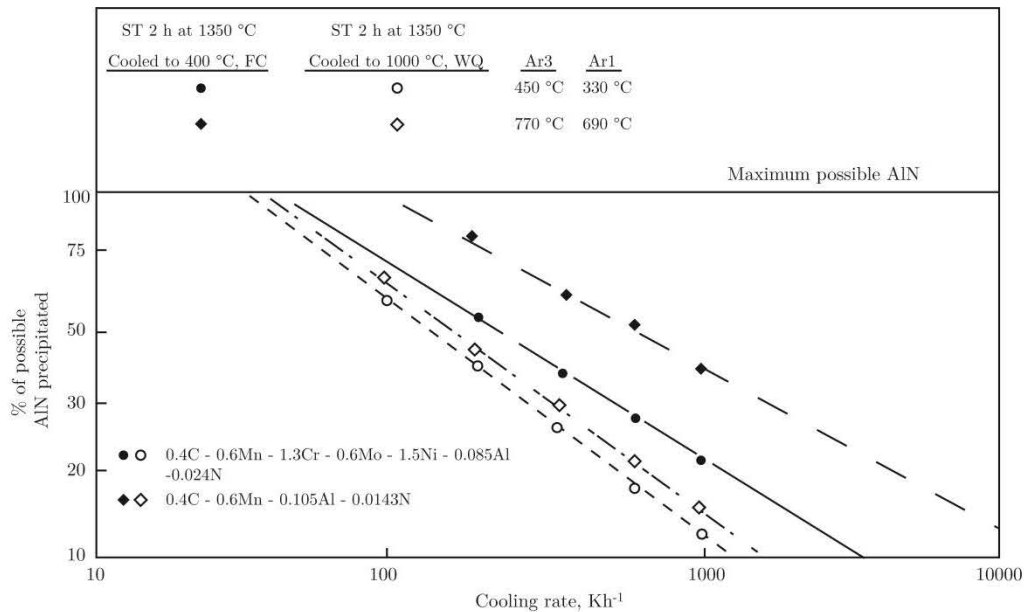


Figure 1.5 : Effet de la vitesse de refroidissement sur la précipitation des AlN dans des aciers C - Mn et Cr - Mo - Ni [35].

Kubota *et al.* [68], quant à eux, ont montré que la précipitation des AlN n'a pas lieu au cours du refroidissement d'un acier C - Mn - Cr (0,014% Al - 100 ppm N) quelle que soit la vitesse de refroidissement imposée. Dans la littérature, peu d'études font état des domaines d'existence des AlN en fonction de la vitesse de refroidissement. Cependant, Iwayama *et al.* [69] ont déterminé la courbe de précipitation en refroidissement continu des AlN (CCP en anglais pour Continuous Cooling Precipitation) pour un acier Fe - 3% Si (0,027% Al - 74 ppm N). Cette courbe est montrée sur la Figure 1.6. Dans le cas d'une vitesse de refroidissement constante de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ depuis la mise en solution des AlN à $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, la précipitation des AlN débute vers $1160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ainsi pour un acier de composition chimique donnée, l'histoire thermique initiale d'un produit (billet, lingot, brame, *etc.*), et notamment la vitesse de refroidissement depuis la mise en solution des AlN, a un impact significatif sur la fraction de phase AlN précipitée. Pour des vitesses de refroidissement très lentes, le taux de phase AlN précipitée suivra les conditions d'équilibre thermodynamique tandis que la précipitation des AlN pourra être totalement annihilée pour des vitesses de refroidissement très rapides.

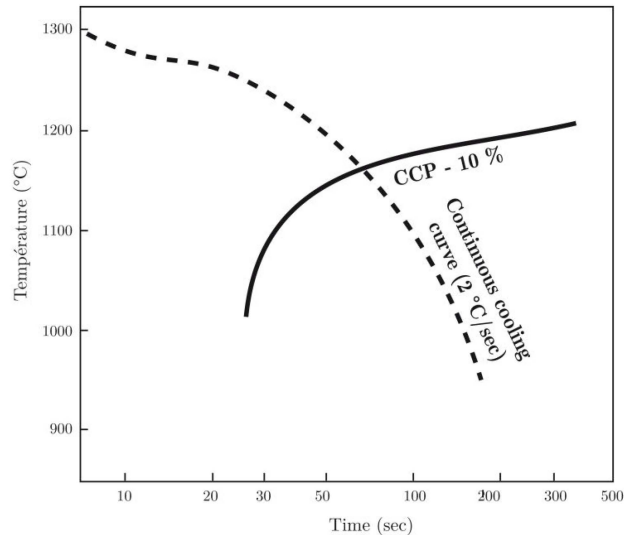


Figure 1.6 : Courbe de refroidissement en continu (CCP) des AlN pour un acier Fe – 3 % Si (0,027 % Al – 74 ppm N) [69].

1.3.2 Précipitation en condition isotherme

1.3.2.1 Précipitation dans le liquide

Kim *et al.* [31] ont montré que la précipitation des AlN dans un alliage Fe – Al – N peut être effective dans le domaine liquide lorsque les écarts entre les teneurs en aluminium et en azote sont marqués (1,94 % Al – 145 ppm N). Par ailleurs, la solubilité de l'azote dans le liquide décroît lorsque la teneur en aluminium augmente. Lorsque la formation des AlN dans le domaine liquide a lieu, elle conduit à une morphologie facettée de type prismatique hexagonale assez massive (et non sous forme de plaquette).

1.3.2.2 Précipitation dans l'austénite

Un exemple de diagramme TTT délimitant le domaine d'existence des précipités AlN (pour 50 % de phase précipitée) est présenté sur la Figure 1.7 pour un acier contenant 0,05C – 0,3Mn – 0,12Al – 70 ppm N en mass.%. Le domaine d'existence des AlN est somme toute classique puisque nous retrouvons une courbe en C. Pour cet acier, nous pouvons constater que la cinétique de précipitation est lente quelle que soit la température de maintien isotherme considérée dans le domaine austénitique. La vitesse maximale de précipitation des AlN dans cet acier se situe aux alentours de 1150 °C. Le même constat a été observé par König *et al.* [52] dans un acier contenant 0,2C – 0,05Al – 0,024N (mass. %) puisque 6 h de maintien isotherme à cette température sont nécessaires pour précipiter la totalité de la phase AlN à l'équilibre thermodynamique.

A haute température (proche de la température du solvus des AlN), la cinétique de précipitation est extrêmement lente car le degré de sursaturation (aluminium et azote) dans l'austénite diminue. Vodopivec [70] propose que la cinétique de précipitation des AlN dans l'austénite n'est pas contrôlée par la sursaturation en aluminium, qui est faible dans l'austénite, mais plutôt par la barrière de germination. Pickering [71], quant à lui, suggère que la germination des AlN est rendue difficile en raison de la différence de structure cristalline entre le précipité AlN (hexagonale) et la matrice austénitique (CFC). Cette

hypothèse est en accord avec les travaux de Sennour [72] qui a montré que les AlN formés dans la ferrite (460 ppm Al, 74 ppm N) ont une structure cristallographique cubique à faces centrées dans les premiers instants du revenu (700 °C) puis tendent vers une structure cristallographique hexagonale, forme la plus stable. Pour étayer l'hypothèse de Pickering, des maintiens isothermes ont de nouveau été réalisés depuis un état microstructural partiellement dissous en AlN [49][50][54]. Dans ces conditions de traitement thermique, la cinétique de croissance des AlN est accélérée d'au moins deux ordres de grandeurs.

A plus basse température (toujours dans le domaine austénitique), la cinétique de précipitation des AlN est freinée en raison de la diffusion plus lente de l'aluminium. Ainsi, König *et al.* [52] ont montré qu'après un maintien isotherme de 6 h à 800 °C, seulement 10 % de la fraction massique totale de phase AlN précipitent.

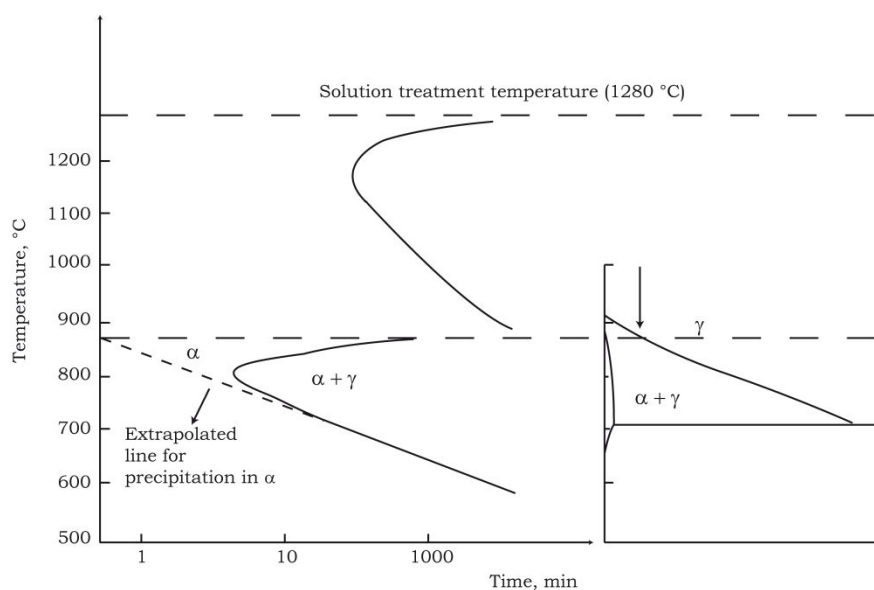


Figure 1.7 : Diagramme TTT pour 50 % de précipitation des nitrures d'aluminium [54], mettant en évidence l'effet marqué de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ (0,05C-0,3Mn-0,12Al-0,007N).

D'un point de vue de la modélisation, Cheng *et al.* [21][48][73] ont récemment modélisé la cinétique de précipitation des AlN dans des aciers bas carbone. Dans leur premier modèle, seule la dissolution/croissance/coalescence est décrite [21][48]. Ils ont utilisé un modèle basé sur les équations de la diffusion où le phénomène de coalescence est considéré comme un processus continu et simultané de dissolution/croissance des AlN. L'évolution de la distribution en taille des AlN a été calculée en utilisant une méthode par intégration numérique sur un système multi-particules. La taille de chaque particule est déterminée grâce à la solution simultanée des équations de la diffusion des éléments dans la matrice, des équilibres locaux à l'interface et de la conservation de masse ; chaque particule est considérée comme étant sphérique pour simplifier les calculs. Enfin, les cinétiques de dissolution/croissance (coalescence) des précipités sont supposées être contrôlées par la diffusion de l'aluminium. Ils ont appliqué leur modèle pour un acier bas-carbone (0,037 % C – 0,04 % Al – 52 ppm N). Pour valider leur modèle, des échantillons ont été traités thermiquement à des températures comprises entre 650 et 700 °C pendant 24 h afin d'obtenir différentes tailles de précipités AlN. Les échantillons ont ensuite été portés dans le domaine

austénitique à des températures comprises entre 1000 et 1350 °C. De part ces chemins thermiques, il a été considéré que seul la dissolution/croissance/coalescence est effective lors du traitement d'austénitisation. Un exemple de comparaison entre la modélisation et l'expérience est porté sur la Figure 1.8. Il s'agit de l'évolution de la distribution en taille des AlN et nous constatons un bon accord entre les différents résultats.

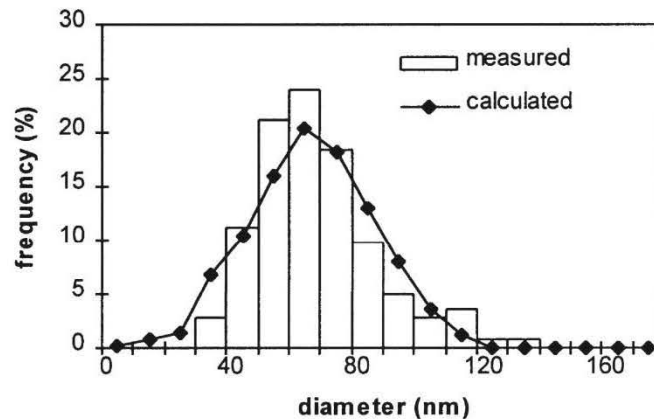


Figure 1.8 : Evolution de la distribution en taille des AlN (initialement revenu à 700 °C pendant 24 h) après un maintien isotherme à 1000 °C pendant 5400 s [48].

Les observations à l'échelle du MET ont montré des réseaux de précipités d'AlN à l'intérieur des grains austénitiques à l'issue des maintiens isothermes dans le domaine austénitique. Ces réseaux sont issus de la précipitation des AlN sur les anciens joints de grains de la ferrite. Pour des températures inférieures à 1150 °C, on assiste à une dissolution partielle des AlN dans les premiers instants du maintien isotherme, puis à un régime de coalescence. A des températures supérieures à 1150 °C, les précipités sont complètement dissous. Par ailleurs, les précipités de forme hexagonale tendent vers une forme rectangulaire au cours des maintiens isothermes. D'après les auteurs, les précipités adoptent une forme qui minimise l'énergie interfaciale, ce qui implique des orientations préférentielles entre le précipité et la matrice. Cependant, ils n'ont pas mis en évidence de relations d'orientations entre AlN et la matrice.

Dans leur second modèle [73], l'étape de germination hétérogène (dislocations et/ou joints de grains austénitiques) est considérée (théorie classique de la germination). Pour l'étape de croissance, ils ont appliqué, tout comme Lankreijer *et al.* [74], le modèle phénoménologique de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [75]. Ainsi, dans le cas de la précipitation dans l'austénite, les résultats de ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux tirés des travaux de Vodopivec [70], comme le montre la Figure 1.9. Bien que la germination hétérogène soit considérée dans leur calcul, les valeurs de ΔG^* pour la germination sur les dislocations à ces températures (840 °C et 1000 °C) sont bien plus grandes que celles pour la germination aux joints de grains. La cinétique de germination est complètement conditionnée par la germination aux joints de grains.

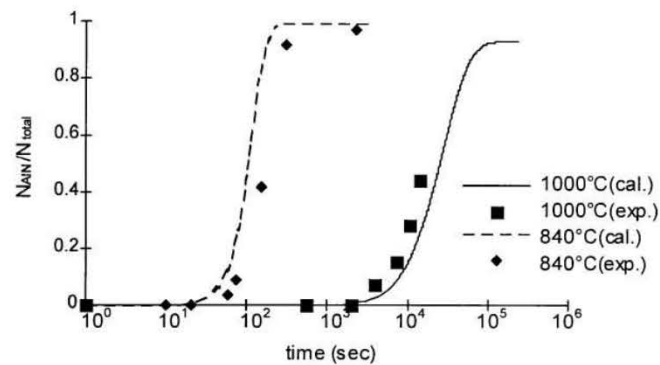


Figure 1.9 : Evolution de la fraction de phase AlN (calculée et mesurée) en fonction du temps de maintien isotherme dans un acier bas-carbone (0,051 % Al – 73 ppm N) ; les données expérimentales sont issues des travaux de Vodopivec [70].

Après validation de leur modèle, ils ont appliqués leur modèle à 2 aciers bas-carbone pour simuler les diagrammes TTT (Temps Température Transformation) reportés sur la Figure 1.10. Les résultats de la simulation mettent clairement en évidence l'effet des teneurs en aluminium et en azote sur la cinétique de précipitation des AlN.

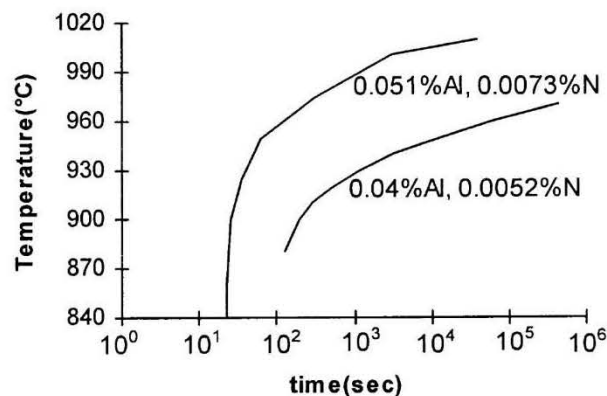


Figure 1.10 : Diagrammes TTT calculés pour la précipitation des AlN dans l'austénite dans des aciers bas-carbone ; les courbes montrent le début de la précipitation des AlN [73].

Les travaux de Radis *et al.* [33][44][76] semblent être les plus aboutis quant à la prédiction des cinétiques de précipitation des AlN dans des aciers microalliés. L'ensemble de leurs calculs a été réalisé en utilisant le logiciel MatCalc[®]. Ils ont établis une nouvelle expression de l'énergie de Gibbs des AlN en s'appuyant sur des données expérimentales tirées de la littérature (cf 1.2.3.2). Afin de reproduire l'arrangement spatial des AlN le long des joints de grains austénitiques et à l'intérieur des grains austénitiques (dislocations), ils ont considéré une diffusion plus rapide le long des joints de grains en comparaison à celle à l'intérieur des grains. En effet, cette variable semble nécessaire pour prédire la cinétique de précipitation des AlN dans l'austénite car la germination a lieu principalement aux joints de grains à cause d'un écart à la cohérence trop important entre les précipités et la matrice [34][77]. Ils ont également tenu compte de l'évolution du module d'Young avec la température ou encore de la dépendance des énergies interfaciales avec la température ainsi que la composition chimique nominale. Ces paramètres sont souvent négligés dans les modèles classiques de

germination/croissance. Ainsi, ils ont montré que la cinétique de précipitation des AlN diffère notablement de celle obtenue classiquement avec un modèle dont la distribution des précipités est considérée comme aléatoire et un champ de diffusion sphérique. Dans ce modèle, la précipitation aux joints de grains et/ou sur les dislocations est fonction de la composition chimique, de la taille de grains et de la température de maintien isotherme.

Radis *et al.* [33] ont également étudié, d'un point de vue expérimental, la précipitation des AlN dans l'austénite dans un des aciers microalliés (0,002%C – 0,14%Al – 44ppmN). Des observations microstructurales ont été menées à l'issue de traitements thermiques en condition isotherme à 950 et 1050 °C, et pour différents temps de maintien isotherme (entre 10 et 10000 s), en ayant pris soin au préalable d'effectuer une mise en solution complète des AlN à 1380 °C pendant 20 s. Les morphologies des AlN sont assez diverses puisque les observations par MET montrent des formes telles que des cuboïdes, des plaquettes mais aussi des formes irrégulières. A noter que la taille moyenne des précipités n'excède pas 500 nm et possède une structure cristallographique hexagonale. En s'appuyant sur le modèle développé, ils ont calculé le diagramme TTT (Figure 1.11) de cet acier microallié et l'ont comparé aux observations microstructurales. Pour cet alliage, les résultats de la simulation montrent que la précipitation des AlN a lieu principalement aux joints de grains, tandis que la précipitation sur les dislocations est effective pour des températures inférieures à 900 °C. La température correspondante au nez de précipitation des AlN, dans la région austénitique, est approximativement de 1050 °C et le temps nécessaire pour atteindre 5 % de fraction de phase précipitée est de 20 s.

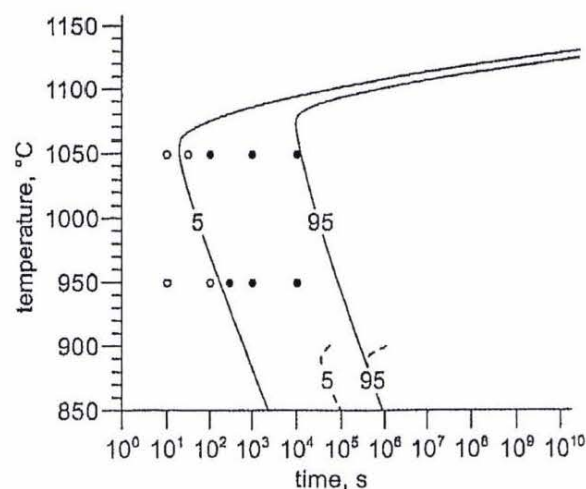


Figure 1.11 : Diagramme temps-température-transformation (TTT) calculé pour un acier bas carbone (0,002%C – 0,14%Al – 44ppmN) et comparaison avec les données expérimentales [33] – les traits pleins et discontinus représentent 5% et 95% de la fraction de phase AlN précipitée, respectivement aux joints de grains et sur les dislocations ; les cercles pleins correspondent à la détection expérimentale des AlN et les cercles vides lorsqu'ils ne sont pas détectés.

1.3.2.3 Précipitation dans la ferrite

De manière générale, la précipitation des nitrures d'aluminium dans le domaine ferritique est accélérée car la diffusivité, la solubilité et la force motrice de germination diffèrent notablement de celles du domaine austénitique. La vitesse de diffusion de l'aluminium dans la ferrite est moins élevée que celle dans l'austénite et l'azote est peu soluble dans la ferrite. Par

conséquent, une seconde courbe en «C» (Figure 1.7) est ainsi obtenue entre 700 °C et 900 °C environ [44][49][50][73][78][79]. La température à laquelle la cinétique de précipitation est maximale dépend de la température de début de transformation $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ (Ar3) et peut atteindre 900 °C dans un acier bas-carbone [26] alors que dans le diagramme TTT de la Figure 1.7 [54], celle-ci est plus basse (environ 800 °C). Il est important de souligner que la forme des cinétiques de précipitation dans la gamme de température 700–900 °C n'est pas, comme le suggère un certain nombre d'auteurs, le comportement classique d'une courbe en «C» mais est due uniquement à l'intervention de la transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$. La cinétique de précipitation des AlN, en condition isotherme dans la ferrite, diminue ensuite rapidement avec la température et, malgré une sursaturation élevée, elle peut être considérée comme négligeable en dessous de 550 °C [52].

Toutes ces données disponibles sur la précipitation isotherme des AlN ont été obtenues pour des échantillons qui ont été remis en solution (au-dessus de la température du solvus des AlN) puis trempé directement à la température de maintien isotherme considérée. Cependant, plusieurs travaux [50][51][52][70][78][80] ont montré que la cinétique de précipitation peut être fortement impactée si, après la remise en solution des AlN, les échantillons sont trempés jusqu'à la température ambiante avant d'être portés à la température de maintien isotherme. Des résultats contradictoires sont observés. Le passage à température ambiante accélère la précipitation pour les uns [51][52][70] ou la retarde pour les autres [50][78][80]. Il est probable que ces disparités proviennent d'une différence entre les états initiaux (à l'issue de la trempe à l'ambiante) avant le maintien isotherme. De plus si la remise en solution des AlN n'est pas complète, ou si la précipitation a lieu lors de la trempe ou lors de la remontée en température, alors la cinétique de précipitation sera accélérée. Malheureusement, ces travaux ne mentionnent pas de différence notable quant à la taille des AlN. Il est intéressant de noter que pour la trempe indirecte (passage par l'ambiante), contrairement à la trempe étagée à la température de maintien isotherme, il semble qu'il n'y a pas de discontinuité dans le taux de phase AlN précipitée, liée à la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$, comme le montre la Figure 1.12.

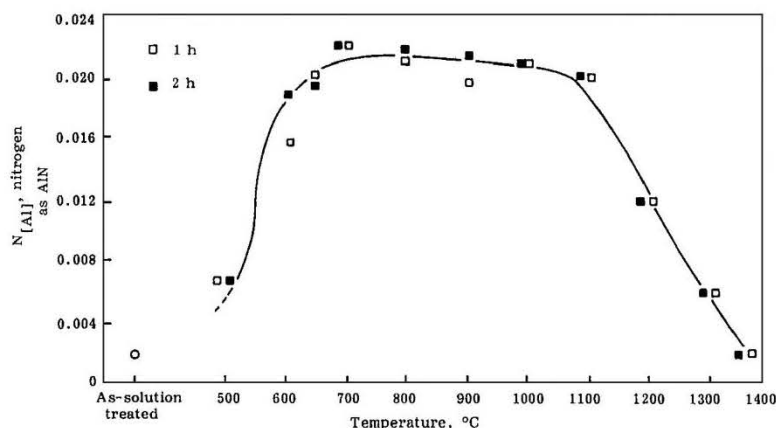


Figure 1.12 : Taux de phase AlN précipitée pour un acier à 0,2%C - 1,5%Mn - 0,055%Al - 240ppm N, mise en solution à 1350 °C suivi d'une trempe à l'eau puis maintiens isothermes à différentes températures [52].

Le modèle cinétique développé par Radis *et al.* [33][44][76], et présenté dans la partie 1.2.3.2, a permis à ses auteurs de montrer une comparaison des cinétiques de précipitation des AlN dans des aciers bas carbone, représentée sur les diagrammes TTT de la Figure 1.13. Dans les simulations, la transformation allotropique de l'austénite en ferrite se produit à 800 °C et on ne considère pas de domaine biphasé. C'est pour cette raison que nous n'observons pas de courbe en « C » dans le domaine ferritique. Les calculs sont effectués en prenant en compte des tailles de grains différentes pour l'austénite et la ferrite (respectivement 100 μm et 10 μm). Sur la Figure 1.13, la précipitation des AlN aux joints de grains est représentée par les traits pleins et celle sur les dislocations en traits pointillés. Globalement, nous constatons que ces deux diagrammes TTT sont très différents malgré des teneurs en aluminium et en azote du même ordre de grandeur. Notons que pour le cas de notre acier, le ratio entre les teneurs en aluminium et en azote est d'environ 2600 tandis qu'il est compris entre 2 et 5 pour ces deux aciers bas-carbone.

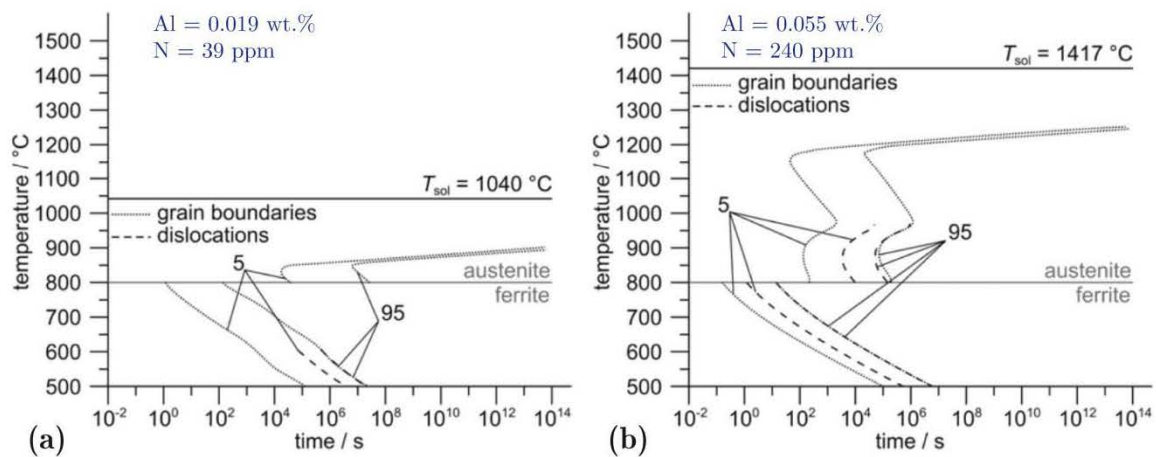


Figure 1.13 : Diagrammes TTT calculés pour deux aciers bas-carbone à l'aide du modèle de Radis *et al.* [44].

Tout d'abord, nous remarquons que la température du solvus des AlN est drastiquement différente entre ces deux aciers. Pour le diagramme TTT reporté sur la Figure 1.13 (a), seule la précipitation des AlN sur les joints de grains opère jusqu'à 600 °C tandis que la germination sur les dislocations est prédite seulement pour des températures inférieures. Sur le diagramme TTT de la Figure 1.13 (b), on constate que la précipitation des AlN a lieu à la fois sur les dislocations et sur les joints de grains dans tout le domaine ferritique (jusqu'à 800 °C). La précipitation préférentielle des AlN sur les dislocations à basse température peut être attribuée à une force motrice plus importante causée par une plus grande surfusion et une densité de dislocations grandissante. La précipitation des AlN a lieu sur les dislocations et sur les joints de grains dans le domaine austénitique entre 800 et 950 °C. Dans tous les cas, les simulations montrent que la précipitation des AlN se produit dès les premiers instants à l'issue de la transformation de l'austénite en ferrite tandis que le temps d'incubation dans le domaine austénitique peut atteindre jusqu'à 10000 s à 850 °C sur le diagramme TTT de la Figure 1.13 (a).

Massardier *et al.* [20] ont également étudié la cinétique de précipitation des AlN dans un acier à bas-carbone calmé aluminium (0,025%C – 50ppmN – 0,058%Al – 0,039%Cr en mass. %) lors de traitements thermiques en condition isotherme entre 600 et 700 °C. Ces auteurs ont montré l'existence de deux types de nitrure. Dans les premiers instants de la précipitation, des nitrures métastables de type (Al, Cr)N ont été identifiés, avec une structure cristallographique cubique à faces centrées (type NaCl). La présence de chrome dans ces nitrures métastables de type (Al, Cr)N est due à une ségrégation des atomes de chrome le long des joints ou sous-joints de grains de l'austénite pendant ou après le laminage à chaud. Ainsi, lors de maintiens isothermes ultérieurs à plus basse température, ces clusters d'atomes de chrome serviraient de sites de germinations pour les nitrures (Al, Cr)N. Ces nitrures métastables tendent ensuite progressivement vers une forme plus stable de type AlN avec une structure cristalline hexagonale lorsque la teneur en azote dans la solution solide est nulle. Il est à noter que le chrome présent dans les nitrures métastables est rejeté en solution solide. La cinétique est fortement tributaire de la température de maintien isotherme puisque l'équilibre thermodynamique est atteint après un maintien isotherme de 1 à 4 h à 700 °C contre 1 semaine à 600 °C.

Cheng *et al.* [21][73] ont montré que la majorité des précipités d'AlN sont distribués le long des joints de grains de la ferrite lors de recuits isothermes compris entre 650 et 750 °C dans un acier à bas-carbone (0,037%C – 0,040%Al – 52ppmN en mass.%) dont l'état initial est exempt d'AlN. Comme attendu, la taille moyenne des AlN augmente avec la température de recuit et le temps de maintien isotherme car la diffusivité de l'aluminium dans la ferrite augmente avec la température. La cinétique de croissance est rapide dans les premiers instants du maintien isotherme suivi par un processus lent de coalescence des précipités pour des temps de maintien plus long. Sur la Figure 1.14 est représenté le diagramme TTT calculé à l'aide de leur modèle pour ce même acier. En comparaison avec la Figure 1.10 représentant la cinétique de précipitation des AlN dans le domaine austénitique de cet acier, nous constatons que la précipitation des AlN est beaucoup plus rapide dans la ferrite que dans l'austénite.

Nous constatons ainsi, au regard des travaux de la littérature, que la cinétique de précipitation des AlN est grandement tributaire de la composition chimique de l'acier (particulièrement en aluminium et en azote) mais également de l'état microstructural initial. Dans tous les cas, la cinétique de précipitation des AlN est plus rapide en présence de ferrite.

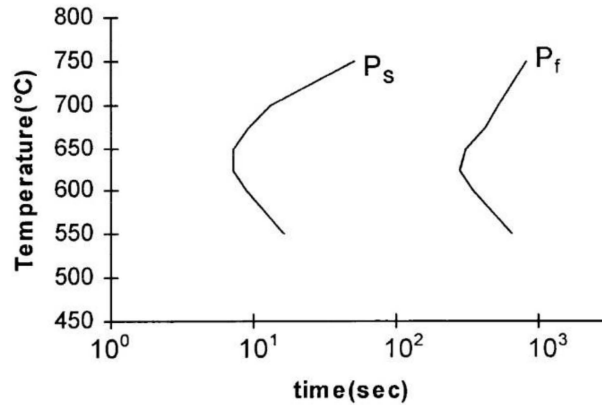


Figure 1.14 : Diagramme TTT calculé pour la précipitation des AlN dans la ferrite (0,037%C – 0,040%Al – 52ppmN) – Ps et Pf représentent 1 % et 99 % de la précipitation totale des AlN [73].

1.4 Effet d'une déformation plastique sur les cinétiques de précipitation des AlN

Le contrôle de la précipitation d'une seconde phase telle que les nitrures d'aluminium joue un rôle très important dans la production des aciers, et notamment lors des différents procédés de mise en forme (forgeage, laminage, bobinage, matriçage, *etc.*), car les propriétés mécaniques peuvent être directement ou indirectement impactées par cette seconde phase. Cependant, la description des mécanismes de précipitation des nitrures d'aluminium est complexe car la précipitation peut avoir lieu par exemple, lors d'une déformation à chaud ou à froid, lors du bobinage des tôles fines, lors du refroidissement sous air du produit ou lors du revenu. Il semble évident que l'apport d'une déformation plastique conduit à une augmentation de la densité de dislocations dans le matériau, en tout cas dans les premiers instants.

1.4.1 Déformation plastique à chaud

Les effets sur la cinétique de précipitation des AlN dépendent principalement du mode de sollicitation mécanique, de la vitesse de déformation [81], de la température de déformation [70][81][82] et de la composition chimique de l'acier [34]. Il est couramment admis que la déformation à chaud entraîne une accélération de la cinétique de précipitation des AlN. Dans un alliage Fe – 0,04%Al – 50ppmN, Furubayashi *et al.* [83] ont montré que la distribution et la morphologie des précipités d'AlN sont affectées par une déformation plastique préalable au revenu. Les précipités ainsi observés sont de petites tailles (~ 50 nm) et distribués de façon uniforme dans la matrice. Selon ces auteurs, la cause principale de cet effet est due aux boucles de dislocations induites par la déformation plastique qui servent de sites de germinations pour les AlN. Michel *et al.* [81] ont montré que, lors d'une série d'essais de déformation en torsion à chaud sur des aciers au carbone contenant des teneurs massiques croissantes en Al (20 ppm à 840 ppm) et N (30 ppm à 280 ppm), la cinétique de précipitation dynamique des AlN est plus rapide d'un ordre de grandeur ($\times 10$) par rapport à celle obtenue en statique. La cinétique de précipitation des AlN est accélérée lorsque la teneur en aluminium augmente tandis qu'elle n'évolue pas avec une variation de la teneur en azote, suggérant ainsi que la cinétique est contrôlée par la diffusion de l'aluminium. Leur travail a

également mis en évidence l'importance de la vitesse de déformation sur l'interaction entre la recristallisation et la précipitation des AlN lors du procédé de laminage à chaud. De fait, il est important de connaître la température en dessous de laquelle la recristallisation n'est pas effective (température de non-recristallisation : T_{NR}). Lorsque la température de déformation plastique est supérieure à la température de non-recristallisation ($T > T_{NR}$), la précipitation des AlN n'a pas lieu à cause d'une diminution de la force motrice chimique induite par la recristallisation. A l'inverse, lorsque $T < T_{NR}$, la précipitation des AlN est effective avant le début de la recristallisation, celle-ci étant en partie inhibée par la précipitation des AlN. Ils ont enfin montré que pour des vitesses de déformation élevées ($> 10^{-1} \text{ s}^{-1}$), aucune précipitation dynamique d'AlN ne peut avoir lieu avant la recristallisation car la cinétique de recristallisation est plus rapide que la cinétique de précipitation. Vodopivec [70][82], quant à lui, a fait part d'une augmentation de la vitesse de germination des AlN pendant la déformation (précipitation dynamique) sans modifier la quantité de phase précipitée à l'issue du traitement thermique. Il a estimé que le début de la recristallisation pendant ou immédiatement après la déformation réduit, par annihilation des sous-structures de dislocations, le taux de phase AlN précipitée, ce qui va dans le sens de Furubayashi. D'après Vodopivec (Figure 1.15), pour des températures de déformation plus basses, la quantité d'AlN formée pour un temps donné est plus importante, en raison d'un taux de germination plus important lié à la basse température ou à une cinétique de recristallisation lente.

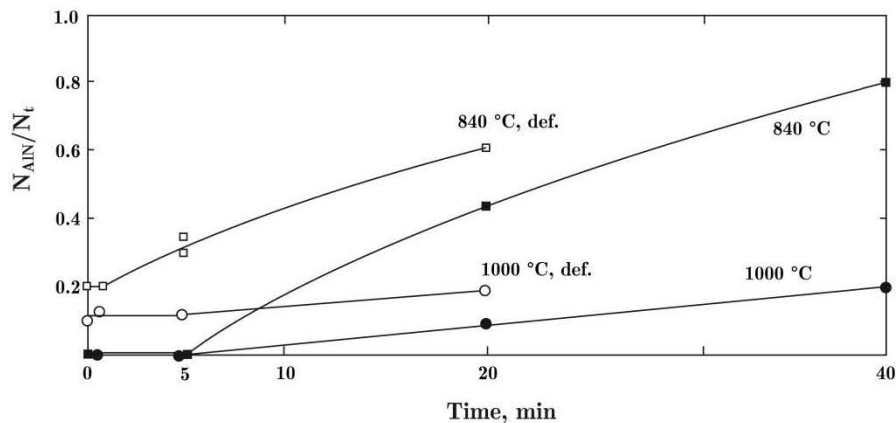


Figure 1.15 : Cinétiques de précipitation des AlN dans un acier bas-carbone (0,11%C – 0,23%Si – 0,49%Mn – 0,029%Al – 0,0063%Al) déformé à chaud et non déformé [70].

Kang *et al.* [17] ont étudié la cinétique de précipitation des AlN dans des tôles à chaud obtenues par un procédé de production en coulée continue (CSP pour Compact Strip Production). Ils ont observé au MET de fins précipités d'AlN le long des dislocations avec une taille moyenne d'environ 2 nm. Les résultats expérimentaux ont été confrontés à ceux obtenus par modélisation pour un acier bas-carbone (0,067%C – 0,0338%Al – 47ppmN en mass. %) pour ce type de procédé CSP. Ils ont montré que la précipitation des AlN ne pouvait avoir lieu pendant le laminage à chaud à cause d'une vitesse de déformation trop élevée et de la recristallisation, mais que cette précipitation apparaissait juste après la dernière passe de laminage. Le modèle développé pour décrire la cinétique de précipitation des AlN dans un acier bas-carbone, lors d'un laminage continu (CSP), est basé sur une accélération de la précipitation liée principalement à la présence de dislocations générées par

déformation plastique. Pour appliquer rigoureusement leur modèle, il est donc nécessaire d'estimer au mieux la densité de dislocations après laminage à chaud.

Après laminage à chaud, de nombreux travaux ont ainsi été effectués en vue d'étudier la précipitation des AlN en condition isotherme, l'objectif étant souvent de simuler la précipitation susceptible d'être effective lors du bobinage à chaud des tôles d'acier. Dans le cas des températures de fin de laminage élevées (environ 1000 °C) associées à de basses températures de bobinage (< 700 °C), Takahashi *et al.* [84] ont révélé l'absence de précipités AlN. En revanche, lorsque le bobinage est effectué à des températures supérieures à 700 °C, une forte densité de précipités AlN a été constatée (Figure 1.16). Cependant, de façon pratique, une température de bobinage élevée peut occasionner un gradient de température et de fait des cinétiques de refroidissements différentes en divers endroits de la bobine, entraînant ainsi une précipitation non uniforme le long de la bobine [85].

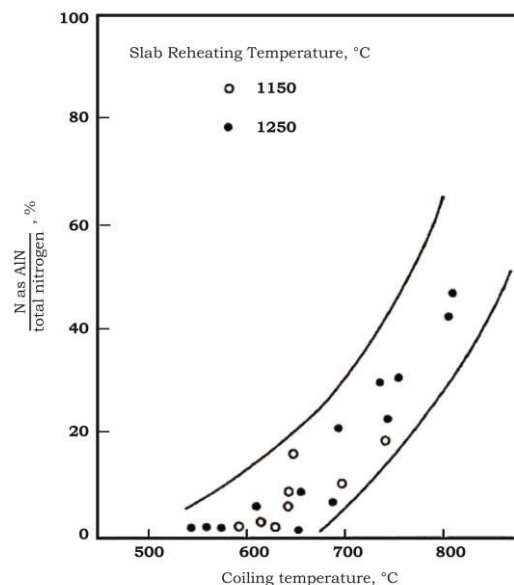


Figure 1.16 : Effet de la température de bobinage sur la précipitation du nitrure d'aluminium dans des aciers calmés à l'aluminium, après réchauffage à 1150 °C (o) ou 1250 °C (●) et laminage à chaud (0,05%C – 0,3%Mn – 0,01 à 0,04%Al – 25 à 60ppmN) [84].

Le travail de thèse expérimental de Guetaz [18] a montré que le laminage à chaud serait une condition nécessaire à l'apparition des nitrures cubiques de type (Al, Cr)N. Comme ces précipités semblent localisés dans des bandes situés à l'intérieur des grains, ceux-ci se formeraient préférentiellement, dans les tôles à chaud, au niveau d'anciens sous-joints de grains austénitiques.

1.4.2 Déformation plastique à froid

L'effet d'une déformation plastique à froid préalable sur la cinétique de précipitation des AlN, lors d'un traitement thermique ultérieur dans la ferrite, est particulièrement important au regard de l'interaction entre la recristallisation et la précipitation. Comme attendu, la déformation plastique accélère la cinétique de précipitation des AlN en créant de nombreux sites de germination potentiels [83], ce qui a pour conséquence de réduire notablement la

taille des précipités AlN. Au même titre que dans le cas de la déformation à chaud, la température de maintien isotherme joue un rôle important sur la cinétique de précipitation des AlN [86][87], comme illustré sur la Figure 1.17 pour un acier extra-doux contenant 90 ppm N et 0,076 %Al en masse. Suivant la température de maintien isotherme, la précipitation des AlN peut être effective avant, pendant ou après l'étape de recristallisation.

A haute température (> 600 °C), la recristallisation de la ferrite précède la précipitation des AlN. De fait, le début de la recristallisation se traduit par la formation de nombreux grains ferritiques. Ces grains grossissent légèrement avant que leur croissance soit fortement ralentie par la fine précipitation d'AlN aux joints de grains [87].

A basse température (< 530 °C), la cinétique de restauration et de recristallisation est lente. De fait, la précipitation des nitrures d'aluminium débute lors de l'étape de restauration. Dans ces conditions, la germination est effective principalement le long des sous-joints de grains ferritiques. Selon Goodenow [88], on assiste, dans un premier temps, à la formation de clusters d'aluminium le long des sous-joints de grains qui constitueraient des embryons favorables à la formation des AlN. Ces clusters d'atomes d'aluminium seraient responsables de la réduction du nombre de sites potentiels pour la recristallisation ultérieure. Ogawa *et al.* [89] ont aussi montré que la recristallisation est impactée par les fins précipités d'AlN formés le long des lignes de dislocations, après un laminage à froid d'un alliage Fe – Al – N, et que cet effet inhibiteur ne dépend pas de la structure cristallographique des précipités (CFC ou hexagonale). L'étape de recristallisation débute avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique, ce qui a pour conséquence de retarder la croissance des grains recristallisés puisque la germination des AlN sera effective le long des joints de grains recristallisés. Enfin, une germination ultérieure des AlN peut se produire dans des grains recristallisés dont l'énergie de déformation emmagasinée est la plus faible.

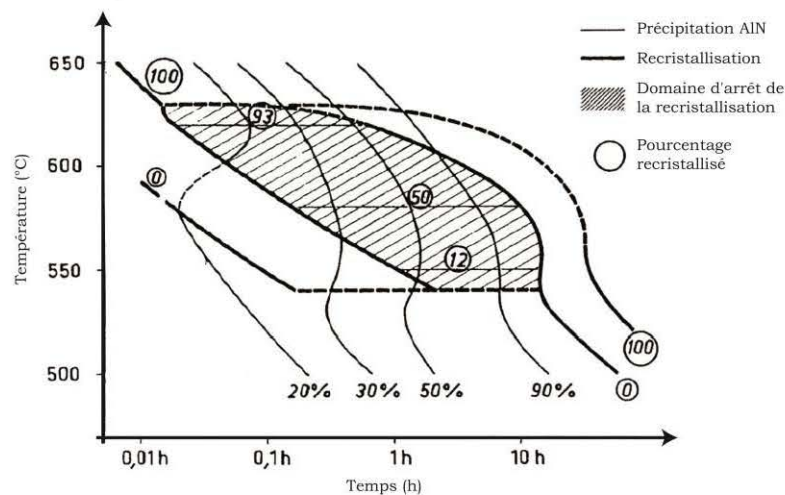


Figure 1.17 : Interaction entre restauration, recristallisation et précipitation des nitrures d'aluminium dans un acier extra-doux à 90 ppm N et 0,076% Al laminé à froid (70% de réduction) [87].

Pour des températures intermédiaires (~ 575 °C), un processus en deux étapes est observé : précipitation et recristallisation se manifestent ensemble jusqu'à ce que l'étape de recristallisation s'arrête.

Brahmi *et al.* [90] ont montré que la cinétique de précipitation des AlN est d'autant plus rapide que la température de recuit est faible. Cette accélération serait liée à la forte densité de dislocations (avant l'étape de restauration) produite lors du laminage à froid. Mucsi [91] va dans le même sens car il a montré que la taille de grains d'un acier bas-carbone laminé à froid n'avait pas autant d'influence que pour un état laminé à chaud car la précipitation des AlN se produit simultanément aux joints de grains et sur les dislocations.

La vitesse de chauffage a également une influence notable sur l'interaction entre la précipitation des AlN et la recristallisation de la ferrite depuis un état laminé à froid [92][93]. Une vitesse de chauffage lente (20 – 200 °C/h), comme celles utilisées pendant les « recuits base » [94], se traduit par une précipitation d'AlN pendant le chauffage, et leur présence entrave l'étape de recristallisation. La précipitation de nitrures d'aluminium le long des joints de grains inhiberait la « germination » de nouveaux grains sur ces joints. A l'inverse, une vitesse de montée en température élevée (> 20 °C/min) favorise la recristallisation avant la précipitation des AlN.

D'autres auteurs ont étudié la précipitation des nitrures d'aluminium lors de traitements de nitruration d'alliages Fe – 2%Al avant et après déformation à froid. Nous pouvons citer les travaux de Podgurski *et al.* [95][96] qui montrent également que les précipités AlN germent préférentiellement sur les dislocations et que la déformation à froid est donc un facteur accélérateur de la cinétique de précipitation. De plus, le grossissement de ces précipités génère de nouvelles dislocations qui deviendraient de nouveaux sites de germination pour les précipités suivants.

Biglari *et al.* [97] ont aussi étudié la précipitation des AlN lors d'une nitruration à 575 °C, sur un échantillon écroui et sur un échantillon après un recuit de recristallisation. Pour l'échantillon écroui, ils ont constaté que la formation des AlN commence dès le début de la nitruration. Des précipités AlN de structure cristallographique CFC (type NaCl) sont observés, avec une relation d'orientation particulière avec la matrice. Cette forme cristallographique serait favorisée en raison du champ élastique au voisinage des dislocations.

Pour l'échantillon recristallisé après recuit, la précipitation des AlN est contrôlée à la fois par la germination et par la croissance, plus lente que dans la microstructure déformée. Des précipités de structure cristallographique hexagonale type wurtzite ont été observés ainsi que quelques précipités de structure cristallographique CFC. D'après les auteurs, cette précipitation d'AlN hexagonaux est difficile dans l'état recristallisé en raison de la différence de structure cristallographique avec la matrice ferritique.

1.5 Effets des AlN sur les propriétés mécaniques des aciers

La précipitation d'AlN dans les aciers n'entraîne pas de durcissement structural. C'est la raison pour laquelle l'influence des AlN (en faible quantité) sur les propriétés mécaniques est peu documentée. En revanche, la présence d'AlN impacte notablement le type de rupture et la ductilité à chaud lorsque la taille du précipité est importante.

1.5.1 Rupture de type « rock candy »

La cause principale des faciès de rupture de type « rock-candy » est associée à la présence d'AlN sous forme de dendrites ou en plaquettes qui précipitent soit dans des zones interdendritiques soit aux joints de grains de l'austénite primaire, lors d'une solidification lente de l'alliage [28][98]. Le terme « Rock-candy » est utilisé pour décrire une forme particulière du faciès de rupture, caractérisée par de grandes facettes lisses, occasionnellement rencontrée dans les pièces moulées en acier. Ce type de rupture fait souvent référence au terme « intergranulaire » car la rupture se produit généralement le long des joints de grains austénitiques formés lors de la solidification de la pièce. Une faible ductilité et une faible résilience sont souvent associées à ce type de rupture [77]. La rupture intergranulaire de type « rock-candy » des pièces moulées a été la cause de sérieux problèmes pendant plusieurs années pour les industriels produisant des pièces de grande taille subissant un refroidissement lent. Le problème peut être tel que, dans des cas extrêmes, les pièces moulées peuvent rompre en plusieurs morceaux lors de l'extraction du moule, le faciès de rupture étant caractéristique des grandes facettes intergranulaires comme présenté sur la Figure 1.18.

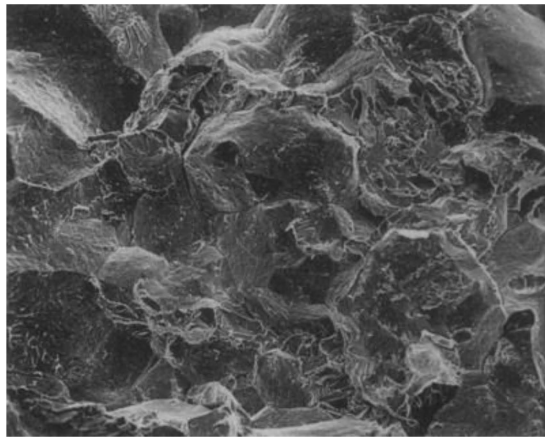


Figure 1.18 : Faciès de rupture de type « rock candy » avec une fissuration intergranulaire [99].

Dans tous les cas, les AlN deviennent ainsi des sites préférentiels pour la propagation des fissures. Des traitements thermiques ou thermomécaniques ultérieurs à la solidification, tels qu'une normalisation, un revenu ou une déformation mécanique vont permettre de modifier la microstructure de solidification qui va alors être remplacée par une microstructure affinée (ferrite-perlite, bainite ou martensite revenue), sans pour autant altérer la présence des réseaux primaires d'AlN sous forme de plaquettes ou de dendrites. En effet, les précipités AlN formés à très haute température ont généralement une solubilité très faible à plus basse température. L'apparition de la rupture intergranulaire de type « rock-candy » dépendra surtout de la résistance relative ou de la cohésion entre les joints de grains et la matrice ferritique. Pour une matrice résistante, la rupture se produira préférentiellement le long des réseaux de précipités d'AlN, révélant une cassure typique de type « rock candy ». Cependant, si la matrice est relativement peu résistante, alors il se produira une rupture ductile, et la rupture intergranulaire de type « rock-candy » ne sera pas observée. C'est ce qui explique le

fait que l'apparition d'une rupture de type « rock candy » est fortement dépendante des traitements thermomécaniques. Ce phénomène sera d'autant plus prononcé pour une microstructure trempée et revenu par rapport à des conditions de traitement thermique de normalisation. L'augmentation de la proportion de rupture intergranulaire de type « rock-candy », liée à la présence de réseaux d'AlN (avec une morphologie dendritique ou en plaquette pouvant atteindre plusieurs microns) sur les joints de grains, entraîne une forte réduction de la résilience [100] comme l'illustre la Figure 1.19.

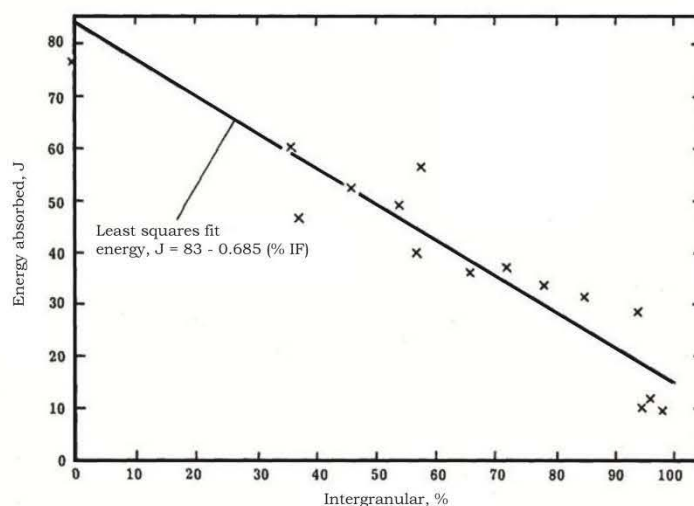


Figure 1.19 : Effet de la proportion de rupture fragile intergranulaire de type « rock-candy » induite par la présence d'AlN sur l'énergie absorbée lors d'un essai de résilience ; acier 0,3%C - 1,5%Mn - 0,17%Al - 170ppmN depuis un état trempé-revenu [100].

Toutefois, la présence des ruptures de type « rock candy » ne conduit pas forcément à une réduction de la limite d'élasticité ou de la résistance à la traction, bien que la résilience et la ténacité peuvent être sérieusement affectées [101]. Si certains traitements thermiques peuvent partiellement atténuer le problème, plusieurs cas de fragilité intergranulaire liée aux AlN ne peuvent pas être résolus. Par exemple, Croft *et al.* [100] ont été incapables de supprimer les ruptures intergranulaires dans un acier à 0,3%C - 1,5%Mn - 0,12%Al, même après une remise en solution prolongée à 1300 °C. De tels traitements thermiques servent uniquement à faire croître les AlN, en accord avec le produit de solubilité de ces aciers.

Lorig *et al.* [102] ont montré que le traitement thermique auquel est soumise une pièce est très important, notamment la vitesse de refroidissement, car il y a une forte probabilité de précipiter des AlN aux joints de grains d'austénite primaire lors d'un refroidissement lent. Ainsi, un traitement d'homogénéisation à une température élevée, c'est-à-dire pour lequel les précipités d'AlN ont été dissous dans l'austénite, suivi d'une trempe relativement rapide, permettrait de réduire la quantité de ruptures intergranulaires de type « rock candy ». Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, il est parfois difficile, voire impossible, de remettre en solution les AlN, notamment en raison d'un produit de solubilité trop élevé parfois lié à des microségrégations en aluminium et en azote. Une des solutions préconisées serait de réduire la teneur en aluminium, quand c'est possible, mais surtout de diminuer considérablement la teneur en azote. Actuellement, les techniques d'élaboration des aciers sous vide (VIM, VAR, ESR) permettent de réduire ce niveau d'azote sans pour autant réussir

à l'éliminer totalement, et nous savons qu'une teneur en azote de quelques ppm permet de former des AlN de grandes tailles.

1.5.2 Ductilité à chaud

La transformation à chaud des aciers permet de conditionner des produits sous différentes formes (billet, lingots, brames, *etc.*) et avec différentes conditions de traitements. C'est pourquoi la ductilité à chaud des aciers a une influence cruciale sur la qualité finale des matériaux et c'est à travers cet objectif qu'un certain nombre d'études a été réalisé afin de déterminer l'influence des paramètres métallurgiques et de transformation sur la ductilité des aciers, dans une gamme de température allant de 700 à 1300 °C.

Thomas *et al.* [103] ont mis en évidence que les points bas en ductilité (habituellement mesuré en terme de coefficient de striction) dans les aciers, dans une gamme de température allant de 600 à 1200 °C, sont généralement associés à une rupture intergranulaire, et sont dépendants de la vitesse de déformation, de la température de l'essai, du traitement thermique préalable et de la composition chimique de l'acier. En général, pour une température donnée de l'essai de traction à chaud, lorsqu'on diminue la vitesse de déformation, la ductilité à chaud décroît mais cet effet est fortement dépendant de la composition chimique de l'acier [104]. La transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ est aussi un facteur de dépréciation de la ductilité [105]. De plus, la présence de fines particules de secondes phases ou de précipités aux joints de grains (AlN, BN ou MnS), ou encore des teneurs élevées en soufre, phosphore, cuivre et silicium, sont tous des facteurs de réduction de la ductilité [103]. Plusieurs auteurs [103][106] ont montré que l'augmentation de la teneur en aluminium dans les aciers entraînait une baisse progressive de la ductilité à chaud, et plus particulièrement en dessous de 900 °C (Figure 1.20).

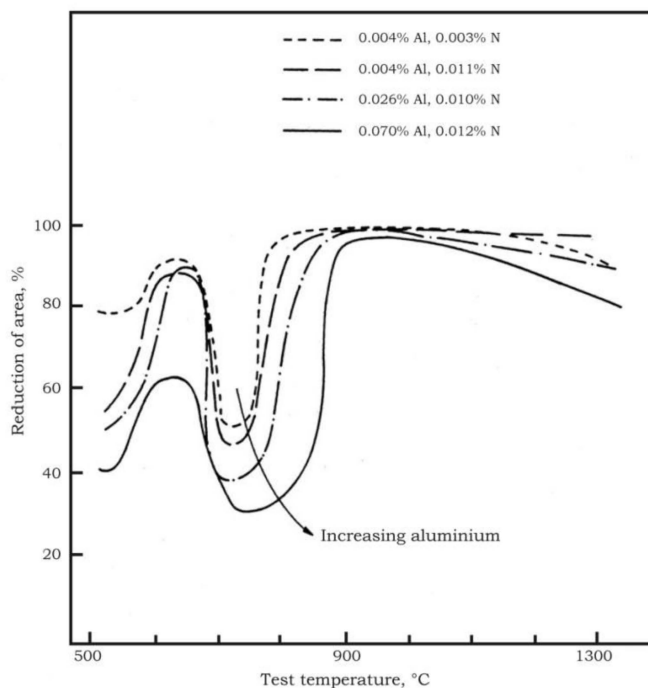


Figure 1.20 : Influence de l'aluminium sur la ductilité à chaud d'un acier 0,18%C - 0,3%Si - 1,4%Mn ; mise en solution à 1350 °C, refroidi à la température d'essai ; traction réalisé à 0,05 mm.s⁻¹ [106].

Thomas *et al.* [103] ont conclu que l'influence de l'aluminium était indubitablement due à la précipitation préférentielle des AlN aux joints de grains de l'austénite. Cependant, même en l'absence de précipitation des AlN, on assiste à une perte de ductilité dans le domaine $\alpha + \gamma$, qui s'explique par un champ de contraintes plus important aux joints de grains ferritiques. Pendant la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, la précipitation des AlN se produit préférentiellement dans la ferrite, ceci étant d'autant plus vrai sous l'action de la déformation, ce qui fait que la ductilité de l'acier serait d'avantage impactée par la création de microcavités liée à la fragilisation des AlN. Cepeda *et al.* [107] ont montré que pour de faibles vitesses de déformation, la présence de fins précipités aux joints de grains austénitiques est une source d'amorçage à la création de microcavités, empêchant la migration des joints de grains et par conséquent la recristallisation dynamique. Ces microcavités, alors épinglées aux joints de grains, continuent à grossir et coalescent, ce qui a pour conséquence la rupture prématurée du matériau. Lorsque les précipités AlN sont trop gros en taille (1 – 2 μm à 1100 °C) pour entraver le mouvement des joints de grains, la ductilité n'est plus impactée.

Une étude plus récente de Radis *et al.* [108] est venue confirmer ce constat. Les auteurs ont étudiés la précipitation des AlN dans deux nuances d'acier « Hadfield » (aciers au manganèse) puis ils ont comparé la ductilité résultante. Ils ont montré que la ductilité était plus faible dans la nuance comportant des teneurs en aluminium et en azote élevées par rapport à la seconde nuance. Les observations microstructurales ont mis en évidence que la perte de ductilité était associée à la précipitation d'AlN secondaires (précipitation à l'état solide) à l'intérieur et aux joints de grains de l'austénite primaire. Ces derniers sont beaucoup plus nombreux et plus petits par rapport aux précipités d'AlN dits « primaires » (formés à l'état liquide).

Finalement, malgré une incertitude sur le mécanisme expliquant la perte de ductilité à chaud, l'ensemble des travaux tirés de la littérature ont montrés que les précipités AlN jouent un rôle important lorsqu'ils se forment à la fois dans l'austénite mais aussi dans le domaine biphasé. Cet effet est d'autant plus prononcé avec la diminution de la vitesse de déformation et l'augmentation des teneurs en aluminium et en azote.

1.5.3 Contrôle de la taille de grains

La taille de grains est d'une importance cruciale pour contrôler les propriétés mécaniques des aciers, diminuer la taille de grains étant le seul paramètre qui augmente à la fois la résistance mécanique et la ténacité [56]. Pour des conditions de refroidissement données, la taille de grains ferritiques est directement dépendante de la taille de grains austénitiques. Hormis les traitements thermomécaniques, il est admis depuis longtemps [109] que les aciers calmés à l'aluminium sont très efficaces pour permettre l'affinement du grain. Les facteurs qui contrôlent l'affinement du grain sont bien connus, et proviennent principalement des effets d'ancrage de petites particules empêchant la migration des joints de grains. Cet effet est dû à une réduction de l'énergie du joint de grains lorsque celui-ci intercepte une particule de seconde phase [34]. Nous pouvons ainsi constater sur la Figure 1.21 que la taille de grains diminue lorsque la fraction massique d'AlN augmente. Cependant, d'autres précipités tels que les carbures ou les nitrures de titane [110] peuvent aussi contrôler la taille de grains mais pour des températures de maintien plus basses. Les données des produits de solubilité des

différents types de précipités présents au sein d'un acier sont donc très importantes pour évaluer l'effet des éléments chimiques sur la croissance du grain à une température donnée.

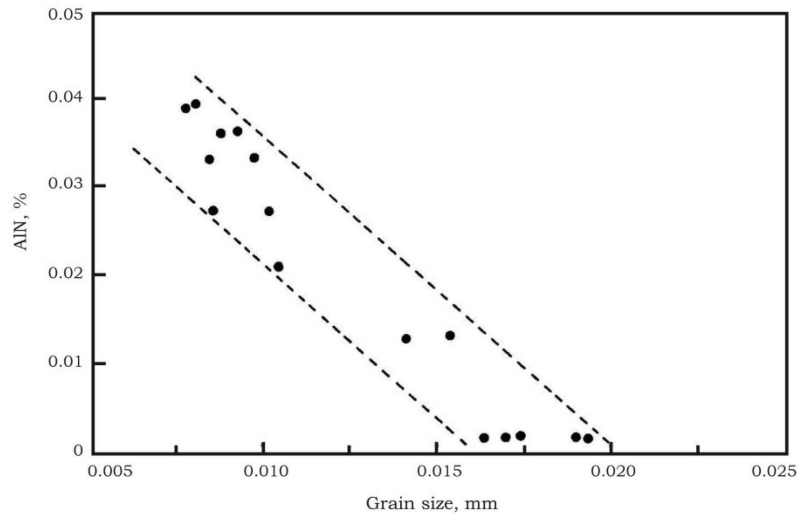


Figure 1.21 : Relation entre la taille de grains et la fraction de phase AlN dans des aciers normalisés C - Mn [56].

Les résultats expérimentaux et modélisés de Gao *et al.* [110] ont montré que c'est probablement le rayon moyen des AlN (moyenne de la longueur et de la largeur) qui contrôle la taille de grains austénitiques pour une gamme de température assez basse (900 – 950 °C) tandis que pour les hautes températures d'austénitisation (1000 – 1200 °C), la taille de grains serait contrôlée par la longueur moyenne des AlN (dans le cas d'AlN sous forme de plaquettes $\ll 1 \mu\text{m}$).

1.5.4 Défauts pendant le forgeage

L'apparition de fissurations transverses ou longitudinales pendant le forgeage ou le laminage est directement liée à la présence des nitrures d'aluminium [34]. Les transformations que subissent les pièces lors d'un refroidissement ou pendant des transformations microstructurales génèrent des contraintes internes importantes qui sont à l'origine des fissurations. Comme nous l'avons indiqué précédemment, les cinétiques de précipitation des AlN sont gouvernées par la température, la déformation totale et la vitesse de déformation. Certaines conditions permettant de freiner la recristallisation et favoriser la précipitation des AlN aux joints de grains ferritiques ou austénitiques sont de nature à favoriser la création de cavitation intergranulaire et de fissurations.

1.5.5 Synthèse des effets des AlN sur les propriétés mécaniques

La perte de ductilité, la fissuration de lingot au cours du forgeage et l'apparition de défauts pendant le laminage sont essentiellement les conséquences du même mécanisme – l'application de contraintes pour de faibles vitesses de déformation et/ou due à des contractions thermiques ou microstructurales sur une microstructure contenant des AlN aux joints de grains. Cependant, la présence de précipités de nitrures d'aluminium peut aussi avoir des effets bénéfiques comme en atteste le contrôle de la taille des grains, qui permet alors d'améliorer les propriétés mécaniques lorsque le grain est affiné.

1.6 Synthèse bibliographique

Ce travail bibliographique nous a permis de faire un état de l'art sur les mécanismes de formation des AlN et leur cinétique lors d'une sollicitation thermique, thermomécanique ou mécanique puis thermique. Les résultats sont relativement disparates et sont difficilement transposables à notre étude car aucun travail ne porte sur un acier de composition chimique nominale proche du ML340TM. De plus, la taille moyenne des AlN rencontrés dans la littérature est relativement faible par rapport à celle que nous pouvons rencontrer dans l'acier ML340TM ($> 10 \mu\text{m}$).

En général, les nitrures d'aluminium germent difficilement dans les aciers, à moins que leur germination ne soit favorisée par des traitements thermiques et/ou thermomécaniques. Ils précipitent en cristallisant principalement dans une structure cristallographique hexagonale (forme la plus stable) et c'est pour cette raison que la barrière de germination dans l'austénite (cubique à face centrées) est élevée. Ainsi, l'AlN tend à précipiter principalement aux joints de grains et, contrairement à certains carbonitrures, n'apparaît pas comme un précipité d'interphase. Cependant, l'AlN germe facilement sur les sous-structures de dislocations, et la déformation à chaud ou à froid peut avoir une influence considérable en accélérant les cinétiques de précipitation. Quand l'AlN se forme dans le domaine ferritique, il peut germer sous forme d'un précipité dit « de transition » (cubique à faces centrées) adoptant une forme géométrique bien définie qui prend en considération les énergies d'interface et la minimisation de l'écart à la cohérence (misfit).

L'effet le plus bénéfique de l'aluminium dans le traitement des aciers (mis à part la désoxydation) est le contrôle de la taille du grain par la précipitation des nitrures d'aluminium aux joints de grains. Les effets de la précipitation des AlN dans les aciers peuvent être appréhendés par ses aspects cinétiques et morphologiques. Les précipités d'AlN exercent une influence directe sur l'ancrage des joints de grains, ce qui a pour effet de contrôler la taille de grains et donc la dureté, la ductilité à chaud, *etc.* Les nitrures d'aluminium ne contribuent généralement pas à la résistance de l'acier par un mécanisme de durcissement par précipitation. Cependant, il est évident que les AlN, présent sous forme de fines particules, peuvent contribuer directement au renforcement de l'acier. Néanmoins, la principale contribution des AlN sur la résistance des aciers passe principalement par un affinement de la taille de grains.

La précipitation des AlN peut occasionner des phénomènes de fragilisation et de fissuration dans les pièces moulées, les produits coulés en continu, les lingots et les produits laminés ou forgés.

Plusieurs questions restent en suspens pour notre étude : qu'en est-il de la cristallographie des AlN et de leur morphologie ? Est-il possible de dissoudre les AlN à l'état solide et comment évolue la solubilité des AlN en fonction de la température ? Est-ce que les AlN sont issus du domaine liquide ou solide ? Pourquoi observe-t-on des nitrures d'aluminium de taille importante dans l'acier ML340TM ? Comment varie la taille des AlN en fonction de la température, de la vitesse de refroidissement et du temps de maintien isotherme ? Quel est l'impact d'une déformation plastique dans le domaine austénitique sur les cinétiques de

précipitation des AlN ? Pour répondre à ces questions, un travail conséquent sera réalisé avec une approche quantitative qui est souvent peu abordée dans la littérature.

Chapitre 2

Techniques expérimentales – méthodes d’analyse et de calcul

Pour appréhender les mécanismes de formation des nitrures d’aluminium (AlN), un panel de techniques expérimentales a été utilisé. Ce chapitre n’a pas pour objectif de décrire entièrement l’aspect théorique de chaque méthode, mais seulement d’en rappeler le principe, la mise en œuvre et les principales données que l’on peut obtenir. De fait, nous avons volontairement écarté les explications de chaque technique qui, à elles seules, auraient pu prendre plus de la moitié de ce chapitre. La première partie est consacrée à la présentation des fours utilisés pour effectuer les différents traitements thermiques. Le dispositif permettant de réaliser les essais de torsion est ensuite décrit ainsi que les conditions expérimentales qui ont été imposées. La méthode automatisée de quantification des AlN par MEB-EDS sera détaillée dans une troisième partie. Enfin, les techniques de caractérisation structurale et microstructurale (cristallographie, chimie et morphologie) seront successivement présentées.

2.1 Traitements thermiques

Plusieurs appareillages ont été utilisés pour réaliser les traitements thermiques. L’idéal aurait été, bien entendu, de réaliser l’ensemble des traitements thermiques sur un seul appareillage pour s’assurer de la reproductibilité des essais. Sur tout le parc de traitement thermique disponible à l’Institut Jean Lamour (IJL), aucun appareillage ne réunit l’ensemble de nos besoins en condition de traitement thermique. De fait, nous avons utilisé un dilatomètre à cycle rapide, un dilatomètre thermomécanique, et deux fours à résistance. Les traitements thermiques réalisés avec le dilatomètre à cycle rapide (DCR) ou le dilatomètre thermomécanique (DITHEM) permettent de mesurer systématiquement le comportement thermodilatométrique de chaque éprouvette au cours des traitements thermiques appliqués et permettent également un suivi précis et contrôlé de la température (vitesses de chauffage et de refroidissement). Quant aux fours à moufles, ils nous ont permis de réaliser des

traitements thermiques isothermes relativement long (> 24 h) avec une bonne régulation de la température tout au long des maintiens isothermes.

2.1.1 Les dilatomètres

Les éprouvettes destinées aux traitements thermodilatométriques (\varnothing 10 mm / H 50mm) ont été prélevées à la fois dans le sens longitudinal et transversal de la billette. Nous nous sommes assurés au préalable d'une bonne homogénéité de la composition chimique en éléments d'alliage (notamment en aluminium et en azote) afin de pouvoir comparer nos résultats.

2.1.1.1 Le dilatomètre à cycles rapides (DCR)

Le Dilatomètre à Cycles Rapides (DCR) a été utilisé pour atteindre des vitesses de montée en température rapide (20 °C/s). Cependant, ce dispositif ne permet pas d'atteindre des températures supérieures à 1200 °C, température inférieure à celle du solvus des nitrures d'aluminium. Dans ce dilatomètre, l'éprouvette est positionnée verticalement sur une pointe en silice fixe. Une tige mobile, également en silice, venant s'appuyer sur l'éprouvette transmet les variations de longueur de celle-ci à un capteur de déformation inductif qui transforme le signal de déplacement en une tension (capteur LVDT pour Linear Variable Differential Transformer). Une acquisition en temps réel est effectuée et le programme d'acquisition calcule la valeur de la déformation relative :

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} \quad 2.1$$

L'essai se déroule sous vide secondaire. Le chauffage est assuré par un four à rayonnement composé de quatre tubes à filaments en tungstène. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type S (Pt-10%Rh – Pt) soudé à mi-longueur de l'éprouvette. Lors de la programmation de l'essai, le cycle thermique à réaliser est défini par une série de segments pour lesquels sont donnés :

- les températures de début et de fin de segment, ainsi que sa durée ou la température d'arrêt dans le cas d'un soufflage,
- les coefficients PID (Proportionnel Intégral Dérivé) de régulation du dispositif de chauffage,
- le pas d'acquisition, pouvant varier de quelques millisecondes pour les trempes rapides à quelques minutes pour les longs paliers sans transformation,
- le temps, la température imposée, la température donnée par le thermocouple et la déformation relative ε sont enregistrés au cours du traitement thermique.

2.1.1.2 Le Dilatomètre Thermomécanique (DITHEM)

Le dilatomètre thermomécanique, communément appelé DITHEM dans l'équipe, a été utilisé pour atteindre des températures supérieures à 1200 °C. Comme son nom l'indique, cet appareillage est conçu pour réaliser des essais thermomécaniques. De fait, un travail important de conception a été réalisé afin de modifier le support permettant d'accueillir l'échantillon et le capteur LVDT. Par ailleurs, l'encombrement du dispositif de chauffage (chauffage assuré par un inducteur) et le système de refroidissement actuel est dimensionné

pour des températures n'excédant pas 1200 °C. Là encore, un travail a été réalisé afin d'isoler thermiquement le moteur permettant le déplacement de l'inducteur en hauteur et de changer l'ensemble des raccords de refroidissement. Enfin, nous avons fabriqué un inducteur pour notre géométrie d'éprouvette afin de minimiser le gradient de température le long de l'éprouvette. Lors des traitements thermiques, nous avons systématiquement soudé trois thermocouples de type S sur l'éprouvette (aux extrémités et au centre). Nous avons ensuite réalisé des essais thermiques afin d'ajuster l'inducteur et limiter ainsi le gradient de température dans le sens longitudinal de l'éprouvette. Les trois thermocouples de type S soudés sur l'éprouvette nous permettent de contrôler les gradients de températures. Les autres caractéristiques sont similaires à celles du DCR : vitesses de chauffage/refroidissement régulées par des coefficients PID et refroidissement par soufflage d'air comprimé ou d'hélium.

2.1.2 Les fours à résistances

Pour des temps prolongés en température et notamment à 1300°C, nous avons utilisé deux fours à moufles. Le premier est un four (Nabertherm®) équipé de résistances en disiliciure de molybdène (MoSi_2). Étant donné que ce four ne fonctionne pas sous vide, nous avons encapsulé nos échantillons dans des ampoules mises sous vide avant d'effectuer les traitements thermiques. Le second est un four tubulaire Carbolite® (modèle STF 16 / 610) équipé de résistances en carbure de silicium. Ce four permet de travailler sous vide secondaire ou sous pression partielle d'argon. L'ensemble des traitements thermiques a été réalisé sous pression partielle d'argon. Il est à noter que nous avons placé systématiquement un thermocouple de type B (Pt-6%Rh – Pt-30%Rh) à proximité de l'échantillon afin de s'assurer de la température. Les températures données par la suite sont celles mesurées par ce thermocouple.

2.2 Essai de torsion à chaud

Les essais de torsion à chaud sans rupture ont été réalisés au centre de recherche d'Ascometal (CREAS) à Hagondange (Moselle).

2.2.1 Dispositif

Le banc de torsion horizontal a été mis au point au CREAS (Centre de Recherche Européen sur les Aciers Spéciaux, Ascometal, Hagondange). Ce banc de torsion est équipé d'un inducteur de forme spécifique pour limiter le gradient de température le long de l'éprouvette (Figure 2.1). La température de l'éprouvette est mesurée à deux endroits. Le premier thermocouple de régulation Th-1 de type N (Nicrosil/Nisil) est positionné à la jonction entre la partie utile et la partie non déformée de l'éprouvette (Figure 2.2(a)). A noter que la partie déformée (\varnothing 8 mm) et la partie non déformée (\varnothing 10 mm) voient la même thermique. Le deuxième thermocouple Th-2 (type N) est enroulé autour de la partie utile. La régulation PID est faite avec le thermocouple Th-1 car la température mesurée par le thermocouple Th-2 varie lors de la déformation de la partie utile. Le critère retenu en termes d'homogénéité thermique est un écart maximum de 5 °C dans la zone utile.

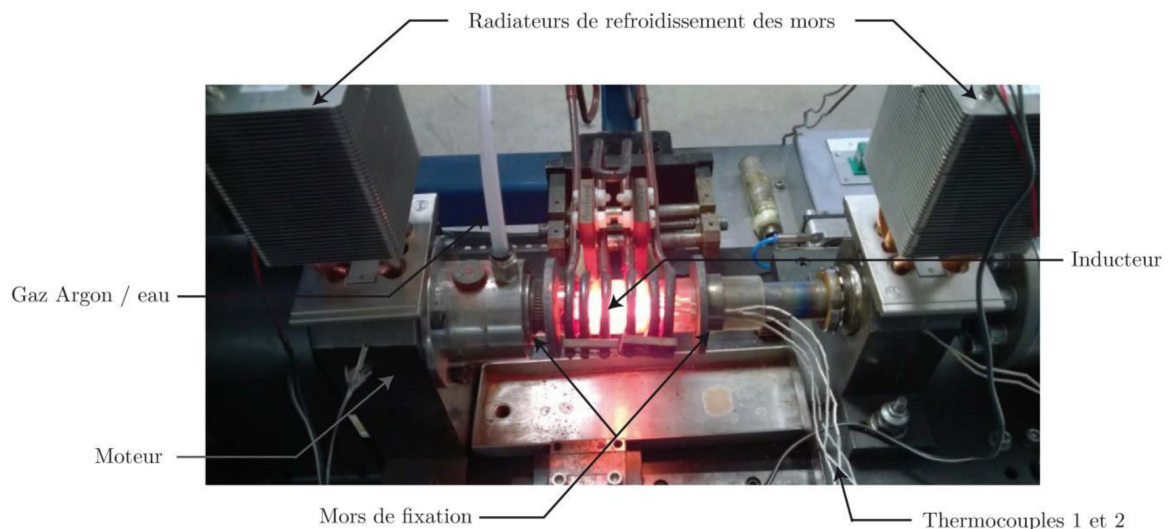


Figure 2.1: Photographie mettant en évidence les différentes parties du dispositif de torsion.

L'éprouvette de torsion est fixée entre les deux mors du banc de torsion. L'un des deux mors est fixe tandis que le second est relié à un moteur afin d'imposer le mouvement rotatif. L'éprouvette est positionnée au centre d'un tube en quartz dans lequel circule en continu de l'argon. Cette atmosphère neutre est indispensable pour limiter l'oxydation et la nitruration de l'éprouvette. Malgré cette protection, une légère oxydation et nitruration sont observées en surface de l'éprouvette à l'issue de l'essai de torsion à chaud (Figure 2.2(b)).

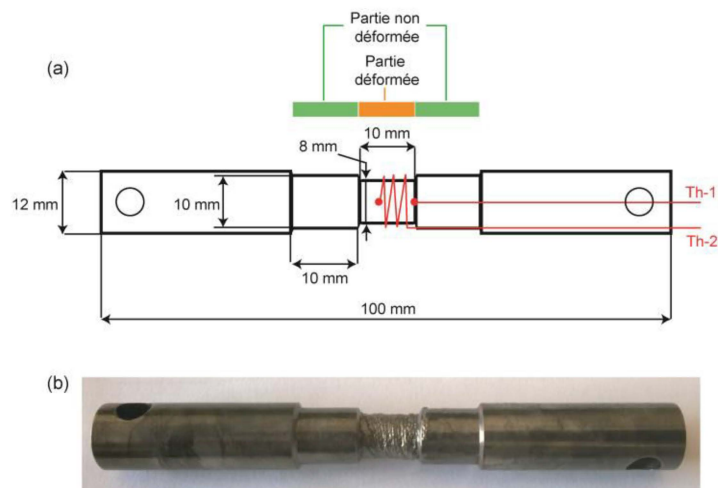


Figure 2.2 : (a) Plan de l'éprouvette de torsion et (b) Eprouvette de torsion après déformation.

2.2.2 Conditions expérimentales et dépouillement

Les conditions de réalisation de l'essai de torsion à chaud type sont schématisées sur la figure 2.3. L'ensemble des essais débute par un chauffage avec une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ jusqu'à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'éprouvette de torsion est ensuite maintenue 15 minutes à cette température pour s'assurer d'une dissolution complète des AlN. A l'issue du maintien isotherme, l'échantillon est refroidi à une température donnée. Une fois la température de consigne atteinte, le mors mobile exerce un effort qui se traduit par une

déformation plastique de la partie utile de l'éprouvette de torsion (\varnothing 8 mm) correspondant à la plus petite section de l'éprouvette. Les sections (\varnothing 10 mm) encadrant la partie utile subissent le même cycle thermique mais ne sont pas déformées plastiquement. Ces deux sections serviront de référentiel pour mettre en exergue le rôle de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation des AlN.

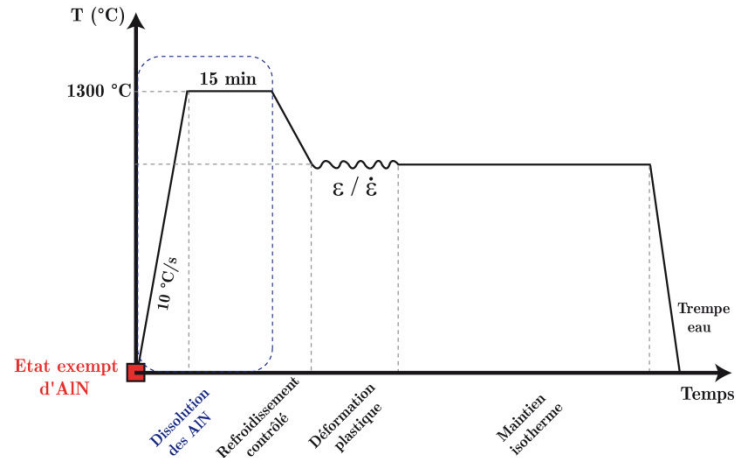


Figure 2.3 : Schéma représentant les conditions de réalisation des essais de torsion à chaud.

Les données enregistrées lors d'un essai de torsion à chaud sont les suivantes :

- la position du moteur (nombre de tours N),
- la vitesse du moteur (nombre de tours par seconde \dot{N}),
- la température de régulation ($^{\circ}\text{C}$),
- la température de mesure ($^{\circ}\text{C}$),
- le couple moteur (Nm).

A partir de ces données expérimentales, nous avons utilisé la méthode de Fields et Backofen [111] afin de traduire l'évolution de la contrainte d'écoulement $\bar{\sigma}$ pour une éprouvette de rayon r . Ce modèle suppose que le matériau est parfaitement isotrope, que l'éprouvette est plastifiée de manière homogène et que les sections transversales restent droites et tournent avec un mouvement de corps rigides [112]. Dans ces conditions, la contrainte d'écoulement $\bar{\sigma}$ pour une éprouvette de rayon r s'écrit de la façon suivante :

$$\bar{\sigma} = \frac{\Gamma}{2\pi r^3} (\tilde{n} + \tilde{m} + 3) \quad 2.2$$

Avec :

$$\tilde{n} = \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln N} \right)_N \quad 2.3$$

$$\tilde{m} = \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln \dot{N}} \right)_N \quad 2.4$$

En fonction de la déformation équivalente ($\bar{\epsilon}$) :

$$\bar{\epsilon} = \frac{2\pi r}{\sqrt{3}l_0} N \quad 2.5$$

Pour une vitesse de déformation ($\dot{\bar{\epsilon}}$) :

$$\dot{\bar{\epsilon}} = \frac{2\pi r}{\sqrt{3}l_0} \dot{N} \quad 2.6$$

Avec :

- $r = 4$ mm : rayon de la zone utile,
- $l_0 = 10$ mm : longueur de la zone utile,
- Γ : couple du moteur (Nm),
- N : nombre de tours moteur,
- \dot{N} : vitesse de rotation du moteur (s^{-1}).

\tilde{m} et \tilde{n} correspondent respectivement à la sensibilité à la vitesse de déformation et aux paramètres rhéologiques d'écrouissage. Ces coefficients sont supposés constants et correspondent aux pentes respectives des droites représentant $\ln\Gamma$ en fonction de $\ln N$ et de $\ln\dot{N}$. Les valeurs de $\bar{\sigma}$, \tilde{m} et \tilde{n} n'ont pas été déterminés dans cette étude car seuls les niveaux de déformations de la partie utile nous intéressent.

2.2.3 Préparation des échantillons

Afin d'observer au MEB les parties déformées et non déformées des éprouvettes de torsion, nous avons réalisé un méplat comme schématisé sur la Figure 2.4 (a), (b). La largeur du méplat pour la partie déformée est importante car le taux et la vitesse de déformation varient avec le rayon. Le taux de déformation plastique visé pour les observations microstructurales ultérieures ne doit pas être en deçà de 90 % de la déformation plastique imposée. Pour ce faire, nous avons exprimé la largeur du méplat en fonction du rayon et de la profondeur :

$$r^2 = (r - p)^2 + \frac{l^2}{4} \quad 2.7$$

$$l = 2\sqrt{2pr - p^2} \quad 2.8$$

avec :

- $r = 4$ mm : rayon de la zone utile de l'éprouvette de torsion,
- l : la largeur du méplat,
- p : la profondeur du méplat.

Ainsi, à partir de cette relation et de la méthode de Fields et Backofen, nous avons représenté sur la Figure 2.4 (c), l'évolution de la déformation plastique relative (exprimée en % de la déformation plastique imposée) en fonction de la profondeur et la largeur du méplat. La largeur du méplat ne devra pas excéder 4 mm pour un taux de déformation plastique supérieure ou égale à 90 % de la déformation plastique imposée.

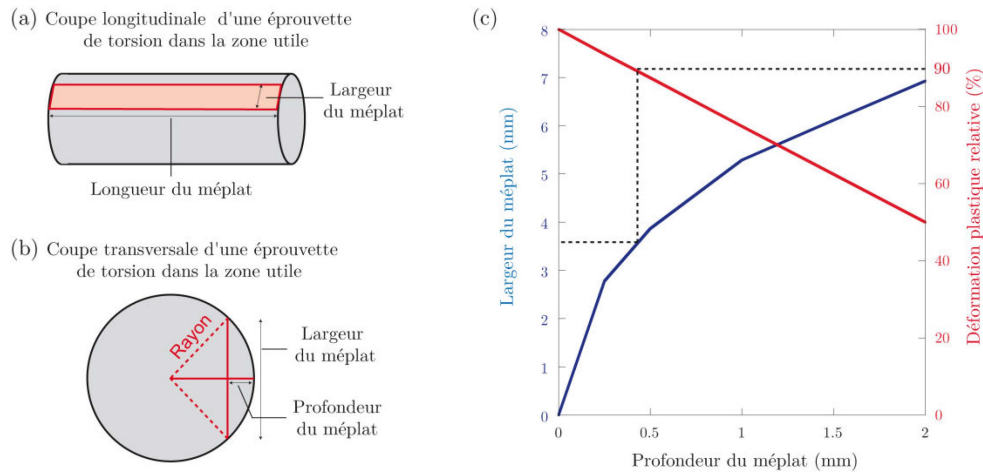


Figure 2.4 : (a) et (b) Coupes longitudinales et transversales respectives d'une éprouvette de torsion dans la zone utile, (c) Evolution de la déformation plastique relative (%) en fonction de la profondeur et la largeur du méplat.

2.3 Caractérisations des grandeurs microstructurales

2.3.1 Préparation métallographique

Pour réaliser les observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage, nous avons utilisé la gamme de polissage suivante :

- papier abrasif SiC : grains 80 à 4000,
- polissage 3 μm puis 1 μm à la pâte diamantée sur draps doux,
- finition : polissage à l'OP-S (silice colloïdale).

Généralement, une finition à l'OP-S suffit pour identifier les nitrures d'aluminium que ce soit au microscope optique ou au MEB. D'ailleurs, il est préférable de ne pas attaquer chimiquement la surface pour ne pas altérer le contraste de l'image ou le contour des nitrures, ces derniers étant nécessaires pour le traitement d'image ultérieure. Cependant, nous avons parfois eu recours à deux attaques chimiques différentes après finition à l'OP-S afin de révéler la microstructure. Il s'agit des réactifs Bereha II et Dino.

Le réactif d'attaque colorant Bereha II permet de révéler les constituants tels que les carbures et les nitrures présents dans les aciers en général. Il est constitué des produits chimiques suivants :

- 800 ml d'eau distillée,
- 400 ml d'acide chlorhydrique,
- 48 g de bifluorure d'ammonium,
- Aux 100ml de cette solution, on ajoute 1 à 2 g de métabisulfite de potassium.

Le réactif DINO, quant à lui, permet en théorie de révéler la martensite et les joints de grains. Cependant, ce réactif n'est pas toujours très efficace sur notre matériau et met difficilement en valeur les joints de grains. Il permet aussi d'attaquer préférentiellement la matrice au voisinage des AlN, permettant alors de mieux les distinguer. Sa composition est la suivante :

- 140 ml d'eau distillée,
- 100 ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 30%,
- 4 g d'acide oxalique,
- 2 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4),
- 1,5 ml d'acide fluorhydrique (HF).

2.3.2 Méthode automatisée de quantification des AlN par MEB-EDS

Dans cette partie, nous présentons le mode d'observation des microstructures puis nous détaillons la démarche adoptée pour quantifier l'évolution des AlN. Les mesures portent sur la fraction massique, le diamètre équivalent moyen, la densité surfacique et les distributions en taille et spatiale des AlN en fonction du chemin thermique.

La plupart des images ont été acquises à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champ (Quanta FEI) en mode rétrodiffusé et sous une tension d'accélération de 15 kV. Les échantillons, préalablement polis jusqu'au drap OPS, sont observés sans attaque chimique. Seule la différence du numéro atomique moyen permet de distinguer les précipités AlN de la matrice. Il est important de préciser que cette méthode demande une préparation des échantillons ayant deux faces parallèles pour limiter l'ajustement de la focale au cours de l'essai.

Une des difficultés majeures dans ce travail a été d'accéder aux différentes grandeurs microstructurales car la quantité d'AlN est extrêmement faible. En effet, au vue de cette faible quantité, nous avons estimé qu'il était nécessaire d'acquérir 400 images par échantillon pour obtenir une bonne statistique de comptage. De fait, il n'est pas envisageable d'acquérir autant d'images sans une procédure automatisée. Par ailleurs, la précision des mesures (du fait de la faible quantité d'AlN) peut être fortement entachée par la présence de porosités, de pollution lors du polissage, *etc.* C'est la raison pour laquelle nous avons développé, en partenariat avec la société ADCIS, une procédure automatisée. Il est à noter que ce travail a été grandement facilité par le fait que le CREAS (Ascométal, Hagondange) et Snecma ont déjà développé ce type de procédure automatisée.

Cette procédure automatisée permet de cartographier au MEB une surface prédéfinie par l'utilisateur et de rejeter certaines particules sur des critères de forme et de composition chimique. Le synoptique de la Figure 2.5 résume le déroulement de l'application automatisée pour quantifier les AlN. Un premier grandissement $\times 500$ est utilisé pour détecter les particules dont le niveau de gris est inférieur à environ 160. Dès qu'une particule ou plusieurs particules sont détectées, un ensemble de grandeurs microstructurales est mesuré pour chaque particule. Les particules dont le diamètre de furet minimum est inférieur à $0,5 \mu m$ sont rejetées pour l'analyse ultérieure. Les particules respectant ce premier critère sont ensuite observées à plus fort grandissement ($\times 2000$) afin d'améliorer l'analyse des différents paramètres microstructuraux et pour augmenter la précision du pointé de l'analyse chimique ultérieure. Pour chaque particule observée à grandissement $\times 2000$, une image est enregistrée pour son traitement ultérieur. Une analyse chimique systématique est également réalisée au centre de chaque particule. Le temps d'acquisition est de 4 secondes et les éléments considérés pour l'analyse sont les suivants : C, N, O, Al, Si, V, Cr, Fe, Mo, Co et Ni. L'application génère deux principaux fichiers de résultats. Le premier contient l'ensemble des paramètres microstructuraux à un grandissement $\times 500$. Le second contient de nouveau

l'ensemble des paramètres microstructuraux mais à un grandissement $\times 2000$ et le résultat des analyses chimiques de chaque particule. A partir de ce second fichier de résultats, nous retenons uniquement les particules qui respectent le critère de composition chimique. Ainsi, une particule est considérée comme étant un nitrure d'aluminium si les conditions suivantes sont respectées par rapport au pourcentage relatif de chaque élément dans la particule :

- $0 < \text{Fe} < 50$,
- $8 < \text{Al} < 100$,
- $3 < \text{N} < 100$,
- $0 \leq \text{Si} < 1,5$,
- $0 \leq \text{O} < 1,5$.

Ces critères sont généralement utilisés pour discriminer une grande majorité des particules. Cependant, il est parfois nécessaire de vérifier manuellement s'il s'agit d'un précipité AlN. A titre d'exemple, certaines particules peuvent être recouvertes de résidus d'OP-S, ce qui a pour conséquence d'augmenter de façon non négligeable les teneurs en O et Si, tout en respectant les critères en Al, N et Fe.

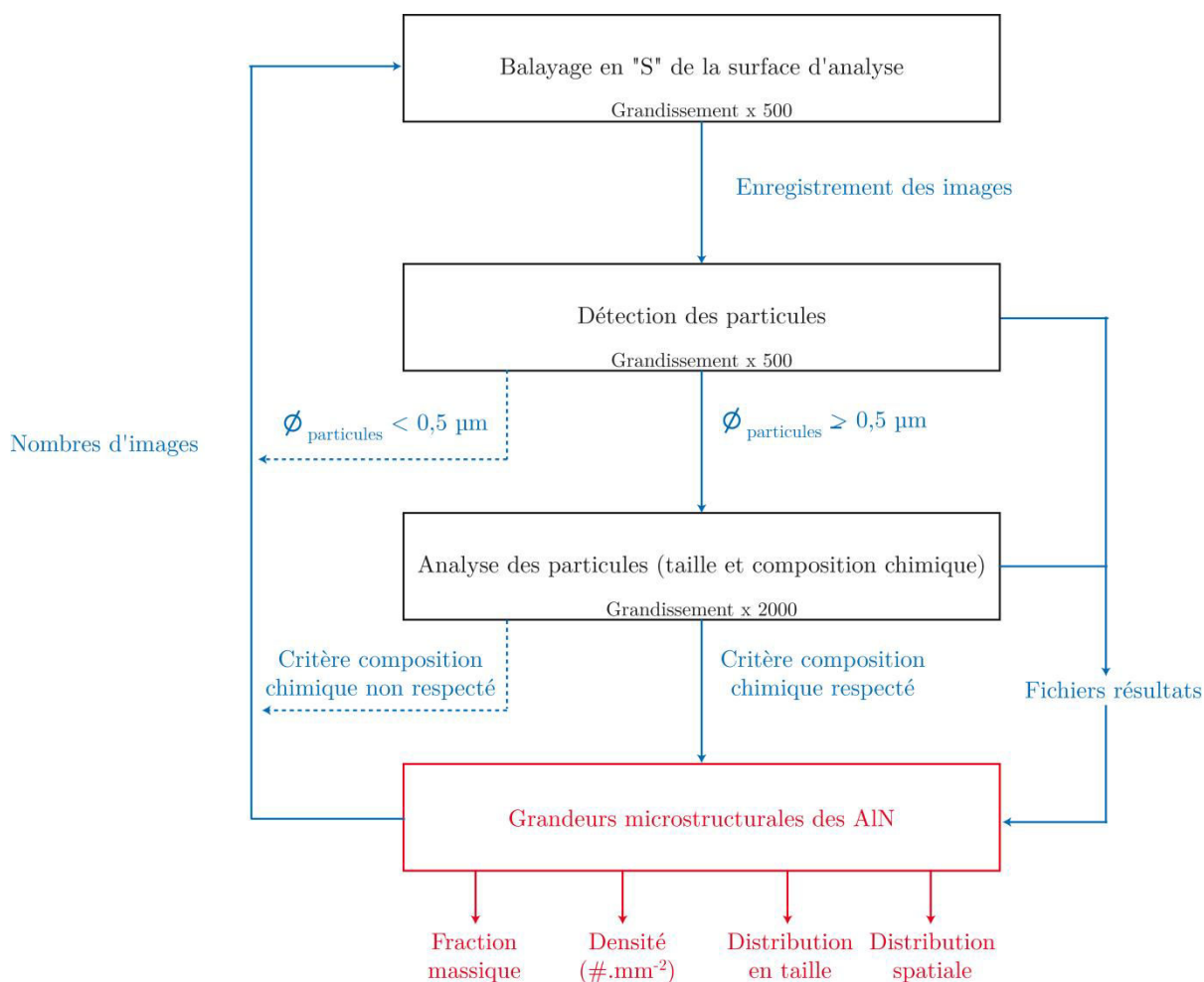


Figure 2.5 : Synoptique de l'analyse d'image automatisée couplée à l'analyse chimique et détermination des grandeurs microstructurales.

2.4 Cristallographie, morphologie et composition chimique des phases

Plusieurs techniques de caractérisation structurale et microstructurale ont été utilisées durant ce travail de thèse en complément de la méthode automatisée de quantification des AlN précédemment décrite. Ces techniques nous ont permis d'accéder à la nature des précipités (cristallographie, chimie et morphologie).

2.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une des techniques la plus couramment utilisée pour identifier les structures cristallines des différentes phases présentes au sein d'un matériau. A partir d'un diffractogramme, il est ainsi possible de déterminer la nature, les paramètres de maille moyens et la quantité de chaque phase. Le principe de cette méthode repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X provenant d'une anticathode et le matériau à analyser. Cette interaction provoque la diffusion/diffraction du faisceau de photons X dans des directions spécifiques. En accord avec la loi de Bragg, il est ainsi possible de mesurer des distances interréticulaires relatives aux différentes familles de plans cristallins. Nous verrons tout de même les limites associées à cette méthode dans le cadre de notre thèse.

2.4.1.1 DRX de laboratoire

Dans le cas des expériences réalisées au laboratoire, nous avons utilisé un diffractomètre Brücker D8-Advance où les photons sont générés par un tube à rayons X composé d'une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est égale à $\lambda_{K\alpha 1}^{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$. Le temps d'acquisition d'un diffractogramme est de 1 ou 4 heures sous une tension de 40 kV et un courant de 40 mA pour un domaine angulaire compris entre 15° et 110° (pas de $0,025^\circ$).

La petite quantité de matière sondée conjuguée au faible flux de photons X nous contraint à nous limiter à l'étude de matériaux non texturés et présentant des grains de petite taille afin de limiter les problèmes de micro-absorption et d'extinction ($< 10 \mu\text{m}$). La texture et/ou une taille de grains importante se manifestent par le renforcement de certaines familles de pics de diffraction et excluent toute exploitation quantitative des diffractogrammes pour accéder au taux de phases. De fait, nous nous sommes cantonnés à identifier la structure cristallographique des phases majoritaires pour les états massifs et celle des précipités AlN après dissolution chimique de la matrice.

2.4.1.2 DRX in-situ à haute énergie

➤ Dispositif expérimental

L'occasion nous a été donnée de réaliser une campagne de mesure par DRX in-situ à haute énergie à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble sur la ligne ID15B pour suivre en temps réel les transformations de phases au cours d'un traitement thermique. Il est à noter que cette campagne de mesure a été réalisée lors du stage de master de Thomas Corroy (stage précédent ce travail de thèse)[113].

Le faisceau blanc est tout d'abord rendu monochromatique par une réflexion de Lauë sur un cristal de silicium taillé suivant le plan cristallographique (511). Dans ces conditions, le

faisceau sortant est parfaitement monochromatique avec une énergie proche de 90 keV et une longueur d'onde de 0,14264 Å. La section du faisceau est ensuite réduite par un système de fentes permettant de sélectionner la section analysée ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Le faisceau traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface, conduisant à la formation d'anneaux de Debye-Scherrer après interaction. Un détecteur plan placé en transmission a été utilisé pour collecter les anneaux de Debye-Scherrer complets. Des temps d'acquisition de 6 images par minute ont été utilisés lors du chauffage et du maintien isotherme, et l'intervalle a été réduit à 1 image toutes les 0,3 secondes lors des trempes pour suivre précisément la transformation martensitique. Néanmoins, les acquisitions ont été interrompues lorsque l'échantillon a été placé dans un cryostat, ce dernier n'étant pas présent au sein du dispositif expérimental.

Les traitements thermiques ont été réalisés au moyen d'une machine de traitement thermomécanique, l'ETMT d'Instron. La Figure 2.6 présente le dispositif ETMT ainsi qu'un échantillon inséré dans la chambre d'analyse. Cet appareillage consiste en un système de chauffage par effet Joule permettant d'imposer des vitesses de chauffage et de refroidissement très élevées et un système de traction uniaxiale. Les échantillons utilisés pour ces expériences sont des éprouvettes de traction dont un schéma est présenté sur la Figure 2.7.

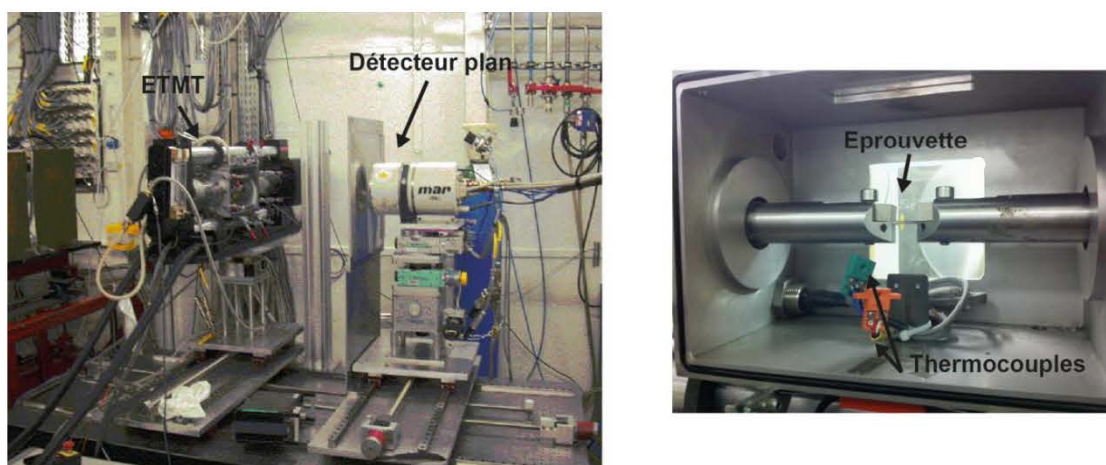


Figure 2.6 : Dispositif expérimental utilisé sur la ligne ID15B de l'ESRF : (a) appareillage ETMT et détecteur plan et (b) chambre d'analyse de l'ETMT.

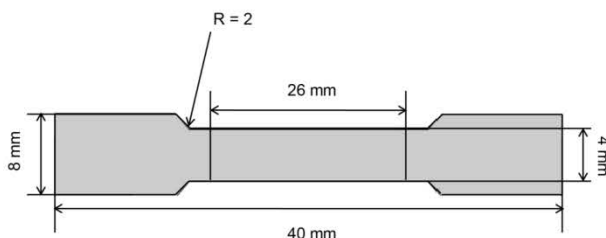


Figure 2.7 : Représentation schématique des échantillons utilisés pour les mesures de diffraction. L'épaisseur des éprouvettes est de 2 mm.

Le chauffage par effet Joule consiste à faire passer un courant électrique à travers l'échantillon. Etant donné que le thermocouple est soudé sur l'échantillon, la mesure de la

température est faussée par une différence de potentiel (DDP) supplémentaire liée au passage du courant. Pour s'affranchir de cette erreur de mesure, nous avons systématiquement soudé deux thermocouples de type R de part et d'autre de l'éprouvette et de polarité inversée. La première lecture de température est sous-estimée et la deuxième surestimée en comparaison à la température réelle de l'échantillon. La DDP supplémentaire amenée par le passage du courant est alors corrigée en moyennant les températures mesurées par les deux thermocouples. Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2.8.

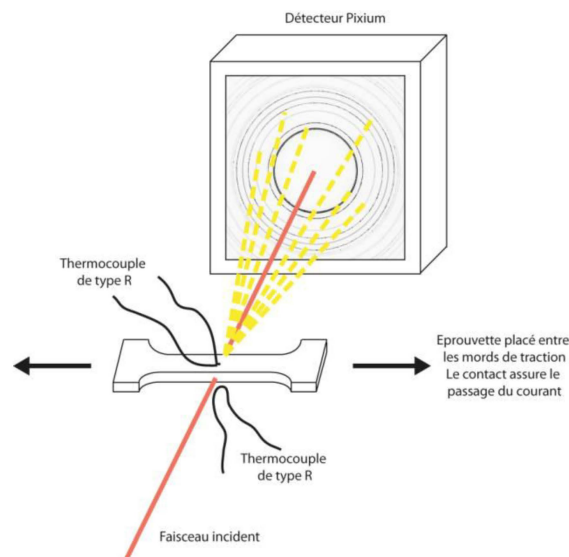


Figure 2.8 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé sur la ligne ID15B de l'ESRF, Grenoble.

➤ Exploitation des résultats

Après intégration circulaire des anneaux de Debye-Scherrer pour obtenir un diffractogramme conventionnel (intensité en fonction de l'angle de diffraction), nous avons utilisé le programme Fullprof, développé par J.R. Carvajal [114][115] et fondé sur la méthode de Rietveld [116]. Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, cette méthode permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales et les paramètres structuraux et microstructuraux du matériau. Le détail de ces paramètres d'affinements est porté en Annexe 1. Par le biais de cette méthode, nous avons pu ainsi quantifier les fractions massiques des différentes phases identifiées ainsi que leurs paramètres de maille moyens.

2.4.2 Dissolution chimique sélective

Nous avons expérimenté la dissolution chimique sélective avec comme objectif premier de déterminer des grandeurs microstructurales telles que la fraction volumique et la distribution en taille des AlN. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas réussi à atteindre ces grandeurs microstructurales. Cependant, cette technique nous a permis d'identifier à la fois la structure cristallographique (diffraction des rayons X sur poudres issues de la dissolution

chimique) et la morphologie « 3D » des AlN (MEB-EDS), inaccessible depuis un échantillon massif.

Le principe de la dissolution chimique sélective est de dissoudre la matrice de l'acier par différentes réactions d'oxydoréductions lorsque l'échantillon est plongé dans une solution d'attaque. La procédure a été mise au point dans le cadre du travail de thèse de Cédric Bellot [7]. Par ailleurs, plusieurs articles [117][118] font référence à l'utilisation de cette technique. Pour préparer la solution d'attaque, différents produits chimiques sont nécessaires. Dans un bécher de 600 ml, un mélange de 15 g de chlorure de cuivre dihydraté (CuCl_2), 10 g de chlorure de potassium (KCl), 30 g d'acide citrique et 450 ml d'eau distillée est réalisé. Ensuite, on ajoute progressivement 50 ml d'acide chlorhydrique à 37 % sous forte agitation magnétique. Après l'obtention d'une couleur bleutée due aux ions cuivre II, on retire le barreau aimanté et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 500 ml.

L'échantillon à dissoudre se présente sous la forme d'un barreau d'environ $10 \times 10 \times 30 \text{ mm}^3$. Il doit être préalablement poli mécaniquement (papier SiC de grain 80) afin de supprimer la couche d'oxyde et la couche décarburée et/ou nitrurée pendant le traitement thermique. Un passage pendant 10 s dans l'acide nitrique dilué à 2% permet de nettoyer la surface de l'échantillon, ce qui a pour conséquence d'accélérer la cinétique des réactions d'oxydoréductions. L'échantillon est plongé dans la solution d'attaque et cet ensemble est ensuite posé sur un agitateur magnétique afin de faire tourner l'échantillon sur lui-même dans le bécher. Nous avons constaté que le temps de dissolution est fonction de la vitesse de rotation (nombre de tours par minute) et de la masse de l'échantillon. La dissolution est moins efficace pour une vitesse de rotation trop rapide de l'échantillon, tandis qu'une vitesse trop lente se traduit par la création d'une couche cuivreuse à la surface de l'échantillon. Par ailleurs, le temps de dissolution augmente avec la massivité de l'échantillon.

Dans la plupart des cas, la matrice est complètement dissoute après plusieurs jours d'agitation. Seuls les carbures et les nitrures en suspension ne sont pas dissous par la solution d'attaque car leur potentiel d'oxydoréduction ne permet pas la réaction chimique de dissolution. Une centrifugeuse Sigma 6-15 de Bioblock Scientific équipé d'un rotor angulaire 6 x 250 ml est ensuite utilisé pour extraire les particules en suspension dans la solution d'attaque. Un premier cycle de centrifugation est réalisé pendant 1h à 9000 trs/min, ce qui correspond à une force centrifuge relative de 13100 G. Une fois le cycle de centrifugation terminé, nous enlevons la solution surnageante puis nous complétons les flacons avec de l'eau distillée. Ces flacons sont ensuite introduits dans un bac à ultrasons pour détacher les résidus des parois et désagréger au mieux les résidus. Cette opération permet aussi de « nettoyer » les résidus. Une agitation magnétique est effectuée pendant environ 12 h et à l'issue de cette agitation, une centrifugation est de nouveau réalisée dans les mêmes conditions que la précédente ainsi que le nettoyage qui s'en suit. Enfin, après la troisième centrifugation, on récupère les résidus présents au fond du flacon à l'aide des ultrasons, puis on les place dans un cristalliseur afin d'effectuer un étuvage à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 h. A l'issue de cet étuvage, nous récupérons ainsi une poudre contenant à la fois les précipités non dissous par la solution chimique mais aussi des résidus liés aux différents réactifs d'attaque présents dans la solution.

2.4.3 Microsonde de Castaing

Nous avons utilisé une microsonde électronique de Castaing afin d'identifier les éléments chimiques contenus dans les nitrures d'aluminium, de tracer des profils de concentration qualitatifs depuis l'intérieur du nitrure d'aluminium vers la matrice et d'obtenir la répartition spatiale en Al, N et Fe (cartographies X). Malheureusement, l'absence d'échantillon témoin pour l'azote ne nous a pas permis d'accéder à des grandeurs quantitatives. La microsonde électronique utilisée est le modèle JEOL™ JXA 8530 F équipé de 5 spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) munis de 10 cristaux analyseurs et d'un spectromètre à sélection d'énergie (SDD). La tension d'accélération était de 8 kV et le courant de sonde de 20 nA. Les mesures ont été réalisées sur un échantillon à l'état brut de réception. Le temps d'acquisition pour obtenir une cartographie en éléments chimiques est d'environ 10 minutes.

2.4.4 Microscopie Electronique à Transmission

L'utilisation du microscope électronique à transmission (MET) en mode image permet d'observer très finement les microstructures. Le mode diffraction permet d'identifier les différentes structures cristallographiques présentes au sein d'un matériau. Lorsque au MET on combine un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) et/ou un spectromètre de perte d'énergie des électrons (PEELS), nous pouvons accéder à la chimie des phases. Ces analyses ont été réalisées au moyen de deux microscopes électroniques à transmission. Avec le microscope Philips™ CM200, nous avons acquis des images en champ clair et en champ sombre sous une tension d'accélération de 200 kV. Des clichés de diffraction des électrons en mode sélection d'aire (SAED) ont également été obtenus pour les différentes structures cristallographiques de notre matériau. Avec le microscope JEOL™ ARM 200F, nous avons acquis des images haute résolution et réaliser des dosages ainsi que des cartographies chimiques. Ce microscope est équipé d'un canon à émission de champ, d'un correcteur d'aberration sphérique, ce qui permet d'atteindre en théorie une grande résolution spatiale (0,2 nm). Il est également équipé d'un système EDS et d'un spectromètre EELS.

Deux méthodes de préparation des lames minces ont été utilisées dans le cadre de cette caractérisation fine. Il s'agit des méthodes par amincissement électrolytique et par la technique de faisceau d'ions localisés (FIB).

Pour la méthode par amincissement électrolytique, les échantillons sont tout d'abord amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 50 μm puis dans un amincisseur électrolytique à double jet (Tenupol-5 de Struers™). L'électrolyte est une solution d'acide perchlorique (5 vol. %) et d'acide acétique (95 vol. %) maintenue à une température de 10°C. Une différence de potentiel de 20 V est appliquée entre l'échantillon et les deux cathodes jusqu'à l'obtention d'un trou au centre de la pastille. Cette méthode a été utilisée lorsque le nombre de nitrure d'aluminium est jugé « important ».

La préparation des lames minces au FIB a été faite par le Groupe de Physique des Matériaux de l'université de Rouen. Cette technique [119] repose sur l'usinage d'une lame mince d'épaisseur constante à l'échelle nanométrique dans une zone identifiée de l'échantillon massif, en l'occurrence l'endroit où se trouve un nitrure d'aluminium de grande taille (environ 10 μm en diamètre équivalent moyen). Cette méthode consiste à creuser, à l'aide d'un

faisceau d'ions gallium provenant d'une colonne ionique présente au sein du microscope électronique à balayage, deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone de l'échantillon que l'on veut prélever. Le mur résultant constitue la lame mince à faces parallèles. Nous avons utilisé cette méthode lorsque le nombre de nitrures d'aluminium est extrêmement faible.

2.4.5 Microscope confocal à balayage laser in situ

Cet appareillage de microscopie est équipé d'une platine chauffante, ce qui nous a permis d'observer en temps réel la dissolution d'un nitrure d'aluminium au chauffage et la transformation martensitique au refroidissement. Le microscope confocal à balayage laser utilisé est commercialisé par Zeiss™ (LSM 700) avec une résolution spatiale ultime de $0,25 \times 0,25 \times 0,5 \mu\text{m}^3$ par voxel et un laser de 405 nm. Ce microscope est combiné avec une platine chauffante Linkam™ dont les caractéristiques permettent d'atteindre 1500 °C. Pour minimiser l'écart de température entre la température à la surface de l'échantillon et celle mesurée par le thermocouple de régulation, la masse et la hauteur de l'échantillon ne doivent pas excéder respectivement 70 mg et 500 μm . Afin d'éviter l'oxydation de la surface observée lors d'un traitement thermique, un travail important de conception a été réalisé de nouveau. Pour faire simple, nous avons réussi à réduire considérablement la quantité d'oxygène dans la chambre environnementale en plaçant par exemple un système filtrant en amont et en remplaçant les amenées et les sorties de gaz. Il est à noter que ce dispositif est également équipé d'un analyseur en oxygène placé en aval afin de s'assurer de la qualité de l'environnement.

D'un point de vue de l'imagerie, la microscopie confocale permet d'obtenir des coupes optiques non seulement dans le plan (X, Y) mais également suivant un plan (X, Z) parallèle à l'axe optique qui peuvent faire l'objet de reconstructions tridimensionnelles. Le principe consiste à focaliser, par l'intermédiaire d'un objectif, un faisceau laser qui va éclairer un point de l'échantillon, puis à récupérer, sur un photomultiplicateur, le signal lumineux émis en ce point. Le laser nous permet de générer une source lumineuse monochromatique, au contraire de la microscopie optique qui utilise une lumière polychromatique. Un diaphragme (pinhole) placé devant le photomultiplicateur arrête tout signal ne provenant pas du plan focal. Le collimateur a pour rôle de ne sélectionner que les rayons qui sont parallèles entre eux, les rayons divergents sont ainsi éliminés dès le début évitant toutes interférences ultérieures. Le signal reçu est amplifié dans le photomultiplicateur, traité afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, puis numérisé. L'image est construite point par point grâce à un balayage (X, Y) du champ analysé à l'aide de miroirs de déflexion de la source lumineuse.

2.5 Conclusion

Ce chapitre a fait état des différentes techniques spécifiques de caractérisations structurales, microstructurales et chimiques utilisées au cours de ce travail. Cependant, nous n'avons pas décrit les outils numériques utilisés de manière ponctuelle. Ceux-ci seront mentionnés dans les chapitres concernés.

Chapitre 3

Caractérisation des phases en présence et dissolution des AlN

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le matériau étudié au cours de ce travail de thèse, sa composition chimique, ses différentes propriétés mécaniques, sa microstructure associée ainsi que les différentes morphologies des AlN rencontrées. L'utilisation de différentes méthodes d'analyse a permis de déterminer les points de transformation (Ac_1 , Ac_3 et M_s) associés au matériau, les évolutions microstructurales ainsi que les caractérisations chimiques et structurales des AlN. Dans un second temps, nous avons déterminé les grandeurs microstructurales relatives aux AlN (densité surfacique, fraction massique, distribution en taille et répartition spatiale) à l'état brut de réception par analyse d'images automatisée au MEB. Toujours par analyse d'images, nous avons quantifié la fraction massique d'AlN en fonction de la température qui a été confrontée à l'équilibre thermodynamique à l'aide du logiciel ThermoCalc®. Ce travail préliminaire nous a permis de fabriquer un état microstructural exempt de nitrures d'aluminium qui sera nécessaire pour l'étude de la cinétique de précipitation des AlN présentée dans le chapitre suivant.

3.1 Matériau étudié, caractérisation de l'état de réception

3.1.1 L'acier ML340™

L'acier étudié est une nouvelle nuance d'acier maraging à durcissement duplex carbures – intermétalliques et appartient à la troisième grande famille des aciers maraging. Cet acier est produit par l'aciériste Aubert&Duval pour des applications moteurs de Snecma (co-breveté avec A&D [1]). Sa désignation dans la norme européenne est la suivante : X23NiCoCrMoAl13-6-3 et sa désignation commerciale est ML340™. Par la suite, nous utiliserons la désignation commerciale pour évoquer le matériau.

L'acier ML340™ est d'abord élaboré sous la forme d'une électrode au sein d'un four électrique sous vide par un procédé VIM (Vacuum Induction Melting) avec un contrôle précis de la composition chimique en éléments d'alliages. Ensuite, l'électrode est refondue deux fois

par un procédé VAR (Vacuum Arc Remelting) pour purifier au maximum l'acier et obtenir un matériau relativement homogène en composition chimique et en propriétés mécaniques. Suite à l'élaboration du lingot ($\phi = 640$ mm), un traitement d'homogénéisation est réalisé à haute température afin de réduire la ségrégation en éléments chimiques et pour « briser » la microstructure dendritique de solidification. A la suite de ce traitement d'homogénéisation (~ 1250 °C), plusieurs passes de forgeage sont réalisées sur le lingot, à haute température (entre 1200 °C et 1000 °C), afin d'obtenir une billette ($\phi = 250$ mm) qui sera ensuite normalisée à 950 °C pendant 8 h puis adoucie à 650 °C pendant 8 h. Cette billette définit l'état brut de réception qui nous a été fourni par Aubert&Duval et sur laquelle nous avons réalisé l'étude. La dureté du matériau à l'état brut de réception est comprise entre 380 et 400 HB. La composition chimique nominale de la coulée industrielle HS738401 de l'acier ML340™ fournie par Aubert&Duval est donnée dans le Tableau 3.1 (exprimée en pourcentage massique et pourcentage atomique).

	Fe	Ni	C	Co	Cr	Mo	V	Al	N
% massique	Base	13,1	0,23	5,9	3,25	1,6	0,24	1,43	5,5 ppm
% atomique	Base	12,24	1,06	5,44	3,51	0,86	0,27	2,93	22 ppm

Tableau 3.1 : Composition chimique nominale de l'acier ML340™ (% mass. et % at.). Analyses chimiques faites par Aubert&Duval.

Les teneurs en fer, nickel, chrome, cobalt et molybdène sont déterminés par spectrométrie de fluorescence X tandis que les éléments plus légers tels que le vanadium, l'aluminium et l'azote sont quantifiés par spectrométrie d'émission optique à source étincelle. La teneur en carbone est mesurée, quant à elle, par absorption infrarouge. Il est important de noter que les trois procédés consécutifs d'élaboration sous vide (VIM VAR VAR) ne permettent pas d'éliminer totalement l'azote, élément chimique considéré comme indésirable, car sa pression partielle n'est pas nulle.

Rappelons que ce nouvel acier ML340™ est destiné à remplacer le maraging 250 pour la fabrication des arbres de turbine des nouveaux moteurs aéronautiques (LEAP-X). Avec une meilleure résistance mécanique, un meilleur compromis résistance / ténacité et une durée de vie en fatigue oligocyclique au moins égale au maraging 250 [120], le choix du ML340™ s'avère particulièrement attractif pour un acier gardant de très bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures d'utilisation relativement élevées (environ 450°C). Quelques propriétés mécaniques du ML340™ sont données dans le Tableau 3.2.

R_m (MPa)	$R_{e0,2}$ (MPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{0,5})	Kv (J)
2300	1900	45	25

Tableau 3.2 : Quelques propriétés mécaniques du ML340™ à l'ambiante.

Des nuances d'acier maraging possédant des propriétés mécaniques similaires, ou tout du moins largement supérieures aux aciers classiques, existent déjà (maraging 250, 300 ou 350) mais elles contiennent des teneurs en cobalt élevées ($> 8 \%$) qui contribuent à rendre ces nuances plus onéreuses (Tableau 3.3). Dans l'acier ML340TM, le durcissement est obtenu par une précipitation fine, homogène et simultanée de la phase intermétallique B2-NiAl et des carbures M_2C au cours du vieillissement de la martensite. Le chrome est un élément durcissant dans cette nuance puisqu'il est constitutif de ce carbure, ainsi que le molybdène. Le cobalt a la réputation d'en activer la précipitation. Des carbures de vanadium du type MC sont présents à la température d'austénitisation (950 °C) et contribuent à limiter le grossissement des grains au cours de l'austénitisation. Cette nuance n'utilise pas le titane, très efficace en tant qu'élément durcissant via l'intermétallique η -Ni₃Ti, mais permet d'éviter la formation des nitrures de titane au cours de la solidification, qui sont des sites privilégiés d'amorce de la rupture en fatigue [1].

Désignation commerciale	Famille	Ni	Co	Mo	Ti	R _m (MPa)
Marval 18	250	18	8	5	0,5	1800
MY 19	300	18	8,75	4,9	0,7	2050
MY23	350	18	12	4	1,6	2400

Tableau 3.3 : Composition chimique nominale de trois aciers maraging classiques (%m) et R_m correspondant (MPa).

Toutefois, la présence combinée d'aluminium et d'azote au sein de l'acier ML340TM entraîne la précipitation de nitrures d'aluminium de grandes tailles et dispersés de manière sporadique dans la matrice.

3.1.2 Microstructure et morphologies des AlN

A l'état brut de réception, la microstructure est typique de celle contenant de la martensite et de l'austénite résiduelle. Il est à noter que l'acier ML340TM est considéré comme autotrempant pour un large éventail de vitesse de refroidissement. L'affinement Rietveld réalisé sur un diffractogramme obtenu à l'ESRF révèle la présence d'environ 20 % en masse d'austénite résiduelle (Figure 3.15). Il est à noter que nous n'avons pas décelé la présence de pics associés aux nitrures d'aluminium. Sur la micrographie optique (Figure 3.1 (a)), l'attaque chimique au réactif DINO révèle les anciens joints de grains austénitiques, formés au cours de l'austénitisation de la billette à 950 °C. Les anciens grains austénitiques ont une taille moyenne d'environ 40 μm . La microstructure a également été observée à une échelle plus fine au microscope électronique à balayage (MEB). Nous pouvons clairement distinguer la martensite en lattes au centre de laquelle se trouve un AlN facetté de grande taille (Figure 3.1 (b)). Il est important de signaler, à ce stade, que la taille des AlN est importante au regard de ce qui est couramment relaté dans la littérature (cf. chapitre 1).

Au regard de la teneur en azote dans l'acier (5,5 ppm) et de la taille caractéristique des AlN, il est acceptable de penser que le nombre de précipités par unité de surface sera faible. De fait, un grand nombre de champ d'observation au MEB est nécessaire pour identifier les différentes morphologies des AlN. Afin de mettre en exergue la forme des AlN, l'échantillon a été attaqué chimiquement au réactif DINO. L'ensemble des morphologies rencontrées à l'état brut de réception est porté sur la Figure 3.2.

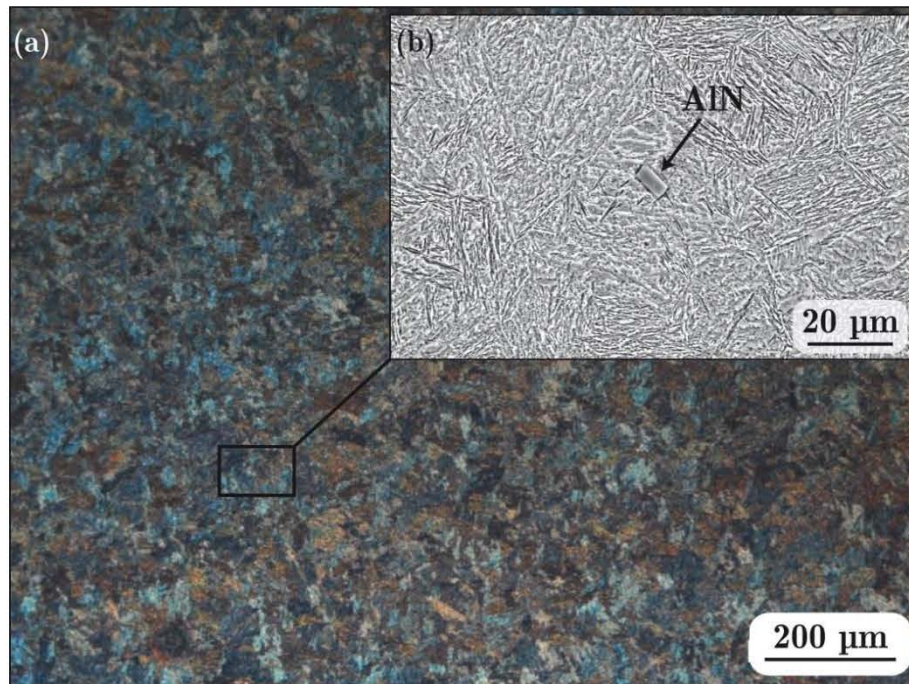


Figure 3.1 : Microstructure de l'acier ML340TM à l'état brut de réception après attaque chimique au réactif DINO : (a) micrographique optique révélant les anciens grains austénitiques, (b) micrographique MEB de la microstructure martensitique et d'un nitrure d'aluminium.

La grande majorité des précipités sont particulièrement facettés. Nous avons rencontré des morphologies de type prismatique, cuboïdale ou sous forme de larges plaquettes peu épaisses ($< 1 \mu\text{m}$). Ces formes facettées sont classiquement liées à une anisotropie de l'énergie interfaciale, à la cinétique chimique interfaciale et à l'énergie élastique (désaccord paramétrique entre l'austénite et l'AlN). Nous pouvons noter que nous n'avons pas rencontré de morphologie de type dendritique ce qui laisse supposer que la précipitation des AlN se produit à l'état solide et non lors de la solidification. Le réactif DINO entraîne une attaque préférentielle de la matrice au voisinage des AlN et laisse apparaître des cavités mettant ainsi en évidence les morphologies des AlN en 3 dimensions. Cette corrosion localisée de la matrice au voisinage des précipités est généralement liée à une modification locale de la composition chimique de la matrice [121]. Dans notre cas, une différence de coefficient de dilatation thermique entre AlN et la matrice pourrait être à l'origine de cette corrosion localisée à l'interface. Nous y reviendrons à la fin de ce chapitre.

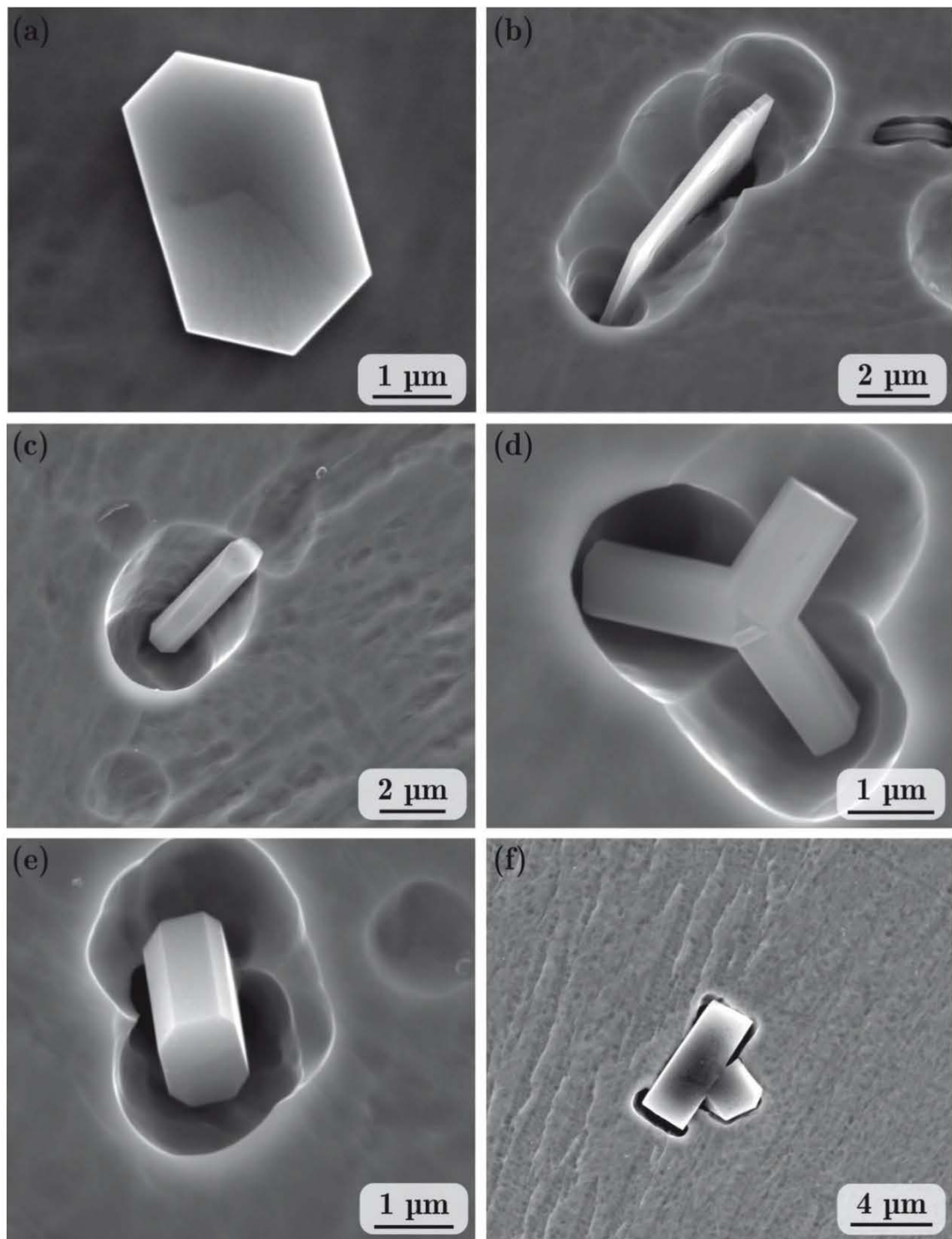


Figure 3.2 : Micrographies obtenues au MEB montrant différentes morphologies des nitrures d'aluminium rencontrées à l'état brut de réception : (a) prisme hexagonal (b) en plaquette (c) bâtonnet à base hexagonale (d) multi-prismatique (e) prisme à base octogonale et (f) sous forme de cuboïdes.

3.1.3 Caractérisation chimique et structurale des AlN

3.1.3.1 Analyse par DRX conventionnelle sur poudres issues de la dissolution chimique sélective de la matrice

L'analyse par diffraction des rayons X à haute énergie à l'ESRF de Grenoble (3.2.3) a montré qu'il n'était pas possible d'identifier les pics de diffraction associés aux nitrures d'aluminium sur un état massif en raison de la faible quantité d'AlN. Pourtant, les observations métallographiques faites au MEB (3.1.2) ont révélés la présence d'AlN avec des tailles importantes ($> 1 \mu\text{m}$) et des morphologies facettées. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à dissoudre chimiquement la matrice en adoptant la procédure de dissolution chimique sélective de la matrice décrite dans le chapitre 2. Pour s'affranchir de la présence éventuelle de carbures et/ou intermétalliques à l'état brut de réception, nous avons réalisé un traitement thermique d'austénitisation à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure suivi d'une trempe à l'eau afin de figer la microstructure. A l'issue de ce traitement thermique, nous avons effectué une analyse par DRX de surface sur la poudre obtenue après dissolution chimique sélective de la matrice. La poudre a été déposée sur un monocristal de silicium orienté de telle sorte qu'il ne soit pas en condition de Bragg. Le diffractogramme de rayons X résultant est présenté sur la Figure 3.3 (c).

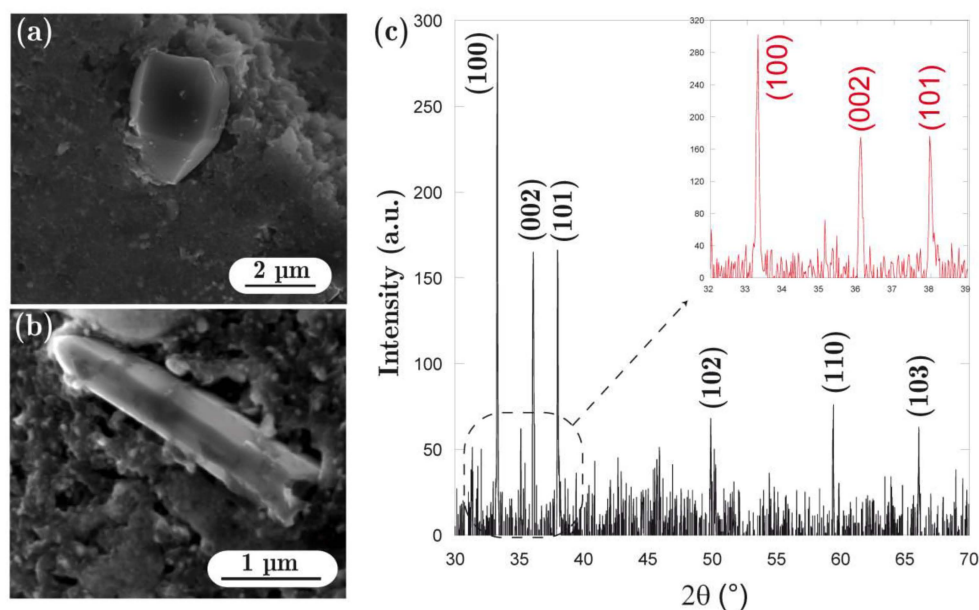


Figure 3.3 : (a) et (b) Micrographies MEB montrant les précipités d'AlN obtenus après dissolution chimique sélective de la matrice et (c) diffractogramme de rayons X montrant les pics caractéristiques de l'AlN de structure hexagonale type wurtzite.

Tout d'abord, nous pouvons noter qu'aucune raie caractéristique des carbures ou des intermétalliques n'a été décelée sur ce diffractogramme, ce qui laisse supposer qu'ils ont été dissous lors de la montée en température et du maintien isotherme à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. L'ensemble des pics de diffraction est affecté à la présence d'AlN. Ces nitrures d'aluminium ont une structure cristallographique hexagonale de type wurtzite dont le groupe d'espace correspondant est $P6_3mc$ (n°186). Les paramètres de maille moyens a et c sont respectivement de $3,115 \text{ \AA}$ et

4,981 Å. Ces paramètres de maille moyens sont proches de ceux relatés dans la littérature pour la forme la plus stable des AlN.

Nous avons observé cette poudre au MEB couplé à l'EDS. Pour y parvenir, nous avons déposé la poudre résiduelle issue de la dissolution chimique sélective de la matrice sur du scotch carboné double face. Le résultat des observations est porté sur les micrographies de la Figure 3.3 (a) et (b). Nous constatons de nouveau que les AlN ont une morphologie facettée (hexagonale, plaquette, bâtonnet, etc.) avec une taille supérieure au micron. Malgré l'attrait de cette méthode d'analyse par dissolution chimique sélective de la matrice couplée à l'analyse DRX et MEB-EDS, nous n'avons pas été en mesure de déterminer des grandeurs microstructurales associées aux AlN telles que la fraction massique et la distribution en taille. Néanmoins, nous avons réussi à identifier la structure cristallographique des AlN ainsi que leurs morphologies en « 3D ». La quantification par analyse EDS de la chimie des AlN (aluminium et azote) n'est pas assez fiable au regard de leur faible numéro atomique. Cependant, aucun élément substitutionnel n'a été détecté (Chrome, Molybdène, etc.) lors de cette analyse.

3.1.3.2 Répartition des principaux éléments chimiques

Nous avons cartographié la répartition de l'aluminium, l'azote et le fer dans l'AlN et dans la matrice depuis l'interface AlN – matrice. Pour ce faire, nous avons utilisé la microsonde de Castaing. Un champ contenant à la fois un nitrure d'aluminium et la matrice est présenté sur la Figure 3.4 (a). Les cartographies X portées sur les Figure 3.4 (b) et (c) montrent une répartition uniforme de l'aluminium et de l'azote dans le nitrure d'aluminium et la matrice.

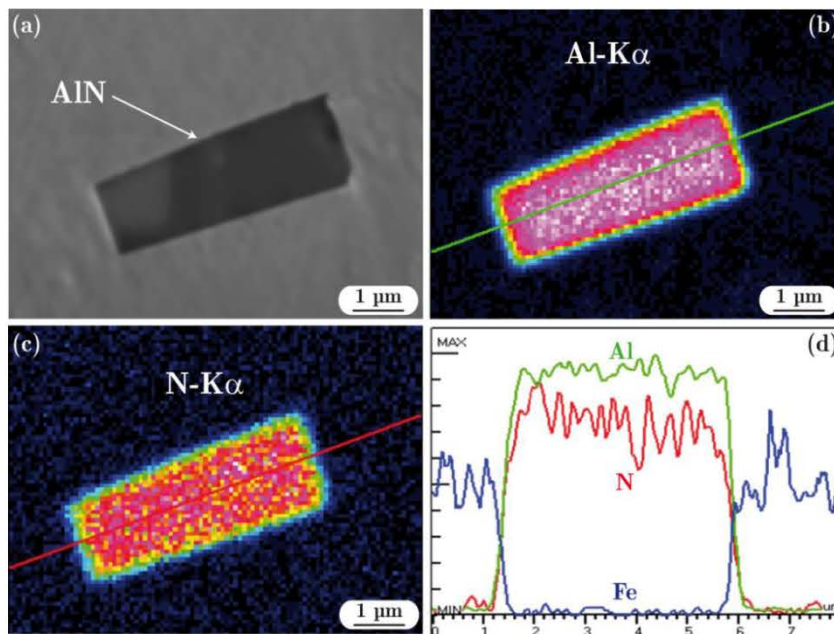


Figure 3.4 : Cartographies X par microsonde de Castaing avec (a) zone cartographiée (SE), (b) et (c) cartographies X en Al et N respectivement et (d) profils de concentration qualitatifs à travers le précipité.

Les profils de concentration qualitatifs portés sur la Figure 3.4 (d) confirment l'absence de gradient de concentration dans le précipité et la matrice. L'absence de gradient de

concentration dans la matrice suppose que les précipités AlN sont proches de l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, au même titre que l'analyse EDS au MEB, aucun autre élément chimique n'a été détecté dans les AlN tels que le chrome, le molybdène ou le vanadium.

3.1.3.3 Caractérisation fine des AlN par MET-EELS

Afin d'asseoir la cristallographie des AlN et de déterminer la chimie des AlN, nous avons étudié au MET une lame mince prélevée par FIB (Focused Ion Beam) sur un échantillon brut de réception. La zone prélevée contient un AlN de grande taille (environ 10 μm) et de la matrice. Une image haute résolution et un cliché de diffraction des électrons correspondant, en mode sélection d'aire, sont présentés sur la Figure 3.5 (a). Le cliché de diffraction des électrons a été enregistré suivant l'axe de zone $[100]$ d'une structure hexagonale avec un groupe d'espace $P6_3mc$. La simulation du cliché de diffraction des électrons correspondant, obtenue avec le logiciel CrystalMaker[®], est donnée sur la Figure 3.5 (b). Nous pouvons noter, sur ce cliché simulé, la présence de taches entourées par des cercles en pointillés. En fait, ces taches apparaissent par un effet de double diffraction car en réalité elles ne doivent pas apparaître à cause de la présence de l'axe hélicoïdal 6_3 parallèle à la direction $[001]_{\text{AlN}}$. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par DRX conventionnelle sur des poudres issues de la dissolution chimique de la matrice.

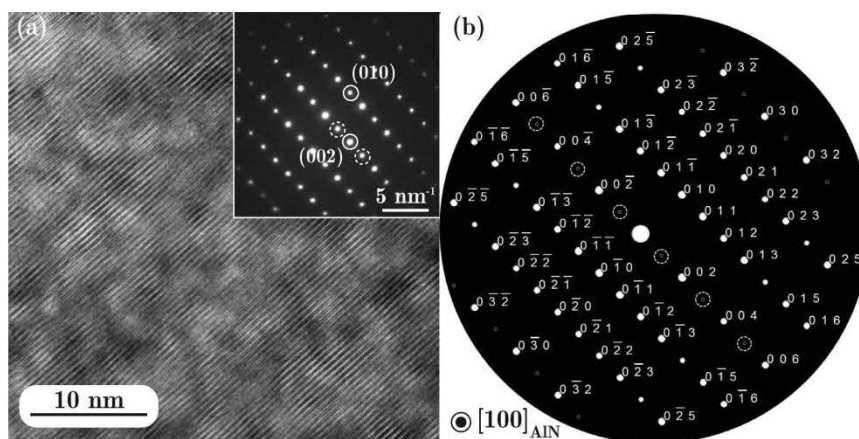


Figure 3.5 : (a) Micrographie MET haute résolution d'un précipité d'AlN avec en insert le cliché de diffraction correspondant enregistré suivant l'axe de zone $[100]_{\text{AlN}}$ et (b) cliché de diffraction d'AlN simulé avec le logiciel CrystalMaker[®] montrant des taches entourées par des cercles en pointillés. Ces taches, qui sont en fait interdites par la présence de l'axe hélicoïdal 6_3 parallèle à la direction $[100]_{\text{AlN}}$, apparaissent par double diffraction.

Une analyse chimique quantitative par spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) a également été réalisée sur AlN [122]. A partir du spectre, il est possible de remonter à la détermination de la concentration atomique relative entre l'azote et l'aluminium. L'intégration des pics caractéristiques de l'aluminium et de l'azote révèle que la stoechiométrie des AlN est proche d'un ratio atomique 1:1. Par ailleurs, aucun autre élément chimique n'a été détecté par EDS contrairement à des travaux [20] qui montrent une substitution partielle de l'aluminium par du chrome.

3.1.4 Quantification des grandeurs microstructurales relatives aux AlN dans l'état brut de réception

En vue d'une analyse pertinente des résultats ultérieurs, l'état brut de réception a été caractérisé en périphérie, à mi-rayon et au centre de la billette. Pour chaque zone de prélèvement, nous avons également caractérisé dans le sens longitudinal et transversal par rapport au fibrage de la billette. La Figure 3.6 (a) présente une vue schématique de la billette après forgeage et la localisation des prélèvements. Nous avons également reporté sur la Figure 3.6 (b) la composition chimique nominale en aluminium et en azote pour les trois zones de prélèvement. Nous pouvons constater que les teneurs en aluminium sont similaires ($\sim 1,43$ %m) contrairement à celles en azote ($\sim 5,5$ ppm). Cependant, la variabilité mesurée en azote est à relativiser car l'incertitude de mesure est plus grande en raison de la très faible teneur massique. Pour chaque prélèvement, nous avons déterminé par analyse d'image automatisée (cf. Chapitre 2) les grandeurs microstructurales suivantes :

- fraction massique,
- densité surfacique (nombre de précipités par unité de surface),
- diamètre équivalent moyen,
- distribution en taille,
- distribution spatiale.

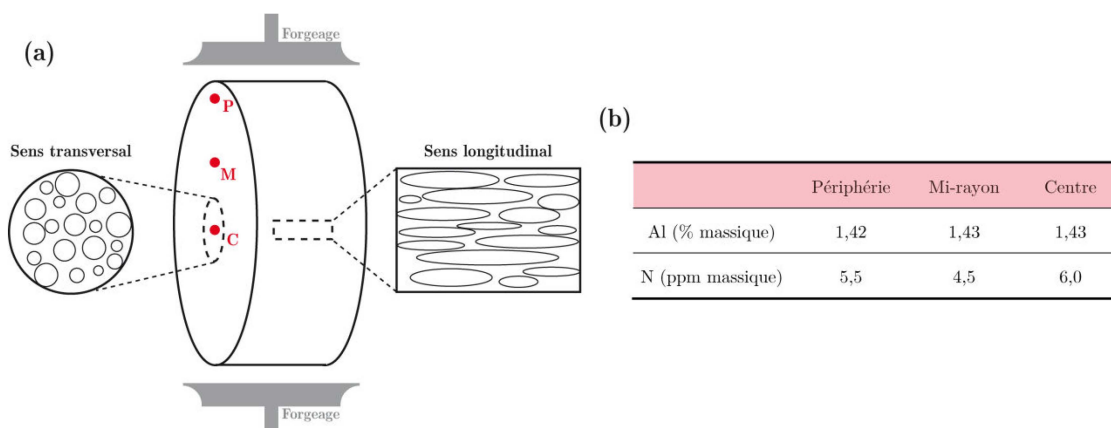


Figure 3.6 : (a) Représentation schématique de la billette après forgeage montrant la forme des grains austénitiques par rapport au sens de prélèvement et (b) composition chimique nominale (mass. %) en aluminium et en azote en fonction de la zone de prélèvement sur la billette à l'état brut de réception.

Un exemple d'image MEB en mode BSE enregistrée lors de l'analyse automatisée est présenté sur la Figure 3.7. Dans notre cas, le mode BSE est bien adapté car nous observons un fort contraste entre les nitrures d'aluminium et la matrice. Ce fort contraste provient de la différence de numéro atomique entre le couple Al-N et la base Fe.

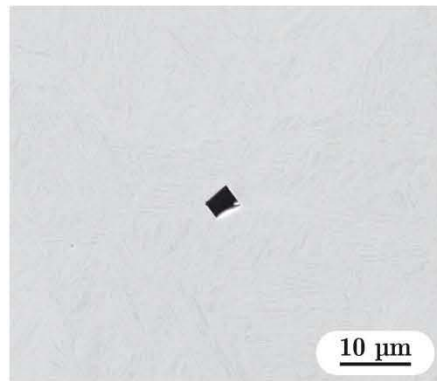


Figure 3.7 : Micrographie MEB-BSE enregistrée lors de l'analyse automatisée de l'état brut de réception montrant un AlN en sombre entouré par la matrice en clair.

Les surfaces analysées, pour chaque échantillon, ont été différentes car le temps alloué pour l'acquisition des images et l'analyse chimique des particules détectées dépend à la fois de la disponibilité du microscope, mais aussi de l'état de propreté de la surface d'analyse et de la population inclusionnaire de l'échantillon. Afin d'évaluer le nombre d'images nécessaires à une bonne statistique de comptage, nous avons reporté sur la Figure 3.8 l'évolution de la moyenne cumulée de la fraction surfacique de phase AlN en fonction du nombre d'images acquises. Nous pouvons constater qu'il est nécessaire d'acquérir environ 400 images dans le sens transversal à un grandissement $\times 500$ pour avoir une statistique de comptage satisfaisante. Cela correspond à une surface analysée d'environ 15 mm^2 . Pour le sens longitudinal, le nombre d'images nécessaires est plus difficile à estimer mais il est globalement supérieur d'un facteur 2.

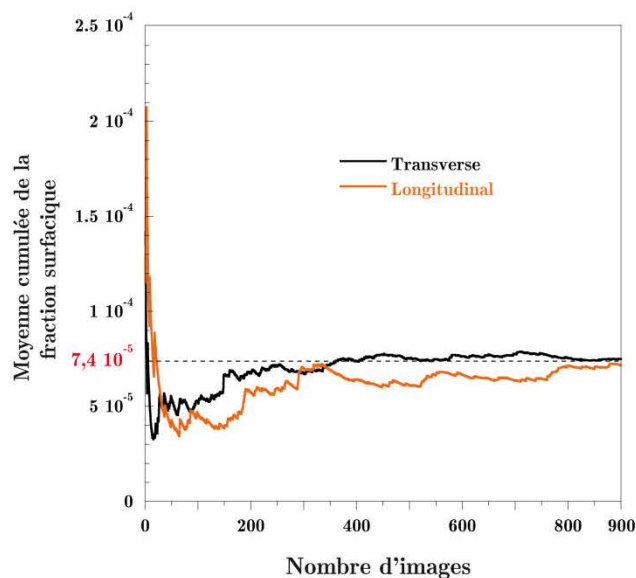


Figure 3.8 : Evolution de la moyenne cumulée de la fraction surfacique d'AlN en fonction du nombre d'images pour 2 échantillons prélevés à mi-rayon de la billette.

La fraction surfacique d'AlN pour l'ensemble des prélèvements est portée dans le Tableau 3.4. Quels que soient la zone et le sens de prélèvement dans la billette, la fraction surfacique est de $7,4 \cdot 10^{-3} \%$ en moyenne avec une dispersion de $\pm 0,23 \cdot 10^{-3} \%$. La faible variabilité

mesurée est en bon accord avec les dosages chimiques effectués sur la billette (Figure 3.6 (b)) qui ne révèle pas de différences marquées en aluminium et en azote.

Zone de prélèvement	Sens transversal	Sens longitudinal
Centre	$7,4 \cdot 10^{-3} \%$	$7,8 \cdot 10^{-3} \%$
Mi-rayon	$7,4 \cdot 10^{-3} \%$	$7,0 \cdot 10^{-3} \%$
Périphérie	$7,5 \cdot 10^{-3} \%$	$7,4 \cdot 10^{-3} \%$

Tableau 3.4 : Fractions surfaciques expérimentales en fonction de la zone et du sens de prélèvement sur la billette.

Dans un souci de clarté, nous avons choisi de convertir la fraction surfacique de phase AlN en fraction massique. Pour ce faire, nous avons considéré que la fraction surfacique est égale à la fraction volumique [123]. La conversion de la fraction surfacique en fraction massique se fait en utilisant la relation suivante :

$$f_m^{AlN} = f_s^{AlN} \times \frac{M_N \cdot V_m^{mat} \cdot x_{AlN}^N}{M_{mat} \cdot V_m^{AlN} \cdot w_{AlN}^N} \quad 3.1$$

Où M_N et M_{mat} sont respectivement les masses molaires de l'azote et de la matrice, V_m^{AlN} et V_m^{mat} sont respectivement les volumes molaires d'AlN et de la matrice, x_{AlN}^N et w_{AlN}^N sont respectivement les teneurs atomiques et massiques d'azote dans AlN. Cela donne une fraction massique égale à $1,55 \cdot 10^{-3} \%$ ($\pm 0,05 \cdot 10^{-3} \%$). Nous avons ensuite cherché à calculer la teneur nécessaire en azote pour former $1,55 \cdot 10^{-3} \%$ d'AlN. Sachant que la teneur atomique en azote déterminée par EELS est de 50 %, il faut 5,3 ppm ($\pm 0,17$ ppm) d'azote pour former $1,55 \cdot 10^{-3} \%$ ($\pm 0,05 \cdot 10^{-3} \%$) en masse d'AlN. Pour ce faire, nous avons tout simplement fait un bilan de matière en considérant que la teneur en azote dans la matrice est nulle. Dans ces conditions, la teneur en azote dans l'alliage s'exprime de la façon suivante :

$$w(N) = w(N, AlN) \times f_m(AlN) = \frac{M_N}{M_N + M_{Al}} \times f_m(AlN) \quad 3.2$$

Avec M_N et M_{Al} les masses molaires respectives en azote et en aluminium et $f_m(AlN)$ la fraction massique d'AlN. Ce résultat est comparable à celui de la teneur nominale en azote, ce qui suppose que la solubilité en azote dans la matrice est extrêmement faible à basse température. Par ailleurs, ce résultat conforte la démarche adoptée pour quantifier la fraction massique d'AlN.

Sur la Figure 3.9, nous avons reporté l'évolution de la densité surfacique d'AlN en fonction de la zone et du sens des prélèvements. Lorsque les échantillons sont prélevés dans le même sens, peu de différence sont à noter. En revanche, nous constatons une différence notable lorsqu'on compare le sens transversal et longitudinal. En effet, le nombre d'AlN par mm^2 est de $14 \text{ AlN} \cdot \text{mm}^{-2}$ dans le sens transversal contre $8 \text{ AlN} \cdot \text{mm}^{-2}$ dans le sens longitudinal. Cette différence s'explique par le fait que la forme des grains austénitiques est allongée. De fait, la

probabilité de rencontrer des AIN sur une coupe 2D en surface est moindre dans le sens longitudinal.

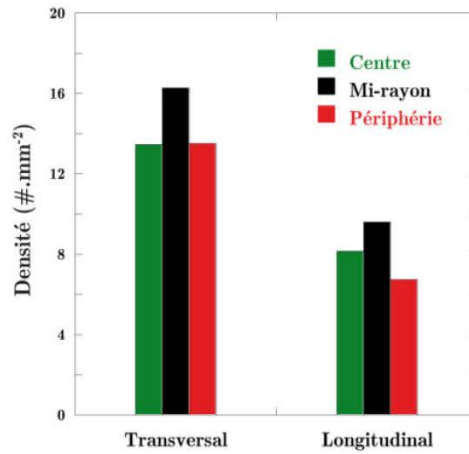


Figure 3.9 : Densité d'AIN par unité de surface ($\#. \text{mm}^{-2}$) en fonction de la zone et du sens de prélèvement sur la billette.

Pour appuyer nos propos, nous avons reporté sur la Figure 3.10, les distributions en taille des AIN en fonction de la zone et du sens de prélèvement. De nouveau, les distributions en taille sont assez similaires quelle que soit la zone de prélèvement considérée. Par contre, les distributions en taille dans le sens longitudinal s'étendent vers des diamètres équivalents plus grands par rapport au sens transversal. Les diamètres équivalents moyens dans le sens longitudinal et dans le sens transversal sont différents et valent respectivement $3,5 \mu\text{m}$ et $2,5 \mu\text{m}$.

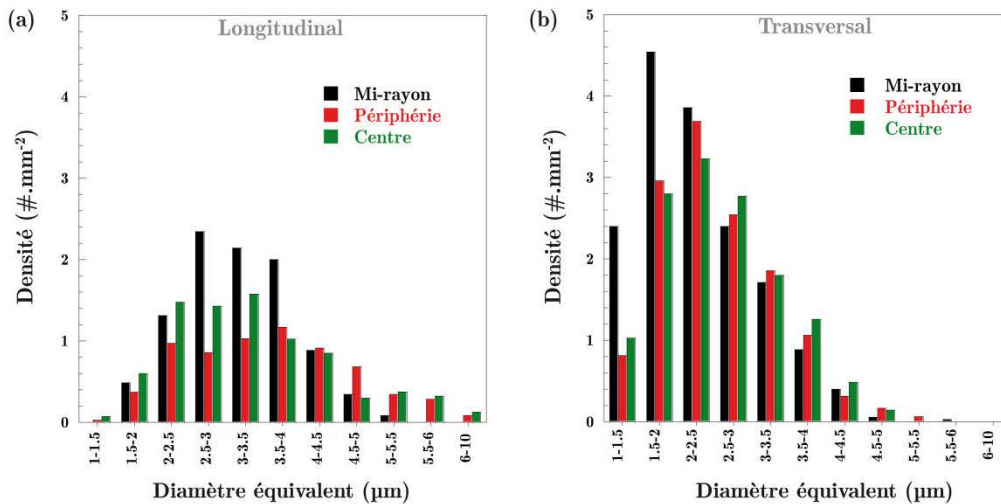


Figure 3.10 : Distributions en taille des AIN dans l'état brut de réception en fonction de la zone et du sens de prélèvement avec (a) dans le sens longitudinal et (b) dans le sens transversal.

Ce résultat peut paraître surprenant car rien ne laisse supposer une différence de diamètre équivalent moyen dans le sens transversal en comparaison au sens longitudinal. Pour expliquer cette différence, nous avons calculé le facteur de forme qui correspond au rapport entre le fêret mini et le fêret max. De fait, lorsque ce rapport est égal à 1, la forme du

précipité est sphérique tandis que lorsque ce rapport tend vers 0, la forme est allongée. Sur la Figure 3.11 (a) est reportée la densité de probabilité en fonction du facteur de forme des AlN pour les deux sens de prélèvement. Nous pouvons ainsi constater que les AlN observés dans le sens longitudinal ont une forme plus allongée en comparaison au sens transversal, ce qui suppose une direction de croissance parallèle au fibrage. Nous avons schématisé sur la Figure 3.11 (b) les coupes dans les sens transversal et longitudinal pour imaginer la forme du précipité. Cette différence de forme entre les deux sens de prélèvements explique pourquoi la densité d'AlN par unité de surface et le diamètre équivalent moyen diffèrent lorsqu'on observe l'échantillon en coupe 2D.

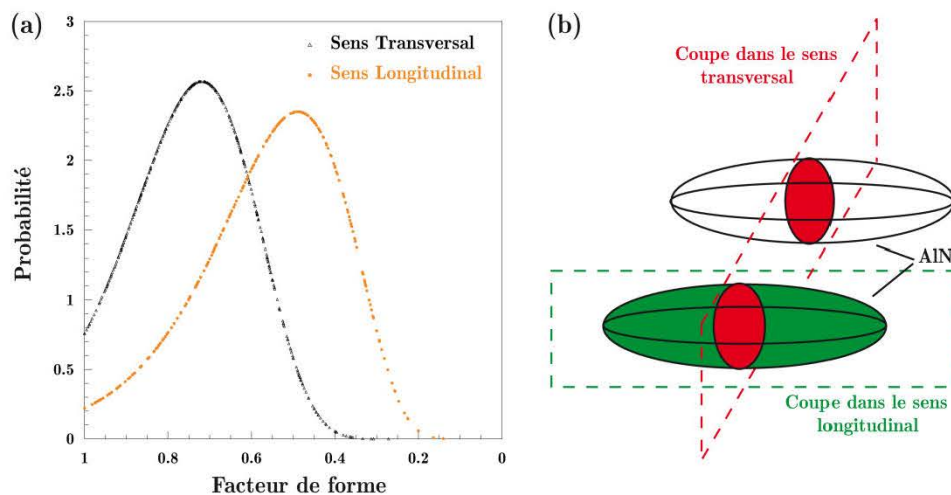


Figure 3.11 : (a) Densité de probabilité en fonction de la circularité des AlN par rapport au sens de prélèvement sur la billette (centre de la billette) et (b) représentation schématisique de la forme des précipités AlN.

Pour conclure cette partie, la Figure 3.12 présente les cartographies de la répartition spatiale des AlN pour les deux sens de prélèvements à cœur de la billette. Comme attendu au vu des résultats présentés précédemment, le nombre d'AlN détecté en surface est supérieur dans le sens transversal. Les précipités AlN sont distribués de manière hétérogène. Cependant, la tendance semble indiquer que la plupart des précipités AlN ont germé sur les anciens joints de grains austénitiques issus du forgeage. Nous ne pouvons malheureusement pas vérifier cette hypothèse car les traitements thermiques post-forgeage ont entraîné la formation de nouveaux grains austénitiques. A ce stade de l'étude, nous pouvons seulement conclure sur l'importance de l'histoire thermomécanique subie par la billette, qui de ce fait, a une influence sur la forme du grain austénitique. Les précipités AlN précipitent probablement au niveau des joints de grains austénitiques déformés au cours du forgeage à haute température avec une tendance à croître dans une direction parallèle au fibrage de la billette.

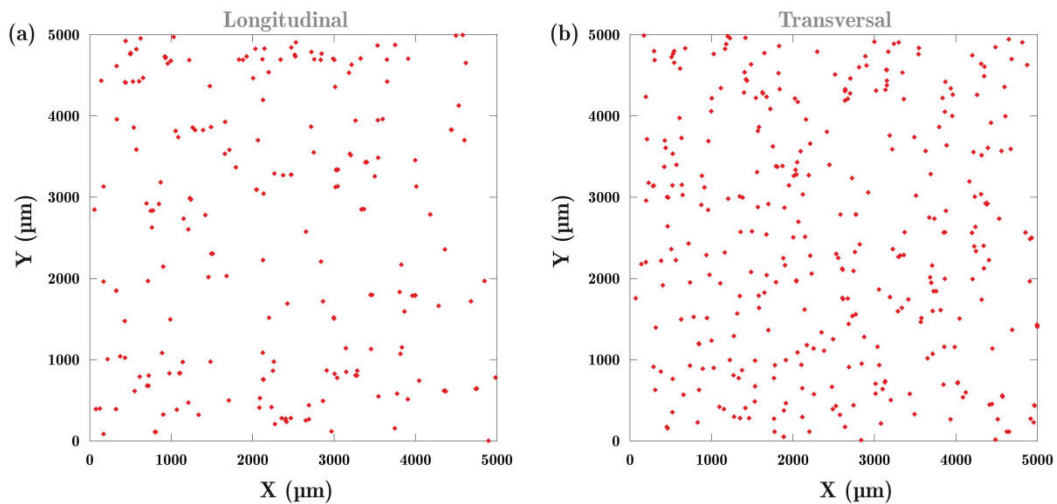


Figure 3.12 : Cartographies de répartition spatiale des AlN dans l'état brut de réception en fonction du sens de prélèvement à cœur de la billette : (a) dans le sens longitudinal et (b) dans le sens transversal.

3.2 Détermination des températures de transformations et cinétique de changement de phases de la matrice

3.2.1 Solidification dirigée

Des expériences de solidification dirigée de l'acier ML340TM ont été réalisées au cours du stage de V. Rossi [124] chez Aubert&Duval. Nous avons récupéré un des barreaux issus de la solidification dirigée afin d'estimer les températures de solidus et de liquidus et de déceler la présence éventuelle d'AlN dans l'intervalle de solidification. Nous allons décrire brièvement le principe de cette expérience de solidification dirigée.

Un barreau de 250 mm de long et de 5 mm de diamètre, inséré dans un tube en alumine, est placé dans un four tubulaire à induction. Le barreau est maintenu pendant un temps donné à une température supérieure au liquidus de façon à atteindre un état stationnaire. Il est ensuite déplacé à une vitesse lente de 18 cm/h, soit une vitesse de déplacement de 0,3 cm/min. Le déplacement vers des températures plus basses entraîne la solidification dirigée. Les dendrites se forment alors dans le sens du flux de chaleur, c'est-à-dire dans le sens longitudinal. Le gradient thermique imposé est d'environ 50 °C/cm, ce qui donne une vitesse de refroidissement de 15 °C/min. On continue à tirer le barreau jusqu'à ce que le thermocouple de l'échantillon soit suffisamment dans la zone solide, puis on trempe le barreau afin de figer la zone liquide et la zone pâteuse. Ainsi le barreau est indexé en température, ce qui signifie que pour une position donnée, nous pouvons y associer une température.

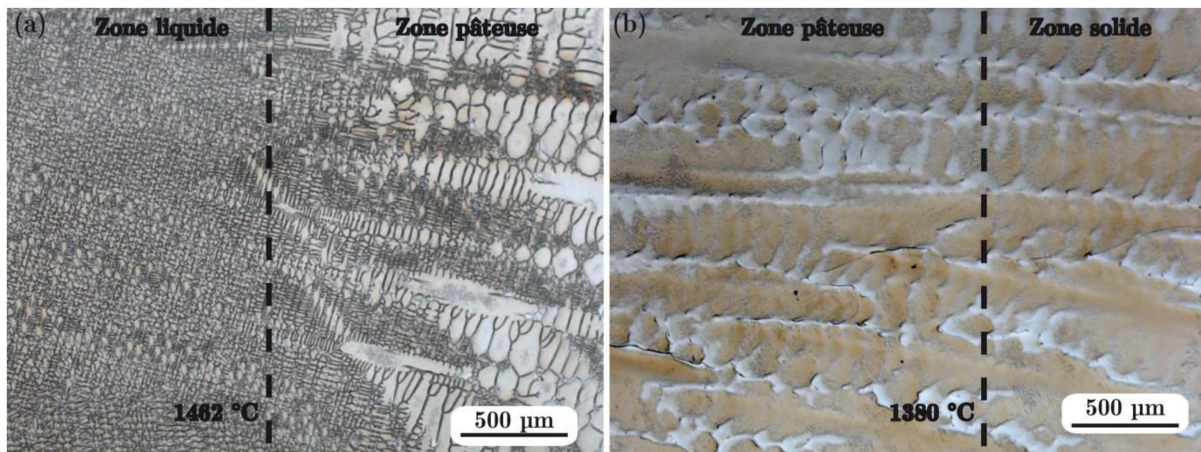


Figure 3.13 : Micrographies optique montrant le chemin de solidification avec (a) la limite entre la zone liquide et la zone pâteuse et (b) la limite entre la zone pâteuse et la zone solide.

Grâce à cette indexation en température, la température du liquidus, c'est-à-dire la zone où les premières dendrites apparaissent, a pu être clairement identifiée, comme nous pouvons le voir sur la micrographie optique de la Figure 3.13 (a). L'indexation en température du barreau de solidification nous a permis d'estimer la température du liquidus à 1462 °C. Au fur et à mesure que la température diminue, nous assistons à une augmentation de l'espacement interdendritique qui se stabilise à l'approche de la température du solidus. Ceci explique pourquoi il est plus difficile de déterminer la température du solidus. Nous avons estimé cette température du solidus à environ 1380 °C (Figure 3.13 (b)) mais la précision de cette température est discutable selon l'opérateur contrairement à la température du liquidus qui est clairement identifiable. Un calcul à l'équilibre thermodynamique a été réalisé à l'aide du logiciel ThermoCalc® et la base de données TCFE7 pour déterminer les températures du liquidus et du solidus. Les températures du liquidus et du solidus calculées sont respectivement de 1463 °C et 1358 °C. La température du liquidus calculée est en bon accord avec la mesure expérimentale tandis que la température du solidus calculée est inférieure d'environ 20 °C en comparaison à la valeur expérimentale. Nous avons de nouveau calculé la température du solidus en considérant cette fois-ci une diffusion nulle dans le solide des éléments substitutionnels (Gulliver-Scheil). Comme attendu, l'écart de température entre les valeurs calculées et expérimentales est plus important. Cet écart de température ne peut pas être complètement attribué à une estimation approximative d'un point de vue expérimental.

Enfin, les observations MEB de la coupe longitudinale du barreau de solidification ne nous ont pas permis de détecter des nitrures d'aluminium entre les températures du solidus et du liquidus, ce qui laisse penser que la précipitation des AlN n'a pas lieu dans l'intervalle de solidification. Néanmoins, lorsque la teneur en azote dans l'acier est plus élevée (13 et 22 ppm), nous avons observé la présence d'AlN dans les zones interdendritiques pour des échantillons issus de la première élaboration sous vide (four VIM). Ces résultats sont mentionnés en Annexe B.

3.2.2 Suivi par dilatométrie

Nous avons reporté sur la Figure 3.14 le comportement dimensionnel de l'acier ML340™, dans l'état brut de réception, lors d'un chauffage (18 °C/min) jusqu'à 900 °C suivi d'un

maintien isotherme d'1 h et d'un refroidissement rapide (trempe hélium) jusqu'à l'ambiante. Les inserts à droite correspondent à des agrandissements des zones concernées. L'analyse de ce suivi dilatométrique nous a permis de déterminer les températures de transformation austénitiques au chauffage (A_{c1} et A_{c3}) ainsi que la température du début de transformation martensitique (M_s).

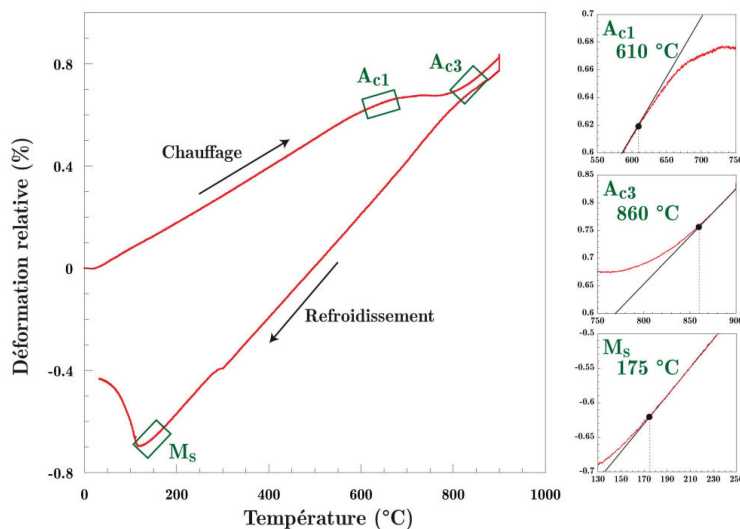


Figure 3.14 : Comportement dimensionnel au chauffage ($18\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et au refroidissement (trempe hélium) d'une éprouvette dilatométrique en ML340TM traitée thermiquement à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1h – les 3 inserts de droite représentent les agrandissements de zones spécifiques du graphique permettant de déterminer plus précisément les points de transformations.

En adoptant la méthode des tangentes, les températures A_{c1} et A_{c3} ont respectivement été déterminées à $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ tandis que la température de début de transformation martensitique est estimée à $175\text{ }^{\circ}\text{C}$. D'autres suivis du comportement dimensionnel par dilatométrie ont été effectués par Aubert&Duval et ont montré que la température M_s est tributaire à la fois de la vitesse de refroidissement depuis le domaine austénitique et de la température d'austénitisation. Pour une vitesse de refroidissement plus élevée, la température M_s mesurée sera plus faible. Cette tendance sera confirmée par les résultats issus de la DRX in situ haute énergie (ESRF).

3.2.3 Caractérisation des phases par DRX in situ haute énergie au cours d'un traitement thermique

Au cours du stage de Thomas Corroy [113], un suivi in-situ des transformations de phase a été réalisé par diffraction des rayons X haute énergie à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Cette approche expérimentale est un outil puissant pour étudier les changements de phases et leur cinétique.

Comme mentionné précédemment, nous avons identifié la présence de 2 phases majoritaires sur le diffractogramme associé à l'état brut de réception porté sur la Figure 3.15 : il s'agit de la martensite et de l'austénite résiduelle. La fraction massique d'austénite résiduelle est d'environ 20 %. Nous n'avons pas décelé de pics de diffraction associés au

nitride d'aluminium. Ce constat n'est pas surprenant au regard de la fraction massique attendue.

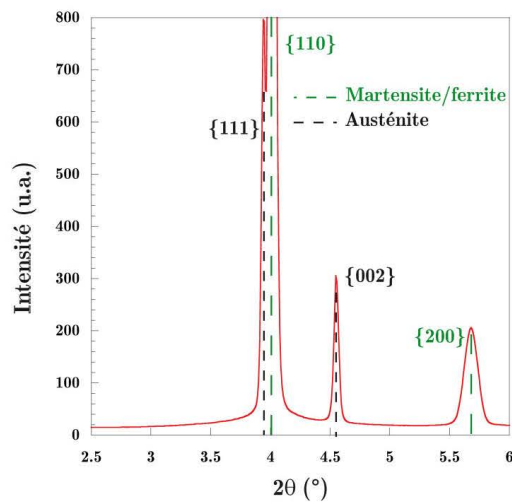


Figure 3.15 : Diffractogramme associé à l'état brut de réception obtenu par DRX synchrotron (ESRF) à la température ambiante.

Nous avons, ensuite, imposé un traitement thermique à un échantillon ayant subi au préalable un traitement thermomécanique suivi d'une trempe cryogénique. Le traitement thermique imposé à partir de cet état microstructural est schématisé sur la Figure 3.16. L'enregistrement des diffractogrammes, au cours de ce traitement thermique, nous a permis d'identifier les phases en présence ainsi que leur domaine d'existence en température. Nous avons également quantifié les fractions massiques relatives de martensite/ferrite et d'austénite et suivi l'évolution de leurs paramètres de maille moyens.

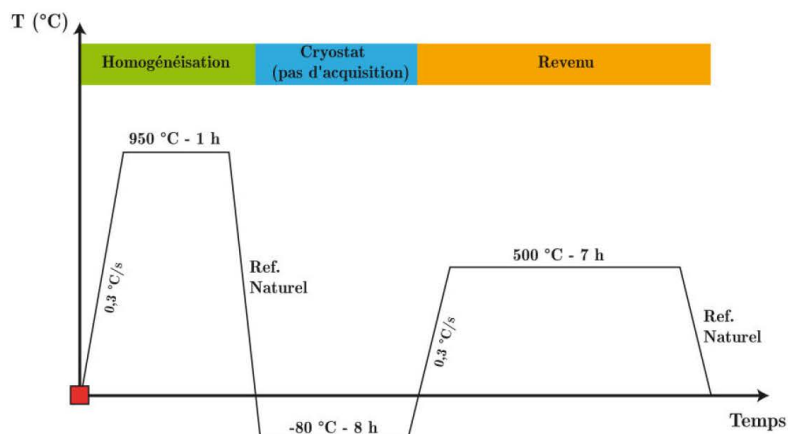


Figure 3.16 : Traitement thermique effectué lors de la campagne de mesures par DRX *in situ* à l'ESRF de Grenoble.

- Evolution des fractions massiques des phases au cours du chauffage du traitement d'homogénéisation

Les évolutions des fractions massiques de martensite/ferrite et d'austénite au cours de la montée en température sont portées sur la Figure 3.17. Avant le chauffage, la fraction massique d'austénite résiduelle est d'environ 4 % en raison de la trempe cryogénique. En

effet, nous avons montré précédemment que la fraction massique d'austénite résiduelle est d'environ 20 % à l'état brut de réception après un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Nous y reviendrons plus tard.

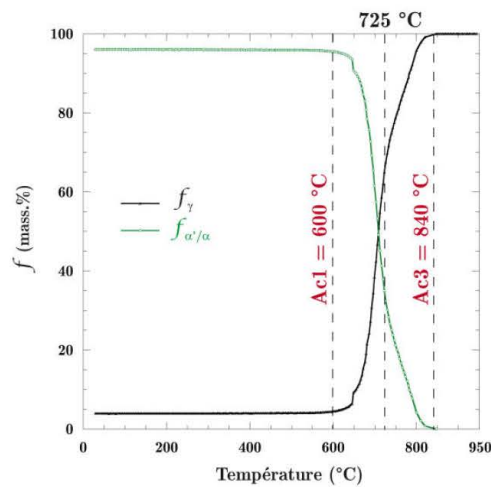


Figure 3.17 : Evolutions des fractions massiques d'austénite et de martensite/ferrite au cours du chauffage ($0,3 \text{ } ^\circ\text{C/s}$) jusqu'à $950 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Au cours de la montée en température (Figure 3.17), nous assistons à une augmentation de la fraction massique d'austénite au détriment de la martensite/ferrite à partir d'environ $600 \text{ } ^\circ\text{C}$. A $840 \text{ } ^\circ\text{C}$, la microstructure est entièrement austénitique. Les températures caractéristiques de transformation ($\text{Ac}1 = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$ / $\text{Ac}3 = 840 \text{ } ^\circ\text{C}$) sont en accord avec celles obtenues par dilatométrie ($\text{Ac}1 = 610 \text{ } ^\circ\text{C}$ / $\text{Ac}3 = 860 \text{ } ^\circ\text{C}$). Nous pouvons également constater que la cinétique de formation de l'austénite est plus lente à partir de $725 \text{ } ^\circ\text{C}$. L'analyse plus avant des diffractogrammes, enregistrés à l'ambiante et au cours du traitement d'homogénéisation (Figure 3.18), nous a permis de déceler d'autres phases en présence, en quantité moindre par rapport à celles de l'austénite et de la martensite/ferrite.

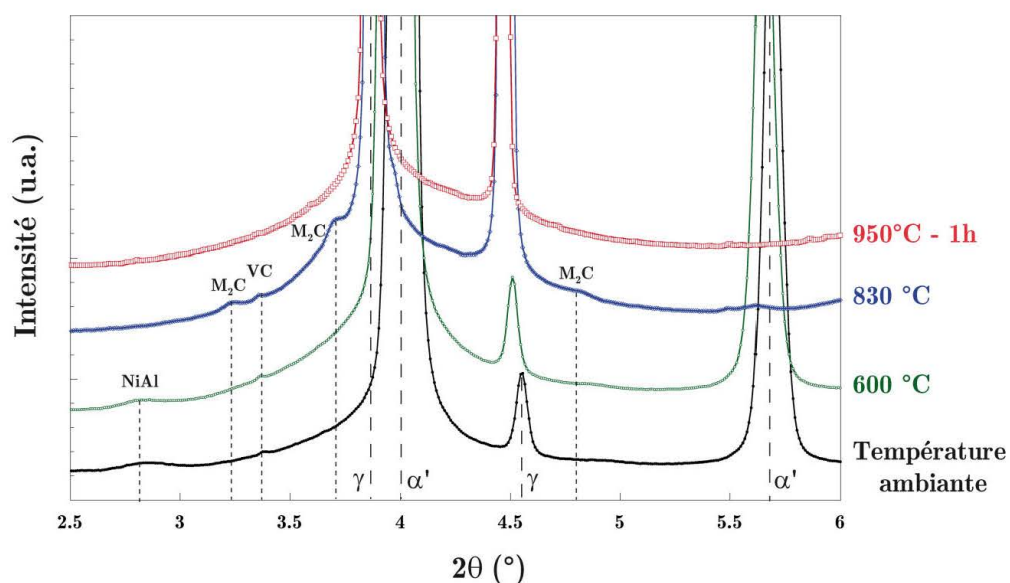


Figure 3.18 : Evolution des diffractogrammes enregistrés au cours du traitement d'homogénéisation (chauffage – $0,3 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ – puis maintien isotherme d'1 h à $950 \text{ } ^\circ\text{C}$).

A température ambiante, nous avons identifié la phase intermétallique NiAl (cubique centrée) et le carbure de vanadium (cubique à faces centrées). Il est judicieux de préciser que la forme diffuse des pics de diffraction associés à NiAl s'explique par leur taille nanométrique. A 830 °C, les pics de diffraction de la phase intermétallique NiAl disparaissent, contrairement à ceux du carbure de vanadium. Dans le même temps, nous voyons apparaître de nouveaux pics de diffraction associés aux carbures M_2C (hexagonal). De fait, le changement de cinétique de formation de l'austénite à partir de 725 °C peut être lié à l'apparition des carbures M_2C . A l'issue du maintien isotherme d'1 heure à 950 °C, les carbures semblent totalement dissous. Seule la présence de l'austénite est décelée. Comme pour l'état brut de réception, nous ne décelons pas la présence de nitrures d'aluminium au cours de ce traitement thermique. Bien entendu, cela n'exclut pas le fait qu'ils puissent être présents en quantité moindre.

- Evolution des paramètres de maille moyens de l'austénite et de la martensite au cours du chauffage

Nous avons porté sur la Figure 3.19 (a) l'évolution du paramètre de maille moyen relatif de l'austénite ($\Delta a/a_0$) ainsi que la fraction massique d'austénite en fonction de la température. La Figure 3.19 (b) présente la fonction dérivée du paramètre de maille moyen relatif de l'austénite en fonction de la température.

- de T_{amb} à 475 °C, le paramètre de maille moyen relatif de l'austénite augmente continûment avec la température. Cet intervalle de température correspond à la dilatation thermique de l'austénite, avec un coefficient dérivé proche de $1,8 \cdot 10^{-5} K^{-1}$,
- de 475 °C à 610 °C, le paramètre de maille moyen relatif de l'austénite augmente plus fortement et le coefficient dérivé atteint $3,8 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. Dans ce domaine de température, nous supposons une relaxation des contraintes sachant que le coefficient dérivé est faible entre l'ambiante et 475 °C,
- entre 610 °C et 700 °C environ, nous observons une légère contraction de l'austénite traduisant principalement un rejet d'atomes interstitiels (principalement le carbone),
- de 700 °C à Ac_3 (840 °C), nous assistons à une augmentation plus forte du paramètre de maille moyen relatif de l'austénite liée vraisemblablement à la dissolution de NiAl et à la précipitation de carbures M_2C . La cinétique de formation de l'austénite diminue conjointement dans le même intervalle de température.

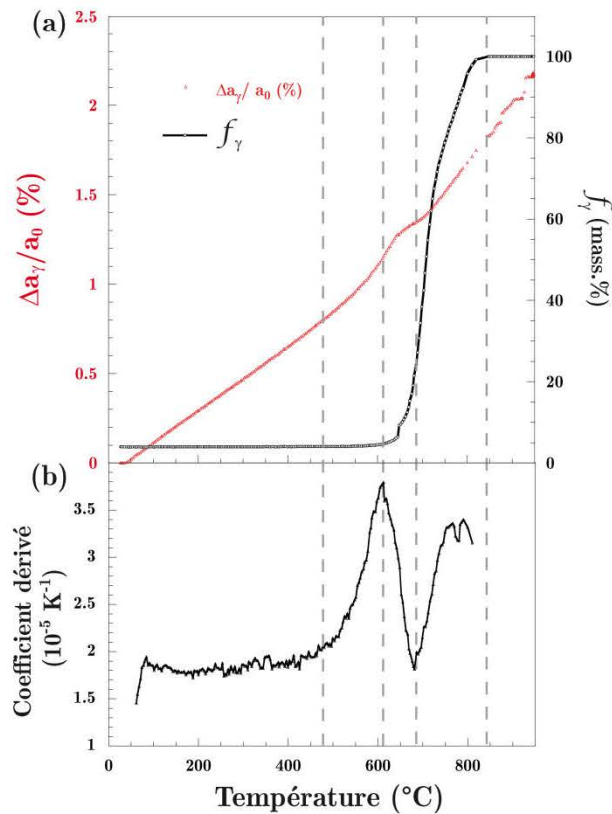


Figure 3.19 : Evolution en fonction de la température, (a) du paramètre de maille moyen relatif et de la fraction massique d'austénite (b) de la fonction dérivée du paramètre de maille moyen relatif de l'austénite.

La Figure 3.20 présente l'évolution du rapport c/a de la martensite et de la fraction massique de martensite en fonction de la température. L'évolution du rapport c/a en fonction de la température traduit un certain nombre de phénomènes :

- de T_{amb} à 575 °C environ, le rapport c/a est quasiment constant,
- de 600 °C à 700 °C, nous assistons à une transformation progressive de la martensite quadratique en ferrite cubique liée à la diminution du rapport c/a de la martensite,
- vers 820 °C, le rapport c/a est égal à 1, traduisant une transformation complète de la martensite en ferrite.

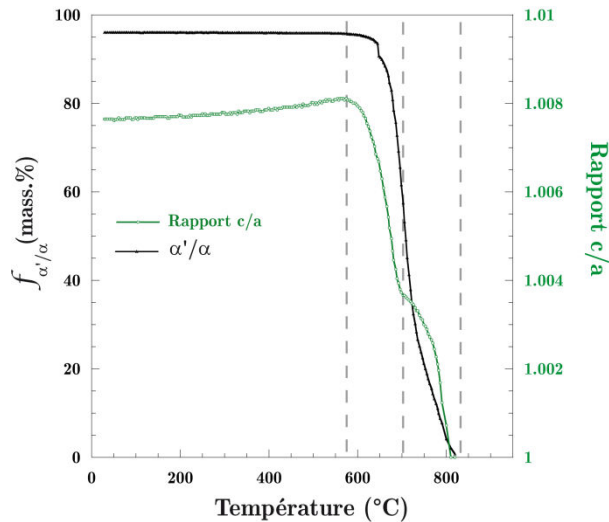


Figure 3.20 : Evolution du rapport c/a de la martensite et de la fraction massique de martensite en fonction de la température.

Ces transformations sont liées à l'évolution complexe des phases, car, outre la transformation de la martensite quadratique en ferrite cubique, il faut tenir compte du rejet des atomes interstitiels (carbone et azote) qui ont la possibilité de précipiter en différents carbures (M_2C , VC, etc.) et éventuellement d'autres nitrures que ceux d'aluminium (CrN, ZrN, etc.).

- Evolution des fractions massiques des phases au cours du refroidissement après austénitisation

Au refroidissement, nous constatons un début de transformation martensitique au voisinage de 210 °C comme le montre la Figure 3.21 (a). Cette valeur de température M_s est supérieure à celle déterminée par dilatométrie mais les conditions de traitement thermique (température d'austénitisation et vitesse de refroidissement) ne sont pas identiques. Plusieurs travaux ont montré notamment que la taille de grains austénitique a une influence sur la température de début de transformation martensitique [125]. La fraction massique de martensite augmente continûment avec la diminution de la température. En deçà de 110 °C, la cinétique de formation de la martensite est fortement accélérée. La fraction massique d'austénite résiduelle à l'issue du refroidissement à l'air est voisine de 20 % (Figure 3.21 (a)). Nous avons également confronté l'évolution expérimentale de la fraction de martensite en fonction de la température avec l'évolution classique proposée par Koistinen et Marburger [126] :

$$f_{\alpha'} = 1 - \exp(-\alpha(M_s - T)) \quad 3.3$$

avec α un coefficient dépendant de la composition chimique de l'acier. L'évolution calculée est reportée sur la Figure 3.21 (a). Nous constatons que la cinétique de la transformation martensitique calculée est plus rapide en comparaison à celle obtenue expérimentalement. De fait, nous pouvons supposer qu'une autre transformation se produit dans le même temps, ce qui peut avoir comme conséquence une modification de la cinétique de transformation de la martensite. Néanmoins, il est généralement admis que cette équation n'est pas valable dans le cas des aciers maraging [127].

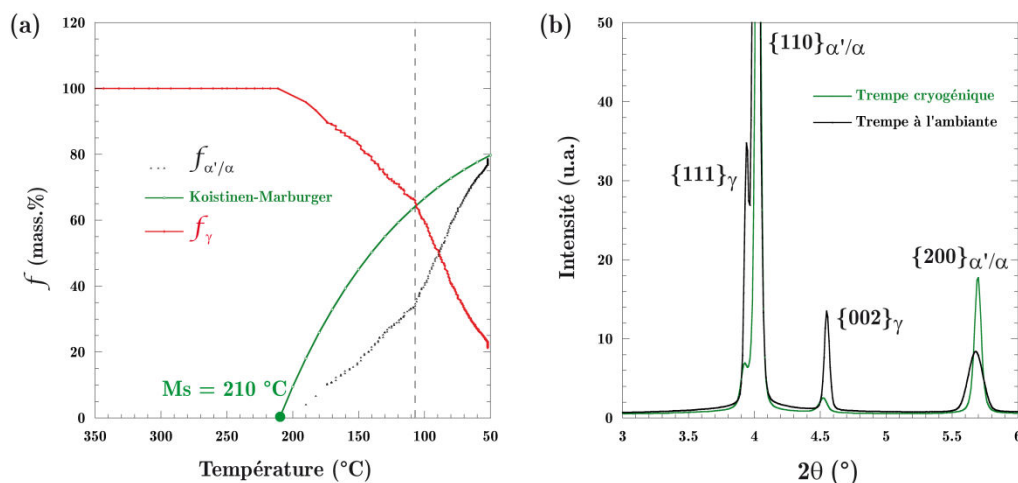


Figure 3.21 : (a) Evolutions des fractions massiques d'austénite et de martensite en fonction de la température au cours du refroidissement après austénitisation à 950 °C et comparaison avec la fraction massique de martensite calculée en utilisant la relation de Koistinen-Marburger et (b) diffractogrammes avant et après la trempe cryogénique.

A l'issue du passage par le froid à - 80 °C pendant 8 heures, la fraction massique d'austénite résiduelle est de l'ordre de 4 % [128]. La superposition des diffractogrammes avant et après la trempe cryogénique, illustrée sur la Figure 3.21 (b) nous montre une intensité moindre des pics de diffraction associés à l'austénite résiduelle dans le cas de la trempe cryogénique. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure de suivre les évolutions des fractions de phases en continu lors du passage par le froid car l'opération aurait nécessité un temps trop long au vu du temps imparti à l'ESRF pour modifier le dispositif expérimental.

- Evolution des paramètres de maille moyens de l'austénite et de la martensite au cours du refroidissement après l'austénitisation

Pour comprendre plus avant le changement de cinétique de la transformation martensitique aux environs de 110 °C et plus globalement la cinétique lente de cette transformation, nous avons reporté respectivement sur les Figure 3.22 (a) et (b) les évolutions du rapport c/a de la martensite et du paramètre de maille moyen relatif de l'austénite en fonction de la température. Nous avons également reporté sur ces figures l'évolution de la fraction massique de martensite et d'austénite. Le rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ de la martensite augmente continûment avec l'avancée de la transformation avec un changement de pente au voisinage de 110°C. Sachant que la vitesse de refroidissement est lente dans le domaine de température de transformation, la faible valeur $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ ainsi que les variations obtenues peuvent être attribuées à un auto-revenu de la martensite formée. De fait, la martensite revenue contient moins de carbone que la « martensite fraîche ». La diminution du carbone en insertion dans la martensite conduit à une diminution de $c_{\alpha'}$ et à une légère augmentation de $a_{\alpha'}$ et par conséquent à une pente faible du rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$. Lorsque la transformation progresse, le revenu de la martensite formée à plus basse température devient moins effectif, ce qui se traduit par une pente plus forte du rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$. Le paramètre de maille moyen a_γ diminue linéairement jusqu'à la température M_s . La pente moyenne mesurée

est de $19.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Nous observons ensuite un écart à la linéarité de a_γ (compression) lorsque la fraction massique de martensite atteint 30 %. L'ensemble de ces évolutions des paramètres de maille moyens montre clairement un lien étroit avec celle associée à la cinétique de transformation martensitique. Ainsi, la cinétique lente de la transformation martensitique peut en partie être liée à l'auto-revenu de la martensite au cours du refroidissement. Le changement de cinétique au voisinage de 110°C peut quant à lui être en partie associé à un fort état de contrainte dans les deux phases.

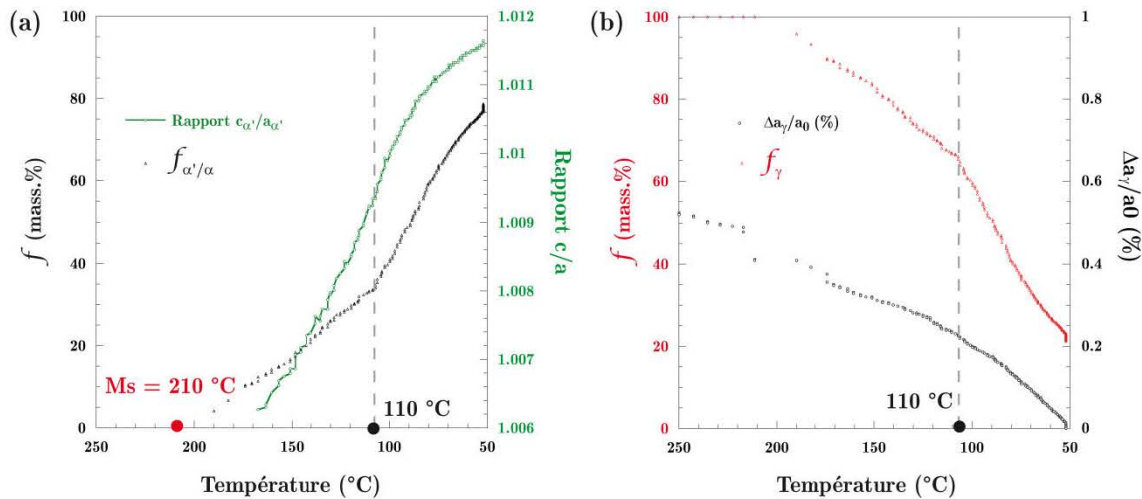


Figure 3.22 : (a) Evolution du rapport c/a de la martensite en fonction de la température et (b) évolution du paramètre de maille moyen relatif de l'austénite en fonction de la température.

➤ Evolution des phases au cours du revenu

Lors du revenu à 500°C , aucune variation notable des fractions massiques de martensite et d'austénite résiduelle n'a été observée en comparaison à celles obtenues après le passage par le froid. En revanche, l'évolution des diffractogrammes au cours du revenu, illustré sur la Figure 3.23, montre l'apparition des intermétalliques NiAl et des carbures. Nous avons identifié des pics de diffraction associés aux carbures de vanadium après 40 minutes de maintien isotherme, tandis que les carbures M_2C et les intermétalliques apparaissent après 2 heures de maintien isotherme. Leur intensité relative augmente continûment avec le temps de maintien isotherme à 500°C , ce qui suggère une augmentation de la quantité de carbures et d'intermétalliques.

Les observations au MEB, après la trempe à l'ambiante consécutive au revenu, révèlent la présence de nitrures d'aluminium facettés, malgré l'absence de pics de diffraction associés sur les diffractogrammes. La taille de ces nitrures dépasse allègrement le micron et peut atteindre une dizaine de micron. Il est à noter que des observations faites sur un échantillon après un traitement d'homogénéisation similaire (sans l'étape de revenu) révèlent également la présence de nitrures d'aluminium à l'issue de la trempe à l'ambiante.

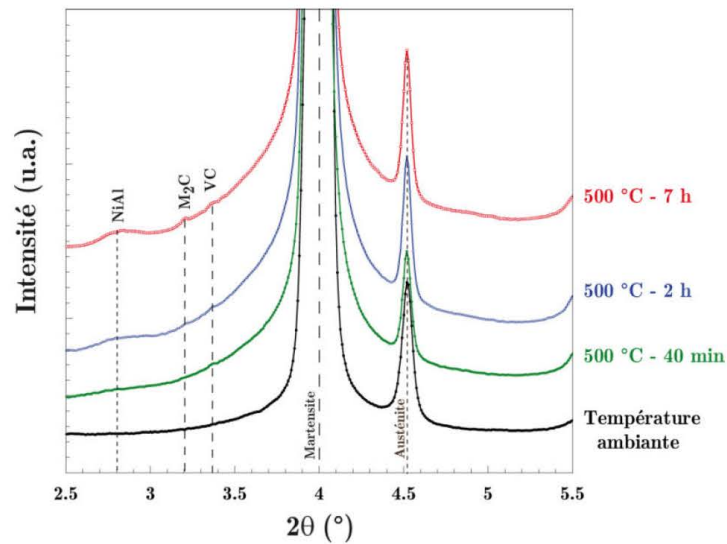


Figure 3.23 : Evolution des diffractogrammes au cours du revenu à 500 °C (0,3 °C/s)

➤ Caractérisation des phases de l'état final d'utilisation

Le traitement thermique imposé, lors de la campagne au synchrotron, a mis en évidence un grand nombre de phases. Cependant leur identification est rendu difficile de par leur faible intensité. Nous avons eu l'occasion lors de cette campagne d'enregistrer un diffractogramme de l'état final d'utilisation. Il est à noter que les conditions du traitement thermomécanique sont tenues confidentielles. Le diffractogramme associé à cet état microstructural final d'utilisation est porté sur la Figure 3.24. Nous avons pu identifier plus distinctement les pics de diffraction associés aux carbures M_2C et VC, ainsi qu'aux intermétalliques B2-NiAl. Néanmoins, nous ne décelons toujours pas la présence des nitrures d'aluminium.

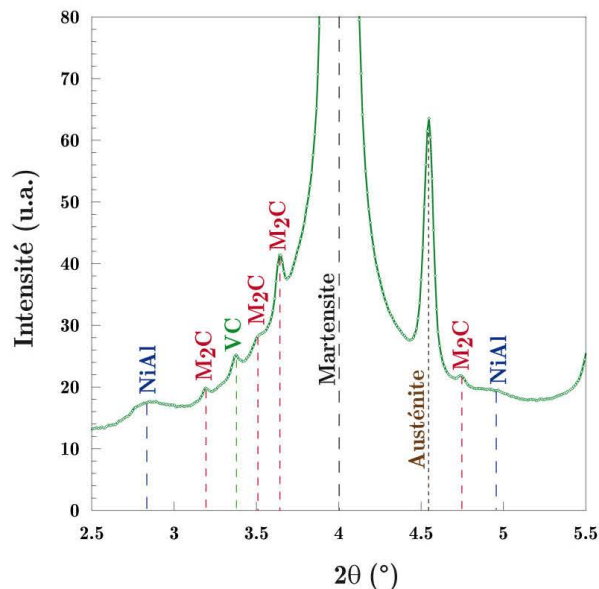


Figure 3.24 : Diffractogramme associé à l'état microstructural final d'utilisation montrant la présence des phases à l'origine du durcissement structural de l'acier ML340™.

3.2.4 Détermination de la température M_s par microscopie confocale à balayage laser

La microscopie confocale à balayage laser est une méthode originale pour l'étude des transformations de phases à haute température car elle permet d'éviter la détérioration de l'image causée par les radiations thermiques. Nous avons réalisé un cycle thermique d'austénitisation à haute température (1350 °C – 1h15) qui avait pour but originel de suivre la dissolution in-situ d'un nitrure d'aluminium. Cependant, la taille du nitrure d'aluminium (environ 10 μm) couplé à un grandissement trop faible au microscope ($\times 200$) n'ont pas été suffisants pour visualiser la dissolution. Néanmoins, nous avons été en mesure de suivre la transformation martensitique lors du refroidissement ($V_r = 10$ °C/min) de l'échantillon (masse de l'échantillon = 70 mg). La Figure 3.25 représente une série de micrographies acquises au cours de l'expérience. Elle illustre les reliefs de surface obtenus au cours de la migration des joints de grains et de la création de macles (a, b et c) ainsi qu'au cours de la transformation martensitique (d, e et f). Le début de la transformation martensitique est ainsi observé à partir de 180 °C (température du thermocouple de la platine chauffante) dans un des grains austénitiques (Figure 3.25 (d)). La transformation dans les grains adjacents a lieu à plus basse température (environ 160 °C) comme le montre les micrographies des Figure 3.25 (e) et (f).

Néanmoins, nous ne connaissons pas l'erreur commise entre la température relevée par le thermocouple de type S, permettant la régulation en température de la platine chauffante, et la température à la surface de l'échantillon. En effet, le thermocouple de régulation est placé en dessous de ce dernier. Cependant, nous pensons raisonnablement que cette erreur n'excède pas la dizaine de degrés au regard de la taille de l'échantillon. Nous constatons que le passage d'une microstructure entièrement austénitique (Figure 3.25 (c)) jusqu'au début de la transformation martensitique (Figure 3.25 (d)) s'effectue très rapidement ($< 1,5$ s) sachant que la vitesse d'acquisition est d'1 image toute les 1,5 secondes. Sur les micrographies de la Figure 3.25, nous constatons que les macles thermiques caractéristiques apparaissent au sein des grains austénitiques au cours du maintien isotherme et pendant le refroidissement. Ainsi, nous pouvons observer que la transformation martensitique qui a lieu dans le premier grain (Figure 3.25 (d)), s'arrête au niveau du joint de macle.

Nous pouvons noter que la température M_s déterminée avec cette expérience est légèrement supérieure à celle déterminée par dilatométrie (175 °C). Plusieurs auteurs [129][130] ont montré que la transformation martensitique en surface se produit à plus haute température par rapport à celle en volume, car elle nécessite moins de force motrice due à une réduction de l'énergie de déformation en surface. Cependant, plusieurs paramètres influant sur la température M_s sont à prendre en compte comme la vitesse de refroidissement depuis le domaine austénitique ainsi que la taille de grains. Ces deux facteurs ne sont pas comparables entre les deux expériences qui ont été réalisées (dilatométrie et microscopie confocale à balayage laser).

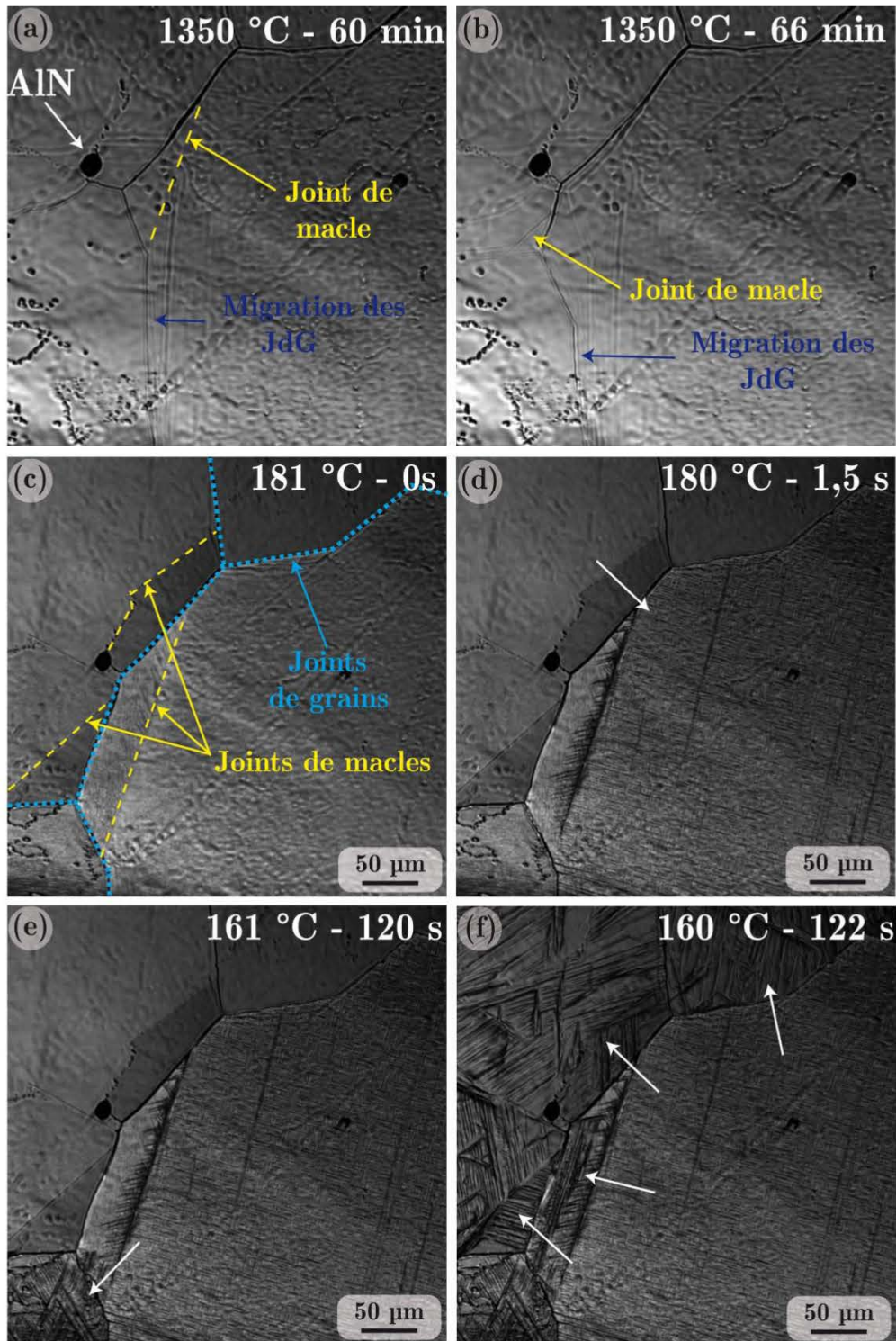


Figure 3.25 : Micrographies obtenues par microscopie confocale à balayage laser montrant, via les reliefs de surface, la progression de la transformation martensitique en fonction de la température et du temps – les flèches blanches montrent dans quels grains a eu lieu la transformation martensitique – on peut relever la formation de macles thermique.

3.3 Dissolution des AlN

3.3.1 Conditions d'équilibre et solvus des AlN

3.3.1.1 Approche expérimentale

Pour une meilleure compréhension de la formation des nitrures d'aluminium dans l'acier ML340™, il est nécessaire de connaître leur domaine de stabilité en température. Pour cette raison, des échantillons à l'état brut de réception ont été chauffés à une vitesse de 5 °C/min puis maintenus 24 h à différentes températures. A l'issue de chaque maintien isotherme, les échantillons ont été trempés à l'eau pour figer l'état de précipitation. La Figure 3.26 présente l'évolution de la fraction massique d'AlN en fonction de la température de maintien isotherme.

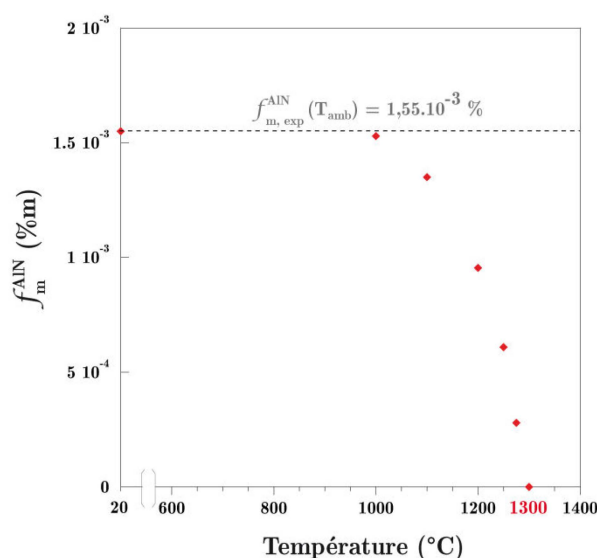


Figure 3.26 : Evolution de la fraction massique d'AlN expérimentale en fonction de la température à l'issue de maintiens isothermes de 24 h.

Nous pouvons constater que la fraction massique d'AlN reste constante jusqu'à 1000 °C. Ensuite, elle décroît continûment au-delà de 1000 °C. La dissolution complète des AlN est estimée entre 1275 °C et 1300 °C. Cette dissolution complète des AlN à l'état solide conforte les observations faites sur le barreau de solidification dirigée qui n'ont pas révélé d'AlN dans l'intervalle de solidification.

3.3.1.2 Comparaison avec l'équilibre thermodynamique

Les résultats expérimentaux ont été comparés avec les valeurs d'équilibre calculées avec le logiciel ThermoCalc® [55] et la base de données TCFE7 qui utilise l'approche CALPHAD [131]. A partir de cette base de données, nous avons retenu la phase FCC_A1 qui désigne aussi bien l'austénite que les carbures de structures cubiques à faces centrées, la phase BCC_A1 pour la ferrite ainsi que la phase AlN et nous avons considéré la composition chimique nominale de l'acier. Nous avons reporté sur la Figure 3.27 l'évolution calculée de la fraction massique d'AlN à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et celle obtenue expérimentalement. Une très bonne corrélation est constatée entre l'évolution de la

fraction massique d'AlN mesurée expérimentalement et celle obtenue à l'équilibre thermodynamique avec le logiciel ThermoCalc[®]. Nous constatons que la totalité de l'azote est précipité sous forme d'AlN à température ambiante puisque la fraction massique d'AlN est de $1,61.10^{-3}$ %.

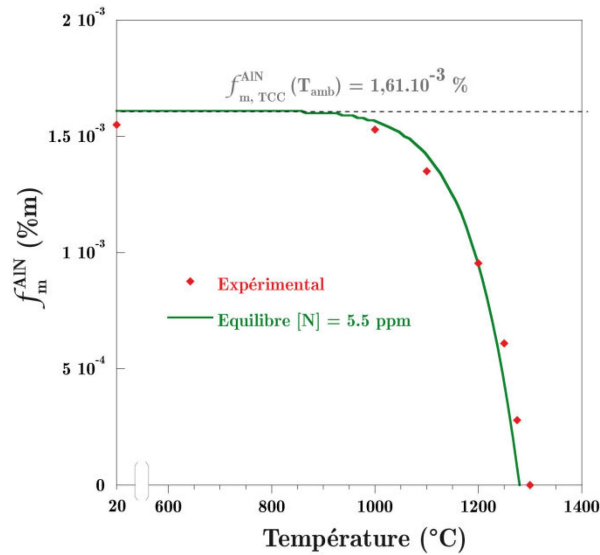


Figure 3.27 : Evolution de la fraction massique d'AlN obtenue expérimentalement en fonction de la température à l'issue de maintiens isothermes de 24 h – Comparaison à un calcul à l'équilibre thermodynamique obtenu avec ThermoCalc[®].

La température du solvus des AlN calculée est de 1280 °C. A partir des valeurs expérimentales, nous avons établi l'expression du produit de solubilité des AlN dans la matrice. Historiquement, les métallurgistes utilisent l'équation :

$$\log k_s = \log [Al(\%m)].[N(\%m)] = A - (B/T) \quad 3.4$$

Où A et B sont des constantes, T représente la température en Kelvin et les teneurs en aluminium et en azote en solution solide dans la matrice sont exprimées en pourcentage massique. A partir de la fraction massique d'AlN expérimentale, nous pouvons accéder aux teneurs massiques en aluminium et en azote dissoutes dans la matrice austénitique. De cette façon, l'expression du produit de solubilité des AlN dans l'austénite dans le cas de l'acier ML340[™] s'exprime par l'équation suivante :

$$\log k_s = 2,472 - 8775/T \quad 3.5$$

3.3.2 Cinétique de dissolution des AlN

Expérimentalement, nous avons considéré un temps de maintien isotherme de 24 h à 1300 °C pour dissoudre complètement les AlN lorsque l'échantillon est enfourné directement dans le four. Ce temps peut paraître surprenant au vu de la température de maintien isotherme considérée. De fait, nous avons simulé la cinétique de dissolution des AlN à l'aide du logiciel Dictra[™] [132] pour appréhender le temps de maintien isotherme à 1300 °C nécessaire à la dissolution totale des AlN. L'approche utilisée dans le logiciel Dictra[™] permet de prendre en compte le champ de concentration qui entoure le précipité et de résoudre les équations de la diffusion dans des systèmes multiconstitués avec l'hypothèse de l'équilibre

local à l'interface entre le précipité et la matrice. Cependant, cet outil de simulation est limité, entre autres, à une description de système à une dimension et la base de données cinétique (MobFe2) est limitée en comparaison à celle thermodynamique (TCFe7). AlN est un composé défini stœchiométrique, il n'y a donc pas de diffusion au sein du précipité. De plus, le logiciel ne prévoit ni la forme (fixée) des précipités ni leur dispersion mais calcule uniquement la répartition des éléments au sein de chaque phase et la proportion des phases.

Pour notre calcul de dissolution des AlN, nous avons pris une géométrie sphérique (Figure 3.28) avec un maillage plus fin au niveau de l'interface AlN/austénite. Nous avons considéré un précipité d'AlN avec un rayon de 5 μm car il correspond au plus gros précipité observé à l'état brut de réception. Pour définir le rayon de l'austénite, nous avons calculé la fraction volumique d'AlN à l'équilibre thermodynamique à 1000 $^{\circ}\text{C}$ (température de début de dissolution des AlN). Nous avons ensuite calculé le rayon de l'austénite pour respecter cette fraction volumique à l'équilibre thermodynamique. Le rayon d'austénite ainsi déterminé pour le calcul est égal à 176 μm , ce qui correspond à une fraction volumique d'AlN à l'équilibre thermodynamique à 1000 $^{\circ}\text{C}$ de $1,55 \cdot 10^{-3} \%$. Nous avons imposé dans le calcul un chauffage à partir de 1000 $^{\circ}\text{C}$ jusqu'à 1300 $^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un maintien isotherme de 3 heures à 1300 $^{\circ}\text{C}$.

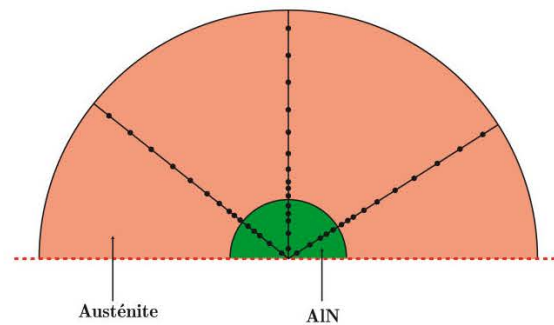


Figure 3.28 : Représentation schématique du modèle de dissolution imposé dans le logiciel DICTRA™ pour simuler la cinétique de dissolution des AlN.

Les résultats obtenus avec le logiciel DICTRA™ au cours de la dissolution lors du traitement thermique imposé est présenté sur la Figure 3.29. Sur cette figure, l'évolution de la fraction massique d'AlN est représentée en fonction du temps, ainsi que le cycle thermique imposé lors du calcul. Nous pouvons constater que la dissolution des AlN est quasi complète à l'issue du chauffage puisque nous obtenons une fraction massique d'environ $4 \cdot 10^{-4} \%$. Pour observer une dissolution complète des AlN, il faut attendre globalement 1 heure à 1300 $^{\circ}\text{C}$. En conclusion, nous sommes très éloignés du temps que nous avons imposé expérimentalement pour dissoudre complètement les AlN.

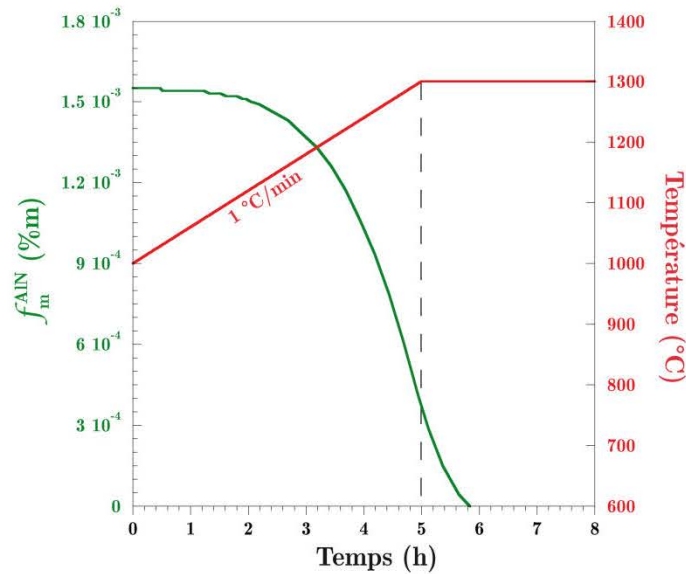


Figure 3.29 : Evolution calculée de la fraction massique d'AlN en fonction du temps (vert) au cours d'un traitement thermique (rouge). Simulation effectuée avec le logiciel Dictra™.

Suite à cette simulation numérique qui prédit une dissolution complète des AlN après un maintien isotherme d'1 h à 1300 °C, nous avons décidé d'imposer des conditions de traitement thermique relativement similaire sur un échantillon depuis l'état brut de réception. Le traitement thermique, réalisé sur le dilatomètre thermomécanique (DITHEM), est présenté sur la Figure 3.30. Nous avons effectué un chauffage rapide (15 °C/min) depuis la température ambiante jusqu'à 1000 °C. Pour cette gamme de température, la dissolution des AlN n'est pas effective. Nous avons ensuite imposé une vitesse de chauffage de 1 °C/min jusqu'à 1300 °C et un maintien isotherme de 2 h à cette température. Pour finir, nous avons trempé l'échantillon à l'hélium pour figer l'état de précipitation des AlN.

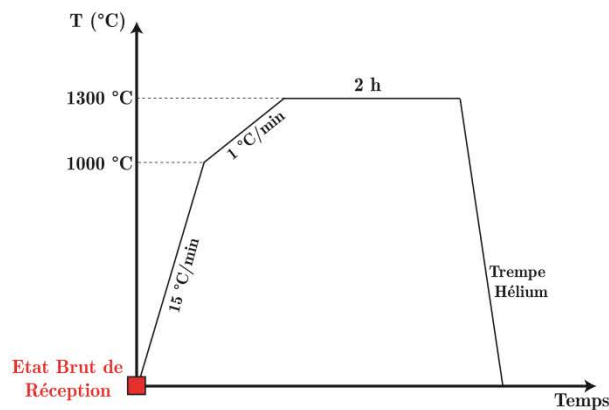


Figure 3.30 : Cycle thermique réalisé sur le DITHEM depuis l'état brut de réception.

La Figure 3.31 présente deux exemples de micrographies MEB obtenues à l'issue de la trempe. Contrairement à ce qui est prédit par le calcul cinétique, la dissolution des AlN n'est pas complète après 2 h de maintien isotherme à 1300 °C. Nous pensons que les AlN non dissous sont ceux dont la taille est la plus importante à l'état brut de réception. Comme illustré sur la micrographie de la Figure 3.31 (a), nous notons également la présence de cavités autour des AlN et parfois des résidus d'OP-S emprisonnés dans ces cavités. Sur la

micrographique de la Figure 3.31 (b), les deux précipités d'AlN non dissous sont entourés par un halo de matrice.

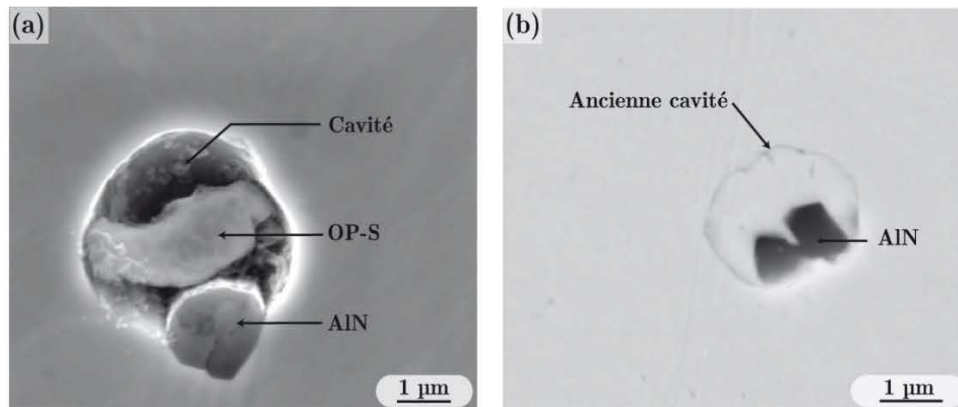


Figure 3.31 : Micrographies MEB, obtenues à l'issue de la trempe consécutive au maintien isotherme de 2 h à 1300 °C, montrant la présence d'AlN entourés de cavités.

Pour tenter d'expliquer la formation de ces cavités autour des AlN de taille importante, nous avons porté notre attention sur les coefficients de dilatation thermique de l'austénite et de l'AlN. Le coefficient de dilatation thermique de chacune des phases en fonction de la température a été calculé à l'aide du logiciel ThermoCalc® (Figure 3.32). Nous constatons que le coefficient de dilatation thermique de l'AlN est environ 3 fois inférieur à celui de l'austénite quelle que soit la température considérée.

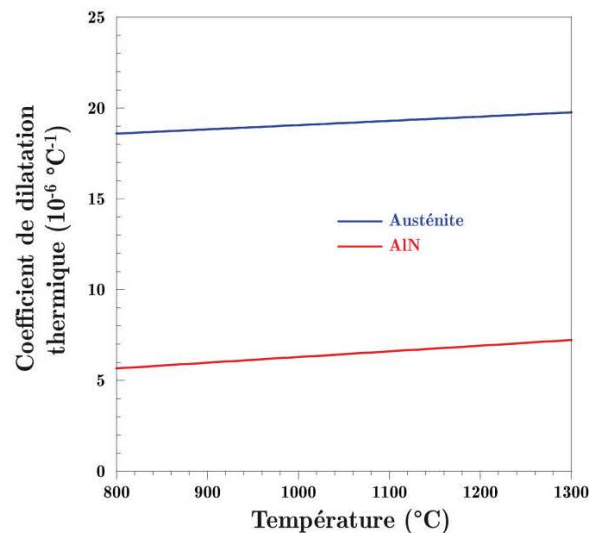


Figure 3.32 : Evolution des coefficients de dilatation thermique de l'austénite et d'AlN en fonction de la température (valeurs calculées avec le logiciel ThermoCalc®).

A partir de ce constat, nous avons cherché à estimer les contraintes internes d'origine thermique dans AlN en utilisant le modèle d'Eshelby [133] modifié dans le cas d'un volume fini. Nous avons considéré un précipité AlN sphérique entouré par une coquille de matrice austénitique. Nous avons négligé la relaxation plastique des contraintes lors du chauffage ou du refroidissement du système. De fait, la contrainte résiduelle dans AlN lors du chauffage

depuis 800 °C jusqu'à 1300 °C, c'est-à-dire en considérant uniquement le domaine austénitique, est donné par l'équation suivante [134]:

$$\sigma_p = \frac{(\alpha_m - \alpha_p)\Delta T}{\left[\frac{0,5(1+\nu_m) + (1-2\nu_m)f}{E_m(1-f)} + \frac{(1-2\nu_p)}{E_p} \right]} \quad 3.6$$

Où α est le coefficient de dilatation thermique, ν le coefficient de Poisson, E le module de Young, f la fraction volumique d'AlN, ΔT la variation de température lors du chauffage, et les indices m et p renvoient respectivement à la matrice et au précipité. Les paramètres utilisés dans ce calcul sont résumés dans le Tableau 3.5. Dans la gamme de température reportée sur la Figure 3.32, allant de 800 °C à 1300 °C, nous considérons que les coefficients de dilatation thermique sont constants. Ainsi, pour cette gamme de température, le coefficient de dilatation thermique de l'austénite est en moyenne égal à $19,5 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ tandis que celui du précipité AlN est en moyenne égal à $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$.

Propriétés	Austénite	AlN
Module d'Young (GPa)	190	310
Coefficient de Poisson	0,3	0,25 [135]
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})	19,5	6,5

Tableau 3.5 : Propriétés mécaniques et thermophysique de l'austénite et de l'AlN

A partir des valeurs ci-dessus et en considérant une fraction volumique d'AlN égale à $7,4 \cdot 10^{-5}$ et un $\Delta T = -500 \text{ °C}$, nous pouvons calculer via l'équation (3.6) que $\sigma_p = -1290 \text{ MPa}$. Cette valeur calculée est très nettement supérieure à la contrainte maximale des AlN qui est estimée à 225 MPa à 1300 °C [136]. On peut donc s'attendre à une fragmentation des AlN par la création de fissures qui peuvent également se propager à l'interface entre AlN et la matrice comme le montre la micrographie de la Figure 3.33 (b). La décohésion partielle de l'interface entre AlN et la matrice limite les échanges chimiques. La dissolution des AlN est effective uniquement aux endroits présentant une interface avec la matrice (Figure 3.33 (c) et (d)). Par conséquent, on assiste, lors de la dissolution des AlN, à un déplacement de l'enveloppe externe des AlN, en décohésion avec la matrice. Cet effet sera d'autant plus marqué que le précipité sera de forte taille. Au cours de la dissolution, une cavité se crée entre la matrice et AlN. Au cours du maintien isotherme prolongé à 1300 °C, le fluage de la matrice opère ($T > 0,8 T_f$), permettant ainsi de créer de nouveau une interface matrice/matrice (Figure 3.33 (e)) ou matrice/AlN (Figure 3.31 (b)). A l'issue du maintien isotherme de 24 h à 1300 °C, nous constatons alors qu'il ne subsiste plus aucune cavité (Figure 3.33 (f)). La présence de ces cavités est à l'origine du ralentissement de la cinétique de dissolution des AlN.

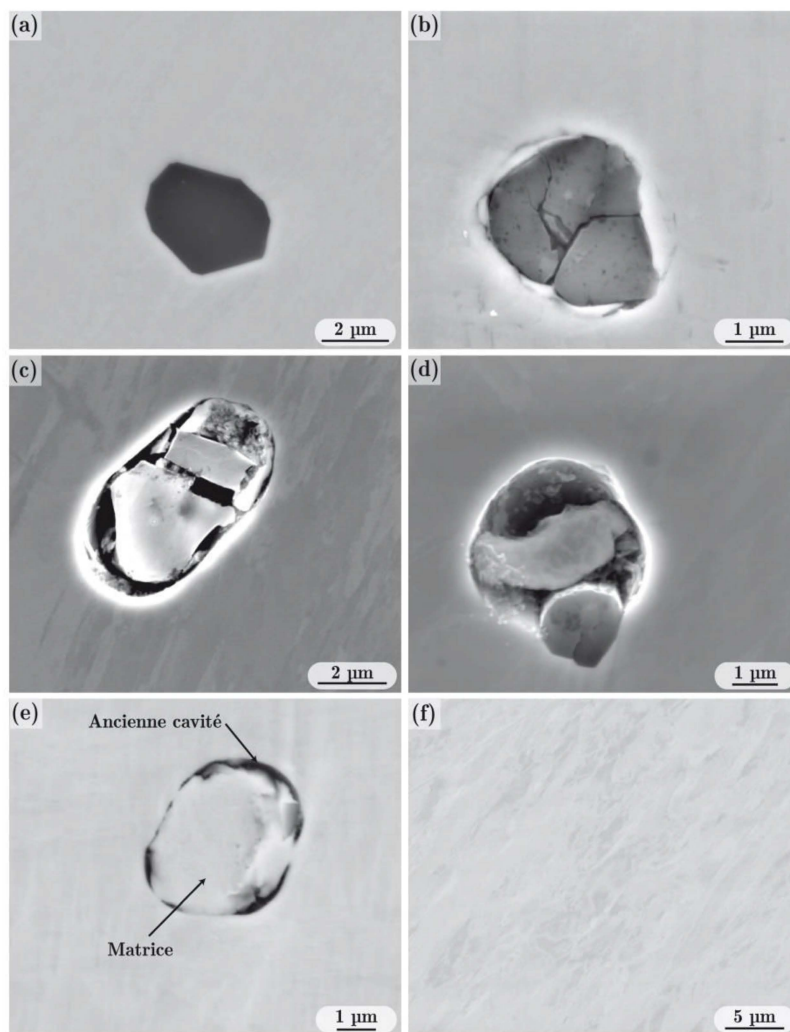


Figure 3.33 : Micrographies MEB obtenues à l'issue du refroidissement et montrant le processus de dissolution des AlN avec le temps et la température de maintien isotherme (a) état brut de réception, (b) 1250 °C – 2h, (c) 1300 °C – 1h, (d) 1300 °C – 2h, (e) 1300 °C – 10 h et (f) 1300 °C – 24 h.

3.4 Synthèse

Malgré les précautions prises au cours de l'élaboration de l'acier maraging ML340™ (VIM puis double refusion VAR) dans le but d'obtenir un matériau très « propre », la présence d'azote résiduel en très faible quantité entraîne la précipitation d'AlN. Les observations métallographiques ont mis en exergue des morphologies diverses et variées des AlN, très facettés, avec des tailles dépassant largement le micron. Ces morphologies facettées des AlN sont des sites d'amorçage préférentiels à la rupture lors d'essais de fatigue. La caractérisation chimique et structurale des AlN réalisée à la fois sur des poudres issues de la dissolution chimique sélective et sur l'état massif a permis de décrire la structure cristallographique hexagonale des précipités, avec un ration 1:1 en pourcentage atomique (Al et N) et de montrer l'absence d'élément chimique en substitution de l'aluminium. Cette structure cristallographique hexagonale des AlN explique en partie la difficulté des AlN à germer dans une matrice austénitique cubique à faces centrées. La présence d'AlN de grandes tailles combinée à une fraction massique très faible ne permet pas de réaliser une quantification, et même une détection, par des analyses DRX au synchrotron. En revanche, ces analyses ont

permis de déceler un grand nombre de phases ainsi que leur domaine d'existence en température au cours d'un traitement d'homogénéisation et de revenu. Ainsi, les points de transformation de cet acier (M_s , Ac1 et Ac3) déterminés par cette méthode sont semblables à ceux obtenus par dilatométrie à l'exception de la température de début de transformation martensitique (M_s) qui est légèrement supérieure à celle mesurée par dilatométrie. La taille importante et le faible numéro atomique des AlN nous ont conduits à utiliser une méthode automatisée par analyse d'images au MEB (en mode BSE) couplée à des analyses chimiques pour mesurer les grandeurs microstructurales relatives aux AlN. Les premières mesures effectuées sur l'état brut de réception ont montré tout d'abord une bonne homogénéité de l'état de précipitation des AlN en fonction de la zone de prélèvement sur la billette. Très peu de précipités, mais de grandes tailles, sont observés avec une fraction massique d'AlN mesurée très faible ($1,55 \cdot 10^{-3} \%$). Ces mesures nous permettent d'affirmer que la solubilité en azote dans la matrice est extrêmement faible à basse température puisque la teneur en azote nécessaire pour former cette fraction massique est comparable à la teneur nominale en azote dans l'acier ML340™. Si la zone de prélèvement sur la billette n'a que très peu d'influence sur les mesures des grandeurs microstructurales, ce n'est pas le cas concernant le sens de prélèvement sur la billette. En effet, les AlN observés dans le sens longitudinal, c'est-à-dire parallèle au fibrage de la billette, ont un diamètre moyen plus important et une forme plus allongée en comparaison au sens transversal. Cela suppose une direction de croissance des AlN parallèle au fibrage. Cela suppose aussi que la précipitation des AlN a eu lieu à haute température lors des différentes opérations de forgeage, probablement sur les anciens joints de grains austénitiques issus de ce forgeage. Cette distribution hétérogène des AlN laisse penser que la précipitation a lieu uniquement à l'état solide. En effet, les expériences de solidification dirigée montrent que les AlN ne se forment pas dans l'intervalle de solidification. La température du solvus des AlN est comprise entre 1275 °C et 1300 °C et cet intervalle est en accord avec la valeur calculée à l'aide du logiciel ThermoCalc® (1280 °C). D'ailleurs, nous constatons une bonne corrélation entre l'évolution de la fraction massique d'AlN mesurée expérimentalement et celle obtenue à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température de maintien isotherme (24 heures). Ainsi, l'évolution de la fraction massique expérimentale montre que la dissolution des AlN est effective seulement à partir de 1000 °C ce qui conforte notre hypothèse selon laquelle la précipitation des AlN a lieu à haute température. La simulation effectuée avec le logiciel DICTRA® afin d'appréhender le temps de maintien isotherme à 1300 °C nécessaire à la dissolution complète des AlN a montré qu'une heure de maintien isotherme à cette température est suffisante. La réalité est toute autre puisque nous avons constaté la présence de cavité autour des précipités AlN de grande taille qui ralentit notablement le processus de dissolution. Pour s'affranchir de ce phénomène, nous avons donc réalisé un maintien isotherme à 1300 °C pendant 24 h pour obtenir une microstructure exempte d'AlN. Ce phénomène n'a pas été évoqué dans la littérature puisque les AlN rencontrés dans les différents travaux cités dans le chapitre I sont généralement de petites tailles ($< 1 \mu\text{m}$).

Ce chapitre nous a donc permis de répondre à certaines questions restées en suspens à l'issue du chapitre bibliographique (structure cristallographique, taille et morphologie des AlN, quantification des AlN). La mise au point d'une microstructure exempte d'AlN est une étape cruciale pour la suite de nos travaux afin d'étudier l'influence des paramètres

thermomécaniques sur la cinétique de précipitation des AlN. Il s'agit alors de comprendre l'origine des AlN de grande taille pour pouvoir par la suite réduire notablement la taille de ces AlN.

Chapitre 4

Cinétique de précipitation des AlN au cours de traitements thermiques

Dans le chapitre précédent, nous avons souligné l'importance de l'histoire thermomécanique sur les grandeurs microstructurales. Cependant, la complexité du chemin thermomécanique ne permet pas d'expliquer pourquoi les précipités AlN ont une taille très grande. Pour appréhender les mécanismes de formation des AlN, nous avons mis en œuvre différentes techniques de caractérisation et d'analyse pour conduire des études et des analyses quantitatives à plusieurs échelles et pour différents modes de chauffage (anisotherme et isotherme) en tentant à chaque étape d'explicitier les processus mis en jeu et d'extraire de nos expérimentations les données quantitatives pertinentes. Nous avons tout d'abord étudié la précipitation des AlN au cours du refroidissement depuis un état au-dessus de la température du solvus des AlN. Cette étude préalable nous a permis d'aborder plus facilement les mécanismes de formation des AlN en condition isotherme depuis un état au-dessus de la température du solvus des AlN. L'ensemble de ce travail a permis de proposer un chemin thermique pour réduire considérablement la taille des précipités à l'équilibre thermodynamique et sera présenté dans ce chapitre.

4.1 Précipitation des AlN depuis la haute température

4.1.1 Précipitation au cours d'un refroidissement en continu

Dans cette partie, nous avons cherché à évaluer la vitesse de refroidissement minimale pour éviter la précipitation des AlN ainsi que l'impact de la vitesse de refroidissement sur la cinétique de précipitation des AlN. Pour ce faire, nous avons imposé différentes vitesses de refroidissement depuis un état exempt d'AlN (température au-dessus du solvus des AlN).

Pour évaluer la vitesse de refroidissement minimale afin d'éviter la précipitation des AlN, nous avons imposé des vitesses de refroidissement dites rapide à l'aide du dispositif Dithem (dilatometre thermomécanique). Etant donné que le dispositif Dithem n'est pas adapté pour des temps de maintien prolongés à haute température, nous avons au préalable réalisé un maintien isotherme de 24 heures à 1300 °C dans le four tubulaire à résistance (Carbolite®) suivi d'une trempe à l'eau. Nous avons ensuite, à l'aide du dispositif Dithem, imposé un chauffage rapide (4 °C/s) jusqu'à 1300 °C suivi d'un maintien isotherme pendant 10 minutes afin de dissoudre les précipités AlN formés au cours du chauffage. A l'issue de ce maintien isotherme, nous avons fait varier la vitesse de refroidissement jusqu'à la température ambiante pour une gamme comprise entre 5 °C/s et 10 °C/min. Les cycles thermiques imposés sont illustrés sur la Figure 4.1.

Pour évaluer l'impact de la vitesse de refroidissement sur la cinétique de précipitation des AlN, nous avons imposé des vitesses de refroidissement dites lentes. Pour cette gamme de vitesses de refroidissement, nous avons utilisé uniquement le four tubulaire à résistance (Carbolite®). Les échantillons sont maintenus 24 heures à 1300 °C puis refroidis de manière contrôlée avec des vitesses de refroidissement de 0,13 °C/min jusqu'à 900 °C et 0,5 °C/min jusqu'à 800 °C. La vitesse de refroidissement des échantillons est ensuite contrôlée par l'inertie du four. Les cycles thermiques imposés sont illustrés sur la Figure 4.2.

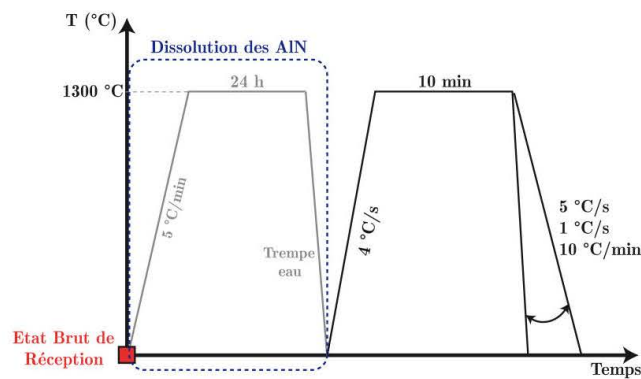


Figure 4.1 : Cycles thermiques effectués pour déterminer la vitesse de refroidissement minimale afin d'éviter la précipitation des AlN.

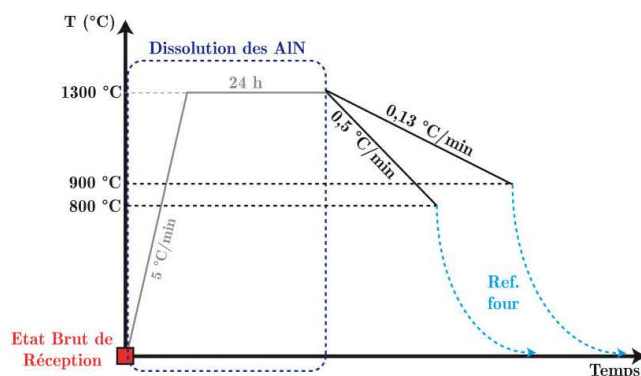


Figure 4.2 : Cycles thermiques effectués dans le four Carbolite® en imposant des vitesses de refroidissement lentes à l'issue de la remise en solution des AlN à 1300 °C.

4.1.1.1 Détermination de la vitesse de refroidissement critique pour éviter la précipitation des AlN

Pour la vitesse de refroidissement de 5 °C/s, les observations au MEB n'ont pas révélé la présence d'AlN. A l'inverse, pour des vitesses de refroidissement plus faible (1 °C/s et 10 °C/min), des AlN ont été observés comme le montre la Figure 4.3. De fait, la vitesse de refroidissement minimale pour éviter la précipitation de la phase AlN est comprise entre 1 °C/s et 5 °C/s.

D'un point de vue qualitatif, nous pouvons constater que la vitesse de refroidissement impacte notablement la taille des précipités AlN. En effet, les précipités AlN ont globalement une taille plus importante dans le cas de la vitesse de refroidissement la plus lente (10 °C/min) comme le montre les Figure 4.3 (c) et (d) en comparaison aux Figure 4.3 (a) et (b) correspondantes à une vitesse de refroidissement de 1 °C/s. Deux types de morphologies ont été rencontrés : des bâtonnets et des cuboïdes. Il est à noter que nous n'avons pas été en mesure de quantifier les grandeurs microstructurales car leurs tailles respectives sont trop petites.

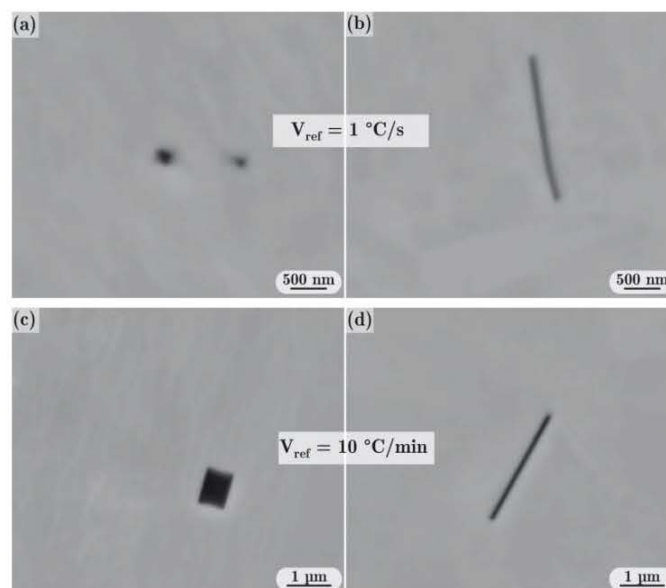


Figure 4.3 : Micrographics MEB obtenues à l'issue du refroidissement depuis 1300 °C pour (a), (b) $V_{ref} = 1 \text{ °C/s}$ et (c), (d) $V_{ref} = 10 \text{ °C/min}$.

4.1.1.2 Impact de la vitesse de refroidissement

La Figure 4.4 (a) et la Figure 4.4 (b) présentent respectivement la taille typique des AlN à l'issue d'un refroidissement avec une vitesse de 0,5 °C/min et 0,13 °C/min. Nous pouvons constater de nouveau que la taille des AlN est fortement impactée par la vitesse de refroidissement.

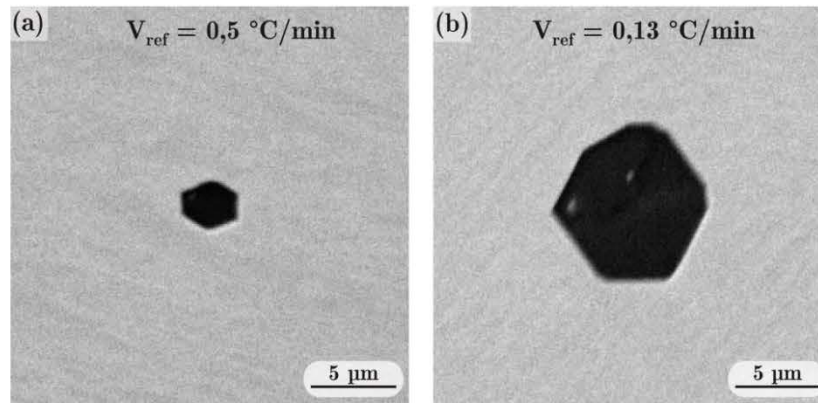


Figure 4.4 : Micrographies MEB à l'issue du refroidissement pour (a) $V_{\text{Ref}} = 0,5 \text{ °C/min}$ et (b) $V_{\text{Ref}} = 0,13 \text{ °C/min}$.

Au regard de la taille des précipités ($> 1 \text{ }\mu\text{m}$), les grandeurs microstructurales relatives aux AlN ont pu être quantifiées. Ainsi, la fraction massique, la densité surfacique (nombre de particules par unité de surface) et le diamètre équivalent moyen sont reportés dans le Tableau 4.1. Ces grandeurs microstructurales sont comparées à celles obtenues à l'état brut de réception. La fraction massique de précipités AlN mesurée à l'issue des deux refroidissements est environ deux fois inférieure à celle obtenue à l'état brut de réception. De fait, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint malgré des vitesses de refroidissement lentes. Nous confirmons ensuite que la taille des AlN est fortement impactée par la vitesse de refroidissement. En effet, le diamètre équivalent moyen des AlN dans le cas de la vitesse de refroidissement de $0,13 \text{ °C/min}$ est largement supérieur ($4,5 \text{ }\mu\text{m}$) à celui obtenu pour une vitesse de refroidissement de $0,5 \text{ °C/min}$ ($2,9 \text{ }\mu\text{m}$). A l'inverse, la densité de particules augmente significativement lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Cependant, cette densité de particules reste extrêmement faible. L'échantillon traité thermiquement avec une vitesse de refroidissement de $0,5 \text{ °C/min}$ a fait l'objet d'une étude approfondie en ce qui concerne la mesure des grandeurs microstructurales. Les résultats de cette étude sont reportés dans l'annexe C.

V_{Ref} (°C/min)	Fraction massique (%)	Densité (#.mm ⁻²)	d.e.m.* (µm)
0,5	$7,9 \cdot 10^{-4}$	4,6	2,9
0,13	$7,7 \cdot 10^{-4}$	1,6	4,5
Etat brut de réception (sens longitudinal)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	9,9	2,5

* diamètre équivalent moyen

Tableau 4.1 : Grandeurs microstructurales des AlN obtenues par analyse d'images automatisée au MEB en fonction de la vitesse de refroidissement – comparaison avec les valeurs à l'état brut de réception (sens longitudinal).

Les distributions en taille des AlN sont reportées sur la Figure 4.5 et comparées à la distribution en taille obtenue à l'état brut de réception. La distribution en taille associée à la vitesse de refroidissement la plus lente (0,13 °C/min) est décalée vers des diamètres équivalents plus élevés par rapport à la vitesse de refroidissement de 0,5 °C/min. Nous pouvons également constater que la distribution en taille, après avoir imposé une vitesse de refroidissement de 0,5 °C/min, est comparable à celle à l'état brut de réception : seule la densité surfacique diffère.

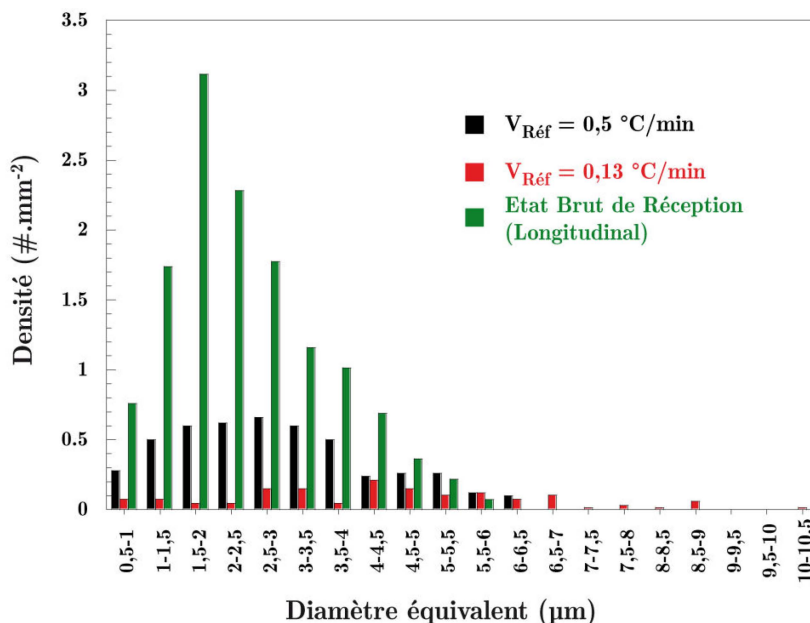


Figure 4.5 : Distributions en taille des AlN en fonction de la vitesse de refroidissement depuis 1300 °C (rouge et noir) comparée à celle obtenue à l'état brut de réception dans le sens longitudinal (vert).

Ce panel étendu de vitesses de refroidissement depuis la température de remise en solution des AlN a mis en exergue un effet marqué sur la cinétique de précipitation des AlN au cours d'un refroidissement en continu. En effet, si aucun précipité n'est décelable pour une vitesse de refroidissement égale à 5 °C/s, le diamètre équivalent moyen des AlN atteint 4,5 µm dans le cas d'une vitesse de refroidissement égale à 0,13 °C/min. Par ailleurs, même en imposant une vitesse de refroidissement très lente (0,13 °C/min), la fraction massique d'AlN à l'équilibre thermodynamique à température ambiante est loin d'être atteinte et la taille des AlN est très grande. En d'autres termes, il est impossible de réduire notablement la taille des AlN tout en étant proche de l'équilibre thermodynamique au cours d'un refroidissement continu depuis un état exempt d'AlN. L'ensemble de ces résultats expérimentaux suppose que la force motrice chimique de germination est très faible malgré un sous refroidissement important. Par conséquent, il faudrait des longueurs de diffusion très grandes pour espérer atteindre l'équilibre thermodynamique.

4.1.2 Précipitation en conditions isothermes

Dans cette partie, la cinétique de précipitation des AlN depuis la température de mise en solution a été étudiée au cours de refroidissement interrompus suivis de maintiens isothermes

à différentes températures. La vitesse de refroidissement avant maintien isotherme, le temps de maintien isotherme et la température de maintien isotherme ont fait l'objet d'une analyse approfondie.

4.1.2.1 Effet de la vitesse de refroidissement avant maintien isotherme

A l'issue de la remise en solution des AlN (1300 °C pendant 24 h), trois vitesses de refroidissement (1, 5 et 10 °C/min) ont été imposées avant un maintien isotherme de 24 h à 1000 °C suivi d'une trempe à l'eau. Les chemins thermiques sont schématisés sur la Figure 4.6.

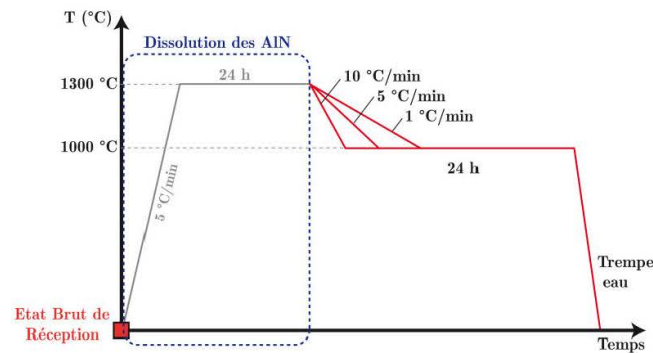


Figure 4.6 : Cycles thermiques effectués pour étudier l'influence de la vitesse de refroidissement préalable à un maintien isotherme à 1000 °C pendant 24 h suivi d'une trempe à l'eau.

Dans le Tableau 4.2, sont reportés la fraction massique, la densité surfacique et le diamètre équivalent moyen, en fonction de la vitesse de refroidissement. La fraction massique d'AlN mesurée est sensiblement égale quelle que soit la vitesse de refroidissement. Encore une fois, il est intéressant de signaler que la fraction massique à l'équilibre thermodynamique prédite par ThermoCalc® à cette température ($1,56.10^{-3}$ %) n'est toujours pas atteinte malgré un temps de maintien isotherme à 1000 °C très long (24 h). Un effet marqué de la vitesse de refroidissement sur la densité de particules et sur le diamètre équivalent moyen est mis en exergue. En effet, lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la densité surfacique augmente tandis que le diamètre équivalent moyen décroît.

$V_{\text{Réf}}$ (°C/min)	Fraction massique (%)	Densité (#.mm ⁻²)	d.c.m. (µm)
1	$1,07.10^{-3}$	9	2,5
5	$1,11.10^{-3}$	24	1,6
10	$1,11.10^{-3}$	41	1,2

Tableau 4.2 : Evolution des grandeurs microstructurales relatives aux AlN en fonction des 3 vitesses de refroidissement avant un maintien isotherme à 1000 °C pendant 24 h.

Notons que dans le cas de la vitesse de refroidissement la plus rapide (10 °C/min), les observations au MEB ont révélé la présence d'AlN lorsque l'échantillon est trempé directement après l'étape de refroidissement sans subir le maintien isotherme de 24 h à 1000 °C. De part l'ensemble de ces résultats, nous pouvons conclure qu'une vitesse de refroidissement rapide permet d'augmenter notablement la force motrice de germination entraînant ainsi une plus forte densité de précipités. Cependant, cette force motrice chimique de germination reste faible au regard de la densité de précipités par unité de surface. La vitesse de refroidissement a également un impact significatif sur la distribution en taille des AlN, comme le montre la Figure 4.7.

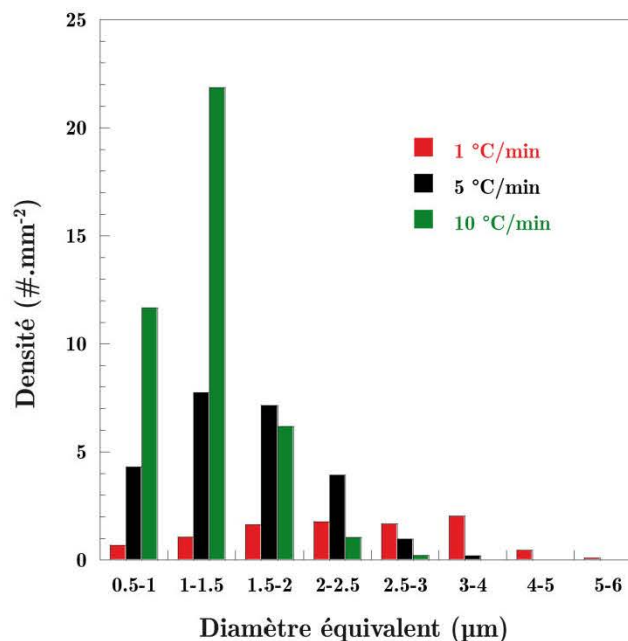


Figure 4.7 : Evolution de la distribution en taille des AlN en fonction de la vitesse de refroidissement avant un maintien isotherme à 1000 °C pendant 24 h.

Pour la vitesse de refroidissement la plus élevée (10 °C/min), les précipités sont globalement de plus petite taille et la distribution en taille est moins dispersée. Le mode et la dispersion des distributions en taille des AlN augmentent conjointement lorsque la vitesse de refroidissement diminue en raison de la croissance des nitrures AlN.

4.1.2.2 Effet du temps de maintien isotherme

Chaque échantillon a d'abord été maintenu à 1300 °C pendant 24 h pour dissoudre les AlN puis refroidi lentement (1 °C/min) jusqu'à 1200 °C. Après différents temps de maintien isotherme à cette température (1 h, 12 h et 24 h), les échantillons ont été trempés à l'eau jusqu'à l'ambiante. Les traitements thermiques réalisés sont illustrés sur la Figure 4.8.

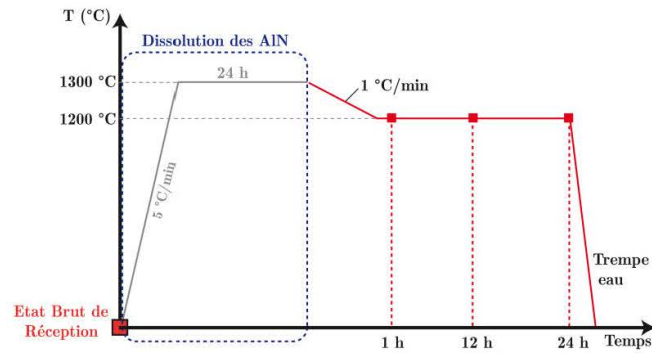


Figure 4.8 : Cycles thermiques effectués pour étudier l'influence du temps de maintien isotherme à 1200 °C après un refroidissement de 1 °C/min.

La fraction massique et la densité surfacique d'AlN augmentent continûment avec le temps de maintien isotherme comme nous pouvons le constater avec les valeurs reportées dans le Tableau 4.3. Par contre, le diamètre équivalent moyen semble se stabiliser après 12 h de maintien isotherme à 1200 °C. Ce constat est appuyé par les distributions en taille présentées sur la Figure 4.9. En effet, le mode et la dispersion de la distribution en taille augmentent puis deviennent constants après 12 h de maintien isotherme.

De part l'ensemble de ces résultats, nous pouvons ainsi constater que la cinétique de précipitation des AlN est très lente à 1200 °C puisque la fraction massique d'AlN est de $5,5 \cdot 10^{-4}$ % après 12 h de maintien isotherme. Cependant, cette valeur est à relativiser car il est fort probable qu'une quantité non négligeable de précipités AlN soit de petite taille. De fait, ces précipités de petite taille ne peuvent être détectés au MEB et nécessiteraient des observations à l'échelle de la microscopie électronique en transmission. La fraction massique d'AlN mesurée à l'issue des 24 h de maintien isotherme ($1,2 \cdot 10^{-3}$ %) est très proche de celle calculée à l'équilibre thermodynamique ($0,95 \cdot 10^{-3}$ %) avec le logiciel ThermoCalc[®]. Cette cinétique lente s'explique de nouveau par le fait que le taux de germination est faible à cette température malgré un flux de diffusion important.

Temps de maintien isotherme (h)	Fraction massique (%)	Densité (#.mm ⁻²)	d.e.m. (µm)
1	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,2	2,3
12	$5,5 \cdot 10^{-4}$	2	3,6
24	$1,2 \cdot 10^{-3}$	5	3,5

Tableau 4.3 : Evolution des grandeurs microstructurales relatives aux AlN en fonction du temps de maintien isotherme à 1200 °C ($V_{Ref} = 1$ °C/min).

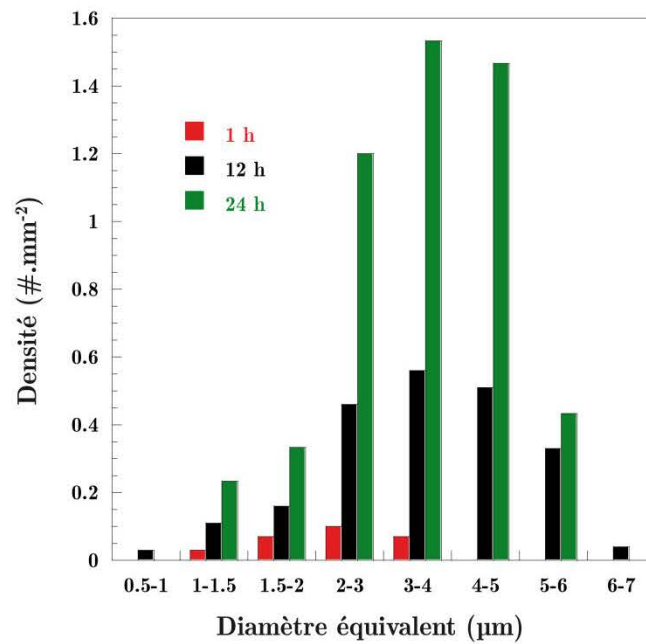


Figure 4.9 : Evolution de la distribution en taille des AlN en fonction du temps de maintien isotherme à 1200 °C ($V_{Ref} = 1$ °C/min).

Pour appréhender la raison pour laquelle la densité surfacique augmente continûment avec le temps de maintien isotherme, nous avons superposé sur la Figure 4.10 la distribution spatiale des AlN obtenue par analyse d'images automatisée au MEB et une macrographie de la surface d'analyse prise au microscope optique. Seuls les précipités AlN dont la taille est supérieure à 1 μm sont représentés. Cette superposition résulte d'un refroidissement depuis 1300 °C pendant 24 h avec une vitesse de 10 °C/min suivi d'un maintien isotherme à 1100 °C pendant 24 h.

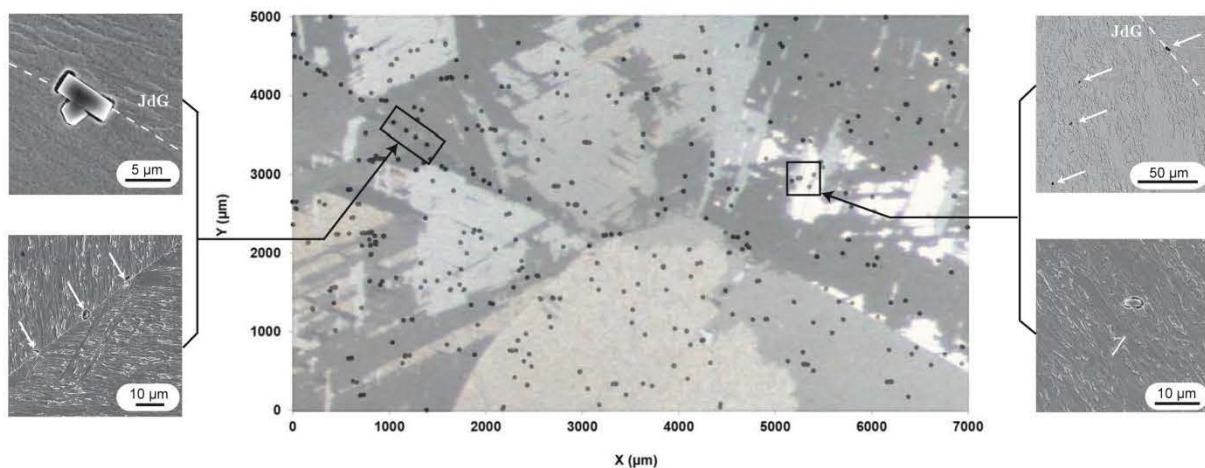


Figure 4.10 : Macrographie optique et superposition des coordonnées des AlN (points noirs) obtenue par analyse d'image automatisée au MEB après traitement thermique (1300 °C – 24 h suivi d'un refroidissement de 10 °C/min jusqu'à 1100 °C pendant 24 h – Les inserts illustrent la précipitation inter- et intragranulaire des AlN.

La taille des anciens grains austénitiques à l'issue du traitement thermique est d'environ 4 μm . Cette taille de grains est probablement atteinte à l'issue du maintien isotherme de 24 h à 1300 °C car la taille de grains reste inchangée quelle que soit la température de maintien isotherme ultérieure. Cette superposition montre clairement que la précipitation est effective le long des anciens joints de grains austénitiques et à l'intérieur des anciens grains austénitiques. La répartition hétérogène des AlN à l'intérieur des anciens grains austénitiques suggère que la précipitation est effective sur des défauts de types dislocations ou sous-joints de grains. De plus, la taille des AlN le long des anciens joints de grains austénitiques est sensiblement plus grande que ceux formés à l'intérieur des grains. Cela suppose que la germination des AlN est effective dans un premier temps le long des anciens joints de grains austénitiques puis à l'intérieur des anciens grains austénitiques. Bien entendu, cette germination, qui se décompose en deux étapes, se chevauchent plus ou moins et peut expliquer pourquoi la densité surfacique augmente continûment avec le temps de maintien isotherme.

4.1.2.3 Effet de la température de maintien isotherme

Au même titre que précédemment, les échantillons ont été chauffés à 1300 °C pendant 24 h, refroidis avec une vitesse de 10 °C/min jusqu'à différentes températures pendant 24 h de maintien isotherme puis trempés à l'eau. La Figure 4.11 illustre les cycles thermiques qui ont été réalisés.

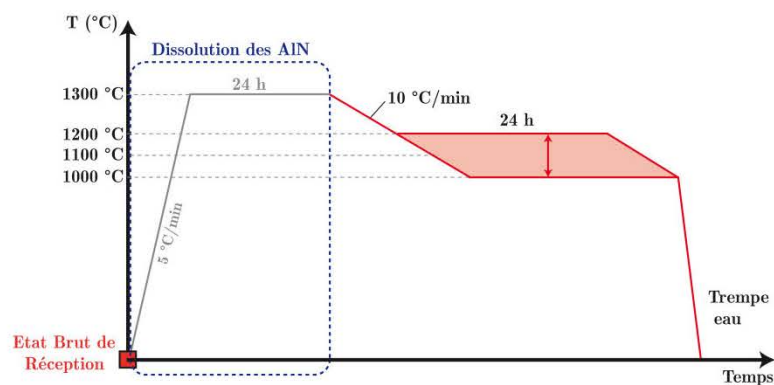


Figure 4.11 : Cycles thermiques effectués pour étudier l'influence de la température de maintien isotherme après un refroidissement de 10 °C/min depuis 1300 °C.

Les grandeurs microstructurales correspondantes aux différentes températures de maintien isotherme (1000, 1100 et 1200 °C) sont résumées dans le Tableau 4.4 et leurs distributions en taille respectives sont présentées sur la Figure 4.12. Nous pouvons observer un effet marqué de la température de maintien isotherme. En effet, la densité surfacique augmente significativement tandis que le diamètre équivalent moyen diminue lorsque la température de maintien isotherme diminue. Le mode et la disparité en taille diminue lorsque la température de maintien isotherme diminue. A titre d'exemple, l'étendue de la distribution est réduite à une gamme de diamètre équivalent comprise entre 0,5 – 1 μm et 2,5 – 3 μm pour une température de maintien isotherme de 1000 °C.

L'équilibre thermodynamique à l'issue de 24 h de maintien isotherme est atteint à l'exception du maintien isotherme à 1000 °C et 1100 °C. Cependant, l'erreur expérimentale qui est faite lors de la quantification des AlN est certainement notable à ces températures car les petits précipités AlN ($< 0,5 \mu\text{m}$), plus nombreux, ne sont pas détectés et donc non quantifiés.

Température de maintien isotherme (°C)	Fraction massique (%)	Densité (#.mm ⁻²)	d.e.m. (μm)
1000	$1,1 \cdot 10^{-3}$	41	1,2
1100	$9,5 \cdot 10^{-4}$	16	1,8
1200	$8,0 \cdot 10^{-4}$	4	3,5

Tableau 4.4 : Evolution des grandeurs microstructurales relatives aux AlN en fonction de la température de maintien isotherme après un refroidissement de 10 °C/min depuis 1300 °C.

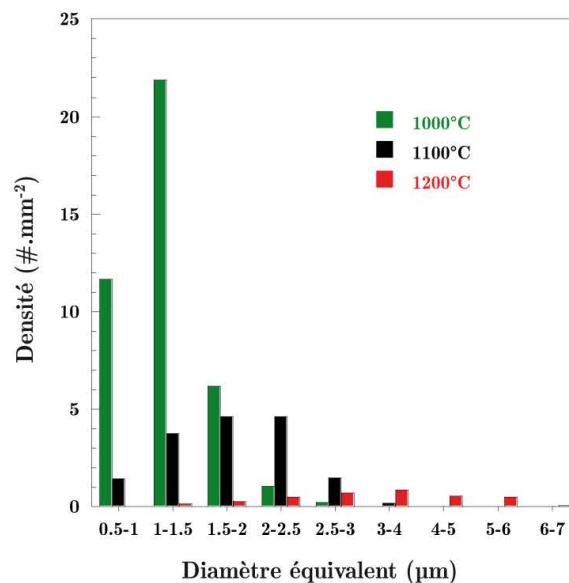


Figure 4.12 : Evolution de la distribution en taille des AlN en fonction de la température pour un maintien isotherme de 24 h après refroidissement à 10 °C/min depuis 1300 °C.

Comme attendu, au vu des températures de maintien isotherme, la cinétique de croissance des AlN est accélérée avec l'accroissement de la température. Ces résultats montrent également que la force motrice de germination diffère notablement dans cette gamme de température de maintien isotherme. Cela suppose donc une variabilité de la solubilité de l'azote et de l'aluminium dans l'austénite avec la température. Cependant, cette variabilité n'est pas suffisante pour modifier considérablement la densité surfacique et de fait la taille des AlN.

Un exemple de la morphologie des AlN à l'issue du maintien isotherme à 1200°C est présenté sur la Figure 4.13. Les observations ont été faites au MEB après une attaque

chimique DINO. Nous pouvons ainsi constater un contraste à l'intérieur du précipité AlN. De fait, nous avons cherché à comprendre l'origine de ce contraste. S'agit-il d'un contraste dont l'origine est liée à l'attaque chimique ou d'un contraste lié à une désorientation cristalline ?

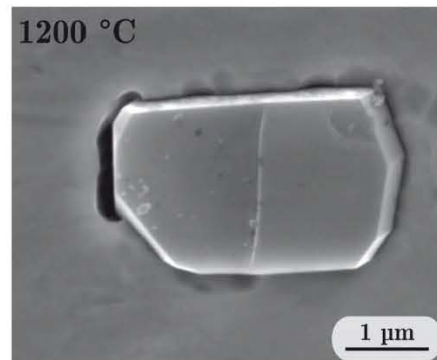


Figure 4.13 : Micrographie MEB montrant la morphologie d'un AlN à l'issue d'un maintien isotherme de 24 h à 1200 °C après refroidissement à 10 °C/min depuis 1300 °C.

Pour ce faire, nous avons choisi d'exacerber la taille des AlN afin d'identifier l'orientation cristalline des AlN à l'EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction) au MEB. Un traitement thermique de 24 h à 1300 °C puis un refroidissement de 1 °C/min jusqu'à 1250 °C suivi d'un maintien isotherme de 48 h à cette température a donc été effectué. La fraction massique d'AlN obtenue à l'issue de la trempe à l'eau est égale à $4,9 \cdot 10^{-4}$ %, valeur sensiblement égale à celle à l'équilibre thermodynamique ($4,5 \cdot 10^{-4}$ %). La densité surfacique d'AlN est très faible puisqu'elle atteint $0,7$ AlN/mm² tandis que le diamètre équivalent moyen est de $5,6$ µm. Nous avons reporté sur la Figure 4.14 la distribution en taille associée à ce traitement thermique, illustrée par des micrographies MEB d'AlN.

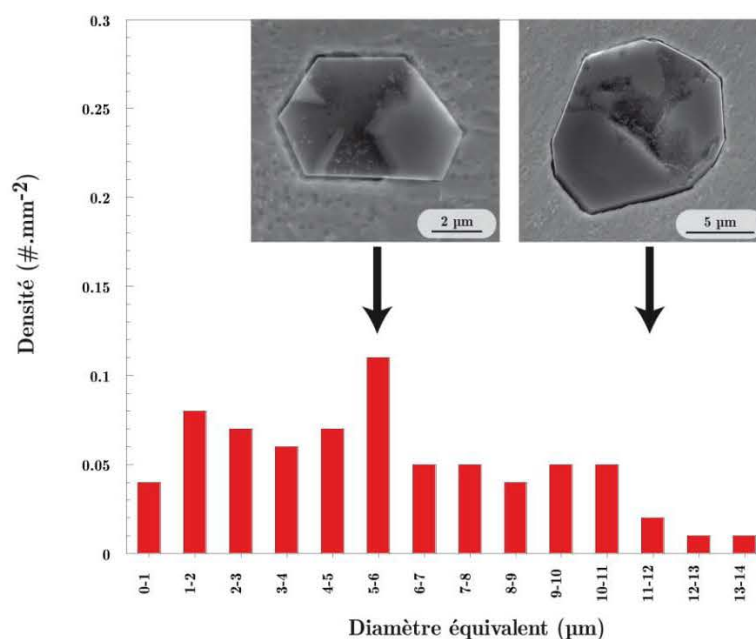


Figure 4.14 : Evolution de la distribution en taille des AlN pour un maintien isotherme de 48 h à 1250 °C après un refroidissement d'1 °C/min depuis 1300 °C et micrographies MEB montrant les tailles importantes des AlN.

Nous constatons que la distribution en taille est très étendue vers les diamètres équivalents de grandes tailles, le diamètre équivalent pouvant atteindre jusqu'à 13 – 14 μm . Les micrographies MEB typiques des AlN illustrant deux classes de diamètres équivalents (5 – 6 μm et 11 – 12 μm) montrent une morphologie particulièrement facettée. Le premier précipité (5 – 6 μm) adopte une forme hexagonale tandis que le second (11 – 12 μm) se présente sous une forme octogonale. Il est intéressant de noter qu'aucun précipité en feuillet ou en bâtonnet n'a été décelé.

Les cartographies EBSD, présentées sur la Figure 4.15 (b) et (d), ont été faites respectivement sur un précipité AlN dont le contraste est uniforme (Figure 4.15 (a)) et un précipité AlN pour lequel nous observons une différence de contraste (Figure 4.15 (c)). Les images ont été acquises sous une tension d'accélération de 20 kV et une distance de travail de 19 mm et les cartes EBSD ont été obtenues avec un pas de 0,5 μm pour un temps total d'acquisition d'environ 5 min. Le précipité dont le contraste est uniforme présente une seule orientation cristalline. Il est à noter que la plupart des précipités analysés sont monocristallins. Pour le précipité qui présente une différence de contraste (Figure 4.15 (c)), nous observons la présence d'une maclé {10-13} qui s'accompagne d'une désorientation de 63° autour de la direction $\langle 11-20 \rangle$ (Figure 4.15 (d)). Le maclage est souvent rencontré dans les systèmes hexagonaux car le nombre de symétries est réduit [137]. La présence de ces maclages peut s'expliquer par les différences de coefficient de dilatation entre l'austénite et l'AlN. De fait, la création de ces maclés permet d'accommoder la déformation au cours du refroidissement.

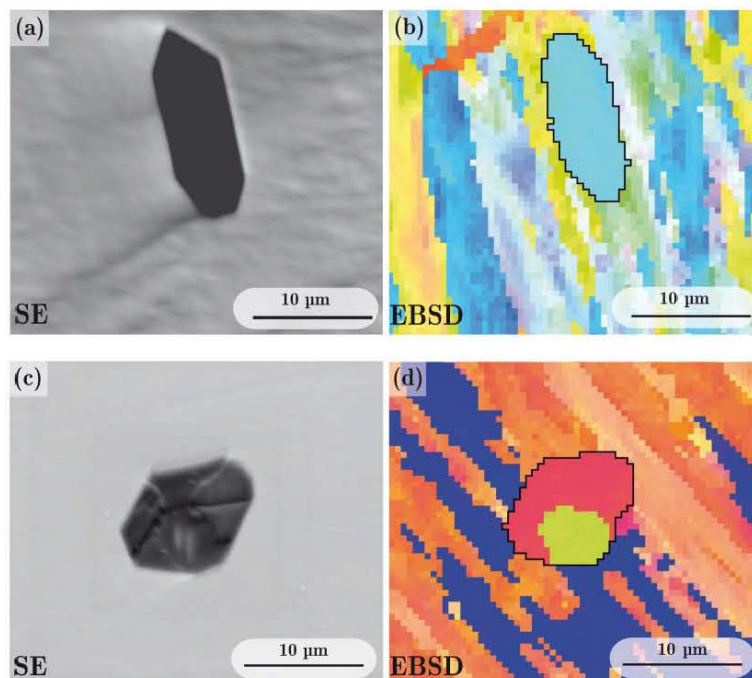


Figure 4.15 : (a), (c) Micrographies MEB (SE) des AlN étudiés et (b), (d) cartes EBSD correspondantes.

4.1.3 Effet de la taille de grains austénitiques

Afin d'étudier l'effet de la taille des grains austénitiques sur la cinétique de précipitation des AlN, nous avons réalisé les traitements thermiques présentés sur la Figure 4.16. Nous avons tout d'abord maintenu les échantillons pendant 24 h à 1300 °C afin de dissoudre complètement les précipités AlN. Ce maintien isotherme a été suivi d'une trempe à l'eau jusqu'à l'ambiante puis de nouveau d'une montée en température jusqu'à 1300 °C pendant 1 h. Il est à noter que nous nous sommes assuré qu'à l'issue du maintien isotherme de 1 h, la microstructure est exempte d'AlN. Pour des raisons de clarté dans le texte, nous occulterons par la suite le maintien isotherme de 24 h à 1300 °C qui précède le maintien isotherme de 1 h à 1300 °C. Les échantillons sont enfin refroidis avec une vitesse de refroidissement de 1 °C/min ou 10 °C/min jusqu'à 1100 °C puis maintenus à différents temps. Les microstructures résultantes sont comparées à celles obtenues sans le passage par l'ambiante.

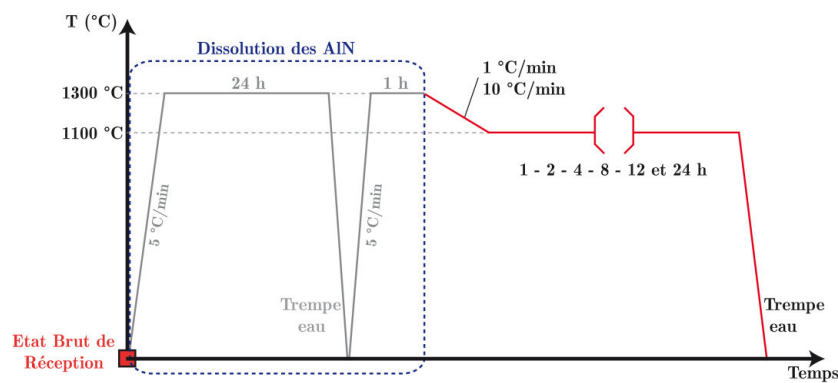


Figure 4.16 : Cycles thermiques réalisés pour étudier la cinétique de précipitation des AlN à 1100 °C après refroidissement à l'issue d'un traitement thermique de remise en solution de 1 h à 1300 °C.

La Figure 4.17 (a) et la Figure 4.17 (b) présentent respectivement des macrographies optiques de la taille des anciens grains austénitiques après 1 h et 24 h de maintien isotherme à 1300 °C. Nous constatons une différence considérable de la taille moyenne des anciens grains austénitiques (D_g) puisqu'elle est de 1 mm après 1 h de maintien isotherme et de 4 mm après 24 h de maintien isotherme à 1300 °C.

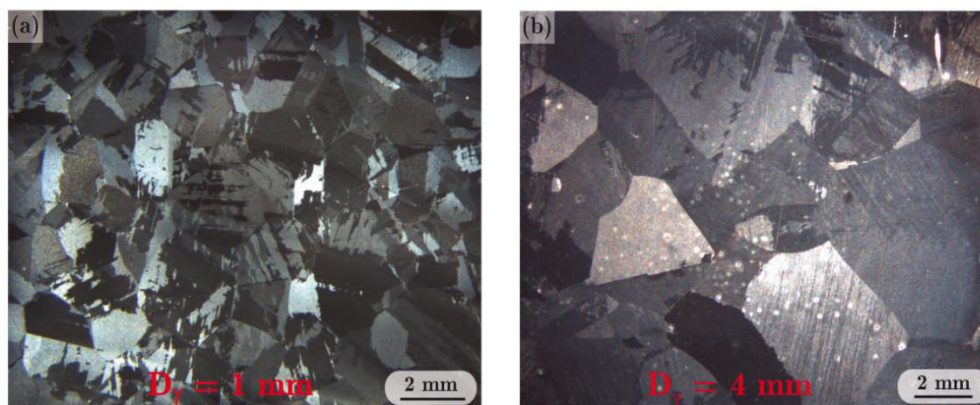


Figure 4.17 : Macrographies optiques montrant la taille des grains austénitiques (D_g) en fonction du temps de maintien isotherme à 1300 °C (a) 1 h et (b) 24 h.

La Figure 4.18 présente l'évolution de la fraction massique d'AlN en fonction de la vitesse de refroidissement et du temps de maintien isotherme à 1100 °C à l'issue du traitement thermique de remise en solution d'1 h à 1300 °C (cercles pleins en vert et rouge respectivement pour une vitesse de refroidissement de 1 °C/min et 10 °C/min). La fraction massique d'AlN obtenue après un traitement thermique de remise en solution de 24 h à 1300 °C suivi de maintiens isothermes à 1100 °C a également été reportée sur la même figure (carrés pleins en vert et rouge respectivement pour une vitesse de refroidissement de 1 °C/min et 10 °C/min).

Lorsque la taille moyenne des grains austénitiques est de 1 mm au début du maintien isotherme à 1100°C, nous pouvons constater que la fraction massique d'AlN augmente continûment jusqu'à 8 h de maintien isotherme puis semble se stabiliser quelle que soit la vitesse de refroidissement. La fraction massique d'AlN est plus élevée lorsque la vitesse de refroidissement est plus faible. Cependant, la fraction massique d'AlN est relativement éloignée de l'équilibre thermodynamique à l'issue de 24 h de maintien isotherme quelle que soit la vitesse de refroidissement.

Lorsque la taille moyenne des grains austénitiques est de 4 mm, nous observons clairement une augmentation de la fraction massique d'AlN au cours du maintien isotherme à 1100°C en comparaison à celle observée pour une taille moyenne des grains austénitiques de 1 mm. Pour une vitesse de refroidissement de 1 °C/min, la fraction massique d'AlN mesurée est proche de celle calculée à l'équilibre thermodynamique.

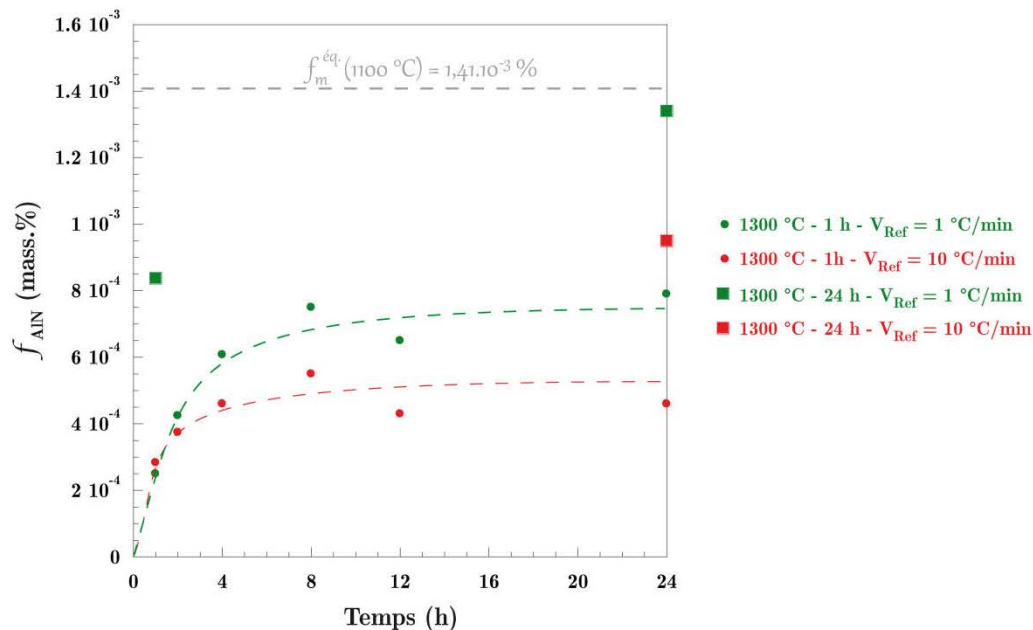


Figure 4.18 : Evolution de la fraction massique d'AlN en fonction du temps de maintien isotherme à 1100 °C pour 2 vitesses de refroidissement à l'issue d'un traitement thermique de remise en solution à 1300 °C pendant 1 h (cercles pleins) et 1300 °C pendant 24 h (carrés pleins).

Pour appréhender ces résultats surprenants, nous avons reporté sur la Figure 4.19 l'évolution des distributions en taille en fonction du temps de remise en solution à 1300 °C pour deux vitesses de refroidissement (1 °C/min et 10 °C/min) suivi d'un maintien isotherme

à 1100 °C pendant 24 h. Ces distributions en taille montrent que les précipités AlN ont une taille globalement plus importante lorsque la taille moyenne des grains austénitiques est grande (maintien isotherme de 24 h à 1300 °C). En effet, le diamètre équivalent moyen augmente de 2,2 μm à 3 μm (Figure 4.19 (a)), pour une vitesse de refroidissement de 1 °C/min alors qu'il augmente de 1,5 à 1,8 μm (Figure 4.19 (b)) pour une vitesse de refroidissement de 10 °C/min. Ainsi, la taille des grains austénitiques semble jouer un rôle majeur sur la taille des AlN et de fait sur la densité surfacique des AlN. En effet, plus la taille des grains austénitiques diminue et plus la densité de joints de grains austénitiques par unité de surface est importante, ce qui a pour conséquence d'augmenter notablement le nombre de germes d'AlN. Il est de nouveau important de rappeler que notre méthode de quantification n'inclut pas les précipités AlN inférieur à 0,5 μm . Par conséquent, les fractions massiques mesurées sont probablement sous estimées lorsque la taille moyenne des grains austénitiques est petite (1 mm).

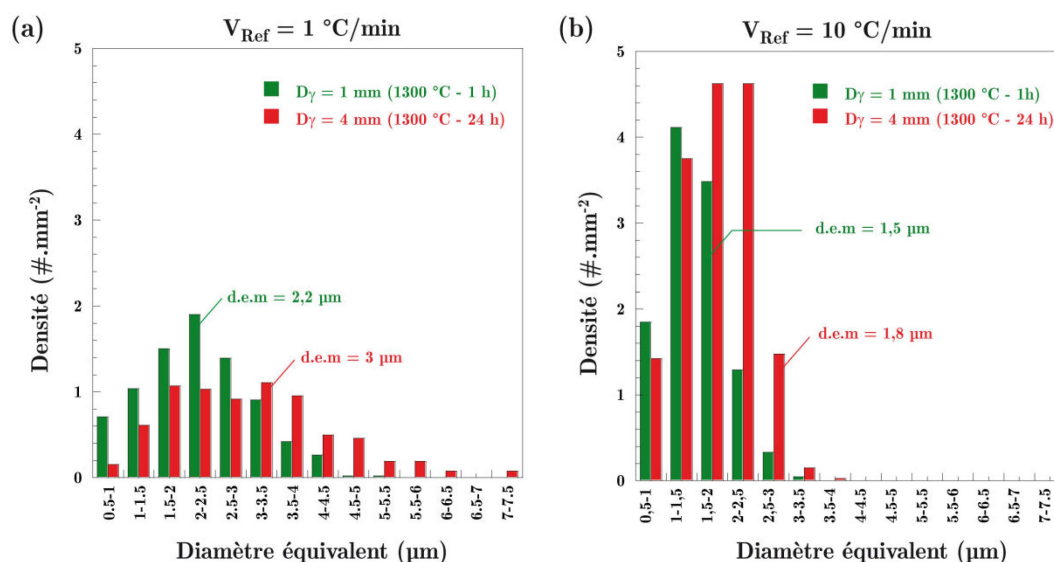


Figure 4.19 : Evolution des distributions en taille des AlN en fonction du temps de remise en solution à 1300 °C pour un refroidissement suivi d'un maintien isotherme à 1100 °C pendant 24 h avec (a) $V_{\text{Ref}} = 1 \text{ °C/min}$ et (b) $V_{\text{Ref}} = 10 \text{ °C/min}$.

4.1.4 Synthèse

Nous avons tout d'abord déterminé qualitativement la vitesse de refroidissement minimale pour éviter la précipitation d'AlN au cours d'un refroidissement en continu depuis la température de remise en solution. Cette vitesse est comprise entre 1 °C/s à 5 °C/s. Malgré des vitesses de refroidissement imposées extrêmement lentes, nous n'avons pas réussi à atteindre l'équilibre thermodynamique, ce qui suppose que la force motrice chimique de germination est très faible malgré un sous refroidissement important.

Seul un long maintien isotherme (24 h ou 48 h) à une température relativement proche de la température de solvus des AlN (1200 ou 1250 °C) permet d'atteindre la fraction massique d'équilibre thermodynamique. Dans ces conditions, les AlN dépassent aisément la dizaine de

microns. Comme attendu, la cinétique de précipitation des AlN est tributaire de la température de maintien isotherme et de la vitesse de refroidissement avant ce maintien isotherme. La Figure 4.20 (a) et (b) résume l'évolution du diamètre équivalent moyen des AlN et de la densité d'AlN par unité de surface en fonction de la température après 24 h de maintien isotherme et pour différentes vitesses de refroidissement depuis 1300 °C. Une diminution de la température de maintien isotherme augmente notablement la densité de précipités pour une vitesse de refroidissement donnée. Ce phénomène est d'autant plus marqué lorsque la vitesse de refroidissement augmente tandis qu'elle n'a que très peu d'effet à haute température. La germination des AlN est à la fois intra- et intergranulaire. Elle dépend fortement de la taille des grains austénitiques puisque les joints de grains sont des sites de germination préférentielle pour les AlN. Par conséquent, une taille de grains austénitique plus faible permet d'obtenir des précipités plus nombreux mais de plus petite taille. Néanmoins, la taille des AlN reste importante, avec des morphologies diverses mais particulièrement facettées, quel que soit le chemin thermique imposé depuis la haute température à partir d'un état microstructural exempt d'AlN.

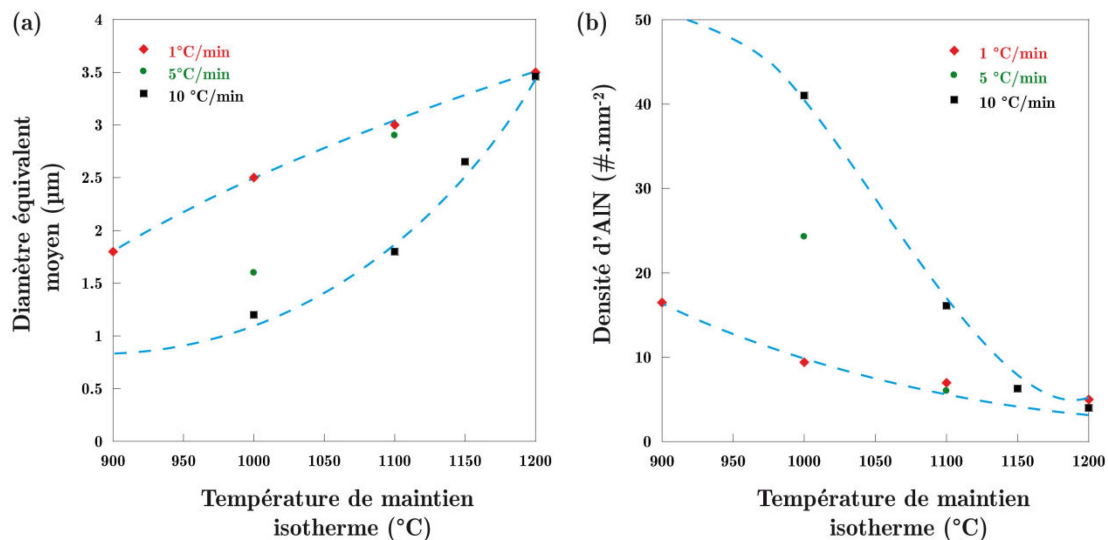


Figure 4.20 : (a) Evolution du diamètre équivalent moyen des AlN en fonction de la température après 24 h de maintien isotherme depuis 1300 °C et pour différentes vitesses de refroidissement et (b) Evolution de la densité d'AlN par unité de surface en fonction de la température après 24 h de maintien isotherme depuis 1300 °C et pour différentes vitesses de refroidissement.

4.2 Précipitation des AlN depuis la température ambiante

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la densité surfacique et la taille des AlN peuvent être contrôlées en faisant varier la vitesse de refroidissement, la température et le temps de maintien isotherme. Malgré tout, le diamètre équivalent moyen des AlN reste toujours supérieur à 1 µm lorsqu'on impose un chemin thermique depuis la température de remise en solution des AlN. La principale raison est liée à une force motrice de germination trop faible, ce qui entraîne une taille des précipités AlN qui excède le micron. De part cette hypothèse, nous avons cherché à augmenter le nombre de site de germination en formant les

précipités AlN à basse température puis à les faire croître à plus haute température. Le chemin thermique est décrit dans ce qui suit.

4.2.1 Influence du chemin thermique

Pour espérer réduire considérablement la taille des AlN, nous avons tout d'abord dissous les précipités AlN en réalisant un maintien isotherme de 24 h à 1300 °C suivi d'une trempe jusqu'à la température ambiante. La vitesse de refroidissement minimale pour éviter la précipitation des AlN depuis le traitement de remise en solution a été déterminée entre 1 et 5 °C/s, ce qui s'obtient aisément avec une trempe à l'eau. Par la suite, un chauffage (10 °C/min) a été imposé jusqu'à 1000 °C suivi d'un maintien isotherme de 24 h. Le chemin thermique est illustré en bleu sur la Figure 4.21. Pour mettre en exergue l'effet de ce chemin thermique sur la précipitation des AlN, nous l'avons comparé à un traitement thermique sans le passage par l'ambiante comme illustrés en rouge sur la Figure 4.21.

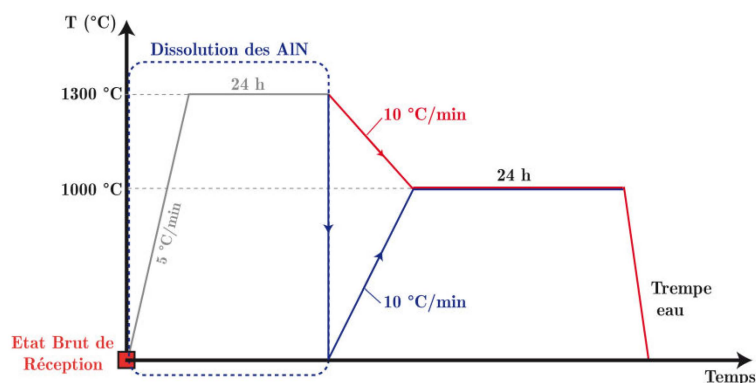


Figure 4.21 : Cycles thermiques imposés pour mettre en évidence l'influence du chemin thermique sur la taille des AlN.

La Figure 4.22 (a) illustre la taille caractéristique des précipités AlN lorsque l'échantillon est maintenu pendant 24 h à 1300 °C suivi par un refroidissement étagé (10 °C/min) à 1000 °C pendant 24 h. Les Figure 4.22 (b) et (c) présentent les tailles caractéristiques des précipités AlN après un maintien isotherme de 24 h à 1300 °C suivi par une trempe à l'eau jusqu'à la température ambiante puis chauffé à 10 °C/min jusqu'à 1000 °C pendant 24 h.

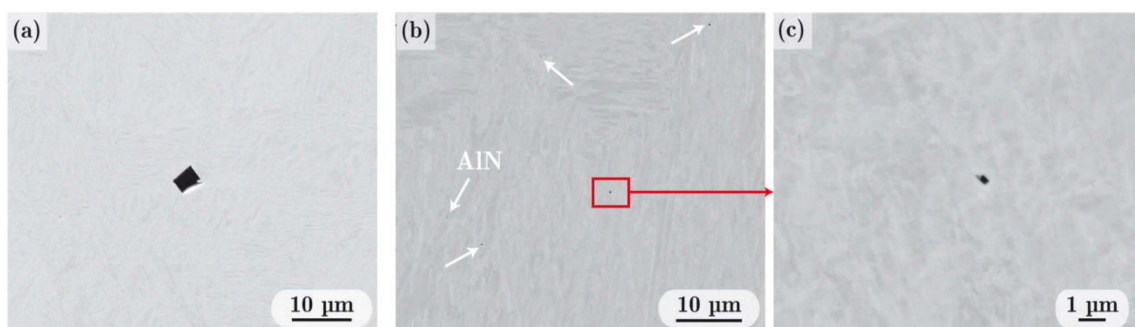


Figure 4.22 : Micrographies MEB des précipités AlN après (a) un maintien isotherme de 24 h à 1000 °C depuis la haute température ($V_{Ref.} = 10 \text{ °C/min}$) et (b), (c) un maintien isotherme de 24 h à 1000 °C depuis la température ambiante ($V_{Ch.} = 10 \text{ °C/min}$).

Nous pouvons ainsi constater que le passage par l'ambiante impacte fortement la taille des précipités AlN. En effet, le diamètre équivalent moyen sans le passage par l'ambiante est de 1,2 μm alors qu'il est en deçà du micron ($\sim 200 \text{ nm}$) avec le passage par l'ambiante. Par ailleurs, la densité surfacique est clairement plus importante avec le passage par l'ambiante. Ce résultat suppose une augmentation de la force motrice de germination avec le passage par l'ambiante. Cette augmentation peut être attribuée à plusieurs facteurs :

i) bien que nous n'observons pas de précipités AlN à l'échelle du MEB, à l'issue d'une trempe à l'eau, nous n'écartons pas la présence de très fins précipités AlN. Si tel est le cas, la densité surfacique d'AlN devrait être très importante du fait de l'augmentation de la force motrice de germination. Au cours de la montée en température et du maintien isotherme, ces AlN précurseurs vont croître pour atteindre des tailles submicroniques,

ii) la présence de défauts cristallins et de nombreuses interfaces entre la martensite et l'austénite résiduelle à l'issue de la trempe à l'eau. Comme montré dans le chapitre précédent, la décomposition de la martensite est effective à partir de 605°C . De fait, de nombreux germes d'AlN peuvent être créés (principalement aux interfaces) au cours de la montée en température, avant la décomposition de la martensite,

iii) la création d'une grande densité de dislocations, résultant de la transformation de la martensite en austénite lors de la montée en température, peut également contribuer à augmenter la force motrice de germination [138],

iv) une diminution de la taille des grains austénitiques en comparaison avec celle obtenue sans le passage à l'ambiante.

La combinaison de ces facteurs peut entraîner la création d'un grand nombre de sites de germinations potentiels et expliquerait pourquoi nous observons un grand nombre de précipités AlN de petite taille lorsque l'échantillon subit un passage par l'ambiante.

4.2.2 Influence des paramètres thermiques

4.2.2.1 Effet de la vitesse de chauffage

Comme mentionné précédemment, le passage par l'ambiante influe fortement sur la taille des précipités AlN. Plusieurs facteurs ont été dénombrés pour expliquer l'impact du passage par l'ambiante. Pour étayer ces hypothèses, nous avons cherché à savoir si la précipitation des AlN est effective au cours de la montée en température et à évaluer également l'impact de la vitesse de montée en température sur la précipitation des AlN. Pour ce faire, nous avons réalisés des chauffages interrompus en température par une trempe à l'hélium dont la vitesse de refroidissement a été estimée supérieure à 20°C/s . La Figure 4.23 (a) illustre les 2 chauffages interrompus effectués. Il s'agit de chauffages interrompus à 1100°C pour des vitesses de montée en température de 5°C/s et 10°C/min . Au préalable à ces chauffages interrompus en température, la microstructure est supposée exempte d'AlN car nous avons effectué une remise en solution des AlN dans le domaine austénitique (24 h à 1300°C) suivie d'une trempe à l'eau.

Les observations MEB faites à l'issue des chauffages interrompus montrent la présence de fins précipités d'AlN ($\ll 1 \mu\text{m}$) pour une vitesse de chauffage de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, comme le montre la micrographie de la Figure 4.23 (b). Pour une vitesse de chauffage de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$, nous n'avons pas décelé la présence d'AlN. Cependant, nous n'écartons toujours pas la présence éventuelle de très fins précipités. Par contre, un maintien isotherme de 60 s consécutif à ce chauffage de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ se traduit par la présence de précipités AlN. Qualitativement, la densité de précipités par unité de surface est largement supérieure à celle qui est observée à l'état brut de réception ($\sim 10 \text{ AlN}/\text{mm}^2$). En résumé, la précipitation des AlN est effective au cours du chauffage mais nous n'avons pas réussi à observer ces précipités dans le cas d'une vitesse de chauffage égale à $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$.

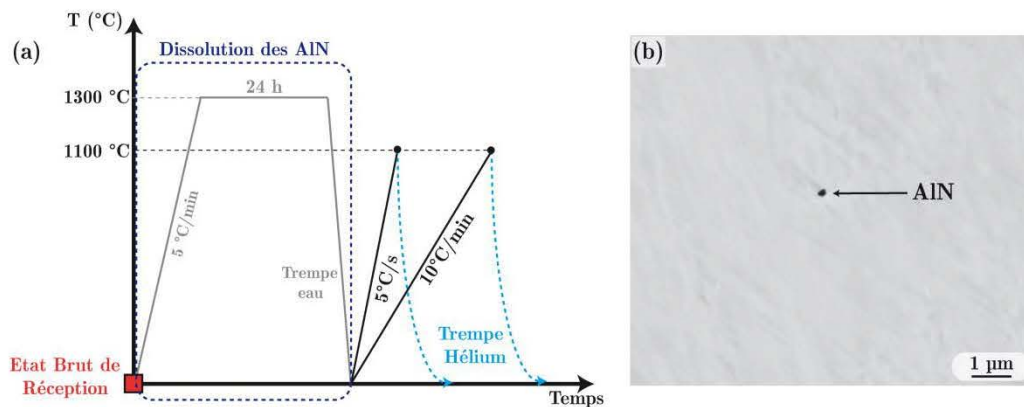


Figure 4.23 : (a) Cycles thermiques effectués pour observer la précipitation des AlN au cours du chauffage et (b) Exemple de micrographie MEB illustrant la présence d'AlN après un chauffage interrompu pour $V_C = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pour exacerber la taille des précipités AlN, nous avons réalisé un maintien isotherme de 24 h à l'issue des deux chauffages. Ces deux traitements thermiques sont illustrés sur la Figure 4.24. Les micrographies MEB de la Figure 4.25 présentent la microstructure obtenue à l'issue de ces 2 traitements thermiques. La présence de fins précipités AlN est ainsi observée. Les précipités AlN ont globalement une taille plus importante et une densité surfacique plus faible lorsque la vitesse de chauffage est rapide (Figure 4.25 (b)). De part ces observations, nous montrons clairement que la vitesse de chauffage impacte la cinétique de précipitation. Ainsi, nous pouvons supposer que le début de précipitation des AlN est décalé vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffage augmente, ce qui se traduit par une force motrice de germination plus faible et de fait une densité surfacique plus faible. Etant donné que nous ne pouvons pas accéder à la fraction massique d'AlN au vu de leur taille, nous ne pouvons pas savoir si l'équilibre thermodynamique est atteint. Cependant, l'équilibre thermodynamique est probablement atteint car la taille des AlN est tributaire de la densité surfacique. D'un point de vue de la distribution spatiale, nous n'avons pas observé d'alignement de précipités AlN, ce qui laisse supposer une précipitation principalement en intragranulaire.

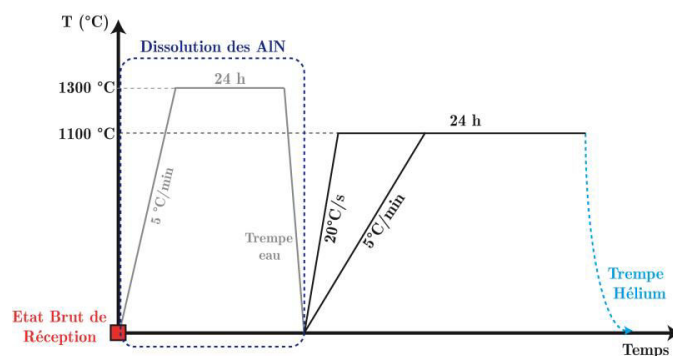


Figure 4.24 : Cycles thermiques réalisés afin de mettre en évidence l'influence de la vitesse de chauffage avant un maintien isotherme à 1000 °C pendant 24 h.

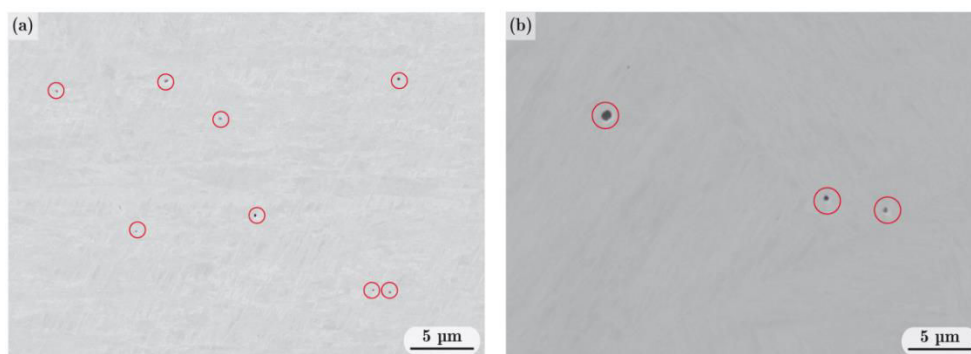


Figure 4.25 : Micrographies MEB obtenues à l'issue d'un maintien isotherme à 1100 °C pendant 24 h pour (a) $V_{Ch} = 5 \text{ °C/min}$ et (b) $V_{Ch} = 20 \text{ °C/s}$ montrant les précipités AlN (entourés par un cercle rouge).

Afin de préciser la taille et la morphologie de ces AlN, des lames minces ont été prélevées sur chacun des deux échantillons. La Figure 4.26 présente deux micrographies en champ clair obtenues au MET en fonction de la vitesse de chauffage. Dans un premier temps, nous confirmons bien que la taille des AlN n'excède pas le micron quelle que soit la vitesse de chauffage. En effet, les diamètres équivalents des précipités sont respectivement égaux à 85 nm (Figure 4.26 (a)) et 160 nm (Figure 4.26 (b)) pour des vitesses de chauffage de 5 °C/min et 20 °C/s. Globalement, les précipités semblent sensiblement plus gros pour la vitesse de chauffage la plus rapide. Dans un second temps, les morphologies rencontrées pour ces AlN submicroniques sont toujours facettées de type rectangulaire ou hexagonal, comparable à ce qui a pu être observé depuis la haute température ou à l'état brut de réception. Si on considère que l'équilibre thermodynamique est atteint à l'issue des 24 heures de maintien isotherme à 1100 °C ($f_m^{1100 \text{ °C}} = 1,41 \cdot 10^{-3} \%$) et que les précipités AlN observés sur la Figure 4.26 correspondent aux diamètres équivalents moyens caractéristiques des deux vitesses de chauffage, nous pouvons estimer la densité surfacique. Le rapport entre la surface équivalente d'un AlN et la fraction surfacique à l'équilibre thermodynamique à 1100 °C permet d'accéder à la surface d'analyse correspondante. Avec ces considérations, nous pouvons aisément estimer la densité d'AlN par unité de surface : elle est égale à environ 3300 AlN/mm² et 11500 AlN/mm² pour des vitesses de chauffage respectivement égales à 20 °C/s et 5 °C/min. Pour rappel, pour un traitement thermique depuis la haute température ($V_{réf} = 10 \text{ °C/min}$ suivi d'un maintien isotherme de 24 h à 1100 °C), la densité surfacique est de 16 AlN/mm² et

le diamètre équivalent moyen des AlN est de 1,8 μm . Cependant, pour évaluer l'impact de la vitesse de chauffage sur les grandeurs microstructurales des AlN depuis la température ambiante, il aurait été nécessaire de réaliser une étude quantitative sur ces lames minces. Or, à l'échelle du MET, les précipités AlN sont trop peu nombreux pour y parvenir.

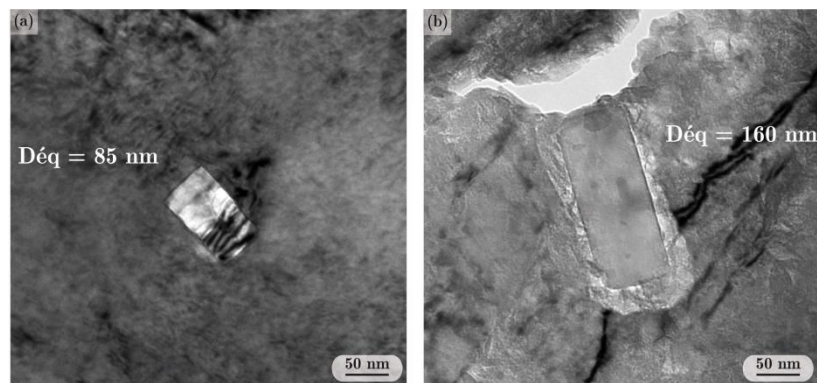


Figure 4.26 : Micrographies au MET en champ clair des précipités AlN à l'issue d'un maintien isotherme à 1100 °C pendant 24 h pour (a) $V_{Ch} = 5$ °C/min et (b) $V_{Ch} = 20$ °C/s.

Nous avons, par la suite, cherché à déterminer la structure cristallographique des AlN puis à mettre en évidence d'éventuelles relations d'orientation entre AlN et la matrice. La Figure 4.27 (a) présente une image en champ clair d'un précipité AlN facetté entouré de matrice pour une vitesse de chauffage de 5 °C/min suivie d'un maintien isotherme à 1100 °C pendant 24 h. La Figure 4.27 (a) présente un cliché de diffraction des électrons (en rouge) relatif au précipité AlN pris au voisinage de l'axe de zone $[01\bar{1}0]$. Ce cliché s'indexe avec une maille hexagonale de groupe d'espace $P6_3mc$. La cristallographie est similaire à celle identifiée à l'état brut de réception. Contrairement à certains travaux de la littérature [14][139], nous n'avons pas observé de précipité AlN avec une structure cristallographique cubique à faces centrées. Des clichés de diffraction des électrons ont également été pris autour du précipité AlN présenté sur la Figure 4.27 (a). Les phases en présence autour du précipité AlN sont la martensite et l'austénite résiduelle. Ces phases sont repérées respectivement par des cercles en jaune et en vert. L'indexation de ces clichés de diffraction a révélé l'existence de relations d'orientation entre AlN, l'austénite et la martensite (Tableau 4.5) :

Directions parallèles	Plans parallèles
$[01\bar{1}0]_{AlN} // [110]_{Austénite}$	$(\bar{2}11\bar{2})_{AlN}$ à 3° de $(1\bar{1}0)_{Austénite}$
$[110]_{Martensite} // [110]_{Austénite}$	$(00\bar{1})_{Martensite} // (1\bar{1}0)_{Austénite}$

Tableau 4.5 : Relations d'orientations entre le précipité AlN, l'austénite et la martensite.

Le cliché de diffraction des électrons en mode sélection d'aire contenant à la fois le précipité AlN, la martensite et l'austénite résiduelle présenté sur la Figure 4.27 (b) assoit ces relations d'orientations. En effet, nous observons sur ce cliché de diffraction des électrons la

présence de tâches de diffraction pour l'ensemble des phases et la colinéarité de certaines tâches de diffraction.

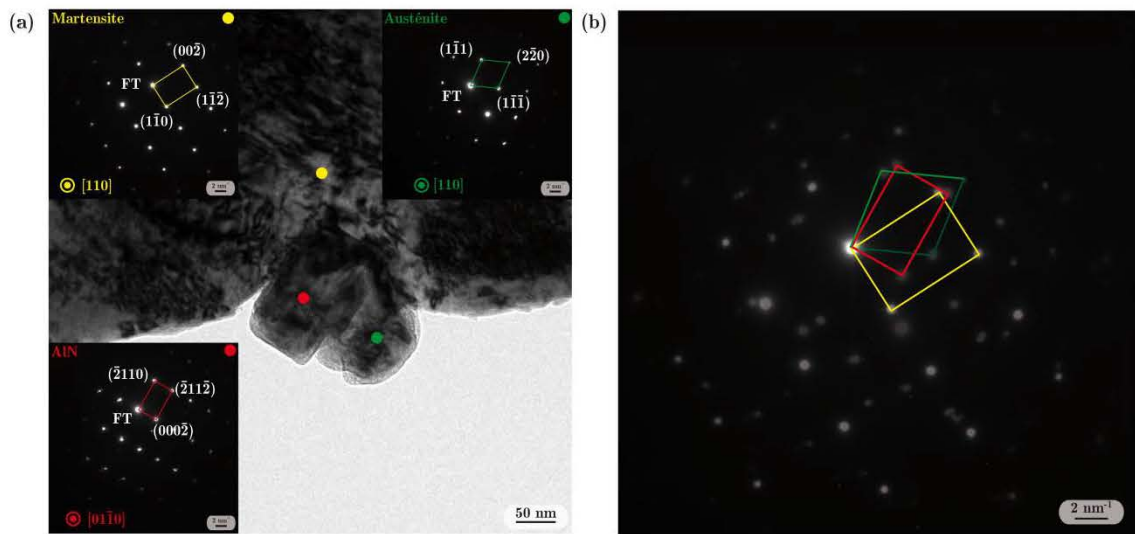


Figure 4.27 : (a) Image en champ clair d'un précipité AlN entouré de martensite et d'austénite résiduelle et clichés de diffraction associés aux trois phases et (b) superposition des clichés de diffraction mettant en évidence une relation d'orientation entre le précipité AlN, la martensite et l'austénite résiduelle, à l'issue d'un maintien isotherme à 1100 °C pendant 24 h pour $V_{ch} = 5$ °C/min.

L'identification d'une relation d'orientation entre le précipité AlN et l'austénite résiduelle suggère que les AlN précipitent principalement dans la phase austénitique. Nous n'avons pas rencontré de telles relations d'orientation dans la littérature. Par ailleurs, il est à rappeler qu'aucune relation d'orientation n'a été identifiée à l'état brut de réception sur des AlN de grande taille (10 μm). Cependant, pour cet état brut de réception, nous ne connaissons pas l'histoire thermomécanique du matériau qui a probablement effacé d'éventuelles relations d'orientation.

En ce qui concerne la relation d'orientation entre l'austénite résiduelle et la martensite formée au refroidissement, elle peut paraître surprenante car elle ne permet pas de passer d'une structure CFC à une structure quadratique centrée. Par ailleurs, elle ne correspond pas à celles recensées dans la littérature (Kurdjumov-Sachs [140], Nishiyama-Wassermann [141], Greninger-Troiano [142]).

4.2.2.2 Effet du temps de maintien isotherme

Nous avons étudié qualitativement l'influence du temps de maintien isotherme sur la taille des AlN. A partir d'un état microstructural exempt d'AlN à température ambiante, nous avons effectué trois traitements thermiques à 1000 °C ($V_{ch} = 10$ °C/min) pour différents temps de maintien isotherme à cette température, à savoir, 4 h, 24 h et 8 jours.

A l'échelle du MEB, les observations illustrées sur la Figure 4.28 ne révèlent pas de différence de taille des AlN. Ces derniers sont toujours submicroniques et sont distribués de manière « homogène ». Cela suppose que l'équilibre thermodynamique est probablement atteint très rapidement au cours du maintien isotherme. La cinétique de précipitation des

AlN est donc fortement accélérée en comparaison à un traitement thermique similaire de refroidissement étagé où la fraction massique d'AlN à l'équilibre thermodynamique n'est pas atteinte à l'issue de 4 h de maintien isotherme. Par ailleurs, la densité surfacique de précipités semble être identique quel que soit le temps de maintien isotherme. La coalescence des AlN n'est donc pas effective.

À l'exception du temps de maintien isotherme à 1000 °C qui varie notablement entre les trois traitements thermiques réalisés, et qui semble n'avoir aucun impact sur l'état de précipitation final, le reste du traitement thermique est identique. Cela suppose donc que la germination des AlN est effective lors de la trempe à l'eau (depuis la température de remise en solution des AlN) et/ou lors du chauffage depuis la température ambiante.

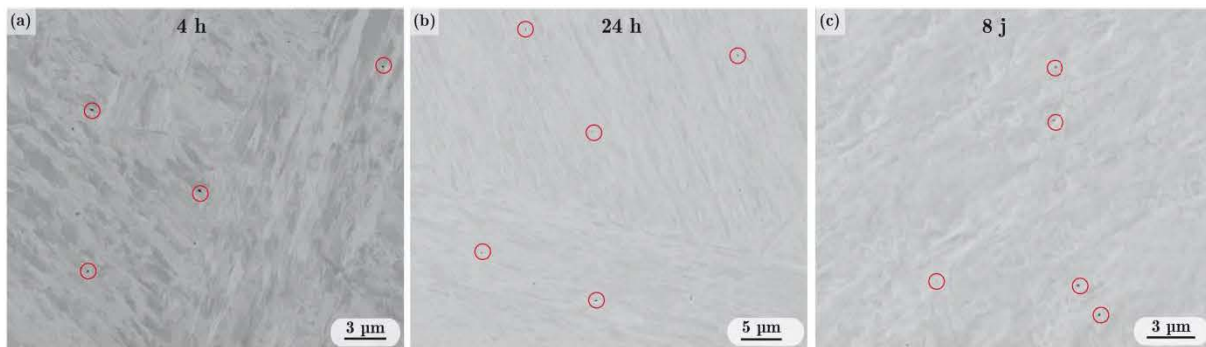


Figure 4.28 : Micrographies MEB obtenues pour différents temps de maintien isotherme à 1000 °C ($V_{ch} = 10 \text{ °C/min}$).

4.2.2.3 Influence de la température de maintien isotherme

Au même titre que pour le temps de maintien isotherme, l'effet de la température de maintien isotherme sur la cinétique de précipitation des AlN a été étudié qualitativement à partir d'un état microstructural exempt d'AlN. Des maintiens isothermes de 24 h ont été effectués pour 3 températures différentes (1000, 1100 et 1200 °C). Il est à noter que les échantillons ont été enfournés directement dans le four à température.

Les observations MEB, illustrées sur la Figure 4.29, sont similaires à celles montrées précédemment. Les AlN sont toujours dispersés de façon "homogène" avec une taille submicronique et la densité surfacique est sensiblement similaire. Les mêmes conclusions que précédemment peuvent être émises : la germination des AlN a probablement lieu au cours de la trempe jusqu'à l'ambiante préalable au maintien isotherme, et/ou au cours du chauffage. En revanche, l'équilibre thermodynamique est probablement atteint plus rapidement à haute température.

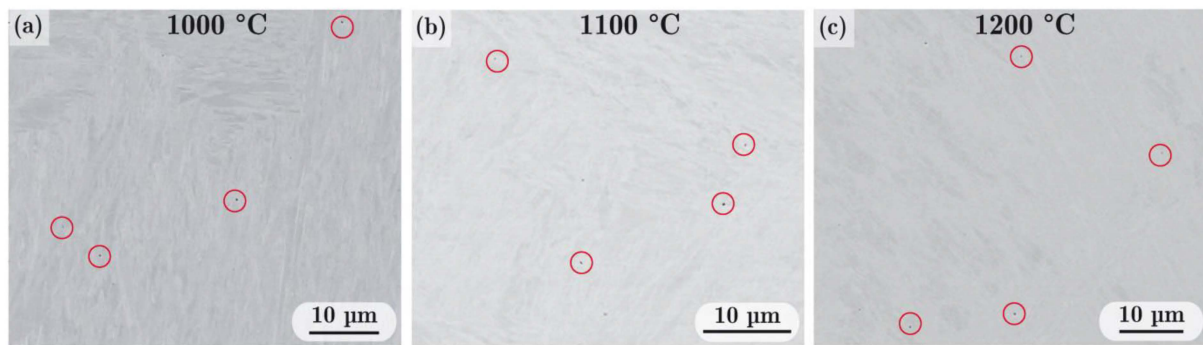


Figure 4.29 : Micrographies MEB obtenues après un maintien isotherme de 24 h à différentes température depuis la température ambiante.

4.2.3 Synthèse

Contrairement à des traitements thermiques de trempe étagée depuis la haute température où la taille des AlN dépassait allègrement le micron après des maintiens isothermes de 24 h, un passage par la température ambiante préalable à des maintiens isothermes dans le domaine austénitique diminue notablement la taille de ces AlN. En effet, ces AlN sont pour la plupart submicroniques et la densité surfacique augmente de façon considérable. Cette augmentation considérable du nombre de précipités AlN a été attribuée à plusieurs facteurs : d'une part à la présence soupçonnée de très fins précipités AlN à l'issue de la trempe à l'eau, à la présence de nombreux défauts cristallins et de nombreuses interfaces causées par la transformation martensitique, à la transformation de la martensite en austénite au cours du chauffage et à une diminution de la taille des grains austénitiques. La vitesse de chauffage influe légèrement sur la densité de particules et par conséquent sur la taille des AlN. Pour des vitesses de chauffage élevées, la densité d'AlN sera moindre et la taille plus importante. Une caractérisation fine au MET de ces AlN submicroniques a révélée l'existence de relations d'orientation avec l'austénite résiduelle, ce qui suppose une précipitation au sein de l'austénite. La cinétique de précipitation des AlN est accélérée en comparaison aux traitements thermiques de trempe étagée. Qualitativement, aucune différence sur la taille et la densité des AlN n'est mise en évidence entre un maintien isotherme de 4 h et de 8 jours à 1000 °C ce qui laisse supposer que l'équilibre thermodynamique est atteint avant 4 h de maintien isotherme. Enfin, la température de maintien isotherme n'a pas montré d'influence sur l'état de précipitation des AlN puisque nous supposons que la germination des AlN se produit avant le maintien isotherme. En revanche, l'équilibre thermodynamique est probablement atteint plus rapidement à haute température.

4.3 Discussion

Précipitation depuis la haute température

La distribution spatiale des AlN dans l'acier ML340TM, reportée sur la Figure 4.10, a permis de montrer que la précipitation des AlN a lieu à la fois aux joints de grains et à l'intérieur (majoritairement) des grains austénitiques lorsque la taille des grains austénitiques est très grande (~ 4 mm). En effet, nous supposons que cette taille de grains austénitique est trop grande en comparaison à la longueur de diffusion de l'azote (~ 1 mm après 24 h à 1100 °C) dans l'austénite pour que la précipitation des AlN se produise uniquement sur les joints de

grains de l'austénite à haute température. De plus, lorsque la taille des grains austénitiques diminue, la densité de joints de grains austénitiques par unité de surface est plus importante, ce qui a pour conséquence d'augmenter notablement le nombre de germes d'AlN.

Dans les travaux de Radis *et al.* [33], les simulations (MatCalc[®]) prédisent, pour un acier très bas-carbone (0,14 %m Al, 44 ppm N), que la précipitation des AlN se produit principalement aux joints de grains austénitiques tandis que la précipitation sur les dislocations a lieu uniquement pour des températures inférieures à 900 °C. Bien que la germination aux joints de grains et sur les dislocations soient prise en compte dans leur modélisation, ils considèrent que la valeur de l'énergie de Gibbs pour la germination sur les dislocations à haute température est beaucoup plus grande que pour la germination aux joints de grains. En effet, les joints de grains sont des zones de fortes densités de dislocations et de défauts facilitant la germination des AlN. D'ailleurs, la taille de grains est un des paramètres qui modifie notablement les résultats de leurs simulations, ce qui corrobore nos observations.

Dans le cas de la précipitation des AlN depuis la haute température au cours d'un refroidissement interrompu suivi d'un maintien isotherme, les résultats expérimentaux synthétisés sur la Figure 4.20 montrent qu'une vitesse de refroidissement rapide augmente notablement le nombre de précipités. A titre d'exemple, lorsqu'une vitesse de refroidissement de 1 °C/min préalable à un maintien isotherme à 1000 °C pendant 24 h est imposée, la germination des AlN débute très tôt au cours du refroidissement depuis la haute température entraînant une faible densité de précipités car la solubilité de l'azote dans l'austénite est plus élevée à haute température. La croissance des AlN est ensuite effective, entraînant ainsi une diminution de la teneur en azote dans l'austénite. Par conséquent, lorsque les plus basses températures sont atteintes, la force motrice chimique de germination est plus faible en comparaison à un état exempt de précipité AlN car la quantité d'azote dans l'austénite est moindre. Pour une vitesse de refroidissement plus élevée (10 °C/min), nous supposons que très peu de germes se forme à haute température. Par conséquent, la force motrice chimique disponible pour activer la germination des précipités AlN à plus basse température devient plus élevée en comparaison à un vitesse de refroidissement plus lente, ce qui occasionne un nombre de précipités AlN plus important.

Ces résultats sont en accord avec la théorie classique de la germination [143][144]. Pour appuyer notre argumentaire, nous avons représenté sur Figure 4.30, l'évolution de la force motrice chimique disponible en fonction de la température et de la teneur massique nominale en azote, calculée avec le logiciel ThermoCalc[®]. Cette figure illustre parfaitement les résultats obtenus depuis la haute température. A 1200 °C, la force motrice chimique est environ égale à 4 kJ.mol⁻¹ dans le cas d'une teneur massique nominale en azote de 5,5 ppm. Elle est 4 à 5 fois plus élevée pour une température de 1000 °C. Cependant, cette force motrice chimique de germination reste faible au regard de la densité surfacique de précipités observés expérimentalement. En revanche, une variation notable de la teneur massique nominale en azote a un impact significatif sur la force motrice de germination. Cette forte variabilité peut expliquer le fait que la plupart des travaux relatés dans la littérature ne mentionnent pas de taille de précipités AlN supérieure au micron lorsque la précipitation est effective dans le domaine austénitique. En effet, nous n'avons pas rencontré de travaux qui mentionnent la

précipitation d'AlN de grande taille dans le domaine austénitique puisque la teneur massique nominale en azote est toujours supérieure à 5,5 ppm.

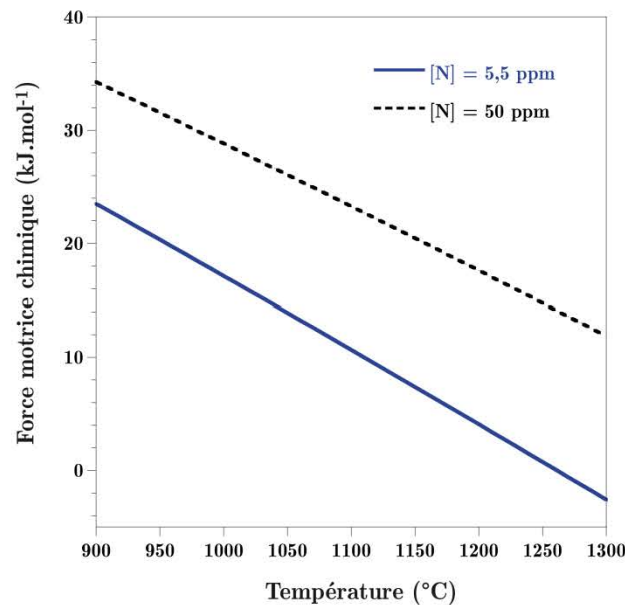


Figure 4.30 : Evolution de la force motrice chimique en fonction de la température pour différentes teneurs en azote (données ThermoCalc[®]).

Cependant, la taille importante des AlN n'est pas uniquement la conséquence d'une faible force motrice de germination. La taille des AlN, en fonction du temps et de la température de maintien isotherme, est également tributaire de la diffusion des éléments solutés. Dans notre cas, l'aluminium est l'élément soluté qui diffuse le plus lentement. De fait, la cinétique de croissance des précipités AlN sera principalement contrôlée par cet élément soluté. Le coefficient de diffusion de l'aluminium (D_{Al}) dans la phase austénitique en fonction de la température a été calculé à l'aide de la base de mobilité MobFe2 implémenté dans le logiciel Dictra[®]. Pour un maintien isotherme de 24 h à 1200 °C, la longueur de diffusion de l'aluminium dans l'austénite est estimée à 70 μm . A 1000 °C, le coefficient de diffusion de l'aluminium dans l'austénite est environ 35 fois plus faible en comparaison avec celui à 1200 °C, ce qui correspond à une longueur de diffusion de l'aluminium dans l'austénite de 11 μm après 24 h de maintien isotherme. Au vu de ces longueurs de diffusion caractéristiques et de la densité surfacique au cours des maintiens isothermes, seul un régime de croissance peut opérer. En d'autres termes, la coalescence des précipités AlN ne peut être effective à haute température. Dans la plupart des travaux tirés de la littérature [48][145], un régime de coalescence est généralement observé car une forte densité surfacique de précipités AlN est observée dès les premiers instants des maintiens isothermes. Par conséquent, la distance entre précipités AlN est inférieure à la longueur de diffusion de l'aluminium dans l'austénite.

Le schéma de la Figure 4.31 synthétise les mécanismes de précipitation des AlN depuis la haute température.

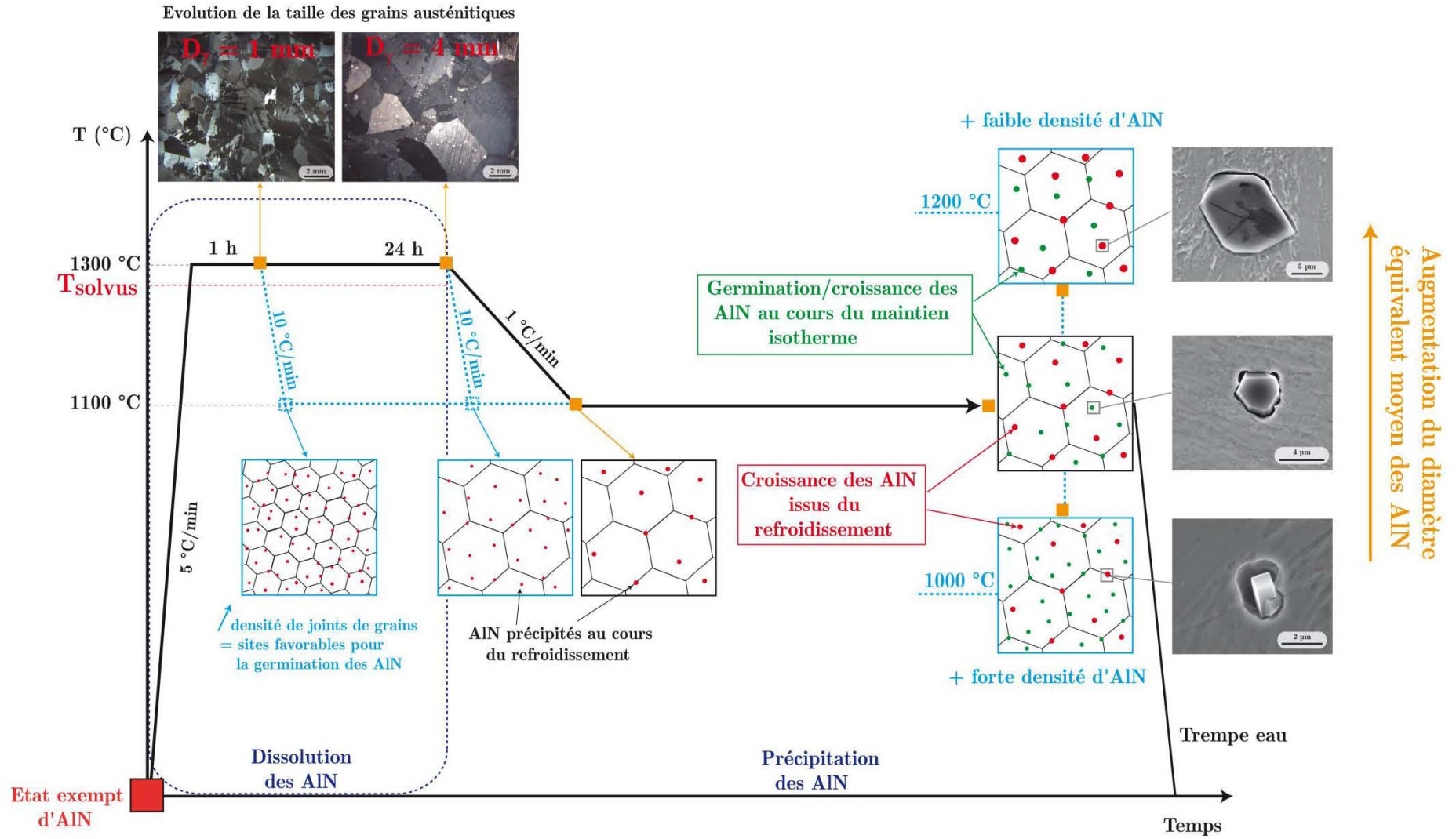


Figure 4.31 : Schéma synthétisant les mécanismes de précipitation des AlN depuis la haute température

Précipitation depuis la température ambiante

Dans le cas de la précipitation d'AlN lors de traitements thermiques effectués depuis la température ambiante, les micrographies MEB des Figure 4.22, Figure 4.25 et Figure 4.26 ont permis de montrer que la taille des AlN est beaucoup plus petite (< 500 nm) que celle que nous avons observée dans le cas d'un traitement thermique de refroidissement étagé. De plus, la densité surfacique d'AlN est fortement augmentée. Qualitativement, aucune différence sur la densité surfacique et sur la taille des AlN n'est mise en évidence entre un maintien isotherme de 1000 °C pendant 4 h et 8 jours depuis la température ambiante.

Ces résultats suppose une augmentation notable de la force motrice de germination avec le passage par l'ambiante. En conséquence, la cinétique de précipitation des AlN est beaucoup plus rapide en comparaison avec un traitement thermique similaire effectué depuis la haute température puisque la densité surfacique est plus importante. Par ailleurs, l'équilibre thermodynamique sera plus rapidement atteint car la distance entre précipités AlN est plus courte. Cependant, nous n'excluons pas un régime de coalescence pour des temps plus courts de maintien isotherme.

L'augmentation importante du nombre de précipités peut être reliée à plusieurs facteurs. Tout d'abord, cela peut s'expliquer par la présence de fins précipités AlN obtenue à l'issue de la trempe à l'eau, non détectable au MEB, mais précurseurs pour leur croissance ultérieure. Cela est tout à fait probable puisque nous avons montré qu'une augmentation de la vitesse de refroidissement influence notablement la densité surfacique. Cela peut être dû aussi à la présence de défauts cristallins et de nombreuses interfaces entre la martensite et l'austénite résiduelle à l'issue de la trempe à l'eau. En effet, la présence de ces défauts cristallins et de ces interfaces peut favoriser la formation des AlN avant la décomposition de la martensite au cours de la montée en température. De plus, la transformation de la martensite en austénite à partir de 605 °C entraîne inévitablement une augmentation de la densité de dislocation, et par conséquent une augmentation de la force motrice de germination. Enfin, une diminution de la taille de grains austénitiques obtenue par le passage à l'ambiante peut aussi contribuer à expliquer cette augmentation importante du nombre d'AlN. Avec la combinaison de ces facteurs, il n'est pas étonnant d'observer une fine précipitation d'AlN. D'ailleurs, les analyses au MET l'ont confirmée puisque les précipités observés ont une taille avoisinant quelques centaines de nanomètres.

Plusieurs auteurs [52][70][146] ont effectivement montré que la cinétique de précipitation des AlN est fortement accélérée lors d'un passage préalable par la température ambiante. Ces auteurs s'accordent pour dire que la cinétique de précipitation des AlN est fortement impactée par l'étape de germination : la présence de nombreux germes à plus basse température accélère la cinétique de précipitation des AlN. Dans les travaux de Vodopivec [70], la fraction de précipités AlN dans un acier bas-carbone a été déterminée par la méthode de Beeghly. La Figure 4.32 montre la cinétique de précipitation des AlN à 1000 °C après un refroidissement direct depuis la température de remise en solution des AlN (1300 °C) et après un passage préalable par la température ambiante. Pratiquement aucun temps d'incubation n'a été décelé avant la précipitation des AlN avec le passage par l'ambiante, tandis que le temps d'incubation est d'environ 30 à 40 min pour un refroidissement étagé à 1000 °C. La

cinétique de précipitation des AlN pour un refroidissement étagé jusqu'à 1000 °C est beaucoup plus lente que dans le cas d'un passage par la température ambiante (trempe indirecte) et l'allure des cinétiques est totalement différente. Dans le premier cas, la cinétique est constante et elle est contrôlée principalement par la cinétique de germination. Pour une trempe indirecte, l'allure est parabolique, ce qui suggère que la cinétique de précipitation des AlN est contrôlée par la diffusion de l'aluminium de la solution solide vers le précipité. D'après Vodopivec, la différence de cinétique de précipitation des AlN entre ces deux chemins thermiques est causée par les germes d'AlN formés au cours de la trempe indirecte des échantillons ou au cours du chauffage.

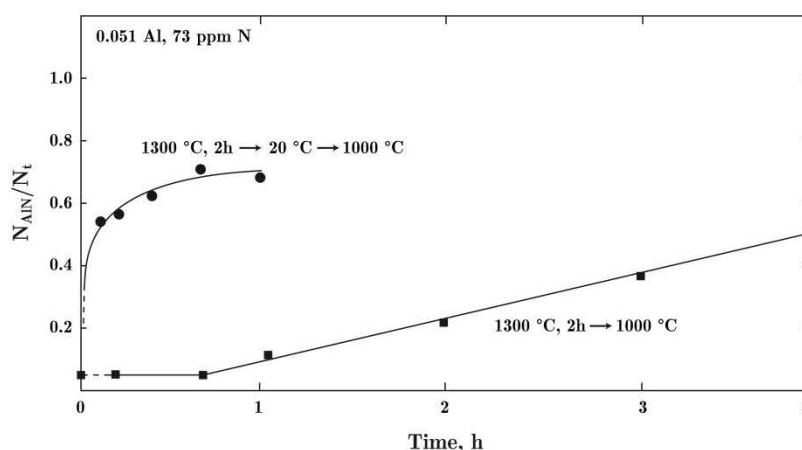


Figure 4.32 : Cinétique de précipitation des AlN à 1000 °C suivant le chemin thermique rapport entre la quantité d'azote sous forme d'AlN et la teneur en azote dans l'acier (0,09%C, 0,20%Si, 0,36%Mn, 0,051%Al et 73 ppm N) en fonction du temps [70].

Thivellier *et al.* [146] ont observé un phénomène similaire dans un acier Fe-Si (0,07 %Al et 170 ppm N) et constate que la trempe à l'eau a un effet notable sur l'étape de germination. Ils l'expliquent par une germination sur les dislocations créées par les contraintes de trempe ou sur les lacunes piégées par la trempe. Cependant, leurs hypothèses n'ont pas été vérifiées. Ces auteurs recommandent d'éviter la précipitation des AlN au refroidissement depuis la haute température car cela se traduit par la formation de précipités de grande taille.

Bien que nos observations expérimentales sont en accord avec les travaux de ces auteurs, nous n'avons pas été en mesure de vérifier nos hypothèses, au même titre que ces auteurs, qui nécessiterait des techniques de caractérisations microstructurales in situ au MET.

Le schéma de la Figure 4.33 synthétise les mécanismes de précipitation des AlN depuis la température ambiante.

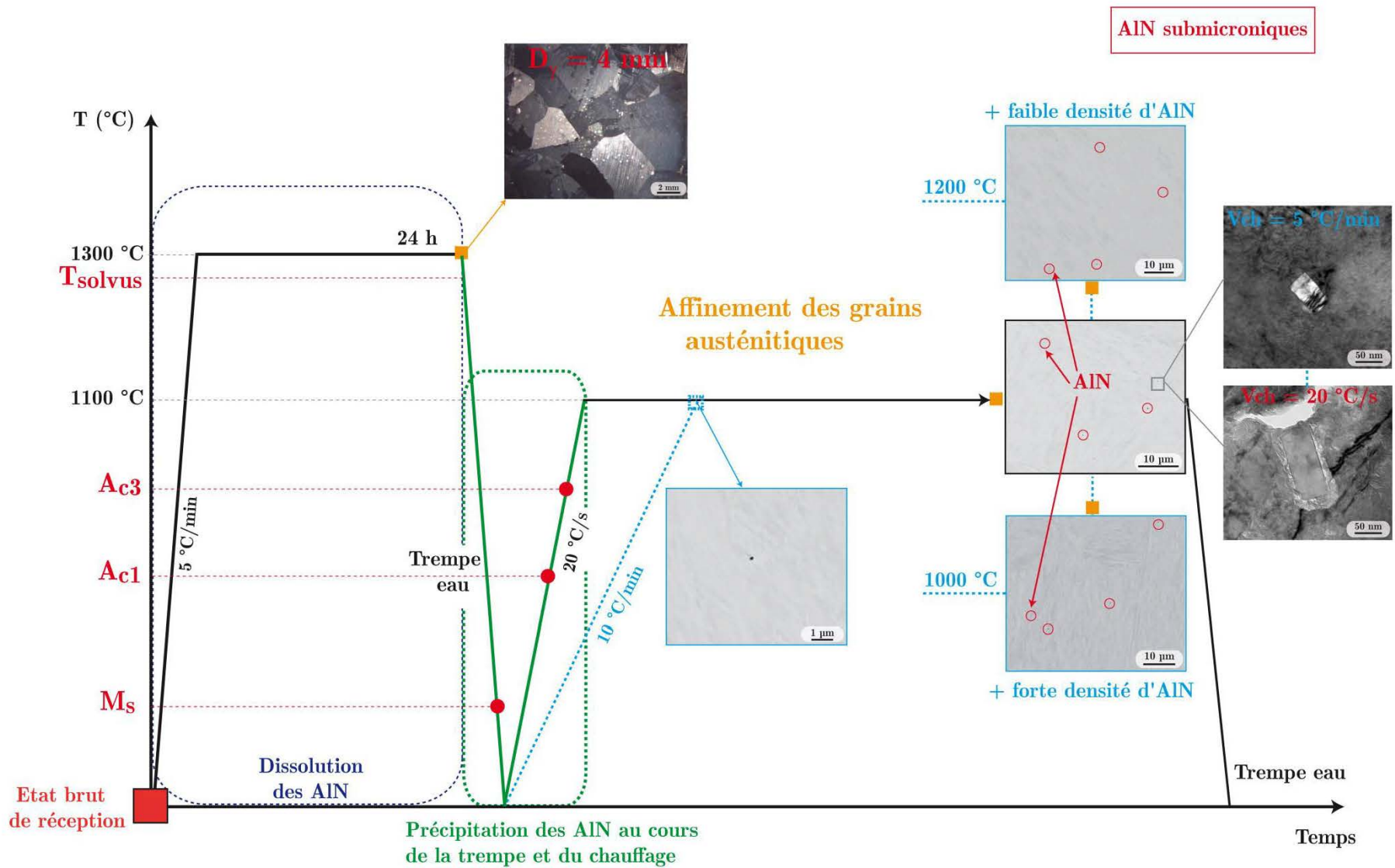


Figure 4.33 : Schéma synthétisant les mécanismes de précipitation des AlN depuis la température ambiante permettant d'obtenir des AlN submicroniques.

Chapitre 5

Effet d'une déformation plastique à chaud sur la précipitation des AlN

La cinétique de précipitation des AlN est fortement impactée par les paramètres thermiques tels que la vitesse de chauffage/refroidissement, la température et le temps de maintien isotherme, mais aussi et surtout, par le chemin thermique. Un passage par la température ambiante, après remise en solution des AlN à 1300 °C, augmente notablement la cinétique de précipitation ultérieure des AlN à une température donnée. Ce phénomène a été relié à plusieurs facteurs entraînant une augmentation considérable du nombre de précipités AlN. Dans ce chapitre, l'influence d'une déformation plastique à chaud sur la cinétique de précipitation des AlN a été étudiée à partir d'une microstructure exempte d'AlN à haute température. Dans un premier temps, nous présentons le plan d'expériences réalisé au cours de cette étude puis de façon succincte le comportement rhéologique du matériau. Ensuite, nous montrons l'influence des paramètres thermomécaniques sur les grandeurs microstructurales (fraction massique, densité surfacique et diamètre équivalent moyen). Le taux, la vitesse et la température de déformation ainsi que la vitesse de refroidissement avant déformation plastique et le maintien isotherme (température et temps de maintien) après déformation feront l'objet d'une attention particulière.

5.1 Conditions opératoires et comportement rhéologique du matériau

5.1.1 Plan d'expériences

Le schéma représentatif des essais réalisés par torsion à chaud est porté sur la Figure 5.1. Le plan d'expériences établi pour ces essais de torsion est résumé dans le Tableau 5.1. Le traitement thermomécanique consiste tout d'abord à remettre en solution les précipités AlN,

pouvant précipiter au cours du chauffage (10 °C/s), en imposant un maintien isotherme de 15 minutes à 1300 °C. Un refroidissement contrôlé est réalisé jusqu'à une température pour laquelle la déformation plastique du matériau est imposée. Cette déformation plastique est suivie d'un maintien isotherme à la même température. A l'issue du maintien isotherme, une trempe à l'eau est réalisée. Cinq paramètres expérimentaux ont été étudiés au cours de ces essais de torsion. Les essais numéros 1 à 4 (Tableau 5.1) permettent d'étudier l'effet du taux et de la vitesse de déformation sur la cinétique de précipitation des AlN. Les essais numéros 6 à 8 couplés à l'essai numéro 1 permettent d'étudier l'influence de la température pour laquelle la déformation plastique est imposée. Ensuite, les essais 1, 9 et 10 présentent l'effet du temps de maintien isotherme après déformation plastique. Enfin, les essais 1 et 5 mettent en évidence l'influence de la vitesse de refroidissement depuis 1300 °C préalable à la déformation plastique. L'essai numéro 1 est commun à plusieurs paramètres expérimentaux de l'étude.

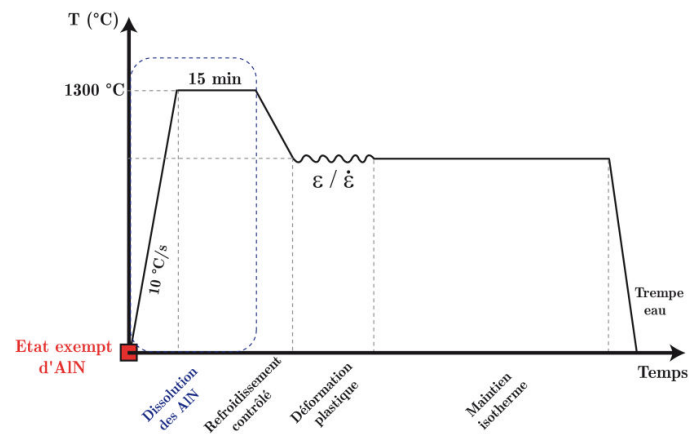


Figure 5.1 : Schéma représentant les essais réalisés par torsion à chaud.

N ° essai	Vitesse de refroidissement, V_R	Température de déformation (°C)	Taux de déformation nominale, ϵ	Vitesse de déformation nominale, $\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	Temps de maintien isotherme (h)
1	5 °C/min	1100	5	1,3	4
2			0,5		
3			5	26,6	
4			0,5		
5	5 °C/s	1100	5	1,3	4
6	5 °C/min	900	5	1,3	4
7		1000			
8		1200			
9	5 °C/min	1100	5	1,3	1
10					8

Tableau 5.1 : Conditions expérimentales des essais de torsion à chaud.

Dans le Tableau 5.1, nous mentionnons le taux et la vitesse de déformation nominale imposés lors des essais sur le banc de torsion car les contraintes de déformation ne sont pas homogènes par rapport à la section radiale de l'éprouvette. Lors de la préparation métallographique des échantillons (cf. Chapitre 2), un méplat est réalisé dans le sens longitudinal de la partie déformée. De fait, le taux de déformation et la vitesse de déformation réelle du méplat diffèrent des valeurs nominales. Les valeurs réelles sont comprises entre la valeur minimale correspondant à une profondeur maximale du méplat et la valeur nominale (valeur maximale). La largeur du méplat ne doit pas excéder 4 mm pour que le taux de déformation plastique soit supérieur ou égal à 90 % de la valeur nominale. Le taux de déformation réel à travers le méplat varie entre 4,5 et 5 lorsque le taux de déformation nominal est égal à 5, tandis qu'il est compris entre 0,45 et 0,5 lorsque le taux de déformation nominal est égal à 0,5. Pour des raisons de clarté, nous utiliserons dans la suite de ce chapitre les valeurs nominales du taux de déformation comme reportées dans le Tableau 5.1.

5.1.2 Caractérisation du comportement mécanique du matériau

5.1.2.1 Courbes expérimentales de torsion

Les données enregistrées lors de l'essai de torsion sont le couple moteur (Γ), le nombre de tours (N), la vitesse du moteur (\dot{N}) et la température mesurée par le thermocouple positionné sur la partie utile de l'éprouvette. Les courbes expérimentales de torsion à 900 °C et à 1100 °C obtenues pour un taux de déformation nominale de 5 et une vitesse de déformation de 1,3 s⁻¹ sont portées sur la Figure 5.2. Elles représentent l'évolution du couple moteur en fonction du nombre de tours effectués par le moteur (N). Ces courbes peuvent être interprétées de la même manière qu'une courbe représentant la contrainte d'écoulement du matériau en fonction de la déformation plastique équivalente $\bar{\epsilon}$. En effet, en se référant aux formulations de Fields et Backofen (équations 5.1 et 5.2), la contrainte d'écoulement et la déformation plastique équivalente sont proportionnelles respectivement au couple moteur et au nombre de tours effectués par le moteur :

$$\bar{\sigma} = \frac{\Gamma}{2\pi r^3} (\tilde{n} + \tilde{m} + 3) \quad 5.1$$

et :

$$\bar{\epsilon} = \frac{2\pi r}{\sqrt{3}l_0} N \quad 5.2$$

Nous n'avons pas été en mesure de calculer la contrainte d'écoulement par la méthode de Fields et Backofen car elle nécessite de connaître les constantes \tilde{m} et \tilde{n} . Dans le cadre de notre campagne d'essais, les données n'ont pas pu être enregistrées pour tous les essais de torsion à chaud notamment pour l'essai avec une vitesse de déformation égale à 26,6 s⁻¹. Le paramètre \tilde{m} n'a donc pas été déterminé puisqu'il correspond à la pente de la droite représentant $\ln\Gamma$ en fonction de $\ln\dot{N}$ et que nous avons des données uniquement pour une vitesse de déformation (1,3 s⁻¹). De plus, l'hypothèse d'une évolution linéaire du couple en fonction du nombre de tours et de la vitesse de rotation n'est pas vérifiée. Par conséquent, supposer \tilde{m} et \tilde{n} constants sur toute une plage de déformation peut entraîner une erreur non

négligeable sur le calcul de la contrainte. D'après la Figure 5.2, le couple moteur maximum atteint à 900 °C (~ 17 Nm) est bien supérieur en comparaison à celui atteint à la température de 1100 °C (~ 9 Nm). Contrairement à 1100 °C, l'endommagement relatif de l'éprouvette de torsion se produit à 900 °C, avec une striction très localisée dans la zone utile de l'éprouvette, sans pour autant que la rupture soit effective. Le maintien isotherme de 4 h à 900 °C a pu être effectué. La ductilité du matériau est importante à plus haute température tandis que la résistance à la traction en est réduite.

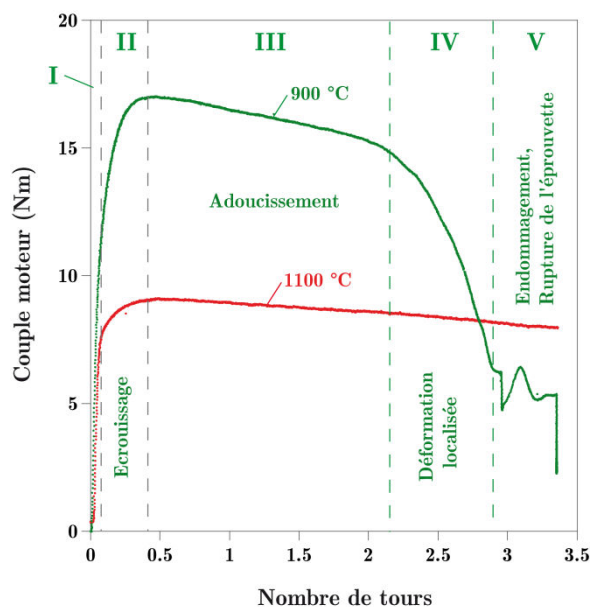


Figure 5.2 : Courbes expérimentales de torsion à différentes températures montrant l'évolution du couple moteur en fonction du nombre de tours dans les conditions suivantes : $\varepsilon = 5$ / $\dot{\varepsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$.

Les courbes expérimentales de la Figure 5.2 peuvent être décomposées en cinq stades à partir des changements de pente observés. Nous observons une première phase (I) correspondant à la déformation élastique du matériau. Puis, le couple moteur augmente avec le nombre de tours, ce qui correspond à une phase d'érouissage du matériau (II). Ce comportement est lié à la multiplication des dislocations dans le matériau, rendant leur déplacement de plus en plus difficile. Le couple moteur atteint sa valeur maximale suivie d'une chute progressive, occupant le stade III. Cette chute progressive correspond en fait à la compétition entre multiplication (érouissage) et annihilation des dislocations. En faveur de la diminution de la densité des dislocations, ce stade III se traduit donc par un adoucissement du matériau. Au cours de ce phénomène d'adoucissement, se forment des sous-joints préluces de la formation de sous-grains ou de nouveaux grains avec une très faible densité de dislocations, c'est l'étape de restauration / recristallisation. Uniquement à la température de 900 °C, un quatrième voire un cinquième stade est observé. Pendant le quatrième stade, le couple moteur diminue plus rapidement à cause des phénomènes de localisation de la déformation (striction localisée) et l'endommagement du matériau. Le dernier stade correspond aux derniers instants avant la rupture du matériau lorsque la contrainte est proche d'une valeur nulle. A la température de 1100 °C, nous n'observons pas de rupture

mais seulement une stabilisation du couple moteur ce qui correspondrait à une stabilisation de la densité de dislocations.

5.1.2.2 Identification de la loi de comportement à chaud du matériau

Ce qui nous importe dans cette étude, est en réalité l'évolution, au cours du temps, de la contrainte d'écoulement en fonction de la déformation plastique cumulée. La rhéologie de l'acier ML340™ a été caractérisée, préalablement à ces travaux de thèse, par des essais de torsion à chaud effectués par nos partenaires industriels. Le domaine de température pour ces essais de torsion s'étend de 900 °C à 1100 °C, à la suite d'un chauffage à 1200 °C. La gamme de vitesse de déformation utilisée va de 0,01 s⁻¹ à 10 s⁻¹ et un taux de déformation maximum égal à 4. L'identification de la loi de comportement à chaud du matériau a été réalisée à partir de ces essais de torsion et une formulation simplifiée de la loi Hansel-Spittel [147] en a été déduite :

$$\sigma_f = A_1 \cdot \exp(m_1 T) \cdot \varepsilon^{m_2} \cdot \dot{\varepsilon}^{m_3} \cdot \exp\left(\frac{m_4}{\varepsilon}\right) \quad 5.3$$

avec :

- σ_f : contrainte d'écoulement du matériau,
- ε : déformation plastique équivalente,
- $\dot{\varepsilon}$: vitesse de déformation équivalente (s⁻¹),
- A_1 : consistance du matériau (MPa.s^{m3}),
- m_1 : sensibilité à la température (K⁻¹),
- m_2 : facteur d'écrouissage,
- m_3 : sensibilité à la vitesse de déformation,
- m_4 : facteur d'adoucissement.

Les paramètres d'ajustement de cette loi ont été identifiés de manière à ce que les courbes de torsion simulées soient ajustées aux courbes expérimentales. Pour des raisons de confidentialité, les valeurs des paramètres d'ajustement ne seront pas citées dans cette étude. Les conditions expérimentales de ces essais de torsion sont assez proches de celles que nous avons imposées, à la seule différence de la température d'austénitisation, sélectionnée à 1300 °C dans notre cas. Nous considérerons ainsi que la loi de Hansel-Spittel identifiée modélise plutôt avec un bon accord le comportement du matériau pour nos essais de torsion.

En utilisant les paramètres d'ajustement identifiés par A&D, nous avons tracé les courbes de torsion, calculées en fonction des paramètres expérimentaux de notre plan d'expérience. Les différentes courbes sont présentées en Annexe D.

Nous ne nous attarderons donc pas sur le comportement thermomécanique de l'acier ML340™, par contre nous nous focaliserons, autant que faire se peut, sur l'influence des différents paramètres thermomécaniques sur la précipitation des AlN. Dans ce cadre, nous aborderons l'effet du/de :

- taux et vitesse de déformation,
- la vitesse de refroidissement avant déformation plastique,
- temps de maintien isotherme après déformation plastique,
- la température de déformation plastique.

5.2 Influence des paramètres thermomécaniques sur la précipitation des AlN

Dans ce chapitre, certains paramètres de l'analyse d'image automatisée au MEB ont été modifiés afin de quantifier au mieux les grandeurs microstructurales des AlN, notamment la fraction massique, la densité surfacique et le diamètre équivalent moyen. Les grandissements de balayage et d'analyse sont désormais de x1000 (au lieu de x500) et x3000 (au lieu de x2000). Par conséquent, les surfaces analysées seront moindres pour un temps d'analyse donné.

Les résultats des analyses expérimentales ainsi obtenus seront analysés en termes de probabilités et de statistiques via une loi log-normale dont les éléments de base sont rappelés en Annexe E. La loi de distribution log-normale est le plus souvent utilisée pour modéliser les populations inclusionnaires [148]. Elle décrit de façon pertinente les distributions en taille des précipités AlN analysés dans cette étude. Les distributions en taille sont systématiquement comparées à la distribution en taille obtenue pour la zone non déformée (moyenne des essais 1 à 4).

5.2.1 Effet du taux et de la vitesse de déformation

L'impact du taux et de la vitesse de déformation sur la cinétique de précipitation des AlN a été étudié. Les traitements thermomécaniques réalisés sont schématisés sur la Figure 5.3. Dans un premier temps, nous avons fait varier le taux de déformation pour une vitesse de déformation égale à $1,3 \text{ s}^{-1}$ puis, dans un second temps, la vitesse de déformation est imposée à $26,6 \text{ s}^{-1}$. De cette façon, nous avons pu étudier l'influence du taux de déformation pour deux vitesses de déformations différentes. Les grandeurs microstructurales des zones non déformées plastiquement des éprouvettes de torsion ont été moyennées pour les essais n°1 à 4.

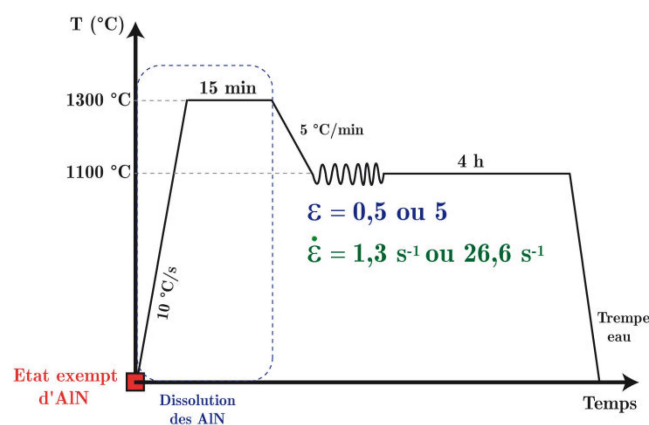


Figure 5.3 : Cycles thermomécaniques réalisés pour étudier l'influence du taux de déformation sur la cinétique de précipitation des AlN.

La lecture du Tableau 5.2 indique que les moyennes de la fraction massique, la densité surfacique et le diamètre équivalent moyen correspondants aux zones non déformées sont respectivement égales à $6,9 \cdot 10^{-4} \%$, 15 AlN/mm^2 et $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Les grandeurs microstructurales

obtenues pour les zones déformées des éprouvettes de torsion sont également résumées dans le Tableau 5.2. Mis à part pour le couple ($\varepsilon = 5 / \dot{\varepsilon} = 1,3\text{s}^{-1}$), la fraction massique et la densité surfacique d'AlN dans les zones déformées plastiquement augmente notablement en comparaison aux zones non déformées. Nous pouvons noter qu'elle est sensiblement la même quel que soit le taux de déformation et la vitesse de déformation.

Taux de déformation nominale, ε	Vitesse de déformation nominale, $\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})	Fraction massique (%)	Densité ($\#.\text{mm}^{-2}$)	Diamètre équivalent moyen, d.e.m (μm)
0	0	$6,9.10^{-4}$	15	1,5
0,5	1,3	$1,1.10^{-3}$	20	1,7
5		$6,3.10^{-4}$	20	1,2
0,5	26,6	$1,1.10^{-3}$	20	1,6
5		$1,1.10^{-3}$	23	1,5

Tableau 5.2 : Evolution des grandeurs microstructurales des parties déformées plastiquement des éprouvettes de torsion en fonction du taux et de la vitesse de déformation à la température de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nous avons reporté sur la Figure 5.4, l'évolution des distributions en taille, en fonction du taux de déformation, sous la forme d'une loi log-normale. Sur la Figure 5.4 (a), la vitesse de déformation est de $1,3\text{ s}^{-1}$ tandis que pour la Figure 5.4 (b), la vitesse de déformation est égale à $26,6\text{ s}^{-1}$.

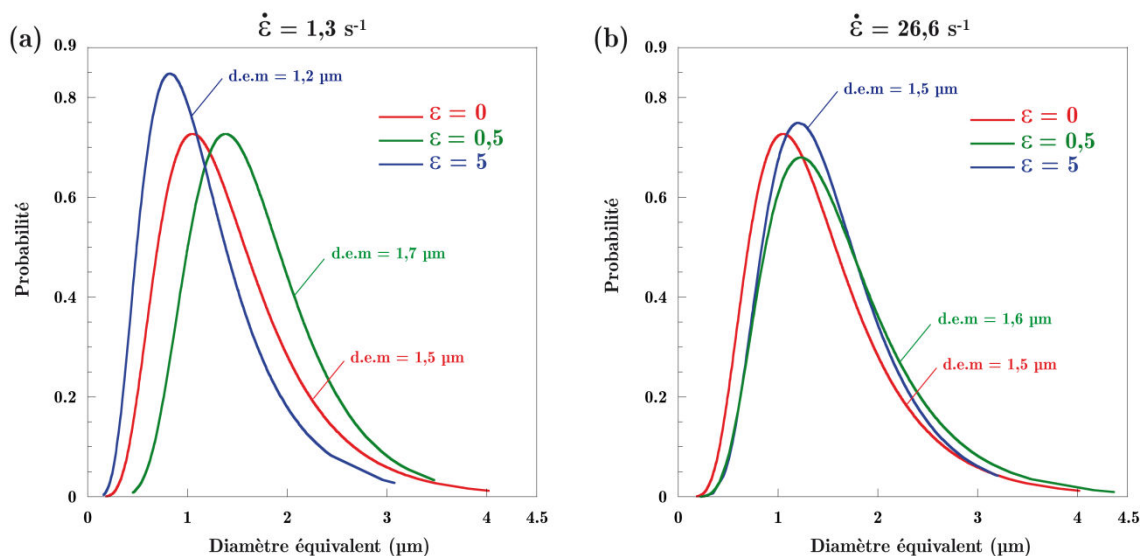


Figure 5.4 : Evolution des distributions en taille en fonction du taux de déformation (ε) pour une vitesse de déformation (a) $\dot{\varepsilon} = 1,3\text{ s}^{-1}$ (b) $\dot{\varepsilon} = 26,6\text{ s}^{-1}$.

- A faible vitesse de déformation ($\dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$), nous constatons d'après la Figure 5.4 (a) que le diamètre équivalent moyen (d.e.m) des AlN diminue avec l'accroissement du taux de déformation. Le d.e.m ($1,2 \text{ }\mu\text{m}$) obtenu pour un taux de déformation nominale $\epsilon = 5$ est même inférieur au d.e.m de la zone non déformée ($1,5 \text{ }\mu\text{m}$). Par conséquent, malgré une augmentation de la densité d'AlN, la fraction massique d'AlN obtenue pour $\epsilon = 5$ est sensiblement inférieure à celle de la partie non déformée (Tableau 5.2). Pour un taux de déformation $\epsilon = 0,5$, le d.e.m est supérieur à celui de la zone non déformée tout comme la densité de particules, ce qui conduit à une augmentation notable de la fraction massique d'AlN.
- A plus forte vitesse de déformation ($\dot{\epsilon} = 26,6 \text{ s}^{-1}$), la Figure 5.4 (b) indique que les modes de distributions en taille sont légèrement décalées vers des diamètres de plus grande taille par rapport à la distribution en taille associée à la zone non déformée. De la même façon que précédemment, nous remarquons que le d.e.m est visiblement supérieur dans le cas où le taux de déformation est le plus faible. Cependant, l'influence du taux de déformation (ϵ) semble moins marquée lorsque la vitesse de déformation augmente.

Bilan

- La déformation plastique tend globalement à accroître aussi bien la fraction massique, la densité surfacique et le diamètre équivalent moyen des AlN.
- Un accroissement du taux de déformation (ϵ) conduit à une tendance de diminution du diamètre équivalent moyen et décale la distribution en taille vers les petits diamètres équivalents.
- L'influence du taux de déformation semble moins marquée lorsque la vitesse de déformation ($\dot{\epsilon}$) augmente.

L'effet de la déformation plastique, notamment l'influence du taux et de la vitesse de déformation plastique, aurait été certainement plus exacerbé pour un temps de maintien isotherme après déformation plastique beaucoup plus court.

5.2.2 Effet de la vitesse de refroidissement avant déformation plastique

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la vitesse de refroidissement (V_R) avant déformation plastique. Les cycles thermomécaniques réalisés sont illustrés sur la Figure 5.5. Deux vitesses de refroidissement ont été imposées à l'issue du maintien isotherme de 15 min à $1300 \text{ }^\circ\text{C}$: $V_R = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et $V_R = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$, suivies d'une déformation plastique avec un taux de déformation $\epsilon = 5$ et une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$, à la température de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Un maintien isotherme de 4 h, à cette température, est ensuite effectué. Les grandeurs microstructurales obtenues à l'issue de la trempe à l'eau sont reportées dans le Tableau 5.3.

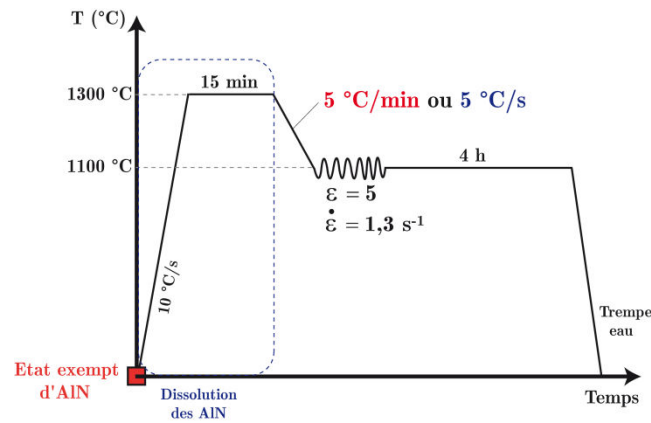


Figure 5.5 : Cycles thermomécaniques réalisés pour étudier l'influence de la vitesse de refroidissement avant déformation plastique sur la cinétique de précipitation des AlN.

Taux de déformation nominale, ε	Vitesse de refroidissement, V_R	Fraction massique (%)	Densité ($\# \cdot \text{mm}^{-2}$)	Diamètre équivalent moyen, d.e.m (μm)
0	5 °C/min	$6,9 \cdot 10^{-4}$	15	1,5
	5 °C/s	$6,2 \cdot 10^{-4}$	33	1
5	5 °C/min	$6,3 \cdot 10^{-4}$	20	1,2
	5 °C/s	$6,1 \cdot 10^{-4}$	99	0,6

Tableau 5.3 : Evolution des grandeurs microstructurales en fonction de la vitesse de refroidissement et du taux de déformation préalable à un maintien isotherme de 4 h à 1100 °C.

Globalement, nous constatons que la fraction massique est sensiblement similaire quelle que soit la vitesse de refroidissement, que ce soit dans la zone déformée ($\varepsilon = 5$) ou non déformée ($\varepsilon = 0$). Nous notons, par contre, que la densité surfacique d'AlN augmente fortement avec la vitesse de refroidissement. Cet effet est d'autant plus marqué lorsqu'il est suivi d'une déformation plastique ($\varepsilon = 5/\dot{\varepsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$) puisque la densité surfacique d'AlN atteint environ 100 AlN/mm² dans la zone déformée de l'éprouvette ayant subi un refroidissement contrôlé sous une vitesse $V_R = 5 \text{ °C/s}$.

- Sans déformation plastique ($\varepsilon = 0$), la densité surfacique et le diamètre équivalent moyen des AlN sont respectivement dans des rapports 2 et 0,7, lorsque la vitesse de refroidissement passe de $V_R = 5 \text{ °C/min}$ à $V_R = 5 \text{ °C/s}$.
- Avec une déformation plastique ($\varepsilon = 5/\dot{\varepsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$), ces deux mêmes grandeurs sont respectivement dans des rapports 5 et 0,5, lorsque la vitesse de refroidissement passe de $V_R = 5 \text{ °C/min}$ à $V_R = 5 \text{ °C/s}$.
- Par ailleurs, pour une même vitesse de refroidissement ($V_R = 5 \text{ °C/min}$ ou $V_R = 5 \text{ °C/s}$), les densités surfaciques d'AlN sont respectivement dans des rapports 1,3 et 3 lorsqu'on compare l'état non déformé ($\varepsilon = 0$) à l'état déformé ($\varepsilon = 5$).

Il apparaît donc qu'un traitement d'austénitisation à 1300 °C pendant 15 min avec un refroidissement rapide contrôlé ($V_R = 5 \text{ °C/s}$) jusqu'à 1100 °C suivi d'une déformation

plastique ($\varepsilon = 5/\dot{\varepsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$) puis d'un maintien isotherme de 4 h à cette même température induit un effet remarquable sur la précipitation des AlN. On enregistre une augmentation importante de la densité surfacique et une diminution appréciable du diamètre équivalent moyen des AlN en comparaison avec ceux obtenus suite à un refroidissement contrôlé $V_R = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Un refroidissement rapide combiné à la déformation plastique du matériau induit ainsi une précipitation plus fine des AlN en comparaison à celle obtenue pour un refroidissement plus lent.

L'évolution des distributions en taille des AlN en fonction de la vitesse de refroidissement dans les zones déformées et non déformées, a été reportée sur la Figure 5.6 afin de mieux apprécier l'impact de la vitesse de refroidissement avant la déformation plastique.

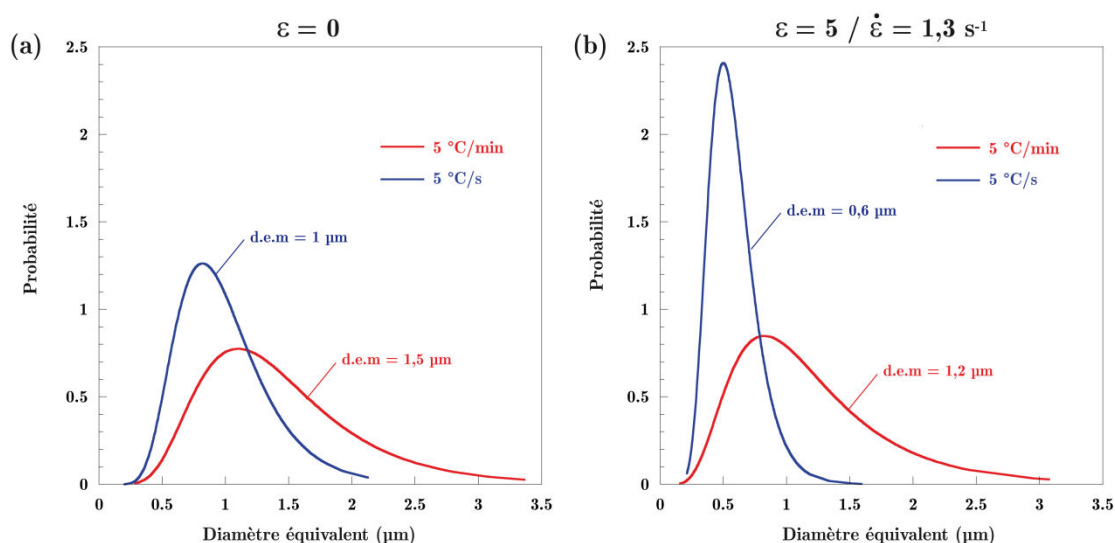


Figure 5.6 : Evolution des distributions en taille des AlN en fonction de la vitesse de refroidissement (a) $\varepsilon = 0$ et (b) $\varepsilon = 5/\dot{\varepsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$.

Nous pouvons constater de nouveau que la vitesse de refroidissement impacte fortement la distribution en taille des AlN. Par ailleurs, lorsque la vitesse de refroidissement imposée est lente (contrairement à une vitesse de refroidissement rapide), l'impact d'une déformation plastique est peu marqué.

Par ailleurs, il apparaît que la population d'AlN avec une taille supérieure à 1 μm est très faible dans le cas d'une vitesse de refroidissement égale à $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$. De fait, nous pensons que la densité d'AlN est bien plus importante que celle mesurée puisqu'il est fort probable que la totalité des AlN, et notamment les AlN ayant une taille inférieure à 500 nm, ne soient pas pris en compte lors de l'analyse automatisée. Cela met en lumière les limites associées à la méthode de quantification automatisée par MEB. Notons tout de même que les précipités AlN ayant une taille inférieure au micron ne sont pas préjudiciables à la résistance à la fatigue oligocyclique.

5.2.3 Effet du temps de maintien isotherme après déformation plastique

L'effet du temps de maintien isotherme après déformation plastique ($\epsilon = 5/\dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$) a été étudié dans cette partie. Les traitements thermomécaniques imposés sont illustrés sur la Figure 5.7. Différents temps de maintien isotherme, 1 h, 4 h et 8 h ont ainsi été imposés pour le maintien isotherme à 1100 °C.

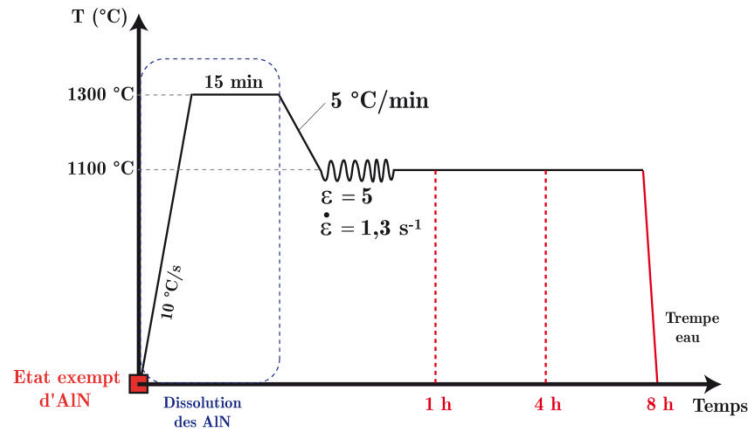


Figure 5.7 : Cycles thermomécaniques réalisés pour mettre en évidence l'influence du temps de maintien isotherme après déformation plastique ($\epsilon = 5/\dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$).

Les grandeurs microstructurales obtenues à l'issue des traitements thermomécaniques sont résumées dans le Tableau 5.4. L'évolution des distributions en taille des AlN, en fonction du temps de maintien isotherme, sont illustrées sur la Figure 5.8.

Taux de déformation nominale, ϵ	Temps de maintien isotherme (h)	Fraction massique (%)	Densité ($\# \cdot \text{mm}^{-2}$)	Diamètre équivalent moyen, d.e.m (μm)
0	1	$5,3 \cdot 10^{-4}$	74	0,6
	4	$6,9 \cdot 10^{-4}$	15	1,5
	8	$8,1 \cdot 10^{-4}$	14	1,7
5	1	$1,7 \cdot 10^{-4}$	8	0,9
	4	$6,3 \cdot 10^{-4}$	20	1,2
	8	$1,2 \cdot 10^{-3}$	31	1,4

Tableau 5.4 : Evolution des grandeurs microstructurales en fonction du temps de maintien isotherme ($T = 1100 \text{ °C}$) après déformation plastique ($\epsilon = 5/\dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$).

Dans un premier temps, intéressons-nous aux résultats obtenus dans les zones non déformées plastiquement ($\epsilon = 0$). Le Tableau 5.4 et la Figure 5.8 (a) permettent de relever que la fraction massique et le diamètre équivalent moyen des précipités AlN augmentent avec le temps de maintien isotherme, traduisant la croissance des précipités. Par contre, la densité surfacique des AlN décroît de façon notable lorsque le temps de maintien isotherme passe de

1 h à 4 h, et tend à se stabiliser avec les temps plus élevés (8 h). Cette évolution suppose un régime de coalescence des précipités AlN.

Pour les zones déformées plastiquement ($\varepsilon = 5/\dot{\varepsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$), nous remarquons que les grandeurs microstructurales des AlN augmentent conjointement avec l'accroissement du temps de maintien isotherme. Cette fois-ci, nous n'assistons pas, à priori, à une coalescence des AlN puisque la densité surfacique des AlN à l'issue de 4 h de maintien isotherme est bien supérieure en comparaison à 1 h de maintien isotherme.

Par rapport à l'état non déformé, nous pouvons affirmer que la déformation plastique à chaud suivie d'un maintien isotherme conséquent ($> 4 \text{ h}$) conduit à une précipitation plus fine des AlN (diminution du d.e.m). Malgré cette précipitation plus fine des AlN, la fraction massique d'AlN, à l'issue de 8 h de maintien isotherme après déformation plastique, est supérieure en comparaison à celle de l'état non déformé. D'ailleurs, la fraction massique est relativement proche de la valeur calculée à l'équilibre thermodynamique ($1,41.10^{-3} \%$) à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Toutefois, la comparaison des paramètres microstructuraux à l'issue d'un maintien isotherme de 1 h est surprenante. En effet, la fraction massique et la densité surfacique des AlN sont plus faibles lorsqu'une déformation plastique est appliquée. Nous attribuons cette inversion de tendance à deux facteurs. Le premier est lié au fait que nous ne détectons probablement pas les précipités AlN de très petite taille pour l'état déformé plastiquement. Le second est attribué, malgré un polissage soigné, à une topographie de surface plus marquée pour l'état déformé plastiquement, ce qui rend plus difficile la détection de fins précipités par analyse d'image.

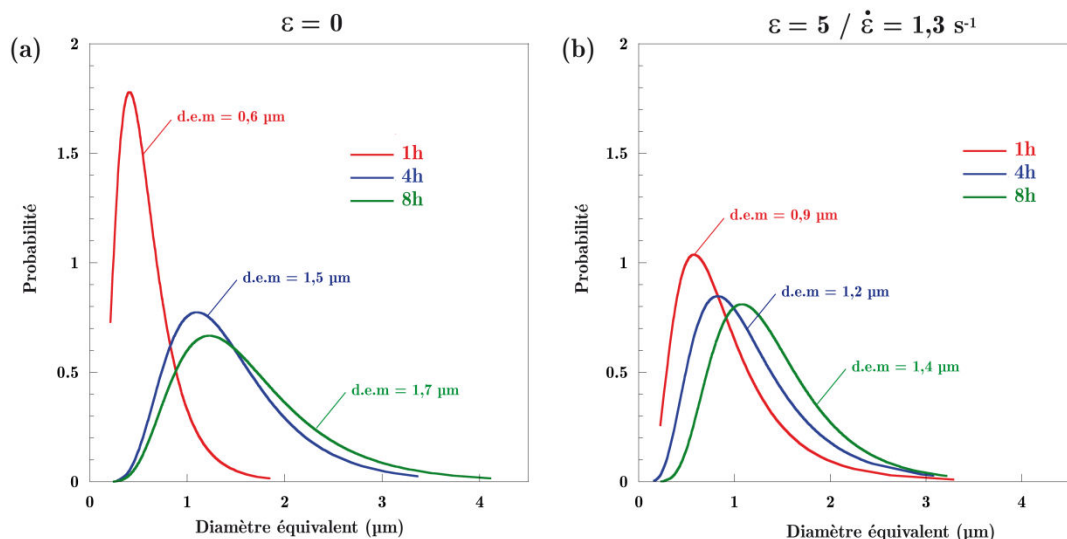


Figure 5.8 : Evolution des distributions en taille en fonction du temps de maintien isotherme (a) $\varepsilon = 0$ et (b) $\varepsilon = 5 / \dot{\varepsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$.

Pour appréhender ce constat surprenant, des observations métallographiques au microscope optique (MO) et au MEB ont, de fait, été réalisées après une attaque chimique des surfaces d'analyses au réactif DINO. Ce réactif permet de révéler facilement les AlN par une attaque préférentielle de la matrice. La Figure 5.9 et la Figure 5.10 présentent des

micrographies respectives pour l'état non déformé et déformé plastiquement, à l'issue d'un maintien isotherme de 1 h à 1100 °C. La Figure 5.11 (a) et la Figure 5.11 (b) sont associées respectivement à l'état non déformé et déformé plastiquement, à l'issue d'un maintien isotherme de 8 h à 1100 °C.

- Après 1 h de maintien isotherme à 1100 °C dans la zone non déformée (Figure 5.9 (a)), les précipités AlN sont localisés majoritairement sur les anciens joints de grains austénitiques (entre 500 µm et 1 mm) issus du maintien isotherme de 15 min à 1300 °C, ce qui explique leur présence en très grand nombre et leur petite taille. Par ailleurs, nous observons parfois un alignement de précipités AlN au voisinage des joints de grains austénitiques (Figure 5.9 (c)). Ce constat laisse supposer une évolution de la forme des grains austénitiques au cours du refroidissement depuis 1300°C et au cours du maintien isotherme. A noter que nous n'avons pas observé d'alignement des précipités AlN lorsque le traitement de remise en solution à 1300 °C est de 1 h ou 24 h (cf. Chapitre 4). Cela confirme ainsi l'influence notable de la taille de grain austénitique initiale sur la cinétique de précipitation des AlN.

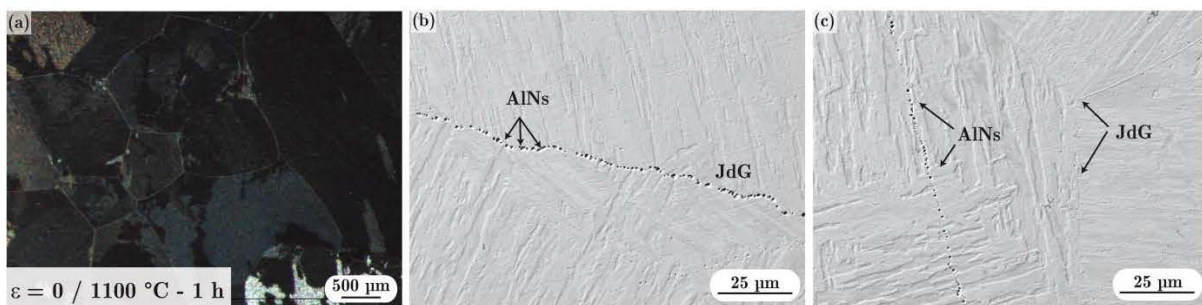


Figure 5.9 : (a) Micrographie optique obtenue après attaque au réactif DINO pour 1 h de maintien isotherme à 1100 °C, (b) et (c) micrographies MEB montrant un alignement des précipités AlN respectivement sur les joints de grains austénitiques et au voisinage des joints de grains austénitiques.

- Après 1 h de maintien isotherme à 1100 °C dans la zone déformée plastiquement (Figure 5.10 (a)), les précipités AlN adoptent une distribution spatiale particulière. En effet, nous pouvons constater que les précipités AlN sont distribués en formant un réseau (Figure 5.10 (b)(c)). Nous supposons que ce réseau est lié à la recristallisation de nouveaux grains causée par la déformation plastique à chaud. Ainsi, dans les premiers instants qui suivent cette recristallisation rapide de nouveaux grains (environ 40 µm), de nombreux sites de germination que constituent les joints de grains, apparaissent, ce qui explique cette distribution en réseau de petits précipités AlN. La finesse de ces précipités AlN (< 300 nm) ne permet pas de les détecter par analyse d'image automatisée au MEB en raison de la topographie de surface induite par la déformation plastique. De fait, la densité surfacique d'AlN dans la zone déformée plastiquement est bien inférieure à celle obtenue dans la zone non déformée. Seuls les précipités dont la taille est importante ont pu être quantifiés, notamment ceux qui se sont formés au cours du refroidissement depuis 1300 °C. Nous pouvons ainsi considérer une double population de précipités AlN : ceux formés au cours du refroidissement et ceux

formés dans les premiers instants du maintien isotherme (pendant ou après la déformation plastique). Lorsque le temps de maintien isotherme augmente, ces grains recristallisés (40 μm en moyenne) décorés par des précipités AlN continuent à croître et de fait ne sont pas inhibés par la présence des AlN submicroniques. C'est la raison pour laquelle nous observons, après trempe, des grains recristallisés (quelques centaines de μm) non décorés par des précipités AlN.

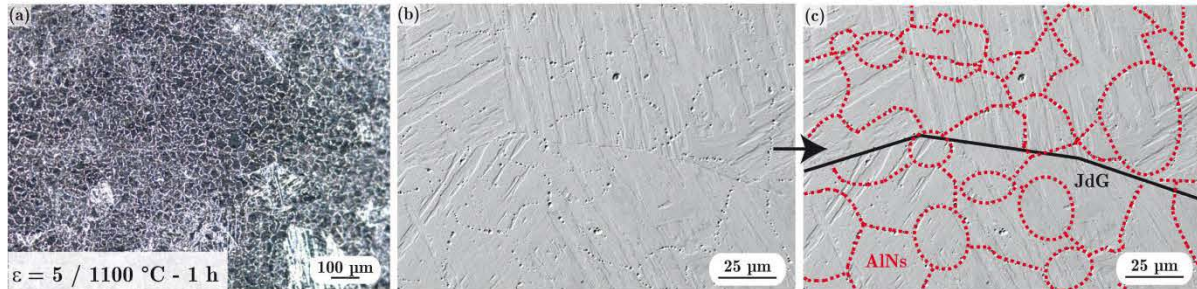


Figure 5.10 : (a) Micrographie optique obtenue après attaque au réactif DINO pour 1 h de maintien isotherme à 1100 $^\circ\text{C}$ dans la zone déformée plastiquement, (b) micrographie MEB montrant la distribution en réseau des précipités AlN et (c) mise en évidence du réseau d'AlN et des joints de grains austénitiques.

- Après 8 h de maintien isotherme à 1100 $^\circ\text{C}$ dans la zone non déformée, la Figure 5.11 (a) et le Tableau 5.4 montrent que le nombre de précipités AlN est beaucoup plus faible en comparaison à celui obtenu après 1 h de maintien isotherme. De plus, les précipités AlN ne sont plus majoritairement distribués sur les anciens joints de grains austénitiques, issus du maintien isotherme de 15 min à 1300 $^\circ\text{C}$. Ils sont localisés, à la fois, sur les joints de grains et majoritairement à l'intérieur des grains austénitiques. La taille moyenne des précipités est relativement importante (d.e.m = 1,65 μm). Cela suppose un régime de coalescence des précipités AlN au cours du maintien isotherme. De plus, une migration des joints de grains austénitiques n'est pas exclue, lors de ce maintien isotherme, puisque nous n'observons pas une grande proportion de précipités AlN sur les joints de grains. Cela suppose que les grains austénitiques croissent au cours du maintien isotherme à 1100 $^\circ\text{C}$.
- Après 8 h de maintien isotherme à 1100 $^\circ\text{C}$ dans la zone déformée plastiquement (Figure 5.11 (b)), il ne subsiste plus aucune trace du réseau de précipités AlN que nous pouvions voir après 1 h de maintien isotherme. Cette fois encore, les précipités AlN ont suivis un processus de coalescence. Enfin, nous pouvons clairement distinguer les grains recristallisés, plus petits en comparaison à ceux obtenus au cours de traitement thermique similaire, sans déformation plastique.

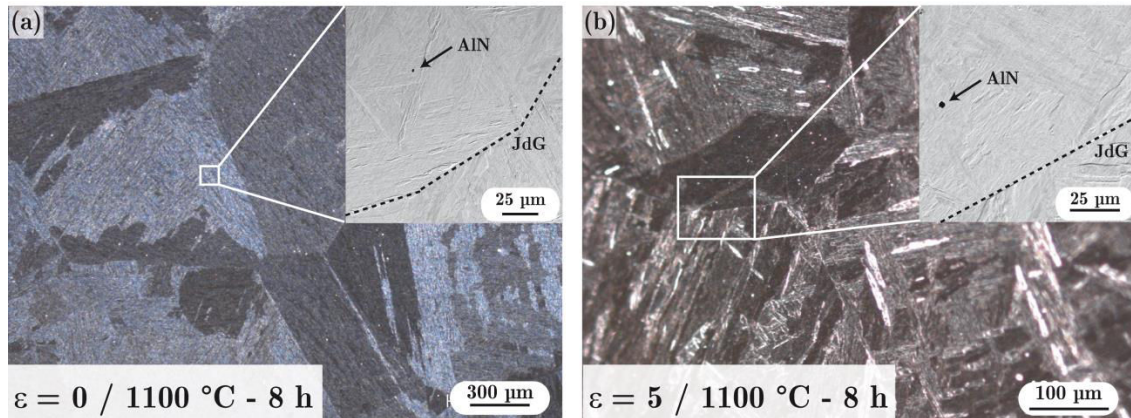


Figure 5.11 : (a) Micrographies optiques obtenues après attaque au réactif DINO pour 8 h de maintien isotherme à 1100 °C sans déformation plastique et (b) avec déformation plastique – En inserts, des micrographies MEB montrant le lieu de précipitation des AlN.

A travers l'analyse des différents résultats, il apparaît clairement que le temps de maintien isotherme après déformation plastique a un impact notable sur les grandeurs microstructurales des AlN. Deux aspects importants sont à souligner : d'une part la coalescence des précipités AlN au cours du maintien isotherme et d'autre part, l'occurrence de la migration des joints de grains recristallisés malgré la présence de fins précipités AlN. Enfin, il est clair que la déformation plastique a un impact considérable sur la germination des AlN.

5.2.4 Effet de la température de déformation plastique

La dernière série d'essais de torsion réalisés a pour objectif d'étudier l'effet de la température de déformation plastique. Pour cela, nous avons imposé une déformation plastique ($\epsilon = 5 / \dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$) à différentes températures suivies d'un maintien isotherme de 4 h. Les traitements thermomécaniques sont schématisés sur la Figure 5.12. Les grandeurs microstructurales obtenues (fraction massique, densité surfacique et diamètre équivalent moyen des AlN) sont reportées dans le Tableau 5.5.

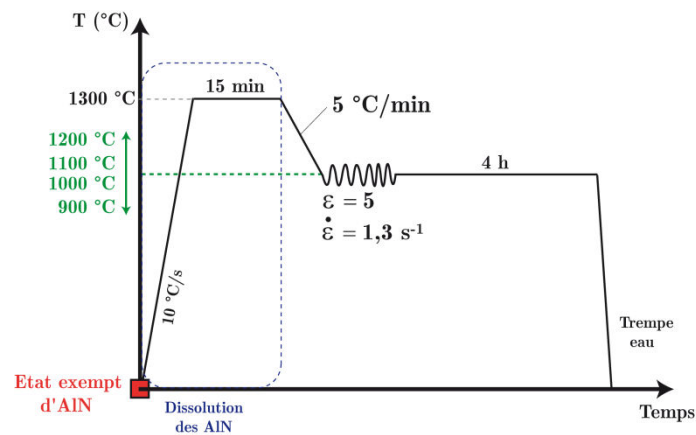


Figure 5.12 : Cycles thermomécaniques pour mettre en évidence l'influence de la température de déformation plastique ($\epsilon = 5 / \dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$).

Les valeurs du Tableau 5.5 indiquent que la densité surfacique des AlN diminue considérablement avec l'accroissement de la température de maintien isotherme, avec ou sans déformation plastique préalable. En conséquence, le diamètre équivalent moyen des AlN augmente notablement. En revanche, l'apport d'une déformation plastique au début du maintien isotherme a un impact encore plus important sur la densité surfacique et le diamètre équivalent moyen. Pour exemple, la densité surfacique d'AlN est quasiment doublée pour une déformation plastique imposée à 900 °C et suivi d'un maintien isotherme de 4 h à cette température en comparaison à l'état non déformé. Cela confirme les résultats précédemment obtenus qui montrent une augmentation de la densité surfacique d'AlN avec l'apport de la déformation plastique.

Par rapport à l'état non déformé, la fraction massique d'AlN est presque à chaque fois supérieure dans le cas où une déformation plastique est imposée. Ce constat est notable à 900 °C. En revanche, la fraction massique d'AlN obtenue dans l'état déformé à 1200 °C reste extrêmement faible en comparaison à l'équilibre thermodynamique ($9,4.10^{-4}$ %).

Taux de déformation nominale, ε	Température de maintien isotherme (°C)	Fraction massique (%)	Densité ($\#.\text{mm}^{-2}$)	Diamètre équivalent moyen, d.e.m (μm)
0	900	$6,8.10^{-4}$	45	0,8
	1000	$7,9.10^{-4}$	30	1,2
	1100	$6,9.10^{-4}$	15	1,5
	1200	$2,0.10^{-4}$	2	2,1
5	900	$1,1.10^{-3}$	81	0,7
	1000	$1,1.10^{-3}$	31	1,3
	1100	$6,3.10^{-4}$	20	1,2
	1200	$3,2.10^{-4}$	5	1,6

Tableau 5.5 : Evolution des grandeurs microstructurales en fonction de la température de déformation après 4 h de maintien isotherme.

Pour mieux appréhender ces résultats et comprendre l'origine de l'augmentation de la densité surfacique et de la fraction massique d'AlN, nous avons là encore effectué des observations métallographiques après attaque au réactif DINO. Des micrographies optiques des états déformés plastiquement, en fonction de la température de déformation plastique, sont portées sur la Figure 5.13.

Dans un premier temps, nous constatons que la taille des grains austénitiques diffère notablement à l'issue des 4 h de maintien isotherme, selon la température de déformation plastique. Cela suppose que le processus de recristallisation a eu lieu pour chaque température. Plus la température de déformation plastique est basse et plus la taille des grains austénitiques recristallisés diminue. A titre d'exemple, elle atteint environ 40 μm à 900 °C tandis qu'elle est supérieure au millimètre à 1200 °C. La recristallisation de

« nouveaux grains » austénitiques, possible en raison d'une déformation plastique suffisante du matériau, a été suivie de leur croissance au cours du maintien isotherme de 4 h.

Sans déformation plastique, la taille des grains austénitiques reste quasiment inchangée (entre 500 μm et 1 mm) quelle que soit la température à laquelle est effectué le maintien isotherme après refroidissement puisqu'elle provient du maintien isotherme de 15 min à 1300 $^{\circ}\text{C}$. Cependant, nous n'excluons pas une légère migration des joints de grains pour les températures de maintien isotherme les plus élevées.

Dans tous les cas, les précipités AlN sont localisés majoritairement en intragranulaire. La croissance des grains recristallisés au cours du maintien isotherme a effacé toutes traces d'une germination des précipités AlN aux joints de grains recristallisés. La présence d'une densité de joints de grains par unité de surface plus importante à basse température semble être à l'origine de l'augmentation de la densité surfacique d'AlN. A noter que des carbures de type M_2C ont été observés uniquement à la température de 900 $^{\circ}\text{C}$ (Figure 5.14). Il est probable que la présence de ces carbures submicroniques inhibe la migration des joints de grains recristallisés.

Enfin, la Figure 5.15 montre un AlN de type feuillet (épaisseur $\ll 1 \mu\text{m}$) d'une longueur proche de 20 μm , rencontré dans la zone non déformée plastiquement à 900 $^{\circ}\text{C}$. Nous supposons que ces précipités, sous forme de feuillets, se sont formés au cours du refroidissement depuis la haute température. La déformation plastique aura pour conséquence la fragmentation de ce type de précipité en feuillet. C'est probablement pour cette raison que nous n'en n'avons pas rencontré dans un état déformé.

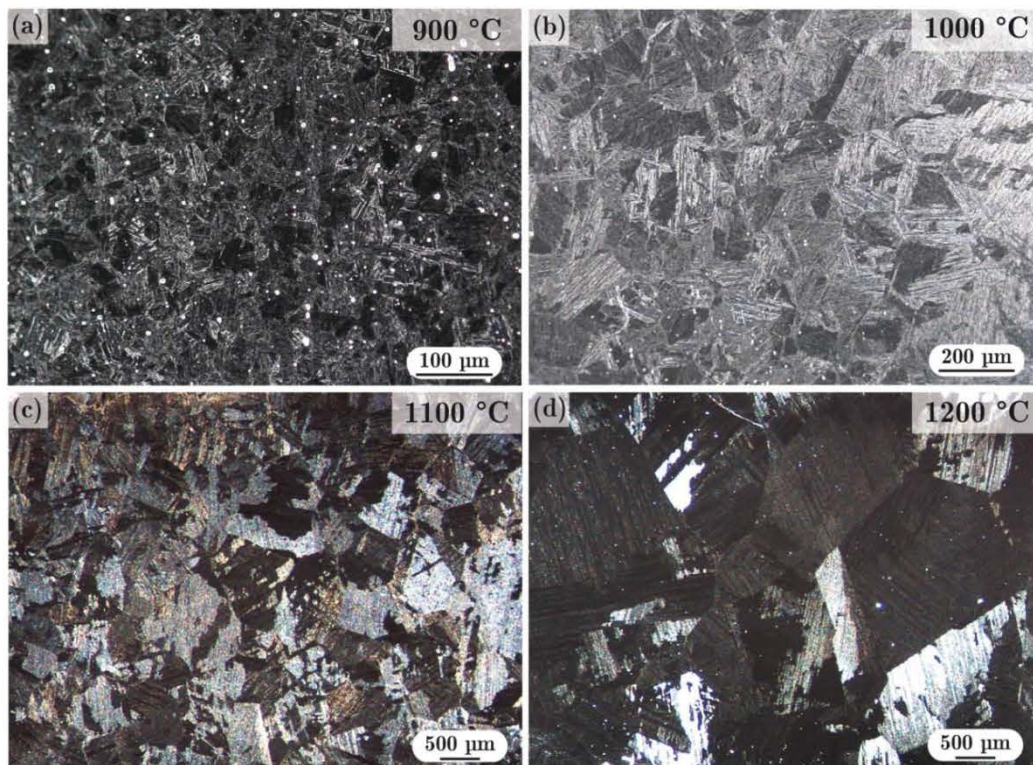


Figure 5.13 : Micrographics optiques obtenues après déformation plastique ($\epsilon = 5 / \dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$) suivie d'un maintien isotherme de 4 h à différentes températures : (a) 900 $^{\circ}\text{C}$, (b) 1000 $^{\circ}\text{C}$, (c) 1100 $^{\circ}\text{C}$ et (d) 1200 $^{\circ}\text{C}$.

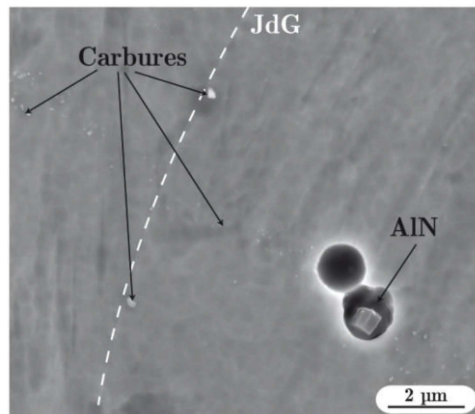


Figure 5.14 : Micrographie MEB obtenue après déformation plastique ($\epsilon = 5$ / $\dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$) à 900 °C suivie d'un maintien isotherme de 4 h à cette température – les carbures submicroniques sont en blanc.

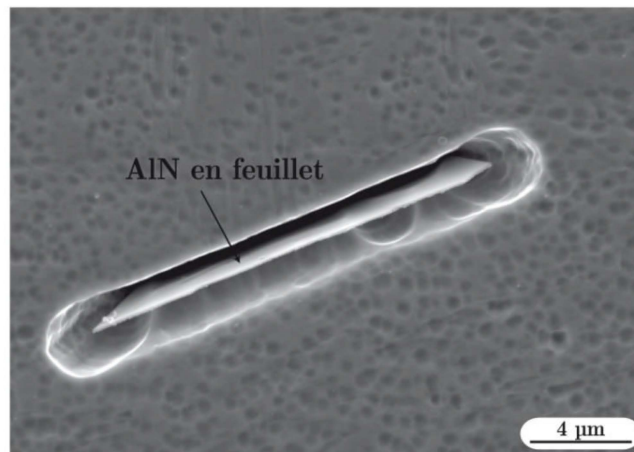


Figure 5.15 : Micrographie MEB d'un AlN de type feuillet rencontré dans la zone non déformée plastiquement après un refroidissement (5 °C/min) depuis 1300 °C jusqu'à 900 °C suivi d'un maintien isotherme de 4 h.

Bilan

- Globalement, la diminution de la température de déformation plastique conduit à une augmentation de la fraction massique et de la densité surfacique d'AlN.
- La cinétique de précipitation des AlN est accélérée lorsque nous imposons une déformation plastique.
- Le couplage entre une température de déformation basse et une déformation plastique permet d'affiner à la fois la taille des précipités AlN et la taille des grains austénitiques recristallisés.

5.2.5 Synthèse

Globalement, l'apport d'une déformation plastique a pour conséquence d'accélérer la cinétique de précipitation des AlN. Ainsi, la fraction massique et la densité surfacique d'AlN augmentent en comparaison avec celle de la zone non déformée. Pour ces essais de torsion,

nous n'avons pas mis en évidence un impact marqué du taux de déformation et de la vitesse de déformation sur les grandeurs microstructurales des AlN. Ceci est dû principalement au fait que le temps de la déformation plastique est très court (3,8 s au maximum pour le couple de déformation $\varepsilon = 5/\dot{\varepsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$). La recristallisation du matériau a lieu très tôt après la déformation plastique. Une augmentation drastique de la vitesse de refroidissement avant la déformation plastique accroît significativement la densité d'AlN. Ce phénomène serait alors très fortement accentué pour des basses températures. Nous supposons que les AlN précipitent sur les joints de grains recristallisés et que la précipitation n'a pas lieu au cours de la déformation plastique du matériau. Avec l'augmentation du temps de maintien isotherme, nous assistons à une diminution du nombre d'AlN qui s'explique par un régime de coalescence. La croissance des grains recristallisés n'est pas inhibée par la présence des AlN ce qui explique que les AlN sont localisés principalement en intragranulaire à l'issue du traitement thermomécanique. Le schéma de la Figure 5.16 synthétise les effets d'une déformation plastique sur la précipitation des AlN.

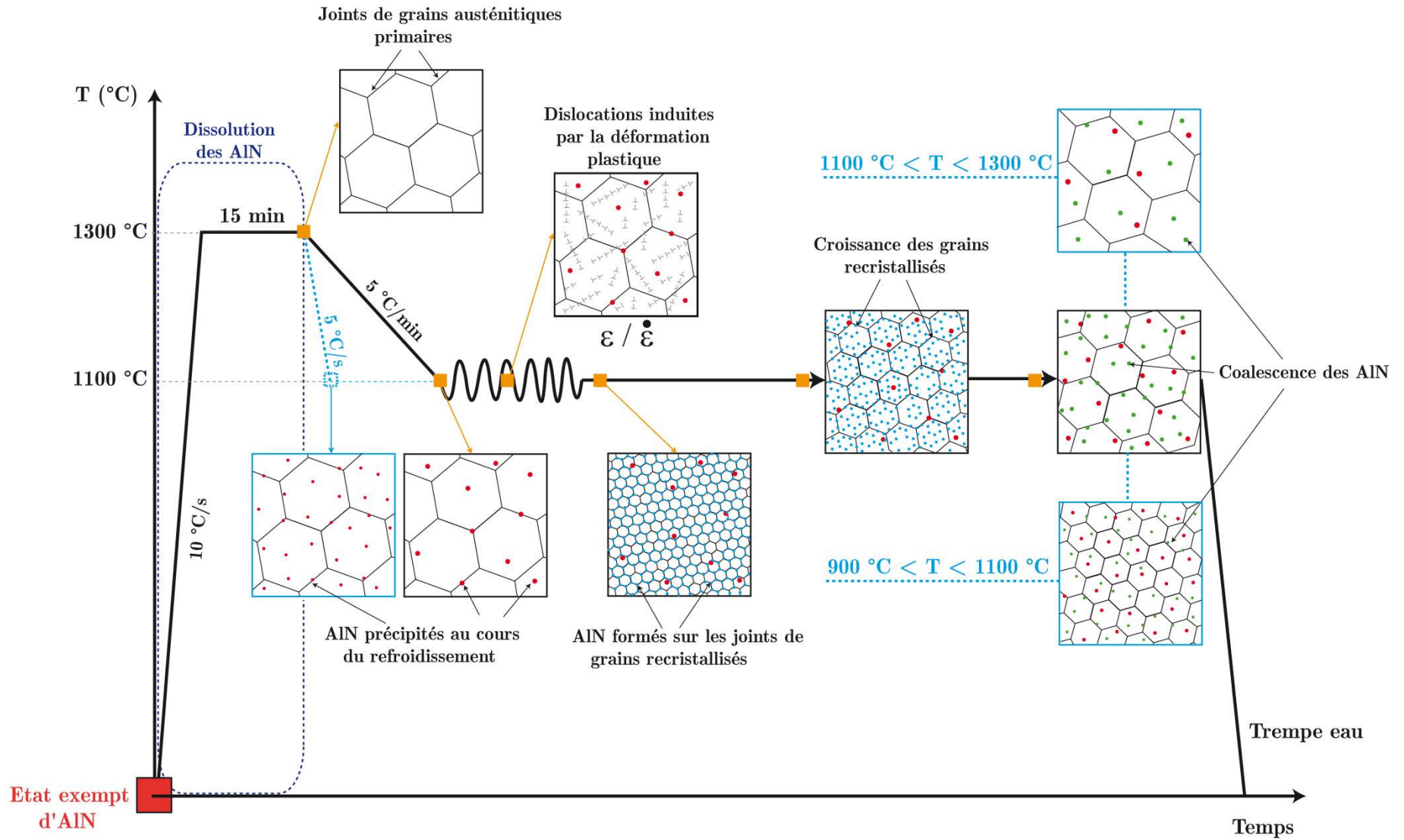


Figure 5.16 : Schéma de synthèse de l'effet d'une déformation plastique à chaud sur la précipitation des AlN.

5.3 Discussion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'apport d'une déformation plastique aux premiers instants d'un maintien isotherme accélère notablement la cinétique de précipitation des AlN. En effet, la fraction massique d'AlN mesurée à l'issue du maintien isotherme qui suit la déformation plastique est supérieure à la fraction massique obtenue pour un cycle thermique similaire sans déformation plastique.

La plupart des auteurs ayant travaillé sur ce sujet le confirme [34][67][70][81]. L'accélération de la cinétique de précipitation des AlN peut être reliée à une précipitation dynamique d'AlN sur les boucles de dislocations induites par la déformation plastique [70][81][83] ou alors, en raison d'une transformation prématurée de l'austénite en ferrite provoquée par la déformation plastique [34].

Cependant, la précipitation dynamique des AlN avant le processus de recristallisation a été observée uniquement que pour des vitesses de déformation inférieures à 10^{-1} s^{-1} [81]. Pour des vitesses de déformation rapides ($\dot{\epsilon} > 100 \text{ s}^{-1}$), Kang *et al.* [19] ont montré que les précipités AlN ne se forment pas au cours du laminage à chaud mais qu'ils apparaissent seulement après la dernière passe de laminage à chaud.

Les deux vitesses de déformation imposées au cours de nos essais de torsion sont supérieures à 10^{-1} s^{-1} . Pour rappel, le temps maximal imposable avec notre banc de torsion est de 3,8 s pour le couple $\epsilon = 5/\dot{\epsilon} = 1,3 \text{ s}^{-1}$. Par conséquent, nous pouvons supposer que la précipitation des AlN n'opère pas en dynamique. D'ailleurs, si un mécanisme de précipitation dynamique devait opérer, nous pouvons nous attendre à ce que la densité d'AlN par unité de surface soit bien supérieure à celle que nous mesurons ($5 \text{ AlN} \cdot \text{mm}^{-2}$ à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$). Par ailleurs, bien que les deux vitesses de déformation imposées diffèrent notablement ($1,3$ et $26,6 \text{ s}^{-1}$), elles restent trop élevées pour modifier le mécanisme de précipitation des AlN.

Préalablement à une déformation plastique, nous avons vu que la vitesse de refroidissement, depuis la remise en solution des AlN, influe notablement sur la densité de précipités AlN. Par ailleurs, lorsque la vitesse de refroidissement imposée est lente (contrairement à une vitesse de refroidissement rapide), l'impact d'une déformation plastique est peu marqué. Cela suppose donc que la force motrice globale de germination n'est pas suffisante pour activer un grand nombre de sites de germination au cours du maintien isotherme lorsque la vitesse de refroidissement est lente. Etant donné que les conditions de déformation plastique restent inchangées, seule une origine chimique peut contribuer à diminuer la force motrice globale de germination. En effet, à l'issue d'un refroidissement lent ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), la fraction massique d'AlN formée est plus importante en comparaison à celle à l'issue d'un refroidissement rapide ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$). De fait, la teneur en azote dans l'austénite est plus faible à l'issue du refroidissement lent, ce qui a pour conséquence de réduire la force motrice de germination d'origine chimique.

L'apport d'une déformation plastique aux premiers instants du maintien isotherme se traduit dans un premier temps par une augmentation de la densité de joints de grains par unité de surface (mécanismes de restauration et de recristallisation de l'austénite). La recristallisation se produit peu de temps après la déformation plastique et nous constatons qu'elle est effective quelle que soit la température de déformation ($T > T_{\text{Non Recristallisation}}$). Puis,

la germination des AlN continue d'opérer dans les premiers instants du maintien isotherme au niveau des joints de grains « nouvellement recristallisés » qui sont des sites préférentiels à la germination des AlN. Cela suppose une cinétique de recristallisation lente afin d'activer la germination des AlN.

Après la recristallisation de « nouveaux grains » et la précipitation des AlN aux joints de grains de ces « nouveaux grains austénitiques », la taille des grains austénitiques n'est toujours pas stabilisée. De fait, leur croissance se poursuit, diminuant encore l'énergie emmagasinée au niveau des joints de grains. La présence des précipités AlN aux joints de grains recristallisés ne semble pas être un facteur bloquant la migration des joints de grains contrairement à ce que montre Liu *et al.* [149]. D'après Medina *et al.* [150], les précipités de grande taille (> 100 nm) n'entravent pas la recristallisation statique, ce qui va dans le sens de nos observations.

Avec l'augmentation du temps de maintien isotherme, un régime de coalescence opère probablement à 1100 °C. La coalescence des précipités sera conditionnée en partie par une distance entre précipités inférieure à deux fois la longueur de diffusion de l'aluminium. A 1100 °C, la longueur de diffusion de l'aluminium est respectivement de 6 μm et 12 μm après 1 heure et 4 heures de maintien isotherme et la distance entre précipités AlN est en moyenne inférieure à 2 μm après 1 heure de maintien isotherme. Par conséquent, un régime de coalescence peut être effectif sous condition de différence de taille marquée entre précipités. A plus haute température (1200 °C), la densité d'AlN est très faible, même pour l'état déformé plastiquement. De fait, malgré une longueur de diffusion de l'aluminium plus élevée (30 μm) en comparaison à celle calculée à 1000 °C (5 μm) pour un temps de maintien isotherme de 4 h, la distance entre précipités AlN est trop importante pour que ce régime de coalescence se produise. Cependant, à l'issue d'un maintien isotherme de 8 heures, la faible densité surfacique de précipités AlN ne peut s'expliquer par un régime de coalescence. En effet, la distance entre précipités est supérieure à deux fois la longueur de diffusion. Nous pensons que seul un état métastable des précipités peut expliquer la diminution de la densité surfacique de précipités AlN. En effet, l'apport d'une déformation plastique peut modifier les équilibres locaux et de fait la composition chimique des précipités AlN. Au cours du maintien isotherme, ces équilibres locaux évoluent pour tendre vers ceux de l'équilibre thermodynamique et aura pour conséquence une dissolution partielle des précipités AlN.

Avec la diminution de la température de maintien isotherme, nous avons constaté principalement une augmentation de la densité surfacique d'AlN. Cet effet est plus marqué avec l'apport d'une déformation plastique. Nous expliquons cette augmentation par le fait que la taille des grains austénitiques recristallisés diminue avec la température (Figure 5.13). En effet, la taille de grains est inversement proportionnelle à la température (loi de type Arrhénius). Par conséquent, la densité de joints de grains et donc le nombre de sites de germination pour les AlN est plus élevé à basse température. De plus, la cinétique de recristallisation est plus lente, permettant d'activer plus facilement la germination des AlN.

Afin de mieux appréhender les phénomènes de recristallisation du matériau couplé à la germination/croissance des AlN, il aurait été intéressant de compléter notre plan d'expérience par des essais de torsion suivis par des temps de maintiens isothermes plus courts (par exemple 1, 5 et 15 min de maintien isotherme à 1100 °C après déformation plastique).

Conclusions générales – perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la précipitation des nitrures d'aluminium dans l'acier maraging X23NiCoCrMoAl13-6-3 (acier ML340TM) au cours de traitements thermiques et thermomécaniques. Les bonnes propriétés mécaniques, avec notamment un compromis résistance / ténacité très avantageux en comparaison à celui des aciers maraging classiques, font de cet acier un excellent candidat pour une utilisation dans le secteur aéronautique. L'acier ML340TM est utilisé pour fabriquer une pièce maîtresse des nouveaux turboréacteurs LEAP-X : l'arbre de transmission. Cette pièce est donc soumise à de fortes sollicitations en fatigue, notamment lors des phases de décollage et d'atterrissage. Malgré des propriétés en fatigue à chaud déjà très performantes, des essais de fatigue réalisés sur des éprouvettes prélevées sur des arbres de turbine ont montré que la rupture prématurée de certaines éprouvettes s'initiait sur des AlN de grande taille, sous forme de feuillet de faible épaisseur ($< 1 \mu\text{m}$). La taille de ces AlN est plutôt étonnante au regard de ce qui est couramment relatée dans la littérature avec des tailles n'excédant pas le micromètre lorsque la précipitation opère à l'état solide. La compréhension de l'impact des paramètres procédés (vitesse de refroidissement, température et temps de maintien isotherme, déformation plastique à chaud) sur la précipitation des AlN a donc été essentielle dans notre travail. Cela nous a permis de parvenir à proposer un chemin thermique permettant de réduire considérablement la taille des nitrures AlN. La grande originalité de ce travail de thèse est d'avoir étudié la précipitation des AlN avec une approche quantitative, souvent peu adoptée dans la littérature. Une méthode automatisée par analyse d'images au MEB (en mode BSE) couplée à des analyses chimiques nous a permis de quantifier les grandeurs microstructurales des AlN à l'issue de différents traitements thermiques et thermomécaniques effectués depuis la température de remise en solution des AlN. De fait, la fraction massique, la densité surfacique, la distribution en taille et la distribution spatiale ont été mesurées sur la plupart des échantillons.

La chronologie de ce travail de thèse a été la suivante : nous avons tout d'abord caractérisé finement la microstructure à l'état brut de réception. Nous avons ensuite étudié la dissolution des AlN en effectuant des maintiens isothermes de 24 heures à différentes températures depuis l'état brut de réception. Cela nous a permis de fabriquer une microstructure exempte d'AlN, nécessaire pour comprendre l'impact des différents paramètres procédés cités précédemment. La cinétique de précipitation des AlN a été étudiée de façon quantitative après remise en solution des AlN (1300 °C) suivi de refroidissements interrompus jusqu'à différents temps et températures de maintiens isothermes. Nous avons aussi étudié l'influence du taux et de la vitesse de déformation plastique préalable à ces maintiens isothermes. Enfin, la cinétique de précipitation des AlN depuis la température ambiante a été étudiée de façon qualitative car la taille des AlN est de quelques centaines de nanomètres.

La mesure des grandeurs microstructurales des AlN effectuée sur l'état brut de réception a montré une bonne homogénéité de l'état de précipitation des AlN en fonction de la zone de prélèvement, ce qui a permis d'affirmer qu'il n'y a pas de ségrégation de l'azote et de l'aluminium à l'échelle mésoscopique. Très peu de précipités, mais de grandes tailles ($> 1 \mu\text{m}$), sont observés avec une fraction massique d'AlN mesurée très faible ($1,55 \cdot 10^{-3} \%$). L'azote en solution solide dans la matrice à l'état brut de réception est donc extrêmement faible ($< 0,5 \text{ ppm}$) puisque la teneur en azote nécessaire pour former cette fraction massique est comparable à la teneur nominale en azote. En revanche, les précipités AlN observés dans le sens longitudinal ont un diamètre équivalent moyen plus important et une forme plus allongée en comparaison au sens transversal, ce qui suppose une direction de croissance des AlN parallèle au fibrage. Différentes méthodes de quantification ont également été expérimentées pour quantifier ces grandeurs microstructurales. La dissolution chimique sélective de la matrice n'est pas assez aboutie pour que l'on puisse accéder à la fraction massique des précipités. Cependant, les observations MEB réalisés sur des poudres issues de la dissolution chimique sélective de la matrice ont révélés des morphologies facettées des AlN. L'analyse par diffraction des rayons X conventionnelle effectuée sur ces poudres a permis d'identifier la structure cristallographique hexagonale des AlN avec un groupe d'espace $P6_3mc$. Cette identification a été confirmée par des analyses au MET sur une lame FIB. Des analyses par pertes d'énergie (PEELS-MET) ont montré que la stœchiométrie des AlN est proche d'un ratio atomique 1 :1.

Au regard de la distribution en taille des AlN à l'état brut de réception, qui dépend fortement du sens de prélèvement, nous supposons que la précipitation opère à haute température au niveau des anciens joints de grains austénitiques allongés issus des différentes opérations de forgeage de l'arbre de turbine. En effet, nous excluons une précipitation des AlN dans le domaine liquide pour cette teneur nominale en azote (5,5 ppm), comme l'ont montré les observations d'un barreau de solidification dirigée. La température du liquidus, déterminée à l'aide de ces observations, est égale à $1463 \text{ }^\circ\text{C}$, en accord avec la valeur à l'équilibre thermodynamique. D'autres températures caractéristiques de l'acier ML340™ ont été obtenues au cours de ce travail. Tout d'abord, les points de transformation (Ac1, Ac3 et Ms,) ont été déterminés grâce à des analyses par diffraction des rayons X à haute énergie réalisées à l'ESRF de Grenoble. Ces analyses ont permis également de quantifier les phases majoritaires que sont la martensite et l'austénite et d'identifier les phases durcissantes ainsi que leur domaine d'existence en température au cours d'un traitement thermique. En revanche, elles n'ont pas permis de déceler la présence d'AlN, en raison d'une fraction massique trop faible. Les points de transformation obtenus par ces analyses sont semblables à ceux obtenus par dilatométrie à l'exception de la température de début de transformation martensitique (Ms). Cela s'explique en raison de conditions d'austénitisation différentes entre les expériences. Par ailleurs, les observations in situ par microscopie confocale à balayage laser ont montré que la transformation martensitique ne se produit pas simultanément dans tous les grains austénitiques. Enfin, à partir de cet état brut de réception, nous avons mesurée expérimentalement l'évolution de la fraction massique d'AlN en fonction de la température de maintien isotherme, qui est corrélée avec celle obtenue à l'équilibre thermodynamique. Cela nous a permis d'estimer la température du solvus des AlN qui est

comprise entre 1275 et 1300 °C. Cette valeur de la température du solvus est en accord avec celle calculée à l'aide du logiciel ThermoCalc[®] (1280 °C).

L'obtention d'une microstructure exempte d'AlN est ainsi nécessaire pour étudier l'impact des différents paramètres procédés sur la cinétique de précipitation des AlN. En premier lieu, la cinétique de précipitation des AlN a été étudiée de façon quantitative après une remise en solution des AlN (1300 °C) suivi de refroidissements interrompus jusqu'à différents temps et températures de maintien isotherme. Nous avons montré un accroissement de la densité surfacique et une diminution du diamètre équivalent moyen des AlN avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Cet effet est d'autant plus marqué lorsque la température de maintien isotherme est basse. C'est la conséquence d'une augmentation de la force motrice de germination avec la diminution de la température. Cette force motrice de germination reste cependant faible au regard de la densité surfacique des précipités. La faible teneur nominale en azote dans l'acier ML340[™] est la principale origine de cette faible force motrice de germination. La cinétique de croissance des AlN est très lente, avec une précipitation inter et intra granulaire de l'austénite, malgré des températures de maintien isotherme élevées. Seuls des maintiens isothermes conséquents (24 h ou 48 h) à des températures proches du solvus des AlN (1300 °C) permettent d'atteindre la fraction massique d'AlN à l'équilibre thermodynamique. Mais dans ce cas-là, les AlN sont de très grandes tailles ($\gg 1 \mu\text{m}$). Une diminution de la taille de grains austénitique permet de réduire la taille des AlN en augmentant le nombre de sites de germination des AlN aux joints de grains. Enfin, l'apport d'une déformation plastique avant un maintien isotherme dans le domaine austénitique a pour conséquence d'augmenter la densité d'AlN par unité de surface et la fraction massique d'AlN. Il semble que la germination des AlN est effective post-déformation sur les joints de grains austénitiques nouvellement recristallisés. Ensuite, la coalescence des AlN opère au cours du maintien isotherme, même si la taille moyenne des AlN reste inférieure à ce qui est obtenu pour un traitement thermique similaire sans déformation plastique. Plusieurs facteurs permettent ainsi de contrôler la taille des AlN lorsque les traitements thermiques sont effectués depuis la haute température mais les résultats ne sont pas assez satisfaisants au regard de la problématique.

Un autre levier nous a permis de modifier sensiblement la cinétique de précipitation des AlN. En effet, un passage par la température ambiante après la dissolution des AlN, préalable à des maintiens isothermes dans le domaine austénitique, permet de réduire considérablement la taille des AlN (submicronique). Cette diminution de la taille des AlN est reliée à un nombre importants de précipités par unité de surface. La force motrice de germination des AlN est largement augmentée avec ce chemin thermique. Plusieurs facteurs sont à l'origine de l'augmentation du nombre de germes d'AlN : la présence de fins précipités AlN formés au cours de la trempe à l'ambiante, la présence de défauts cristallins et de nombreuses interfaces entre la martensite et l'austénite résiduelle à l'issue de la trempe à l'eau, la décomposition de la martensite en austénite lors de la montée en température et une diminution de la taille de grains austénitique. Par conséquent, la cinétique de précipitation des AlN est fortement accélérée en comparaison à un traitement thermique similaire effectué depuis la haute température puisque la densité surfacique d'AlN est plus élevée. Contrairement à la vitesse de montée en température, le temps et la température de maintien

isotherme après un passage par la température ambiante ont des effets peu significatifs sur la taille des AlN, ce qui conforte nos hypothèses.

Quelques points mériteraient d'être éclaircis pour compléter l'étude de la précipitation des nitrures d'aluminium dans l'acier maraging ML340TM et répondre à différentes questions laissées en suspens au cours de cette étude.

La taille des AlN est submicronique lorsqu'un passage par l'ambiante préalable à un maintien isotherme dans le domaine austénitique est effectué. Plusieurs hypothèses ont été listées pour expliquer cette taille submicronique. Pour étayer ces hypothèses, il serait intéressant de caractériser quantitativement à l'échelle du MET l'état de précipitation à chaque étape du traitement thermique. Les étapes indispensables à une compréhension plus avant des mécanismes de précipitation des AlN sont celles à l'issue de la trempe à l'eau consécutive à la remise en solution des AlN et à l'issue de chauffage interrompu à différentes température (avec une attention particulière dans le domaine de décomposition de la martensite en austénite). Par ailleurs, il serait intéressant d'évaluer plus avant l'impact de la vitesse de chauffage sur la cinétique de précipitation des AlN.

L'effet de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation des AlN mériterait également d'être approfondi. En l'occurrence, il serait intéressant de savoir à quel instant débute la précipitation des AlN par rapport aux phénomènes de restauration/recristallisation. Pour ce faire, il faudrait compléter le plan d'expérience déjà réalisé par des essais de torsion similaires mais pour des temps plus courts de maintiens isothermes à la température de déformation plastique.

Enfin, les premiers essais de fatigue réalisés par nos partenaires industriels, à partir d'un état microstructural obtenu via une gamme de forgeage améliorée par rapport à celle utilisée avant ces travaux de thèse, montrent une amélioration perceptible de la tenue en fatigue de l'acier ML340TM. Cependant, il serait judicieux de comprendre d'un point de vue mécanique les mécanismes de propagation des fissures amorcées sur les nitrures d'aluminium et l'impact de la morphologie des précipités sur les contraintes générées à l'interface matrice/AlN.

Annexes

Annexe A : Affinement de structure par la méthode Rietveld

Principe de la méthode

La méthode de Rietveld consiste à ajuster un profil calculé via des données instrumentales et structurales, au profil expérimental par la minimisation des écarts entre les profils au sens des moindres carrés :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{A-1})$$

avec :

- w_i : le poids assigné à l'intensité de chaque réflexion égal à $w_i = 1/S_i^2$ (S_i étant la variance assignée à l'observation y_i),
- y_i : l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$,
- y_{ci} : l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$.

Cette méthode a été développée par H.M. Rietveld en 1968 [116] pour la diffraction de neutrons et a été adaptée pour la diffraction des rayons X. Les informations extraites de l'ajustement sont multiples : paramètres de maille, quantification, tailles de cristallites, microdéformations, occupations des sites, positions des atomes dans la maille et facteur de température.

Profil instrumental et structural

Le calcul d'intensité à chaque position angulaire 2θ sur le diffractogramme fait intervenir le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes. Cette intensité est décrite par :

$$y(2\theta) = \sum_{i=1-N} S_i \sum_{(hkl)_i} \left[|F_{(hkl)_i}|^2 \Omega_{(hkl)_i}(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)_i}) \cdot P_{(hkl)_i} \cdot AS_{(hkl)_i} \cdot L(2\theta) \right] + y_b(2\theta) \quad (\text{A-2})$$

avec :

- N : le nombre de phases considérées,
- $(hkl)_i$: les indices de Miller hkl d'une réflexion de Bragg de la phase i ,
- S_i : le facteur d'échelle de la phase i ,
- L : le facteur de Lorentz-polarisation,
- $F_{(hkl)_i}$: le facteur de structure,
- $\Omega_{(hkl)_i}$: la fonction analytique modélisant un pic,
- $P_{(hkl)_i}$: le facteur d'orientation préférentielle,
- $AS_{(hkl)_i}$: le facteur d'asymétrie,
- y_b : l'intensité du fond continu.

Le facteur d'échelle S_i est relié à la fraction massique x_i de la phase i dans le mélange par :

$$x_i = \frac{(S_i \cdot ZM_i \cdot V_i) / t_i}{\sum_i (S_i \cdot ZM_i \cdot V_i) / t_i} \quad (\text{A-3})$$

Avec :

- ZM : la masse de la maille élémentaire,
- V : le volume de la maille élémentaire,
- t : le coefficient de Brindley prenant en compte les différences d'absorption.

L'intensité du fond continu y_b est estimée soit par interpolation entre des points judicieusement sélectionnés, soit par affinement des paramètres d'une fonction polynomiale.

La fonction de forme normalisée $\mathcal{Q}_{(hkl)_i}$ modélise la répartition de l'intensité autour du pic " $(hkl)_i$ " à la position angulaire $\theta_{(hkl)_i}$. La fonction de profil la plus utilisée à ce jour dans le cas de la diffraction des rayons X sur poudre est la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne :

$$\theta_{(hkl)_i}(2\theta) = \eta.L(2\theta, H) + (1 - \eta).G(2\theta, H) \quad (\text{A-4})$$

avec

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi.H_{(hkl)_i}} \left[1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_{(hkl)_i}}{H_{(hkl)_i}} \right)^2 \right]^{-1}$$

et

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_{(hkl)_i}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4. \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_{(hkl)_i}}{H_{(hkl)_i}} \right)^2 \right]$$

Cette fonction simule la fonction Voigt normalisée, qui résulte du produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne et dont le traitement algorithmique est trop complexe pour être développé dans cette annexe.

La largeur à mi-hauteur $H_{(hkl)_i}$ est fonction de la position angulaire 2θ et de la forme des cristallites. Une expression analytique empirique couramment utilisée est fournie par la loi de Caglioti, Paleotti et Ricci qui conduit à l'affinement de trois paramètres U , V et W [151].

$$H_{(hkl)_i}^2 = Utg^2 2\theta + Vtg 2\theta + W \quad (\text{A-5})$$

La minimisation de la fonction (A-1) conduit à l'affinement des paramètres regroupés dans le Tableau A.1. Pour effectuer l'ajustement des diffractogrammes, nous avons utilisé le logiciel Fullprof dans sa version 2001 [152].

Paramètres ajustables affinement	Paramètres structuraux	Paramètres cristallins (a, b, c) Positions atomiques (X, Y, Z) Taux d'occupation des sites (Occ) Facteurs d'agitation thermique (Bov)
	Paramètres de profils des raies	Facteur d'échelle (Scale) Décalage à l'origine Forme des raies (η) Largeur à mi-hauteur (U, V, W) Asymétrie des raies
	Paramètres relatifs au fond continu	Polynôme de degré 5 en 2θ

Tableau A.1 : Paramètres ajustables utilisés pour l'affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld.

Facteurs de confiance

Lors de l'ajustement entre le profil expérimental et le profil calculé, on cherche à minimiser la différence :

$$D = \sum_{2\theta} w(2\theta) |y_{\text{exp}}(2\theta) - y_{\text{calc}}(2\theta)|^2 \quad (\text{A-6})$$

La qualité de l'ajustement est mesurée par différents facteurs de confiance (le facteur de profil R_p , le facteur de profil pondéré R_{wp} , le facteur "expected" R_{exp} et le "Goodness Of Fit" χ ou χ^2) qui sont décrits ci-après.

Dans ces expressions, $y_{\text{exp}}(2\theta)$ est la valeur de l'intensité expérimentale au point 2θ , $y_{\text{cal}}(2\theta)$ est la valeur calculée, $I_{\text{exp}}(hkl)_i$ et $I_{\text{calc}}(hkl)_i$ sont les intensités intégrées expérimentales et calculées correspondant au plan (hkl) de la phase i.

- Facteur de profil R_p :

$$R_p = \frac{\sum_{2\theta} |y_{\text{exp}}(2\theta) - y_{\text{calc}}(2\theta)|}{\sum_{2\theta} |y_{\text{exp}}(2\theta)|}$$

- Facteur de profil pondéré R_{wp} , avec en diffraction de poudre classique $w(2\theta)=1/y_{\text{exp}}(2\theta)$:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{2\theta} w(2\theta) |y_{\text{exp}}(2\theta) - y_{\text{calc}}(2\theta)|^2}{\sum_{2\theta} w(2\theta) |y_{\text{exp}}(2\theta)|^2}}$$

- Facteur de Bragg R_{bragg} pour la phase i (utilise les intensités intégrées au lieu des intensités pas à pas) :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{(hkl)i} |I_{exp}(hkl)i - I_{calc}(hkl)i|}{\sum_{(hkl)i} |I_{exp}(hkl)i|}$$

- Facteur R "expected" :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w(2\theta)y_{exp}(2\theta)^2}}$$

avec N : le nombre de points expérimentaux,

P : le nombre de paramètres ajustés.

- Facteur "Goodness of Fit" :

$$\chi^2 = \left(\frac{Rwp}{R_{exp}} \right)^2 \text{ ou } \chi = \frac{Rwp}{R_{exp}}$$

Ces facteurs de confiance permettent de suivre la qualité de l'affinement après chaque cycle. En ce qui concerne notre étude, nous avons choisi d'utiliser le facteur de confiance R_{wp} dont la valeur communément admise pour l'obtention d'un ajustement satisfaisant doit être inférieure à 10 %. Néanmoins, l'examen visuel du diffractogramme calculé par rapport au diffractogramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalies et d'indication sur les corrections à apporter.

Annexe B : Coulées VIM à plus fortes teneurs en azote

L'objectif de ce travail a été de vérifier la présence ou non d'AlN à l'issue de la solidification pour des teneurs en azote plus élevées. Deux échantillons issus de la première élaboration sous vide (four VIM) nous ont été fournis par Aubert&Duval. Ces deux échantillons contiennent respectivement une teneur en azote de 13 ppm et 22 ppm. Pour rappel, l'acier ML340 contient 5,5 ppm. La teneur massique des autres éléments solutés reste identique.

Les deux échantillons ont été observés au MEB après polissage et attaques au réactif chimique DINO puis au réactif Bereha. Sur la Figure B.1, nous montrons les observations effectuées à différents grossissements sur l'échantillon contenant 22 ppm d'azote. Les deux attaques chimiques successives révèlent la microstructure dendritique à l'état brut de solidification (Figure B.1 (a)). A plus fort grossissement (Figure B.1 (b)), nous pouvons constater que la microstructure est fortement hétérogène. Les régions en clair contiennent des lattes de martensite en grande majorité et de l'austénite résiduelle et les régions en sombre sont quasiment dépourvues de martensite. En effet, lors de la solidification, la croissance des dendrites austénitiques opère et conduit probablement à une ségrégation chimique mineure. Par conséquent, en fin de la solidification, le liquide restant devient chargé en éléments d'alliages (Mo, Al, C, N et V), ce qui a pour conséquence d'abaisser la température M_s . C'est pour cette raison que les régions en sombre, peu transformées en martensite, correspondent probablement à celles solidifiées en dernier. Au sein de ces anciennes zones interdendritiques, nous avons décelé la présence de nitrures d'aluminium (Figure B.1 (c)) pour les deux échantillons (13 et 22 ppm en azote). Par contre, nous n'avons pas observé de précipités AlN dans les régions contenant majoritairement de la martensite.

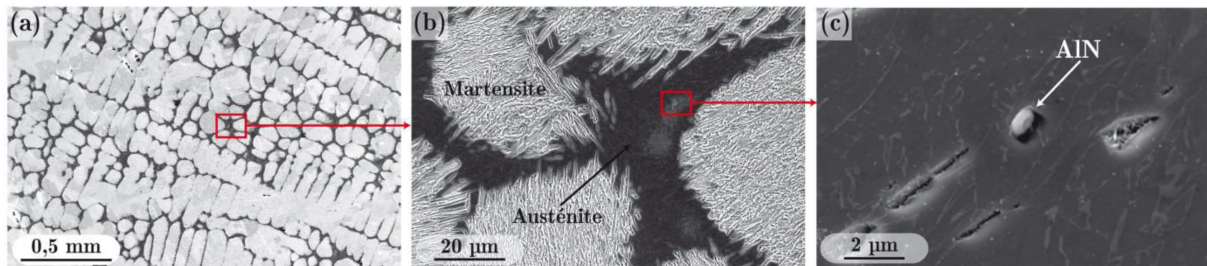


Figure B.1 : Observations MEB d'un échantillon d'acier ML340TM à 22 ppm d'azote après élaboration sous vide (VIM) montrant la présence d'AlN dans les zones austénitiques non transformées en martensite à l'issue du refroidissement.

Des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été réalisés avec ThermoCalc[®] sur ces deux nuances d'acier. Les températures de solidus et de liquidus de l'acier sont identiques et respectivement égales à 1358 °C et 1463 °C contrairement à la température de solvus des AlN. Les températures d'équilibre de solvus des AlN sont respectivement égales à 1363 °C et 1404 °C pour 13 et 22 ppm d'azote. Les calculs à l'équilibre thermodynamique prédisent donc une précipitation des AlN dans l'intervalle de solidification. Nous n'avons pas jugé nécessaire de faire des calculs en tenant compte de la microségrégation car nous n'avons pas estimé la fraction massique d'AlN.

Annexe C : Influence des paramètres d'acquisition MEB sur les grandeurs microstructurales des AlN

L'influence des paramètres d'acquisition du MEB sur les grandeurs microstructurales des AlN a été étudiée. Pour ce faire, nous avons analysé le même échantillon et la même surface. L'échantillon a été traité thermiquement à 1300 °C pendant 24 h puis refroidi de manière contrôlée avec une vitesse de refroidissement de 0,5 °C/min jusqu'à 800 °C. La vitesse de refroidissement de l'échantillon est ensuite contrôlée par l'inertie du four. Nous avons choisi de réaliser cette étude sur cet échantillon car les précipités AlN ont une taille importante (d.e.m = 2,8 µm), ce qui évite de fausser la mesure en raison de l'absence de fins précipités AlN non détectables. La surface d'analyse, systématiquement centrée sur l'échantillon, est égale à 50 mm². La taille de spot a été fixée à 5,5 et correspond à la taille de spot optimale pour les analyses EDS nécessaires à l'identification des AlN. Les grandeurs microstructurales étudiées sont la fraction massique et la densité surfacique.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la reproductibilité des mesures pour des conditions expérimentales considérées optimales. Nous avons ensuite évalué l'impact de la tension d'accélération pour une taille de spot de 5,5 (diamètre du faisceau d'électrons théoriquement égal à 48 nm). Enfin, l'influence des grandissements de balayage et d'analyse sur les mesures ont été également évaluées.

➤ Reproductibilité des mesures

Pour vérifier la reproductibilité des résultats, les mesures ont été répétées trois fois par 2 opérateurs différents avec une tension d'accélération de 15 kV et une taille de spot de 5,5. Les grandissements de balayage et d'analyse ont été respectivement fixés à x 500 et x 2000. Ces conditions expérimentales sont considérées comme optimales. En effet, les fractions massiques mesurées avec ces conditions sont proches de celles calculées à l'équilibre thermodynamique avec ThermoCalc[®] (base TcFe7) sur l'échantillon à l'état brut de réception et après des maintiens isothermes de 24 h à différentes températures (Figure C.1).

La fraction massique et la densité surfacique déterminées à trois reprises sont reportées respectivement sur la Figure C.2 (a) et la Figure C.2 (b). La valeur moyenne et l'écart type ont été calculés à partir des trois mesures réalisées. La faible valeur de l'écart-type atteste de la reproductibilité satisfaisante des mesures.

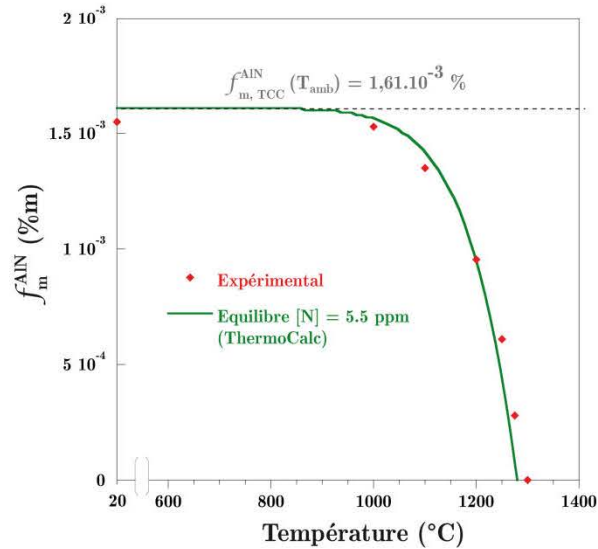


Figure C.1 : Evolution de la fraction massique d'AlN obtenue expérimentalement (15 kV /spot 5,5/ $G_b \times 500 / G_a \times 2000$) en fonction de la température à l'issue de maintiens isothermes de 24 h comparaison à un calcul à l'équilibre thermodynamique obtenu avec ThermoCalc®.

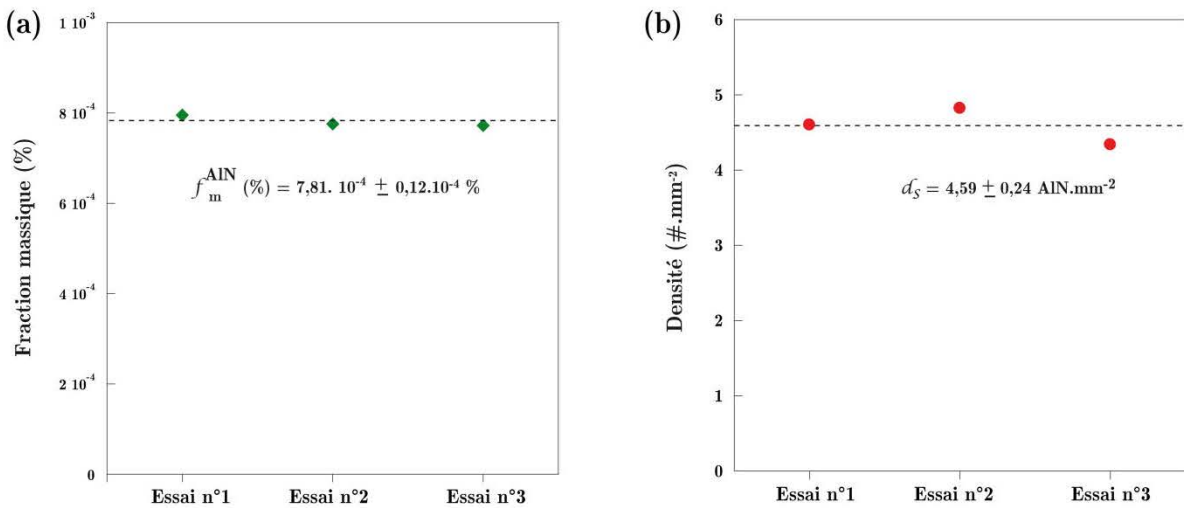


Figure C.2 : Reproductibilité des mesures en fonction de l'essai avec (a) la fraction massique et (b) la densité surfacique d'AlN (15 kV / spot 5,5).

➤ Effet de la tension d'accélération

Nous avons donc étudié l'influence de la tension d'accélération du MEB sur les grandeurs microstructurales autour de cette tension d'accélération de référence (15 kV). Nous avons reporté sur la Figure C.3 l'évolution de la fraction massique et de la densité surfacique en fonction de la tension d'accélération. Les grandissements de balayage et d'analyse sont identiques à ceux cités précédemment. La Figure C.3 montre que la fraction massique et la densité surfacique est la plus élevée pour une tension d'accélération de 15 kV (paramètre de référence).

Pour une tension d'accélération de 5 kV, la différence de niveaux de gris entre les précipités AlN et la matrice n'est pas suffisant pour pouvoir effectuer un seuillage. En

revanche, pour une tension d'accélération de 10 kV, le contraste est suffisant mais reste moins marqué qu'à 15 kV. Par conséquent, les précipités AlN de petite taille ne peuvent être scullés, ce qui se traduit par une sous-estimation de la densité surfacique et par voie de conséquence de la fraction massique.

Pour une tension d'accélération (20 kV), nous constatons que la fraction massique et la densité surfacique sont légèrement inférieures en comparaison à 15 kV. Pour expliquer cette légère diminution, il nous faut considérer le critère de sélection chimique. Pour rappel, un précipité est considéré comme AlN lorsque les seuils imposés sur les teneurs relatives des éléments détectés par EDS sont respectés. En effet, le volume de la poire d'interaction augmente avec la tension d'accélération. Par conséquent, la contribution de la matrice augmente avec la tension d'accélération, ce qui a pour conséquence de diminuer les teneurs relatives en aluminium et en azote dans le volume sondé. Ces diminutions contribuent à rejeter les précipités AlN de petite taille et de faible épaisseur.

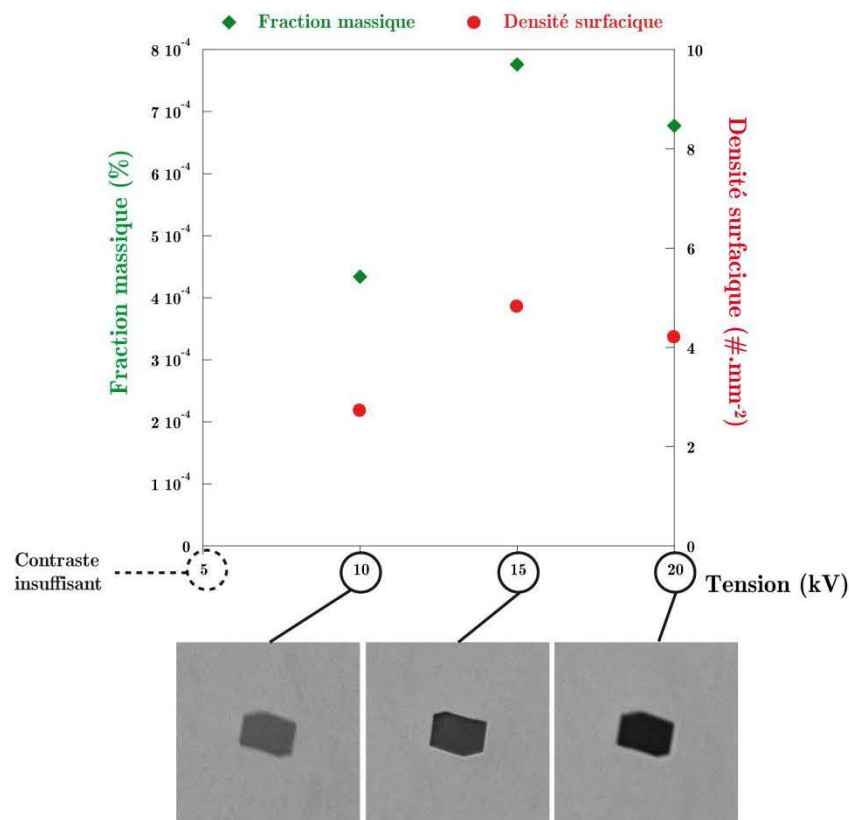


Figure C.3 : Evolution de la fraction massique et de la densité surfacique d'AlN en fonction de la tension d'accélération du MEB et micrographies associées.

➤ Modification des grandissements d'acquisition des images

Toutes les mesures précédentes ont été réalisées avec un grandissement de balayage de x 500 et un grandissement d'analyse de x 2000. Nous avons donc voulu vérifier la viabilité de nos résultats en modifiant ces grandissements. Une première mesure a été réalisée avec un grandissement de balayage de x 300 et un grandissement d'analyse de x 1000, et une seconde

avec des grandissements de balayage et d'analyse respectivement égaux à $x 1000$ et $X 3000$. La tension d'accélération et la taille de spot restent inchangés (15 kV et spot 5,5). Nous avons porté respectivement sur la Figure C.4 (a) et la Figure C.4 (b) l'évolution de la fraction massique et de la densité surfacique en fonction des grandissements utilisés. Nous avons également reporté sur ces figures les valeurs moyennes obtenues précédemment pour le couple de référence, à savoir, $x 500$ pour le balayage et $x 2000$ pour l'analyse (Figure C.2).

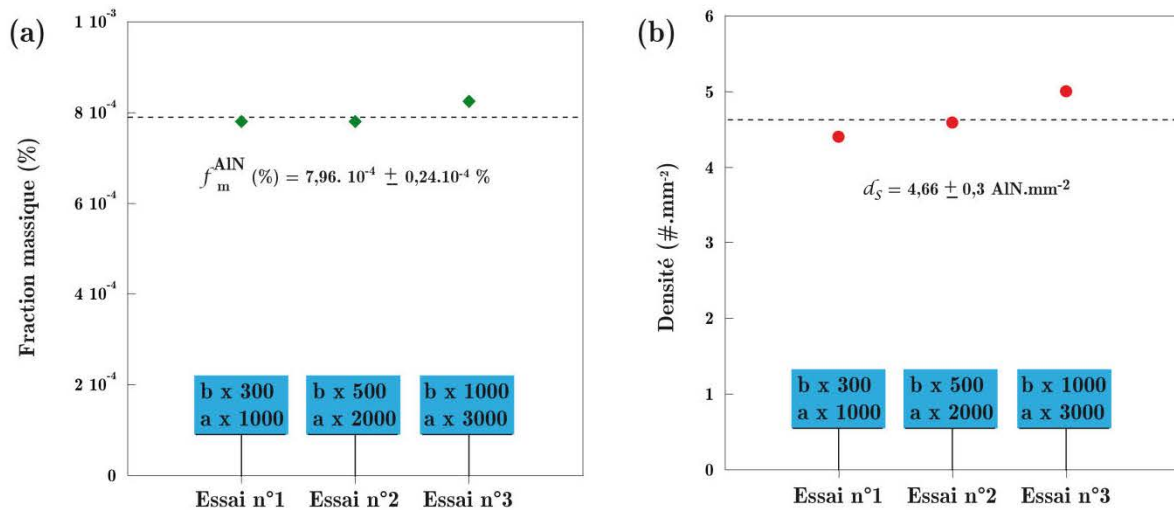


Figure C.4 : Evolution de la fraction massique et de la densité surfacique en fonction des grandissements d'analyse et de balayage.

Nous constatons une faible dispersion des mesures. En effet, une légère augmentation de la fraction massique et de la densité surfacique est observée pour le couple de grandissement le plus élevé (b x 1000/a x 3000) car nous détectons plus de précipités de petite taille. En revanche, pour ce couple de grandissement, le temps nécessaire pour analyser une surface de 50 mm^2 est extrêmement long. Le temps a été d'environ 33 h contre 10 h pour le couple de référence. Il est donc nécessaire d'adapter les grandissements en fonction de la taille moyenne des précipités d'un échantillon. À titre d'exemple, nous avons choisi un grandissement de balayage de $x 1000$ et un grandissement d'analyse de $x 3000$ pour les mesures faites sur les éprouvettes de torsion à chaud car les précipités AlN étaient particulièrement petits.

Annexe D : Influence de la température et de la vitesse de déformation sur le comportement rhéologique de l'acier ML340TM

Pour la simulation numérique des gammes de matriçage, Aubert&Duval utilise une loi de comportement de type Hansel-Spittel. Les paramètres de cette loi ont été déduits à partir d'essais de torsion réalisés sur l'acier ML340TM. Le domaine de température pour ces essais de torsion est comprise entre 900 °C et 1100 °C à la suite d'un chauffage préalable à 1200 °C, pour une gamme de vitesse de déformation allant de 0,01 s⁻¹ à 10 s⁻¹ et un taux de déformation maximal égal à 4. Les conditions expérimentales de nos essais sont sensiblement différentes par rapport aux essais réalisés par Aubert&Duval puisque nous avons réalisé un chauffage préalable à 1300 °C. La taille de grains austénitique préalable à la déformation plastique sera donc plus importante entraînant ainsi une légère baisse de la résistance à la traction et un risque de rupture plus précoce. Afin d'appréhender l'impact de la vitesse de déformation et de la température sur l'évolution de la contrainte d'écoulement, nous avons tout de même appliqué cette loi de comportement simplifiée avec les paramètres expérimentaux de notre étude (vitesse et température de déformation).

La Figure D.1 présente l'évolution des courbes de torsion simulées par la loi de comportement simplifiée de Hansel-Spittel en fonction de la température de déformation pour une vitesse de déformation égale à 1,3 s⁻¹. Nous constatons ainsi que la résistance maximale à la traction diminue fortement avec l'augmentation de la température. Nous constatons que l'étape de restauration/recristallisation du matériau débute plus rapidement lorsque la température est plus élevée.

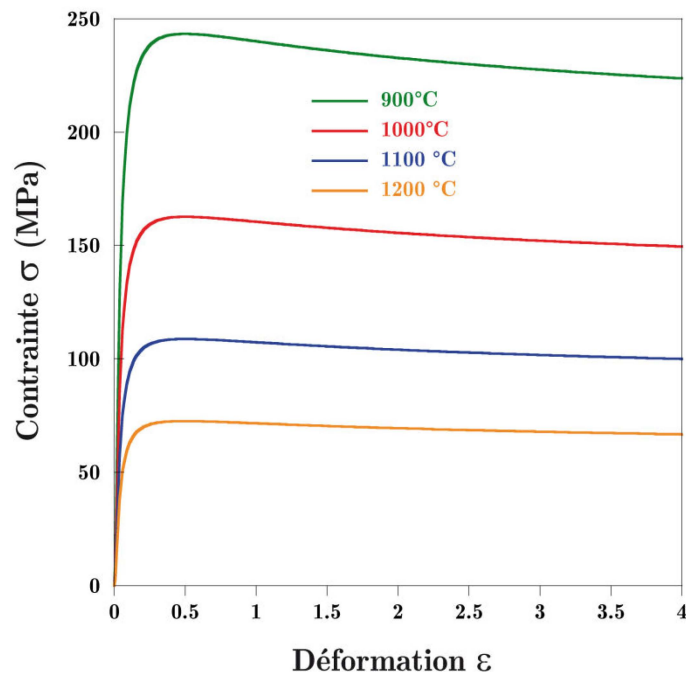


Figure D.1 : Effet de la température sur les courbes de torsion simulées par la loi de comportement simplifiée de Hansel-Spittel pour une vitesse de déformation de 1,3 s⁻¹.

Sur la Figure D.2 est portée l'évolution des courbes de torsion en fonction de la vitesse de déformation ($1,3 \text{ s}^{-1}$ et 26 s^{-1}) pour deux températures de déformation (900 °C et 1200 °C). Nous constatons que le matériau est très sensible à la vitesse de déformation. Cet effet est d'autant plus marqué pour des températures décroissantes. La vitesse de déformation est susceptible d'avoir un impact plus marqué sur la cinétique de précipitation des AlN lorsque la déformation plastique est appliquée à basse température.

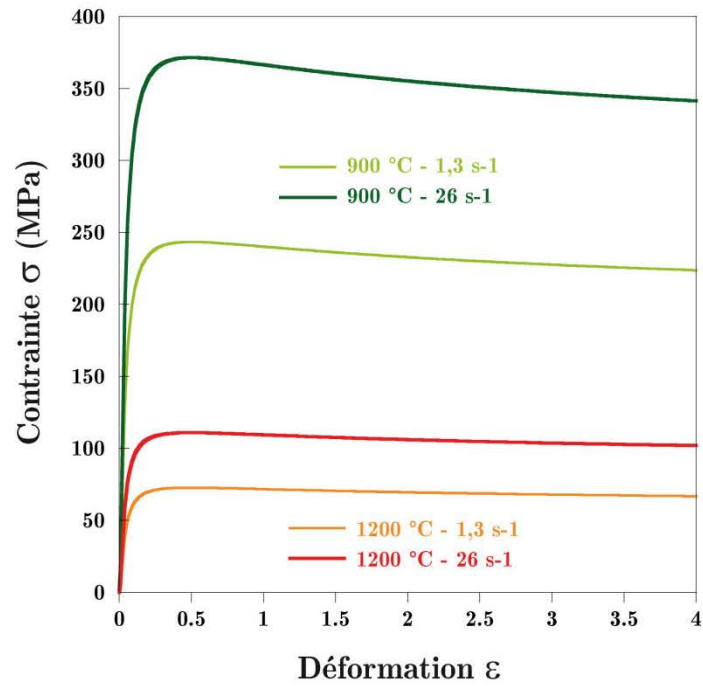


Figure D.2 : Evolution des courbes de torsion simulées en fonction de la vitesse de déformation à 900 °C et 1200 °C .

Annexe E : Loi log normale

La loi de distribution habituellement utilisée pour modéliser les distributions en taille est la loi log-normale. Cette loi est parfois appelée loi de Galton. En considérant la théorie des probabilités et statistiques, une variable aléatoire X suit une loi log-normale de paramètres μ et σ quand son logarithme suit une loi normale d'espérance μ et d'écart-type σ , c'est-à-dire que $Y = \ln X$ suit une loi $N(\mu, \sigma)$. La densité de probabilité de la loi log-normale est donnée par la relation :

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x} \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{E.1})$$

Avec x la taille des précipités AIN

μ et σ sont les paramètres de la loi log-normale définies comme suit :

$$\mu = \ln\left(\frac{m^2}{\sqrt{v + m^2}}\right)$$

$$\sigma = \sqrt{\ln\left(\frac{v}{m^2 + 1}\right)}$$

Avec m la taille moyenne des précipités AIN et v la variance

La loi log-normale est applicable seulement quand x est positif, c'est-à-dire quand $\ln(x)$ existe. Elle possède un maximum pour $x = e(\mu - \sigma^2)$. Un exemple est illustré sur la Figure E.1.

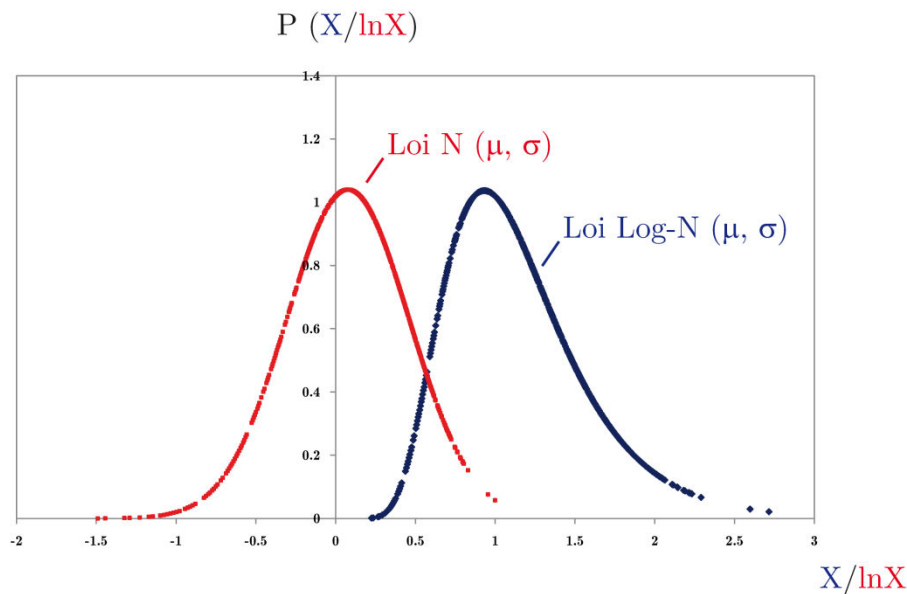


Figure E.1 : Densité de probabilité de la loi log-normale (en bleu) et de la loi normale associée (en rouge) en fonction de X (diamètre équivalent d'AIN).

Références bibliographiques

- [1] J. Montagnon et P. Heritier, Isabelle Peslerbe et Claude Mons, « Acier martensitique durci, procede de fabrication d'une piece a partir de cet acier, et piece ainsi obtenue », WO2006114499 A2, 02-nov-2006.
- [2] S. Floreen, « The physical metallurgy of maraging steels », *Metallurgical Reviews*, vol. 13, p. 115-128, 1968.
- [3] M. N. Rao, « Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel maraging steels », *IJMR*, vol. 97, n° 11, p. 1594-1607, nov. 2006.
- [4] F. Roch, « Métallurgie et traitement thermique de nouveaux aciers maraging », *Traitements et matériaux*, vol. 390, 2008.
- [5] C. M. Hammond, « Mise au point d'aciers inoxydables du type maraging contenant du cobalt », *Cobalt*, vol. 25, p. 195-202, 1964.
- [6] M. A. Rhoads, E. L. Raymond, et W. M. Garrison, « Intermetallic precipitates and carbides as alloy strengtheners; titanium free; fan shafts ».
- [7] C. Bellot, « Compréhension et modélisation de la précipitation dans les aciers martensitiques à très hautes résistances mécaniques », Ph.D Thesis, Ecole des mines d'Albi, Institut Clément Ader, 2012.
- [8] S. Maurières, « Caractérisation et modélisation de la séquence de précipitation des carbures au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques alliés », Ph.D Thesis, 2008.
- [9] *Handbook of chemistry and physics*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1980.
- [10] H. F. Beeghly, « Determination of aluminum nitride nitrogen in steel », *Analytical Chemistry*, vol. 21, n° 12, p. 1513-1519, 1949.
- [11] P. M. Dryburgh, « Reaction of aluminum monoselenide, formed from aluminum and selenium, with nitrogen ».
- [12] G. A. Jeffrey et V. Wu, « The structures of the aluminum carbonitrides », *Acta Crystallographica*, vol. 16, n° 6, p. 559-566, juin 1963.
- [13] B. E. Douglas et S.-M. HO, *Structure and chemistry of crystalline solids*, vol. 222. New York: Springer, 2006.
- [14] M. Sennour et C. Esnouf, « Contribution of advanced microscopy techniques to nano-precipitates characterization: case of AlN precipitation in low-carbon steel », *Acta Materialia*, vol. 51, n° 4, p. 943-957, févr. 2003.
- [15] R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, 2nd éd. Cambridge University Press, 1964.
- [16] D. H. Jack et K. H. Jack, « Invited review: carbides and nitrides in steel », *Materials Science and Engineering*, vol. 11, n° 1, p. 1-27, 1973.
- [17] G. A. Jeffrey, G. S. Parry, et R. L. Mozzi, « Study of the Wurtzite-Type Binary Compounds. I. Structures of Aluminum Nitride and Beryllium Oxide », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 25, n° 5, p. 1024-1031, 1956.
- [18] V. Guétaz, « Caractérisation de l'état d'engagement de l'azote au cours du process de transformation d'aciers calmés à l'aluminium - Conséquences sur les propriétés d'emboutissabilité après recuit continu », Ph. D Thesis, INSA, Lyon, 2002.

- [19] Y. Kang, H. Yu, J. Fu, K. Wang, et Z. Wang, « Morphology and precipitation kinetics of AlN in hot strip of low carbon steel produced by compact strip production », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 351, n° 1, p. 265–271, 2003.
- [20] V. Massardier, V. Guétaz, J. Merlin, et M. Soler, « Kinetic and microstructural study of aluminium nitride precipitation in a low carbon aluminium-killed steel », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 355, n° 1-2, p. 299-310, août 2003.
- [21] L. M. Cheng, E. B. Hawbolt, et T. R. Meadowcroft, « Dissolution and Coarsening of Aluminum Nitride Precipitates in Low Carbon Steel – Distribution, Size and Morphology », *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 39, n° 1, p. 73-86, janv. 2000.
- [22] M. H. Biglari, C. M. Brakman, et E. J. Mittemeijer, « Crystal structure and morphology of AlN precipitating on nitriding of an Fe-2at.% Al alloy », *Philosophical Magazine A*, vol. 72, n° 5, p. 1281-1299, 1995.
- [23] F. Wever, K. Koch, C. Ilchner-Gench, et H. Rohde, *Forsch. Wirts. Nordrhein-Westfalen*, vol. 409, p. 1-6, 1957.
- [24] S. Hanai, N. Takemoto, et Y. Mizuyama, « Precipitates of cubic structure detected in low-carbon aluminum-killed steels », *Trans. Iron. Steel Inst. Jap.*, vol. 11, n° 1, p. 24–31, 1971.
- [25] J. R. Wilcox et R. W. K. Honeycombe, « Effect of precipitation on hot ductility of niobium and aluminium microalloyed steels », *Materials Science and Technology*, vol. 3, n° 10, p. 849-854, oct. 1987.
- [26] T. Ichiyama, M. Koizumi, I. Yoshida, K. Watanabe, et S. Nishiumi, « Effects of AlN precipitation on mechanical properties of alpha-iron », *J IRON STEEL INST JAPAN–TETSU-TO-HAGANE–*, vol. 55, n° 13, p. 1229–1242, 1969.
- [27] R. H. Edwards, F. J. Barbaro, et K. W. Gunn, « Stress relief cracking in Cr-Mo-V steels », *Metals forum*, vol. 5, n° 2, p. 119-129, 1982.
- [28] N. H. Croft, A. R. Entwisle, et G. J. Davies, « Origins of dendritic AlN precipitates in aluminium-killed-steel castings », *Metals Technology*, vol. 10, n° 1, p. 125-129, janv. 1983.
- [29] A. V. Smirnova, I. Y. Ul'yanina, et M. I. Vinograd, « Aluminum nitrides in carbon steel », *Metal Science and heat treatment*, vol. 12, n° 2, p. 144–146, 1970.
- [30] J. A. Wright et A. G. Quarrell, « Effect of chemical composition on occurrence of intergranular fracture in plain carbon steel castings containing aluminium and nitrogen », *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 200, n° APR, p. 299, 1962.
- [31] W.-Y. Kim, J.-G. Kang, C.-H. Park, J.-B. Lee, et J.-J. Pak, « Thermodynamics of aluminum, nitrogen and AlN formation in liquid iron », *ISIJ international*, vol. 47, n° 7, p. 945–954, 2007.
- [32] K. Yamanaka et Y. Ohmori, « Precipitation of AlN in austenite and hardenability of boron-treated steels », *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, vol. 18, n° 7, p. 404–411, 1978.
- [33] R. Radis, S. Schwarz, S. Zamberger, et E. Kozeschnik, « AlN Precipitation During Isothermal Annealing of Ultra Low Carbon Steel », *steel research int.*, vol. 82, n° 8, p. 905-910, août 2011.
- [34] F. G. Wilson et T. Gladman, « Aluminium nitride in steel », *International Materials Reviews*, vol. 33, n° 1, p. 221-286, janv. 1988.

- [35] K. E. Honer et S. Baliktay, « Susceptibility of Steel Castings to Aluminium Nitride-Induced Primary Grain Boundary Fracture », présenté à 44 th International Foundry Congress Assoc. Italiana di Metallurgia, Florence, 1977.
- [36] J. D. Fast, *Interaction of Metals and Gases*. London: Philips Technical Library, 1965.
- [37] Z. Morita, T. Tanaka, et T. Yanai, « Equilibria of nitride forming reactions in liquid iron alloys », *MTB*, vol. 18, n° 1, p. 195-202, mars 1987.
- [38] P. Perrot et J. Foct, *Gaz autres que l'hydrogène dans le fer et les aciers*. Ed. Techniques Ingénieur, 2003.
- [39] H. Wada et R. D. Pehlke, « Nitrogen solubility and aluminum nitride precipitation in liquid iron, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, and Fe-Cr-Ni-Mo alloys », *MTB*, vol. 9, n° 3, p. 441-448, sept. 1978.
- [40] C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, 1952.
- [41] L. S. Darken, R. P. Smith, et E. W. Filer, « Solubility of Gaseous Nitrogen in γ Iron and the Effect of Alloying Constituents-Aluminium Nitride Precipitation », *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 191, p. 1174-79, 1951.
- [42] H. F. Beeghly, « Behavior of nitrogen and some of its compounds in steel », *Analytical Chemistry*, vol. 24, n° 7, p. 1095-1100, 1952.
- [43] H. F. Beeghly, « Determination of nonmetallic compounds in metals », *Analytical Chemistry*, vol. 24, n° 11, p. 1713-1721, 1952.
- [44] R. Radis et E. Kozeschnik, « Kinetics of AlN precipitation in microalloyed steel », *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, n° 5, p. 1-16, juill. 2010.
- [45] M. Hillert et S. Jonsson, « An Assessment of the Al-Fe-N System », *MTA*, vol. 23, n° 11, p. 3141-3149, nov. 1992.
- [46] Ö. N. Dogan, G. M. Michal, et H.-W. Kwon, « Pinning of Austenite Grain Boundaries by », *Metallurgical Transactions A*, vol. 23, n° 8, p. 2121-2129, août 1992.
- [47] T. Shimose et K. Narita, *J. Iron Steel Inst. Japan*, vol. 40, p. 242-243, 1954.
- [48] L. M. Cheng, E. B. Hawbolt, et T. R. Meadowcroft, « Modeling of dissolution, growth, and coarsening of aluminum nitride in low-carbon steels », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, n° 8, p. 1907-1916, 2000.
- [49] W. C. Leslie, R. L. Rickett, C. L. Dotson, et C. S. Walton, « Solution and precipitation of aluminum nitride in relation to the structure of low carbon steels », *Transactions of American Society for Metals*, vol. 46, p. 1470-1499, 1954.
- [50] L. A. Erasmus, « Effect of aluminium additions on forgeability austenite grain coarsening temperature and impact properties of steel », *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 202, n° 1, p. 32-41, 1964.
- [51] T. Gladman et F. B. Pickering, « Grain-coarsening of austenite », *Iron Steel Inst J*, vol. 205, p. 653-664, 1967.
- [52] P. König, W. Scholz, et H. Ulmer, *Archiv. Eisenhüttenwesen*, vol. 32, p. 541-550.
- [53] K. E. Honer et S. Baliktay, « Formation of Aluminum Nitride in Cast Steel and Its Influence on the Susceptibility to Intercrystalline Fracture. I », *Giesserei Forsch.*, vol. 30, n° 2, p. 53-64, 1978.

- [54] M. Mayrhofer, « Dissolution and Separation Kinetics of Aluminum Nitride in Aluminum Killed Steel », *BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 120, p. 312–321, 1975.
- [55] *Logiciel ThermoCalc*.
- [56] K. J. Irvine, F. B. Pickering, et T. Gladman, « Grain-refined C-Mn steels », *IRON STEEL INST J*, vol. 205, n° 2, p. 161–182, 1967.
- [57] L. M. Cheng, « Study of the kinetics of precipitation, dissolution and coarsening of aluminium nitride in low carbon steels », Ph. D Thesis, University of British Columbia, Vancouver, 1999.
- [58] *Logiciel MatCalc*.
- [59] *Thermodynamic database « mc_steel »*. Vienne: Institute of materials science and technology, 2009.
- [60] *Diffusion database « mc_sample_fe »*. Vienne: Institute of materials science and technology, 2009.
- [61] T. Gladman et I. D. McIvor, *Scand. J. Metall.*, vol. 1, p. 247–253, 1972.
- [62] H. Sawamura et T. Mori, « Thermodynamic investigation of nonmetallic inclusions in steel », *Tetsu to Hagane*, vol. 41, n° 10, p. 1082–90, 1955.
- [63] F. L. Alcântara, R. Barbosa, et M. A. Cunha, « Study of aluminum nitride precipitation in Fe-3%Si steel », *Materials Research*, vol. 16, n° 5, p. 1039–1044, oct. 2013.
- [64] M. Hansen, K. Anderko, et H. W. Salzberg, « Constitution of Binary Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 105, n° 12, p. 260C–261C, janv. 1958.
- [65] J. Y. Koo, G. Thomas, et M. Raghavan, « Compositional analysis of dual phase steels by transmission electron microscopy », *MTA*, vol. 11, n° 2, p. 351–355, févr. 1980.
- [66] J. Pearson et U. J. C. Ende, « The thermodynamics of metal nitrides and of nitrogen in iron and steel », *J. Iron Steel Inst*, vol. 175, p. 52–58, 1953.
- [67] F. Vodopivec, M. Torkar, M. Debelak, M. Kmetič, F. Haller, et F. Kaučič, « Influence of aluminium on solidification structure and initial deformability of continuously cast C–Mn–Si–N steel », *Materials Science and Technology*, vol. 4, n° 10, p. 917–925, oct. 1988.
- [68] M. Kubota et T. Ochi, « Development of anti-coarsening extra-fine steel for carburizing », *SHINNITTETSU GIHO*, p. 72–76, 2003.
- [69] K. Iwayama et T. Haratani, « The dissolution and precipitation behavior of AlN and MnS in grain-oriented 3% silicon-steel with high permeability », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 19, n° 1–3, p. 15–17, avr. 1980.
- [70] F. Vodopivec, « Influence of Hot Deformation of Low-C Steel by Rolling on the Precipitation of AlN », *J. Iron Steel Inst.*, vol. 211, n° 9, p. 664–665, 1973.
- [71] F. B. Pickering, « HSLA Steels Technology and Applications », in *Proc. Intl. Conf., American society for metals*, Philadelphia, 1983, p. 1.
- [72] M. Sennour, « Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr », Villeurbanne, INSA, 2002.
- [73] L. M. Cheng, E. B. Hawbolt, et T. Meadowcroft, « Modeling of AlN precipitation in low carbon steels », *Scripta materialia*, vol. 41, n° 6, p. 673–678, 1999.

- [74] R. M. Lankreijer, M. A. J. Somers, et E. J. Mittemeijer, « Kinetics of nitride precipitation in Fe-Al and Fe-Si alloys on nitriding », présenté à 30th mechanical working and steel processing conference proceedings, Deaborn, 1988, p. 261-269.
- [75] M. Avrami, « Kinetics of phase change. I General theory », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, n° 12, p. 1103–1112, 1939.
- [76] R. Radis et E. Kozeschnik, « Precipitation Kinetics of Aluminium Nitride in Austenite in Microalloyed HSLA Steels », *Materials Science Forum*, vol. 636-637, p. 605-611, janv. 2010.
- [77] M. P. Sidey, « Effects of aluminium nitride on the properties of steel », *Iron Steel*, vol. 40, n° 7, p. 269–275, 1967.
- [78] H. Nakamura, M. Fukagawa, et Y. Kuriyama, « The behaviour of aluminium nitride in steels: isothermal formation of aluminium nitride », *Ishikawajima-Harina Giho Eng.Rev.*, vol. 4, p. 419-426, 1964.
- [79] B. Sabbi et G. Schanne, « Kinetics of Dissolution and Precipitation of Nitrides in a Low Carbon Steel », *Memoires et Etudes Scientifiques de la Revue de Metallurgie(France)*, vol. 89, n° 1, p. 17–26, 1992.
- [80] A. V. Grin et A. I. Seletkov, « Precipitation of AlN in Low-Alloyed Steel », *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 33, n° 4, p. 133–138, 1972.
- [81] J. P. Michel et J. J. Jonas, « Precipitation kinetics and solute strengthening in high temperature austenites containing Al and N », *Acta Metallurgica*, vol. 29, n° 3, p. 513-516, 1981.
- [82] F. Vodopivec, « Influence of precipitation and precipitates of aluminium nitride on torsional deformability of low-carbon steel », *Metals Technology*, vol. 5, n° 1, p. 118-121, janv. 1978.
- [83] E. Furubayashi, H. Endo, et H. Yoshida, « Effects of prior plastic deformation on the distribution and morphology of AlN precipitates in α iron », *Materials Science and Engineering*, vol. 14, n° 2, p. 123-130, mai 1974.
- [84] N. Takahashi, M. Shibata, Y. Furuno, H. Hayakawa, K. Kakuta, et K. Yamamoto, « Boron-bearing steels for continuous annealing to produce deep drawing and high strength steel sheets », *Metallurgy of continuous-annealed sheet steel*, *Metallurgical Society of AIME*, p. 133–153, 1982.
- [85] Y. Chen, Y. Wang, et A. Zhao, « Precipitation of AlN and MnS in Low Carbon Aluminium-Killed Steel », *Journal of Iron and Steel Research, International*, vol. 19, n° 4, p. 51-56, avr. 2012.
- [86] Y. Meyzaud, B. Michaut, et P. Parniere, « Precipitation-recrystallization interaction and texture development in Al-killed low carbon steels », in *Proceedings on the 4th international conference on texture*, Cambridge, 1976, p. 255.
- [87] Y. Meyzaud et P. Parniere, « High strength cold rolled steel sheets with a high drawability », *Materials Science and Engineering*, vol. 29, n° 1, p. 41–49, 1977.
- [88] R. H. Goodenow, « Recrystallization and grain structure in rimmed and aluminium-killed low carbon steel », *ASM TRANS QUART*, vol. 59, n° 4, p. 804–823, 1966.
- [89] R. Ogawa, T. Fukutsuka, et Y. Yagi, « Precipitation Behavior of AlN in Cold Worked High-Purity Fe-Al-N Alloy », *Trans. Iron Steel Inst. Jap.*, vol. 12, n° 4, p. 291–297, 1972.

- [90] A. Brahmi et R. Borrelly, « Study of aluminium nitride precipitation in pure Fe-Al-N alloy by thermoelectric power measurements », *Acta Materialia*, vol. 45, n° 5, p. 1889-1897, mai 1997.
- [91] A. Mucsi, « Effect of hot rolled grain size on the precipitation kinetics of nitrides in low carbon Al-killed steel », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 214, n° 8, p. 1536-1545, août 2014.
- [92] E. Kozeschnik, V. Pletenev, N. Zolotarevsky, et B. Buchmayr, « Aluminum nitride precipitation and texture development in batch-annealed bake-hardening steel », *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 30, n° 6, p. 1663-1673, 1999.
- [93] W. Jolley, « Effect of heating rate on recrystallization and anisotropy in aluminium-killed and rimmed sheet steels », *IRON STEEL INST J*, vol. 205, n° 3, p. 321-328, 1967.
- [94] W. B. Hutchinson, « Development and control of annealing textures in low-carbon steels », *International Metals Reviews*, vol. 29, n° 1, p. 25-42, janv. 1984.
- [95] H. H. Podgurski et H. E. Knechtel, « Nitrogenation of Fe-Al alloys. Part.1 : Nucleation and growth of aluminium nitride », *TRANS MET SOC AIME*, vol. 245, n° 7, p. 1595-1602, 1969.
- [96] H. H. Podgurski, R. A. Oriani, F. N. Davis, J. C. M. Li, et Y. T. Chou, « Nitrogenation of Fe-Al alloys. Part.2. The adsorption and solution of nitrogen in nitrogenated Fe-Al Alloys. », *TRANS MET SOC AIME*, vol. 245, n° 7, p. 1603-1608, 1969.
- [97] M. H. Biglari, C. M. Brakman, E. J. Mittermeijer, et S. V. D. Zwaag, « The kinetics of the internal nitriding of Fe-2 at. pct Al alloy », *MMTA*, vol. 26, n° 4, p. 765-776, avr. 1995.
- [98] M. Leger et B. Guillaume, « Microfractographic Diagnosis of the embrittlement of steel castings by aluminum », *Int. Cast Met. J.*, vol. 5, n° 3, p. 40-46, 1980.
- [99] H. R. Jhansale et D. R. McCann, « Fatigue Analysis Techniques for Vintage Steam Turbine/Generator Components », *Advances in Fatigue Lifetime Predictive Techniques*, *ASTM STP*, vol. 1122, p. 474-489, 1992.
- [100] N. H. Croft, A. R. Entwisle, et G. J. Davies, « Intergranular Fracture of Steel Castings », *Advances in the Physical Metallurgy and Applications of Steels*, p. 286-295, 1981.
- [101] S. Stachura, *Archiv. Eisenhüttenwesen*, vol. 29, n° 1, p. 51-63, 1984.
- [102] C. H. Lorig et A. R. Elsea, « Occurrence of intergranular fracture in cast steels », *Trans. AFS*, vol. 55, p. 160-174, 1947.
- [103] B. G. Thomas, J. K. Brimacombe, et I. V. Samarasekera, « The formation of panel cracks in steel ingots, A state of the art review, Part I: Hot ductility of steel », *Transactions of the Iron and Steel Society*, vol. 7, p. 7-20, 1986.
- [104] H. Finkler et G. Rennollet, « Hot Workability of Steels for Forgings », *Steel Res.*, vol. 57, n° 6, p. 262-269, 1986.
- [105] P. J. Wray, « Plastic flow and failure of plain carbon steels in ferrite + austenite region », *Metals Technology*, vol. 8, n° 1, p. 466-471, janv. 1981.

- [106] G. Bernard, J. P. Birat, B. Conseil, et J. C. Humbert, « Study of the Susceptibility to Cracking of Continuously Cast Steels Using Hot-Ductility Tests », *Rev. Metall.*, vol. 75, n° 7, p. 467-480, 1978.
- [107] L. E. Cepeda, J. M. Rodriguez Ibabe, et J. J. Urcola, « Influence of composition and thermal history on the dynamic recrystallisation and subsequent hot ductility of mild steels », *ISIJ international*, vol. 33, n° 7, p. 799-806, 1993.
- [108] R. Radis, C. Schlacher, E. Kozeschnik, P. Mayr, N. Enzinger, H. Schröttner, et C. Sommitsch, « Loss of Ductility Caused by AlN Precipitation in Hadfield Steel », *Metall and Mat Trans A*, vol. 43, n° 4, p. 1132-1139, avr. 2012.
- [109] S. L. Case et K. R. Van Horn, *Aluminum in iron and steel*, vol. 1. New York: Wiley, 1953.
- [110] N. Gao et T. N. Baker, « Austenite grain growth behaviour of microalloyed Al-V-N and Al-V-Ti-N steels », *ISIJ International*, vol. 38, n° 7, p. 744-751, 1998.
- [111] D. S. Fields et W. A. Backofen, « Determination of strain hardening characteristics by torsion testing », in *Proceedings ASTM*, 1957, p. 1259-1272.
- [112] Y. Tillier, « Identification par analyse inverse du comportement mécanique des polymères solides; applications aux sollicitations multiaxiales et rapides », Ph.D Thesis, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 1998.
- [113] T. Corroy, « Précipitation des nitrures d'aluminium dans un acier martensitique au cours de son élaboration », Nancy, Stage Master 2, juill. 2011.
- [114] J. Rodriguez-Carvajal, *Logiciel FullProf*. .
- [115] J. Rodríguez-Carvajal, « Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, n° 1, p. 55-69, 1993.
- [116] H. M. Rietveld, « A profil refinement method for nuclear and magnetic structures », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, n° 2, p. 65-71, 1969.
- [117] E. Cabrol, C. Bellot, P. Lamesle, D. Delagnes, et E. Povoden-Karadeniz, « Experimental investigation and thermodynamic modeling of molybdenum and vanadium-containing carbide hardened iron-based alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 556, p. 203-209, avr. 2013.
- [118] C. Bellot et P. Lamesle, « Quantitative measurement of gamma prime precipitates in two industrial nickel-based superalloys using extraction and high resolution SEM imaging », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 570, p. 100-103, sept. 2013.
- [119] L. A. Giannuzzi, J. L. Drown, S. R. Brown, R. B. Irwin, et F. A. Stevie, « Applications of the FIB lift-out technique for TEM specimen preparation », *Microsc. Res. Tech.*, vol. 41, n° 4, p. 285-290, mai 1998.
- [120] R. Steiner, « ASM Handbook Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys », *Materials Park, OH: ASM International*, 1990.
- [121] G. Béranger, F. Duffaut, J. Morlet, et J-F. Tiers, *Les alliages de fer et de nickel: cent ans après la découverte de l'Invar...* Technique et Documentation-Lavoisier, 1996.
- [122] R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, vol. 233. Springer, 1996.
- [123] V. Howard et M. Reed, *Unbiased Stereology: Three-Dimensional Measurement in Microscopy*. Garland Science, 2004.

- [124] V. Rossi, « Simulation et étude expérimentale de la solidification d'aciers à très haute résistance », A&D Les Ancizes, Stage Master 2, 2010.
- [125] J.-H. Jun et C.-S. Choi, « Variation of stacking fault energy with austenite grain size and its effect on the MS temperature of $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in Fe-Mn alloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 257, n° 2, p. 353-356, déc. 1998.
- [126] D. P. Koistinen et R. E. Marburger, « A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels », *acta metallurgica*, vol. 7, n° 1, p. 59-60, 1959.
- [127] G. Murry, « Transformations dans les aciers », *Techniques de l'ingénieur M*, vol. 1, 1998.
- [128] L. Ferrer, « Traitement cryogénique d'un acier martensitique à durcissement mixte », EP2449143 A1, 09-mai-2012.
- [129] J. A. Klostermann et W. G. Burgers, « Surface martensite in iron-nickel », *Acta Metallurgica*, vol. 12, n° 4, p. 355-360, avr. 1964.
- [130] J. Pak, D. W. Suh, et H. K. D. H. Bhadeshia, « Displacive Phase Transformation and Surface Effects Associated with Confocal Laser Scanning Microscopy », *Metall and Mat Trans A*, vol. 43, n° 12, p. 4520-4524, déc. 2012.
- [131] N. Saunders et A. P. Miodownik, *CALPHAD: A Comprehensive Guide*, vol. 1. Elsevier, 1998.
- [132] *Logiciel Dictra*. .
- [133] J. D. Eshelby, « The Continuum Theory of Lattice Defects », in *Solid State Physics*, vol. 3, F. S. and D. Turnbull, Éd. Academic Press, 1956, p. 79-144.
- [134] K. K. Chawla, *Composite materials science and technology*. Springer, New York, 1987.
- [135] R. J. Bruls, H. T. Hintzen, G. de With, et R. Metselaar, « The temperature dependence of the Young's modulus of MgSiN₂, AlN and Si₃N₄ », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, n° 3, p. 263-268, mars 2001.
- [136] P. Boch, J. C. Glandus, J. Jarrige, J. P. Lecompte, et J. Mexmain, « Sintering, oxidation and mechanical properties of hot pressed aluminium nitride », *Ceramics International*, vol. 8, n° 1, p. 34-40, janv. 1982.
- [137] M. Forget, « Laminage asymétrique de l'alliage de magnésium AZ31 », Ph. D Thesis, Université de Grenoble, 2013.
- [138] V. V. Sagaradze, V. E. Danilchenko, P. L'Heritier, et V. A. Shabashov, « The structure and properties of Fe-Ni alloys with a nanocrystalline austenite formed under different conditions of γ - α - γ transformations », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 337, n° 1-2, p. 146-159, nov. 2002.
- [139] V. Massardier, L. Voron, C. Esnouf, et J. Merlin, « Identification of the nitrides formed during the annealing of a low-carbon low-aluminium steel », *Journal of materials science*, vol. 36, n° 6, p. 1363-1371, 2001.
- [140] G. Kurdjumov et G. Sachs, *Zeitschrift für Physik*, vol. 64, n° 5, p. 325-343, 1930.
- [141] Z. Nishiyama, *Sci.Rep.Tohoku Univ.*, vol. 23, p. 637-664, 1934.
- [142] A. B. Greninger et A. B. Troiano, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, vol. 185, n° 9, p. 590-598, 1949.
- [143] M. Volmer et A. Weber, « Keimbildung in übersättigten Gebilden », *Z. phys. Chem.*, vol. 119, p. 277-301, 1926.

- [144] R. Becker et W. Döring, « Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen », *Ann. Phys.*, vol. 416, n° 8, p. 719-752, 1935.
- [145] E. Kozschnik, J. Svoboda, R. Radis, et F. D. Fischer, « Mean-field model for the growth and coarsening of stoichiometric precipitates at grain boundaries », *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, n° 1, p. 015011, janv. 2010.
- [146] D. Thivellicr, D. Rousseau, et R. Tricot, « Précipitation du nitrure d'aluminium dans les aciers », *Mém. sci. Rev. métall.*, oct. 1977.
- [147] A. Hensel et T. Spittel, *Kraft-und Arbeitsbedarf bildsamer Formgebungsverfahren*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1978.
- [148] E. Abblard, P. Rocabois, et P. Osmont, « Cinétique de précipitation des inclusions - Analyse des histogrammes de taille des inclusions à l'aide d'une simulation numérique », *Irsid*, mai 1998.
- [149] C. Liu, A. J. C. Burghardt, T. H. Jacobs, et J. J. F. Scheffer, « A Recrystallization Model for Al-Killed Low-Carbon Steels », in *MECHANICAL WORKING AND STEEL PROCESSING CONFERENCE PROCEEDINGS*, 1996, p. 963-970.
- [150] S. F. Medina, M. Gomez, B. J. Fernandez, et P. P. Gomez, « Role of TiN and AlN particles in hot rolling of HSLA steels ».
- [151] G. Caglioti, A. t Paoletti, et F. P. Ricci, « Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction », *Nuclear Instruments*, vol. 3, n° 4, p. 223-228, 1958.
- [152] J. Rodriguez-Carvajal, « FULLPROF, Version 1.9 c », *LLB, CEA/Saclay, France*, 2001.

Précipitation des nitrures d'aluminium (AlN) dans un acier maraging à très faible teneur en azote Influence de la déformation plastique à chaud

Les aciers maraging classiques doivent leurs propriétés mécaniques à une composition chimique contrôlée et à des traitements thermiques adaptés, conduisant à des microstructures de martensite revenue et de précipitation de phases durcissantes (carbures et intermétalliques). Les performances de ce type d'aciers, en constante amélioration, ont donné naissance, au cours de la dernière décennie, à une nouvelle nuance, le ML340™, répondant à des applications spécifiques dans le domaine de l'aéronautique. Bien que la composition chimique soit strictement contrôlée en imposant, entre autres, une très faible teneur d'azote, des nitrures d'aluminium (AlN), de quelques dizaines de microns, peuvent précipiter. La précipitation de ces nitrures peut être à l'origine de la formation de microfissures, dommageables aux propriétés de fatigue. L'amélioration de ces propriétés de fatigue passe incontestablement par une réduction drastique de la taille de ces nitrures. Au cours de cette étude, il est apparu que les paramètres thermiques et thermomécaniques pouvaient avoir une influence sur les grandeurs microstructurales des nitrures d'aluminium : fraction massique, densité surfacique, distributions en taille et spatiale. Cette tâche a été possible grâce à la mise en place d'une méthode automatisée couplant l'analyse d'images à celle de la composition chimique. Cette méthode originale permet ainsi de discriminer, par la taille et par la chimie, les nitrures d'aluminium des autres particules (inclusion, carbures, etc.). Le rôle de certains paramètres du traitement thermique (vitesse de refroidissement, temps et température de maintien isotherme, trempe étagée, trempe intermédiaire) sur les grandeurs microstructurales des nitrures d'aluminium a été clairement identifié. Par ailleurs, l'effet d'une déformation plastique à chaud, dans le domaine austénitique, sur les grandeurs microstructurales des nitrures d'aluminium précipités, a aussi été mis en exergue. *In fine*, nous avons, dans cette étude, mis en évidence que l'obtention d'une précipitation submicronique de nitrures d'aluminium passe par une conjugaison maîtrisée des différents paramètres des traitements thermiques et thermomécaniques.

Mots clés : Acier Maraging ; Nitrure d'Aluminium ; Précipitation ; Dissolution ; Quantification ; Morphologie

Precipitation of aluminium nitride in a maraging steel with very low nitrogen content Influence of hot-plastic deformation

The mechanical properties of the conventional maraging steels are controlled by the choice of chemical composition and appropriate heat treatment parameters; the latter leading to martensitic microstructure and precipitation hardening phases (carbides and intermetallics). In the last decade, this steel family, that mechanical properties are in steady progress, has enabled the development of a new grade of steel, namely: the ML340™. The performance of the ML340™ is scheduled to meet applications in the aeronautic domain. Despite a strictly controlled chemical composition, requiring very low nitrogen content, aluminium nitride (AlN) can precipitate with particle size up to few tens of microns. The precipitation of these nitrides could be at the origin of micro-cracks formation, which is responsible of the fatigue properties degradation. Improvement of the fatigue property is undoubtedly related to a drastic reduction of the nitrides size. During this study, it was found that the parameters of thermal and thermo-mechanical treatments might have an influence on microstructural features of aluminium nitrides: mass fraction, surface density, size and spatial distribution. This task was made possible thanks to the introduction of an automated method coupling the image analysis to the chemical composition. This unusual method allows discriminating, by size and by chemistry, aluminium nitrides from the other particles (carbides inclusion, etc.). The role of some of the heat treatment parameters (cooling rate, time and isothermal holding temperature, intermediate and direct quenching) on the microstructural features of aluminium nitrides has been clearly identified. Furthermore, hot plastic deformation, in the austenitic range, has a highlighted effect on the microstructure features of the aluminium nitrides. Ultimately, in this study, we have revealed that getting a submicron aluminium nitride precipitation is subjected to a controlled combination of thermal and thermo-mechanical parameters.

Keywords: Maraging Steel; Aluminium nitride; Precipitation; Dissolution; Quantification; Morphology